ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А. В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ЛАППИ Татьяна Игоревна

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ЯДРОМ {Re3M03S8} И {Re4M02S8}

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук Наумов Николай Геннадьевич

Новосибирск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОН	СРАЩЕНИЙ6
ВВЕДЕНИЕ	
ГЛАВА 1. ЛИ	ТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 14
1.1. Строе	ние октаэдрических кластерных соединений14
1.2. Гетер	ометаллические октаэдрические кластерные соединения 15
1.2.1.	Строение гетерометаллических кластерных соединений 16
1.2.1.1.	Фазы Шевреля 16
1.2.1.2.	Рений-осмиевые октаэдрические кластерные соединения 17
1.2.1.3.	Молибден-ниобиевые октаэдрические кластерные комплексы
1.2.1.4.	Рений-молибденовые октаэдрические кластерные соединения
1.2.2.	Синтез гетерометаллических кластерных соединений
1.2.2.1.	Высокотемпературный синтез 22
1.2.2.2.	Реакции деполимеризации 26
1.2.2.3.	Сборка из кластерных фрагментов меньшей нуклеарности 26
1.2.3.	Методы модификации лигандного окружения кластерных соединений 27
1.2.4.	Образование координационных полимеров с солями переходных и
постпере	ходных металлов
1.2.5.	Оптические свойства гетерометаллических кластерных комплексов
1.2.6.	Окислительно-восстановительные свойства гетерометаллических кластерных
комплекс	ов [Re _{6-x} M _x Q ₈ L ₆]
1.3. Покрн	ытия на основе кластерных комплексов
1.3.1.	Октаэдрические кластерные комплексы в качестве строительных блоков 37
1.3.2.	Получения покрытий на основе октаэдрических кластерных комплексов с
помощью	9 EPD
1.3.3.	Покрытия на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена 38
1.3.4.	Покрытия на основе октаэдрических кластерных комплексов ниобия и
тантала	46
ГЛАВА 2. ЭК	СПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исхо	дные реагенты, материалы и измерительные приборы5	0
2.2. Мето	дики получения кластерных соединений 5	3
2.2.1.	Синтез K ₆ [Re _{6-x} Mo _x S ₈ (CN) ₅] (1)	3
2.2.2.	Синтез K5[Re _{6-x} Mo _x S ₈ (CN) ₆]·8H ₂ O (2) 5	4
2.2.3.	Синтез K ₅ [Re _{4.2} Mo _{1.8} S ₈ (CN) ₆]·8H ₂ O (3) 5	4
2.2.4.	Синтез (Ph ₄ P) ₅ [Re _{6-x} Mo _x S ₈ (CN) ₆] (4) 5	5
2.2.5.	Синтез (Bu ₄ N) ₄ [Re ₄ Mo ₂ S ₈ (CN) ₆]·2H ₂ O (5)5	5
2.2.6.	Синтез K ₅ [Re ₃ Mo ₃ S ₈ (CN) ₆]·8H ₂ O (6)	5
2.2.7.	Синтез (Ph ₄ P) ₅ [Re ₃ Mo ₃ S ₈ (CN) ₆] (7)	6
2.2.8.	Синтез [Re _{6-x} Mo _x S ₈ (py) ₆] (8–10)	6
2.2.9.	Синтез [Re _{6-x} Mo _x S ₈ (etpy) ₆] (11–13) 5	7
2.2.10.	Синтез [Re _{6-x} Mo _x S ₈ (tbp) ₆] (14–16)	8
2.3. Полу	чение фотоэлектродов на основе кластерных комплексов 5	8
2.3.1.	Получение фотоэлектродов на основе $(Bu_4N)_4[{Re_4Mo_2S_8}(CN)_6]$	И
(Bu4N)4[${Re_4Mo_2Se_8}(CN)_6]$	8
2.3.2. (Bu ₄ N) ₃ [Получение фотоэлектродов на основе (Bu ₄ N) ₃ [{Re ₆ S ₈ }Cl ₆] {Re ₆ Se ₈ }Cl ₆]	и 9
2.3.3.	Получение фотоэлектродов в виде спрессованных таблеток	9
2.3.4.	Получение фотоэлектролов на основе смеси кластерных комплексов с ялрам	и
${Re_6S_8}$	и {Re ₆ Se ₈ }	0
ГЛАВА З. РЕ	ЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ6	3
3.1. Полу	чение кластерных комплексов	3
3.1.1. синтеза I	Исследование влияния температуры получения ReS ₂ и MoS ₂ и температури полимерной фазы K ₆ [{Re6 «Mo _x S ₈ }(CN)s] на значение х	ы 3
2 2 Deput	(100 More provide the first of the firs	
5.2. газде выделение	индивидуальных соединений с целочисленными х 7	и 0
3.2.1.	Разделение кластерных комплексов с ядрами {Re ₅ MoS ₈ } и {Re ₄ Mo ₂ S ₈ } 7	0
3.2.2.	Разделение кластерных анионов [${Re_3Mo_3S_8}(CN)_6$] ^{4–} и [${Re_4Mo_2S_8}(CN)_6$] ^{5–} 7	1

3.3. Электрохимические свойства кластерных комплексов с ядром {Re4Mo2S8} и
${Re_3Mo_3S_8}$
3.4. Обсуждение кристаллических структур кластерных комплексов с ядром ${Re_4Mo_2S_8}$
и {Re ₃ Mo ₃ S ₈ }
3.5. Рентгеновская спектроскопия поглощения
3.6. Квантово-химические расчеты для кластерных анионов $[{Re_4Mo_2S_8}(CN)_6]^{n-}$ и
$[\{Re_{3}Mo_{3}S_{8}\}(CN)_{6}]^{n-}$
3.7. Взаимодействие кластерных комплексов с ядрами $\{Re_4Mo_2S_8\}$ и $\{Re_3Mo_3S_8\}$ с
производными пиридина
3.7.1. Методика получения кластерных комплексов [{Re _{6-x} Mo _x S ₈ }L ₆]
3.7.2. Описание строения комплексов
3.7.2.1. Кластерные комплексы [{Re _{6-x} Mo _x S ₈ }(ру) ₆]
3.7.2.2. Кластерные комплексы [{Re _{6-x} Mo _x S ₈ }(etpy) ₆]
3.7.2.3. Кластерные комплексы [{Re _{6-x} Mo _x S ₈ }(tbp) ₆]
3.8. Фотоэлектроды на основе кластерных комплексов с ядрами $\{Re_4Mo_2Q_8\}$ и $\{Re_6Q_8\}$
(Q = S, Se)
3.9. Характеризация фотоэлектродов {Re ₆ Q ₈ }@FTO (Q = S, Se)
3.9.1. Оптические и фотоэлектрохимические свойства $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ @FTO (Q = S, Se) 93
3.9.1.1. Оптические свойства {Re ₆ Q ₈ }@FTO (Q = S, Se)
3.9.1.2. Фотоэлектрохимические свойства ${Re_6Q_8}@FTO (Q = S, Se)$
3.9.2. p-n переход для {Re ₆ S ₈ }/{Re ₆ Se ₈ }@FTO99
3.10. Характеризация фотоэлектродов {Re ₄ Mo ₂ Q ₈ }@FTO (Q = S, Se) 102
3.10.1. Оптические и электронные свойства {Re ₄ Mo ₂ Q ₈ }@FTO (Q = S, Se) 104
3.10.1.1. Оптические свойства { $Re_4Mo_2Q_8$ }@FTO (Q = S, Se) 104
3.10.1.2. Фотоэлектрохимические свойства ${Re_4Mo_2Q_8}@FTO (Q = S, Se)$ 105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
ВЫВОДЫ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
БЛАГОДАРНОСТИ 126

ПРИЛОЖЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Bu – бутил

САР – ацетат фталат целлюлозы

Ср – циклопентадиенил С5Н5⁻

DFT – density functional theory (теория функционала плотности)

EPD – (electrophoretic deposition) электрофоретическое осаждение

ESI-MS - (electrospray ionization mass spectrometry) электроспрей масс-спектрометрия

Et – этил

etpy – 4-этилпиридин

EXAFS – extended X-ray absorption fine structure (спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения)

FTO – (fluorine-doped tin oxide) легированный фтором оксид олова

ITO – (indium tin oxide) оксид индия-олова

МЕК – метилэтилкетон

PDMS – полидиметилсилоксан

Ph – фенил

РММА – полиметилметакрилат

Pr - пропил

РVP – поливинилпирролидон

ру – пиридин

RHE – (reversible hydrogen electrode) обратимый водородный электрод

tbp – 4-трет-бутилпиридин

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ИК – инфракрасное излучение

КСЭ – кластерные скелетные электроны

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

- СЭМ сканирующая электронная микроскопия
- УФ ультрафиолетовое излучение
- ЦВА циклическая вольтамперометрия
- ЭДС энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ЭСП электронный спектр поглощения
- ЯМР ядерный магнитный резонанс

введение

Актуальность темы.

Октаэдрические кластерные комплексы зарекомендовали себя как перспективные компоненты функциональных материалов во многих важных областях, таких как, катализ [1– 5], биотехнологии [6–10], фотоника [11–15], материалы для преобразования энергии [16–21] и сенсорные устройства [5, 22, 23]. Можно выделить ряд важных свойств октаэдрических кластерных комплексов переходных металлов 5-7 групп (Nb, Ta, Mo, W, Re, Tc) для описанных выше областей применения: яркая люминесценция в красной и ближней ИК-областях [24–27], рентгеноконтрастность [28] и обратимые электрохимические переходы (в водных и неводных растворах) в узком окне потенциалов, сопровождающиеся значительным изменением их электронных спектров поглощения [24, 25, 29]. Свойства комплексов могут варьироваться в широком диапазоне за счет изменения внутреннего и внешнего окружения кластерного ядра. Внешние и внутренние лиганды вносят вклад в молекулярные орбитали всего кластерного комплекса, что, в совокупности с возможностью их химической модификации, открывает перспективы использования кластерных соединений в качестве строительных блоков в создании функциональных материалов.

Однако стоит отметить, что наибольший вклад как в молекулярные орбитали, так и в свойства комплексов вносит природа металла в кластерном ядре. Можно ожидать, что неизовалентное замещение атомов металла в кластерном ядре перспективно с точки зрения влияния на свойства кластерных комплексов. Тем не менее, данная область в литературе освещена недостаточно. Это связано, прежде всего, с прочностью кластерного ядра, что делает прямое замещение металла невозможным. С другой стороны, использование смеси металлов в высокотемпературных синтезах (наиболее распространенный подход) приводит к образованию сложно разделяемой смеси продуктов с разным составом кластерного ядра. Немногочисленные исследования гетерометаллических кластерных комплексов, показали, что свойства таких соединений сочетают свойства аналогичных гомометаллических кластерных комплексов. Развитие этого раздела кластерной химии актуально и открывает новые возможности для получения функциональных материалов, сочетающих преимущества разных гомометаллических кластерных комплексов.

Степень разработанности темы исследования.

Первыми примерами гетерометаллических соединений являются фазы Шевреля составов $Mo_2Re_4Q_8$ (Q = S, Se), $Mo_4Re_2Te_8$, $Mo_2Re_4S_{8-x}Se_x$ (x =0-8) и $Mo_2Re_4Se_{8-x}Te_x$ (x =0-1,2) [30]; $Mo_4Ru_2Q_8$ (Q = Se, Te) [31, 32]; $Mo_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [33, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ [34, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [35, 34] и $Ru_{6-x}Ru_xTe_8$ (x = 0,5, 1, 1,5) и $Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$ [35, 34] (x = 0,5) n (x = 0,5)

 $_{x}Nb_{x}Te_{8}$ (x = 2,83 – 3,50) [35]. Изучение молекулярных гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов находится на начальной стадии. На данный момент известны примеры кластерных соединений, содержащих ядра {Ta_{6-x}Mo_xCl₁₂} (x = 1 – 2) [36], {Mo_{6-x}W_xCl₈} (x = 1 – 5) [37], {Re_{6-x}Os_xSe₈} (x = 1 – 3) [38–41], {Mo₅NbI₈} [42, 43], {Re_{6-x}Mo_xQ₈} (Q = S, x = 3; Q = Se; x = 1 – 4) [44–51], которые получены в форме твердых растворов, либо в виде индивидуальных соединений с целочисленными значениями x в кластерном ядре. На примере части этих соединений показано значительное изменение свойств кластеров с введением гетероатома. Создание различных материалов на основе гомометаллических кластерных комплексов освещено в литературе, однако стоит отметить, что эта часть исследований практически не описана для гетерометаллических аналогов, именно на это направлена данная работа. Мы изучили не только влияние неизовалентного замещения атомов металла в кластерном ядре на свойства соединений, но и получили ряд материалов на основе гетерометаллических и гомометаллических кластерных комплексов.

Цель диссертационной работы заключалась в получении, изучении строения и свойств гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами {Re_{6-x}Mo_xS₈} (x = 2–3) и создание на их основе фотоэлектродов. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

• Оптимизация методики синтеза и изучение состава фазы K₆[{Re_{6-x}Mo_xS₈}(CN)₅];

• Получение в виде индивидуальных соединений гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами {Re₄Mo₂S₈} и {Re₃Mo₃S₈};

• Изучение строения, состава и электрохимических свойств полученных соединений с использованием различных аналитических и спектроскопических методов анализа;

• Поиск условий для замещения СN-лигандов в полученных соединениях;

• Разработка методик получения фотоэлектродов на основе кластерных комплексов с ядрами { Re_6Q_8 } и { $\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8$ } (x = 2–3, Q = S, Se), а также изучение состава и морфологии полученных покрытий;

• Исследование фотоэлектрохимических характеристик для электродов на основе комплексов с кластерными ядрами { $\text{Re}_{6}Q_{8}$ } и { $\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_{x}Q_{8}$ } (x = 2–3, Q = S, Se).

Научная новизна работы

Установлено, что высокотемпературная реакция смеси сульфидов MS_2 (M = Re, Mo) с КСN приводит к образованию твердого раствора $K_6[\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}(CN)_5]$ (x = 2,75–3,25), содержащего кластерные ядра $\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}$ (x = 2–4). Показано, что состав образующейся фазы зависит от температуры получения ReS_2 и MoS_2 , а также температуры синтеза

полимера. Кроме того, получены в индивидуальном виде кластерные комплексы, содержащие ядра { $Re_4Mo_2S_8$ } и { $Re_3Mo_3S_8$ }. Показано, что межатомные расстояния М–М в анионах $[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_6]^{5-}$ и $[{Re_4Mo_2S_8}(CN)_6]^{4-}$, определенные как теоретически методом квантово-химических расчетов, так и экспериментально из данных спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS – extended X-ray absorption fine structure), хорошо согласуются друг с другом. Кроме того, из данных EXAFS и квантово-химических расчетов установлено, что кластерные комплексы претерпевают искажение металоостова при окислении. Было изучено замещение терминальных лигандов в кластерных комплексах $K_5[{Re_4Mo_2S_8}(CN)_6]$ и $K_5[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_6]$ на N-донорные лиганды пиридинового ряда (*py*, *etpy*, *tbp*). Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) показано наличие нескольких обратимых окислительно-восстановительных переходов для кластерных анионов [{ $Re_4Mo_2S_8$ }(CN)₆]⁴- и [{ $Re_3Mo_3S_8$ }(CN)₆]⁵-. В ходе работы получено и охарактеризовано 16 новых соединений, строение 11 из которых установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Разработана экспериментальная методика получения фотоэлектродов на основе кластерных комплексов с ядрами $\{Re_6Q_8\}$ или $\{Re_{6-x}Mo_xQ_8\}$ (x = 2-3, Q = S, Se) и полупроводниковой подложке допированного фтором оксида олова (FTO – fluorine-doped tin oxide). Строение, морфология и оптические свойства полученных пленок охарактеризованы. Также были были детально изучены фотоэлектрохимические характеристики. Установлено, что пленки на основе кластерных соединений проявляют амбиполярное поведение, что является редким явлением среди полупроводников. Кроме того, для пленок, содержащих кластерные соединения с ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ (Q = S, Se) была исследована возможность создания р-п переходов.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Получен большой объем новых данных о получении, строении и реакционной способности гетерометаллических кластерных комплексов. Получены экспериментальные данные, показывающие влияние условий синтеза на соотношение Re/Mo в составе фазы $K_6[{Re_{6-x}Mo_xS_8}(CN)_5]$ (x = 2,75–3,25), которое определяется соотношением кластерных ядер ${Re_{6-x}Mo_xS_8}$ (x = 2–4). Различие в растворимости и окислительно-восстановительных свойствах соединений на основе ядер ${Re_{6-x}Mo_xS_8}$ с различными целочисленными значениями х позволяет выделить их в виде индивидуальных соединений. Помимо этого, разработаны методики замещения цианидных лигандов в анионах [${Re_{6-x}Mo_xS_8}(CN)_6$]ⁿ⁻ на органические молекулы – производные пиридина.

Установлено влияние состава гетерометаллических кластерных ядер на физикохимические свойства кластерных соединений. Впервые получены пленочные фотоэлектроды на основе соединений с кластерными ядрами { Re_6Q_8 } и { $\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_xQ_8$ } (x = 2–3, Q = S, Se). Фотоэлектрохимические свойства пленок различного состава были исследованы комплексом оптических, электрохимических и спектроскопических методов. Установлено, что, в зависимости от состава пленки, электроды могут демонстрировать амбиполярное поведение либо свойства полупроводников р-типа. Наличие амбиполярных свойств открывает возможности для интеграции кластерных фотоэлектродов в фотоэлектрокаталитические и фотогальванические системы.

Строение 11 новых соединений было исследовано методом РСА. Структурные данные депонированы в Кембриджский банк структурных данных (ССDС) и доступны для мировой научной общественности.

Методология и методы исследования. Методология исследования включает в себя разработку и оптимизацию методов синтеза гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами {Re_{6-x}Mo_xS₈} (x = 2–3), как в виде твердых растворов, так и в виде индивидуальных соединений, а также изучение состава, строения и физико-химических свойств полученных соединений. Для изучения состава кластерных соединений проводилось определение элементного состава полученных образцов методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), элементного CHNS анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и электроспрей масс-спектрометрии (ESI-MS – electrospray ionization mass spectrometry). Изучение строения полученных соединений осуществлялось методами PCA, EXAFS и квантово-химическими расчетами в рамках теория функционала плотности (DFT – density functional theory). Оптические свойства изучали с помощью электронных спектров поглощения (ЭСП), а электрохимические свойства были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворах. Получение фотоэлектродов осуществлялось с помощью метода электрофоретического осаждения (EPD – electrophoretic deposition), состав и морфология полученных материалов был изучен с помощью ЭДС, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), РФА, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Оптические свойства материалов были определены с помощью спектроскопии диффузного отражения. Путем включения фотоэлектродов в 3-х электродную ячейку в качестве рабочего электрода, были изучены их фотоэлектрохимические характеристики.

Положения, выносимые на защиту:

• Методика синтеза и исследование состава фазы $K_6[{Re_{6-x}Mo_xS_8}(CN)_5]$ (x = 2,75 – 3,25), содержащей кластерные ядра ${Re_{6-x}Mo_xS_8}$ (x = 2–4);

Методики получения индивидуальных соединений, содержащих анионы [{Re_{6-x}Mo_xS₈}(CN)₆]ⁿ⁻ (x = 2, n = 4-6; x = 3, n = 5-6);

• Результаты изучения электрохимических свойств анионов $[{Re_4Mo_2S_8}(CN)_6]^{4-}$ и $[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_6]^{5-};$

• Результаты исследования полученных соединений методами ЭСП, массспектрометрии, элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФЭС, EXAFS и квантовохимических расчетов в рамках DFT;

• Методики замещения цианидных апикальных лигандов на производные пиридинового ряда, с получением продуктов состава [{ $Re_{6-x}Mo_xS_8$ }L_6] (L = *py*, *etpy*, *tbp*; x = 2, 3);

• Данные о 11 кристаллических структурах;

• Методики получения материалов на основе кластерных комплексов $(TBA)_4[{Re_4Mo_2Q_8}(CN)_6]$ и $(TBA)_3[{Re_6Q_8}Cl_6]$ (Q = S, Se) и результаты исследования их свойств.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов работы основывается на согласованности экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования. Корректность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью. Признание результатов работы мировым научным сообществом подтверждается наличием публикаций по результатам выполненной работы в рецензируемых международных журналах.

Основные результаты были представлены на Всероссийской конференции по неорганической химии «InorgChem 2018» (Астрахань, 2018), II Всероссийской Байкальской Школе-Конференции по химии (Иркутск, 2018), 56-й Международной Научной Студенческой Конференции (Новосибирск, 2018). 57-й Международной Научной Студенческой Конференции (Новосибирск, 2019), V Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ІСFM-2019 (Новосибирск, 2019), международном симпозиуме CLUSPOM-MiniSymposium 2021 (Ренн – Новосибирск, 2021), JED 3M 2022 Rennes (Ренн, 2022), JDD 2022 Rennes (Ренн, 2022), Matériaux 2022 (Лиль, 2022), Конгресс SFR 2023 (Нант, 2023).

Личный вклад автора заключается в поиске и анализе литературы по теме диссертационной работы, в планировании и проведении экспериментов, обработке полученных данных и формулировке выводов. Автором лично были получены все кластерные соединения, указанные в экспериментальной части, установлен их состав, получены монокристаллы для исследования методом PCA, проведены исследования методами оптической спектроскопии, а также исследованы электрохимические свойства. Подготовка образцов для исследования методом масс-спектрометрии и обработка полученных результатов также проводилась автором. Съемка и пробоподготовка образцов для получения спектров РФЭС и EXAFS, интерпретация результатов EXAFS и квантовохимических расчетов проводились при участии соискателя. Диссертантом были получены материалы на основе кластерных комплексов, изучен их состав и проведено исследование их оптических и фотоэлектрохимических свойств. Постановка целей и задач исследования проводилась совместно с руководителями. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликованы четыре статьи в рецензируемых международных журналах, входящих в международную базу научного цитирования Web of Science. По результатам работы опубликовано 10 тезисов докладов на международных и Российских конференциях.

Структура и объем работы.

Диссертация изложена на 146 страницах, основной текст работы содержит 69 рисунков и 21 таблицу. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (113 наименований) и приложений на 20 страницах, в которых приведены дополнительные данные по диссертационной работе. Работа проводилась в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН. Исследование было поддержано стипендией французского правительства (стипендия Вернадского). Кроме того, работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-70112) и Российского научного фонда (проект № 22-73-10181).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Строение октаэдрических кластерных соединений

Октаэдрические кластерные комплексы металлов 5–7 группы представлены широким рядом соединений с двумя типами строения кластерного ядра, обладающего симметрией O_h: $\{M_6X^{i}_8\}$ и $\{M_6X^{i}_{12}\}$ (Рисунок 1). Атомы металлов находятся в вершинах октаэдра $\{M_6\}$, образуя связи между собой, а также с внутренними лигандами Xⁱ, формируя кластерное ядро. В ядре $\{M_6X^{i}_8\}$ атомы Xⁱ чаще всего являются атомами халькогенов или галогенов, каждый из которых связан с тремя атомами металла одной грани (µ₃-лиганды), образуя куб, в который вписан октаэдр из атомов металла. В ядре $\{M_6X^{i}_{12}\}$ атомы Xⁱ связаны с двумя атомами металла по ребру октаэдра (µ₂-лиганды). В обоих случаях, каждый атом М также координирован одним внешним апикальным или терминальным лигандом X^a, который может быть как органической, так и неорганической природы, образуя соединения состава $[\{M_6X^{i}_8\}X^{a}_6]^{n}$ (характерно для Re, Tc, Mo, W) или же $[\{M_6X^{i}_{12}\}X^{a}_6]^{n}$ (для Nb и Ta).



Рисунок 1. Фрагмент структуры а) [$\{M_6X^i_8\}X^a_6\}^n$ и б) [$\{M_6X^i_{12}\}X^a_6\}^n$.

Для обозначения внутренних и внешних лигандов в кластерном ядре, существует нотация Шефера. Так Xⁱ – внутренний лиганд, связанный с металлами в кластерном ядре; X^a – внешний лиганд, связанный с атомом металла и являющийся терминальным или мостиковым. Кластерные фрагменты могут быть связаны еще несколькими путями, а именно: X^{a-a} – лиганд является апикальным для соседних кластерных фрагментов; X^{a-i/i-a} – лиганд является апикальным для соседних кластерных фрагментов.

Свойства кластерных комплексов определяются рядом параметров, таких как: природа металла и лигандов, а также число электронов, участвующих в образовании связи металл-металл – кластерными скелетными электронами (КСЭ). Орбитали, образующие связь М-М в кластерных комплексах с ядром {M₆Xⁱ₈}, схематично представлены на Рисунке 2 (а)

[52]. Эти орбитали, направленные по 12 ребрам октаэдра, образуют 12 двухэлектронных двухцентровых связей М-М (24 КСЭ). Разница между высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной молекулярными орбиталями (НСМО) достаточно большая, из-за чего существование кластеров с бо́льшим числом КСЭ, чем 24, редкое явление. Электроны с орбиталей t_{2u} и e_g могут быть удалены, что приводит к образованию кластерных ядер, содержащих от 19 до 23 КСЭ. Для { $M_6X^i_{12}$ } орбитали представлены на Рисунке 2 (б), которые участвуют в образовании связей М-М [53]. Для существования таких кластерных комплексов становится достаточно 12 КСЭ, хотя более типичными являются представители, содержащие 14 или 16 КСЭ.



Рисунок 2. Схема молекулярных орбиталей для октаэдрических кластерных комплексов а) $[\{M_6X^i_8\}X^a_6]$ [52] и б) $[\{M_6X^i_{12}\}X^a_6]$ [53].

1.2. Гетерометаллические октаэдрические кластерные соединения

Октаэдрические кластерные комплексы переходных металлов 5–7 групп (Nb, Ta, Mo, W, Re, Tc) являются интересными объектами для изучения благодаря их физико-химическим свойствам. Свойства кластерных соединений в основном определяются природой металла в кластерном ядре. В настоящее время, изучение спектроскопических и электрохимических свойств гетерометаллических кластерных комплексов показало, что свойства таких соединений заметно отличаются от свойств гомометаллических соединений, что делает развитие этого раздела кластерной химии актуальным и открывает новые возможности для получения функциональных материалов.

1.2.1. Строение гетерометаллических кластерных соединений

Строение гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов близко к гомометаллическим. Так же присутствуют два типа кластерных ядер – $[\{(M_{6-x}M'_x)_6X^i_8\}X^a_6]^n$ или $[\{(M_{6-x}M'_x)_6X^i_{12}\}X^a_6]^n$. Наличие нескольких различных атомов металла в кластерном ядре приводит к возникновению изомерии металоостова, так, для металоостова $\{M_3M'_3\}$ существует два изомера – *ос*- и *гран*-, а для $\{M_4M'_2\}$ – *цис*- и *транс*-. Общим для строения всех гетерометаллических кластерных комплексов является разупорядочение атомов металла по общим позициям, поэтому РСА не дает информации о наличии изомеров.

1.2.1.1. Фазы Шевреля

Рассмотрим гетерометаллические фазы Шевреля. Они, как и гомометаллические фазы Шевреля (Mo₆Q₈), представляют собой октаэдры M_{6-x}M'_x, связанные между собой через мостиковые халькогенидные лиганды Q, образуя трехмерную полимерную структуру (Рисунок 3). В гомометаллических аналогах подобная полимерная структура содержит каналы, в которые может быть интеркалирован катион металла M⁻⁻⁻ с валентностью от I до III. Количество КСЭ в данных соединениях, приходящееся на металлоцентр M₆, может быть от 19 до 24, где соединения, обладающие 22–24 КСЭ, являются наиболее стабильными. При неизовалентном замещении атомов металла в Mo₆Q₈ (Q = S, Se, Te; 20 КСЭ), образуются гетерометаллические аналоги, содержащие 24 КСЭ. Ряд гетерометаллических фаз проявляют полупроводниковые свойства – Mo₂Re₄Q₈ (Q = S, Se), Mo₂Re₄Se_xSe_x (x = 0–8), Mo₂Re₄Se_{8-x}Te_x (x = 0–1, 2) [30] и Mo₄Ru₂Se₈ [31, 32]. Для некоторых соединений обнаружена сверхпроводимость при высоких температурах – Mo₄Re₂Te₈ [30] и Mo₅RuTe₈ [31, 32].



Рисунок 3. Фрагмент структуры гетерометаллической фазы Шевреля M_{6-x}M'_xQ₈.

1.2.1.2. Рений-осмиевые октаэдрические кластерные соединения

 $Cs_3[{Re_5OsS^i_8}S^{a-a}_{6/2}]$ кристаллизуется в пространственной группе $Im\overline{3}$ и образует полимер, в котором кластерные фрагменты связаны через µ₂-мостиковые апикальные атомы серы [38]. Кластер в этом соединении содержит 24 КСЭ, что обуславливает почти неискаженную геометрию октаэдра {Re₅Os} и куба {Re₅OsS₈}. Сравнение Cs₃Re₅OsS₁₁ с известными аналогичными соединениями (Li₄Re₆S₁₁, Ba₂Re₆S₁₁, Eu₂Re₆S₁₁) показывает, что средние расстояния Re–Sⁱ больше примерно на 0,06 Å и Re–S^a на 0,014 Å короче, чем с в гетерометаллическом кластерном соединении.



Рисунок 4. Фрагмент структуры Re₄Os₂Se₈Cl₄. Цветовой код: Re/Os (черный), Se (желтый), Cl (зеленый) [39].

Фрагмент структуры, полученый с помощью РСА для [Re₈Os₄Seⁱ₁₄Se^{i-a}_{2/2}Se^{a-i}_{2/2}Cl^a₆Cl^{a-a}_{4/2}], изображен на Рисунке 4 [39]. Окружение атомов рения в структуре Re₄Os₂Se₈Cl₄ имеет два типа – атомы рения окружены двумя терминальными и двумя мостиковыми хлоридными лигандами, в другом случае – четырьмя терминальными и двумя мостиковыми хлоридными лигандами. Авторы предполагают, что наличие двух различных типов лигандного окружения в каркасе может говорить о том, что имеется два различных состава ядра.

В Cs_{4-x}[{Re₆-xOs_xSe₈}Cl₆] (x = 1–2) и K₂[{Re₃Os₃Se₈}Cl₆][{Re₄Os₂Se₇Cl}Cl₆] число КСЭ составляет 24, поэтому при введении дополнительного Os происходит изменение заряда кластерного ядра [39]. Было установлено, что с увеличением заряда ядра от +2 в [{Re₆Se₈}Cl₆]^{4–} до +5 в [{Re₃Os₃Se₈}Cl₆][–] и [{Re₄Os₂Se₇Cl}Cl₆][–], уменьшаются расстояния M–Cl и, в меньшей степени M–Se и M–M.

При замещении более чем одного атома Re на Os возникает возможность образования изомеров. Анион [{Re₄Os₂Se₈}Cl₆]²⁻ имеет два возможных изомера, в которых атомы осмия в

октаэдре M₆ расположены в *транс-* или *цис*-положении. Аналогичным образом, для аниона $[\{\text{Re}_3\text{Os}_3\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]^-$ возможны *ос-* и *гран-* изомеры. Расчеты электронной структуры в рамках метода теории функционала плотности (density functional theory, DFT) показывают различие в энергии связи Os–Cl и Re–Cl [39]. Это приводит к селективному замещению хлоридных лигандов, координированных к атомам Os. Было получено соединение *транс-транс*- $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_4]$, где лиганды PEt₃ предпочтительно связываются с атомами осмия (Рисунок 5) [39]. Авторы утверждают, что в полученном кластерном комплексе атомы металлов упорядочены. Тепловые параметры атомов металла, связанных с Cl – 0,014 Å².

Кроме того, были получены соединения, содержащие катионы $[{Re_5OsSe_8}(PEt_3)_6]^{3+}$ и $[{Re_4Os_2Se_8}(PEt_3)_6]^{4+}$ с органическими лигандами во всех апикальных позициях. В данных соединениях атомы металла разупорядочены по общим позициям, а их строение схоже с $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_6]^{2+}$, хотя и наблюдаются некоторые отличия в средних длинах связи М–М.



Рисунок 5. Структура *транс-транс-*[{Re₄Os₂Se₈}(PEt₃)₂Cl₄]. Цветовой код: Re (черный), Os (коричневый), Se (желтый), Cl (зеленый), P (синий), C (серый).

Полученный позже кластерный комплекс $Cs_3[\{Re_{6-x}Os_xSe_8\}(OH)_6]$ (x = 1–2) имеет типичную для октаэдрических кластерных комплексов $[\{M_6Q_8\}X_6]$ структуру [41] (Рисунок 6). Позиции атомов металла в структурах разупорядочены, что не дает определить изомерный состав полученных соединений. Средние длины связей М–М, М–Se и М–О практически не зависят от состава M₆. Слабое укорочение связей М–Se и М–O в ряду $\{Re_6Se_8\}^{2+} - \{Re_5OsSe_8\}^{3+} - \{Re_4Os_2Se_8\}^{4+}$, по мнению авторов, связано с увеличением заряда кластерного ядра (Таблица 1).



Рисунок 6. Фрагмент кристаллической структуры Cs₃[{Re₅OsSe₈}(OH)₆] [41].

Цианидные кластерные комплексы $(Bu_4N)_3[\{Re_5OsSe_8\}(CN)_6]$ и $(Bu_4N)_2[\{Re_4Os_2Se_8\}(CN)_6]$ содержат 24 КСЭ [40], как и их хлоридные аналоги. Структуры кластерных комплексов содержат октаэдр M₆ (M = Re, Os) близкий к симметрии O_h, атомы металла в котором разупорядочены по общим позициям. Увеличение положительного заряда на кластерном ядре $\{Re_{6-x}Os_xSe_8\}^{(2+x)+}$ способствует увеличению силы связывания атомов металла с цианидными лигандами, что приводит к уменьшению среднего расстояния M–C от 2,10 до 2,09 и 2,08 Å для n = 0, 1 и 2, соответственно.

Для установления изомерного состава металоостова соединение (Bu4N)₂[{Re₄Os₂Se₈}(CN)₆] изучали с помощью ЯМР спектроскопии в растворе ДМСО на ядрах ¹³С [40]. В полученном ЯМР спектре (Рисунок 7) наблюдалось две группы сигналов, соответствующие *цис-* и *транс-*изомерам. Для *цис-*изомера наблюдалось три сигнала с отношением интенсивностей 1:1:1, а для *транс-*изомера – два сигнала с отношением интенсивностей 2:1. По соотношению интенсивностей сигналов ¹³С было определено, что содержание *транс-*изомера в два раза больше, чем *цис-*.



Рисунок 7. ¹³С ЯМР спектр кластерного комплекса [{Re₄Os₂Se₈}(CN)₆]²⁻, полученный в растворе ДМСО.

1.2.1.3. Молибден-ниобиевые октаэдрические кластерные комплексы

Все молибден-ниобиевые кластерные комплексы, известные на данный момент, содержат ядро { Mo_5NbI_8 }, позиции атомов металлов в котором разупорядочены в кристаллических структурах. В структуре K₃[{ Mo_5NbI_8 }(OH)₆]·11H₂O средние расстояния металл-металл составляют 2,67 Å [42]. Средние расстояния М–I близки друг к другу (2,823 и 2,828 Å). Расстояния М–O находятся в диапазоне 2,125–2,168 Å.

В соединении $(Pr_4N)_3[\{Mo_5NbI_8\}(CN)_6]$ [42] средние расстояния М–М равны 2,701 Å, что находится между средними значениями расстояний М–М для кластерных комплексов молибдена $(Cs_2[\{Mo_6I_8\}I_6], cpedhee 2,679 Å)$ и ниобия $(\{Nb_6I_8\}(NH_2CH_3)_6)$ 2,70–2,87 Å). Было обнаружено небольшое удлинение (около 0,02 Å) средних длин связей М–М для $(Pr_4N)_3[\{Mo_5NbI_8\}(CN)_6].$

Хлоридный комплекс $(Ph_4P)_3[\{Mo_5NbI_8\}Cl_6]$ на воздухе претерпевает одноэлектронное окисление с образованием $(Ph_4P)_2[\{Mo_5NbI_8\}Cl_6]$ [43]. При изменении заряда от 2– к 3– немного уменьшается среднее расстояние М–М и М–I (Таблица 1). Среднее расстояние М–Cl по сравнению с гомеметалическим кластерным комплексом молибдена увеличиваются на 0,009 Å, а при увеличении отрицательного заряда на 0,034 Å.

1.2.1.4. Рений-молибденовые октаэдрические кластерные соединения

K₆[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₅] и K₆[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₅] являются типичными представителями октаэдрических кластеров с ядром типа {M₆Q₈} [45, 49] (Рисунок 8).



Рисунок 8. Фрагмент полимерной цепи K₆[Re₃Mo₃S₈(CN)₅] [45]. Цветовой код: Re/Mo (черный), S (желтый), N (синий), C (серый).

Растворение полимера $K_6[\{Re_3Mo_3Se_8\}(CN)_5]$ (24 КСЭ) в воде в присутствии КСN приводит к образованию молекулярного комплекса $K_5[\{Re_3Mo_3Se_8\}(CN)_6]\cdot11H_2O$ (23 КСЭ) [49]. Кристаллическая структура состоит из кластерных анионов $[\{Re_3Mo_3Se_8\}(CN)_6]^{5-}$, катионы K⁺ и сольватные молекулы H₂O находятся в порах каркаса. Расстояния M–M, M–Se, M–C уменьшаются, что связано с уменьшением числа КСЭ. Позже было получено изоструктурное соединение $K_5[\{Re_5MoSe_8(CN)_6]\cdot11H_2O$ (24 КСЭ) [51], расстояния M–M в котором составляют 2,644 Å, что на 0,005 Å меньше, чем для соединения с ядром {Re₃Mo₃S₈}. Такими образом, среднее расстояние М–M зависит от соотношения Re/Mo в кластерном ядре, а расстояния М–Q практически не изменяются при переходе к гетерометаллическому кластерному комплексу (Таблица 1).

Таблица 1. Средние длины связей М–М и М–Q для гомометалличесих и гетерометаллических кластерных комплексов.

Соединения	КСЭ	М-М	M-Q	Ссылка
Pe	ений — ос	мий		
Cs ₃ Re ₅ OsS ₁₁	24	2,617	2,415	[38]
Li ₄ Re ₆ S ₁₁	24	2,617	2,412	[54]
$[\{Re_4Os_2Se_8\}Cl_4]$	24	2,633	2,515	[39]
$Cs_3[{Re_5OsSe_8}Cl_6]\cdot 2H_2O$	24	2,624	2,518	
$Cs_{2}[\{Re_{4}Os_{2}Se_{8}\}Cl_{6}]\cdot 2H_{2}O$	24	2,623	2,509	
$[{Re_6Se_8}(PEt_3)_6]^{2+}$	22	2,646	2,516	[55]
$[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{PEt}_3)_6]^{3+}$	24	2,645	2,509	[39]
$[{Re_4Os_2Se_8}(PEt_3)_6]^{4+}$	24	2,648	2,506	

<i>транс-транс-</i> [{Re ₄ Os ₂ Se ₈ }(PEt ₃) ₂ Cl ₄]	24	2,616 (Re-Re)	2,514 (Re-Se)				
		2,640 (Re-Os)	2,489 (Os-Se)				
$Cs_3[{Re_5OsSe_8}(OH)_6]$	24	2,629	2,532	[41]			
$K_2[\{Re_4Os_2Se_8\}(OH)_6]\cdot 3H_2O$	24	2,616	2,529				
$K_4[{Re_6Se_8}(OH)_6]\cdot 8H_2O$	24	2,612	2,535	[56]			
Мол	ибден – 1	ниобий					
$(Pr_4N)_3[{Mo_5NbI_8}(CN)_6]$	24	2,7011	2,7932	[42]			
$[{Mo_5NbI_8}(OH)_3(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$	24	2,6762	2,8095				
$K[\{Mo_5NbI_8\}(H_2O)_2Cl_4]$	24	2,6726	2,801				
Cs ₂ Mo ₆ I ₈ I ₆	24	2,679	2,779	[57]			
Рен	Рений – молибден						
$K_{6}[{Re_{3}Mo_{3}S_{8}}(CN)_{5}]$	24	2,637	2,444	[45]			
$K_6[\{Re_3Mo_3Se_8\}(CN)_5]$	24	2,667	2,56	[49]			
$CaK_{4}[\{Re_{3}Mo_{3}S_{8}\}(CN)_{6}]\cdot 8H_{2}O$	23	2,6273	2,439	[45]			
K ₅ [{Re ₃ Mo ₃ Se ₈ }(CN) ₆]·11H ₂ O	23	2,6494	2,5464	[49]			
$(Bu_4N)_4[{Re_4Mo_2Se_8}(CN)_6]$	22	2,646	2,540	[50]			
$K_5[{Re_5MoSe_8}(CN)_6] \cdot 8H_2O$	24	2,644	2,530	[51]			
$Cs_3K[{Re_6S_8}(CN)_6]$	24	2,602	2,413	[58]			
$K_7[\{Mo_6S_8\}(CN)_6]\cdot 8H_2O$	21	2,6656	2,4565	[59]			
$K_{4}[{Re_{6}Se_{8}}(CN)_{6}]\cdot 3,5H_{2}O$	24	2,633	2,526	[60]			
$K_7[{Mo_6Se_8}(CN)_6]\cdot 8H_2O$	21	2,700	2,562	[61]			

1.2.2. Синтез гетерометаллических кластерных соединений

1.2.2.1. Высокотемпературный синтез

Для получения гетерометаллических и гомометаллических октаэдрических кластерных соединений используются общие способы синтеза. Основным подходом для получения кластерных соединений является высокотемпературный синтез в ампуле или проточном реакторе из простых веществ или бинарных или тройных соединений, обеспечивающих требуемую стехиометрию. Данный способ работает благодаря формированию термодинамически стабильной фазы при определенных условиях.

Так, одни из первых гетерометаллических фаз – фазы Шевреля – получают из простых веществ в кварцевых ампулах при температурах порядка 1000–1200 °C (Таблица 2) [30–35]. В качестве побочных продуктов в реакциях часто образуются халькогениды соответствующих металлов или остаются непрореагировавшие простые вещества. Стоит отметить, что состав металлоостова прежде всего определяется стехиометрией загрузки, что позволяет получать твердые растворы с нецелочисленными значениями х в M_{6-x}M'_xQ₈.

Соединение	Реагенты	Ссылка
$Mo_2Re_4Q_8 (Q = S, Se)$	Mo + Re + Q	[30]
$Mo_4Re_2Te_8$	Mo + Re + Te	[30]
$Mo_2Re_4S_{8-x}Se_x (x = 0-8)$	Mo + Re + S + Se	[30]
$Mo_2Re_4Se_{8-x}Te_x (x = 0-1,2)$	Mo + Re + S + Te	[30]
$Mo_4Ru_2Q_8 (Q = Se, Te)$	Mo + Ru + Q	[31, 32]
$Mo_{6-x}Ru_{x}Te_{8} (x = 0, 5, 1, 1, 5)$	Mo + Ru + Te	[31, 32]
$Mo_{5,5}Rh_{0,5}Te_8$	Mo + Rh + Te	[34]
$Ru_{6-x}Nb_{x}Te_{8} (x = 2,83 - 3,50)$	Ru + Nb + Te	[35]

Таблица 2. Гетерометаллические фазы Шевреля, известные на данный момент.

Кластерные комплексы и полимерные соединения также образуются в высокотемпературном синтезе (Таблица 3). Соединение состава $Cs_3[{Re_5OsS^i}_8]S^{a-a}_{6/2}]$ было получено в высокотемпературном синтезе по реакции рения и осмия с карбонатом цезия (взятых в мольных соотношениях 5:1:10) в токе водорода и паров серы, при 850 °C в течение 12 часов [38]. Изменение мольного соотношения реагентов не приводило к образованию фаз с другим содержанием осмия.

Другое соединение рения-осмия [{Re₄Os₂Se₈}Cl₄] было получено в высокотемпературном синтезе из Re, Os, Se, ReCl₅, взятых в стехиометрических соотношениях, реакция проходит при 850 °C в течение 4 дней [39]. В присутствии CsCl и увеличении температуры реакции до 875 °C образуется молекулярный комплекс состава Cs₄. $_x$ [{Re_{6-x}Os_xSe₈}Cl₆] (x = 1, 2) [39]. Полученные кластерные комплексы легко отделяют друг от друга за счет их различной растворимости. Реакция в расплаве хлорида калия приводит к образованию соединения K₂[{Re₃Os₃Se₈}Cl₆][{Re₄Os₂Se₇Cl}Cl₆].

Полимер {Mo₅NbI₈}I₃ был получен реакцией ниобия, молибдена и иода в кварцевой ампуле при температурах 560–590 °C [42]. Изменение стехиометрии загрузки в данном случае не приводило к образованию продуктов с другим составом кластерного ядра.

Реакция смеси ReSe₂/MoSe₂ с расплавом КСN приводит к восстановлению M^{IV} и образованию M_6 (M = Re/Mo). Эта реакция схожа с теми, которые используются для получения гомометаллических кластерных соединений. Взаимодействие различных селенидов молибдена при 650 °C приводит к получению K₆[{Mo₆Se₈}(μ -CN)(CN)₄] [62]. Восстановление Re^{IV} до Re^{III} в реакции ReS₂ или ReSe₂ с КСN приводит к получению при 800 °C K₄[{Re₆Sⁱ₈}S^{a-a}_{4/2}(CN)^a₂] или K₄[{Re₆Seⁱ₈}(Se₂)^{a-a}_{2/2}(CN)^a₄] [63]. Причем было показано, что понижение температуры этой реакции с ReS₂ приводит к образованию димерного кластерного комплекса состава K₈[{Re₁₂CS₁₇}(CN)₆] [64].

Реакция ReS₂ и MoS₂, взятых в мольном отношении 1:1, в кварцевой ампуле с избытком KCN при 750°C приводит к образованию K₆[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₅] [45]. Реакция между ReSe₂, MoSe₂ и KCN приводит к образованию сложного продукта, содержащего молекулярные и полимерные кластерные соединения со смесью кластерных ядер {Re_{6-x}Mo_xSe₈} (x = 1–5) [49–51]. Соотношение продуктов реакции сильно зависит от температуры синтеза. Снижение температуры до 630 °C позволило сместить равновесие реакции в сторону образования кластерных соединений состава K₆[{Re₃Mo₃Se₈}(CN)₅].

Частным случаем высокотемпературного синтеза является получение кластерных соединений путем восстановления металлов в высоких степенях окисления другим металлом (Таблица 3). Так, $[{M_6X_8}L_6]^n$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I; L = Cl, Br, I) и $[{M_6X_{12}}X_6]^{4-/3-}$ (M = Nb, Ta; X = Cl/Br/I) получают восстановлением высших хлоридов металлами или их термическим разложением, а также синтезом из простых веществ при высоких температурах [65–75].

Первые гетерометаллические кластерные комплексы тантала-молибдена состава $(Et_4N)_2[{Ta_4Mo_2Cl_{12}}Cl_6]$ и $(Et_4N)_2[{Ta_5MoCl_{12}}Cl_6]$ были получены восстановлением хлоридов тантала и молибдена (V), взятых в стехиометрических соотношениях, введенных в реакцию с алюминием в расплаве AlCl_3/NaCl при 320 °C в течение 3 дней [36]. Реакционная смесь промывалась несколько раз водой для очистки от NaAlCl4 и Ta₆Cl₁₄. После этого гетерометаллические кластерные комплексы и остатки Ta₆Cl₁₄ растворяли в смеси этанол – вода. Отделение остатков Ta₆Cl₁₄ производилось на хроматографической колонке. Дальнейшее разделение комплексов проводилось за счет различной растворимости соединений, для этого к полученному раствору добавляли Et₄NCl. В первую очередь происходило образование кристаллов $(Et_4N)_2[{Ta_5MoCl_{12}}Cl_6]$, а последующее упаривание раствора приводило к образованию $(Et_4N)_2[{Ta_5MoCl_{12}}Cl_6]$.

Реакция в запаянной кварцевой ампуле в течение суток при 550 °C восстановления MoCl₅ и WCl₆ алюминием в расплаве AlCl₃/NaCl приводит к образованию [{Mo_{6-x}W_xCl₈}Cl₆]ⁿ⁻ (x= 1-5) [37]. Согласно данным масс-спектрометрии в масс-спектре полученного соединения присутствуют анионы [{Mo_{6-x}W_xCl₈}Cl₆]²⁻ (где x = 1-5).

Реакция MCl₅ с M' (M/M' = Nb, Ta), взятых в стехиометрических соотношениях, в расплаве NaCl при температуре от 720 до 820 °C приводит к образованию соединения, которое было идентифицировано как Na4[Ta_{6-x}Nb_xCl₁₂]Cl₆ (x = 1–6) [76]. Авторы отмечают, что на состав полученного твердого раствора можно влиять изменением температуры синтеза. Так, гомометаллический кластерный комплекс Na4[{Nb₆Cl₁₂}Cl₆] формируется при температуре в 860 °C, а Na4[{Ta₆Cl₁₂}Cl₆] при 700 °C [75]. В случае гетерометаллической фазы, кластерные комплексы, богатые Nb формируются при 820°C, а при 760 °C и ниже происходит формирование соединений с бо́льшим содержанием Ta. Дальнейшее разделение соединений с разным составом кластерных ядер происходит с помощью ионообменной хроматографии.

Таблица	3.	Гетерометаллические	октаэдрические	кластерные	соединения	И	некоторые
гомометал	личе	ские аналоги, полученнь	ие в результате выс	сокотемперату	рного синтеза.		

Соединения	Реагенты	Температура	Ссылка
Cs ₃ Re ₅ OsS ₁₁	$Cs_2CO_3 + Re + Os + S$	850 °C	[38]
$[\{Re_4Os_2Se_8\}Cl_4]$	$Re + Os + Se + ReCl_5$	850 °C	[39]
$C_{s_{4-x}}[{Re_{6-x}Os_xSe_8}Cl_6] (x = 1-2)$	$Re + Os + Se + ReCl_5 +$	875 °C	[39]
	CsCl		
$K_{2}[\{Re_{3}Os_{3}Se_{8}\}Cl_{6}][\{Re_{4}Os_{2}Se_{7}Cl\}Cl_{6}]$	$Re + Os + Se + ReCl_5 +$	875 °C	[39]
	KCl		
$\{Mo_5NbI_8\}I_3$	$Mo + Nb + I_2$	560–590 °C	[42]
K ₆ [{Mo ₆ Se ₈ }(CN) ₅]	$Mo_6Se_8 + KCN$	650 °C	[77]
	$KMo_3Se_3 + MoSe_2 + KCN$		
	$KMo_3Se_3 + Se + KCN$		
	$Mo + MoSe_2 + KCN$		
$K_4[\{Re_6S^i_8\}S^{a-a}_{4/2}(CN)^a_2]$	$ReS_2 + KCN$	800 °C	[63]
$K_4[\{Re_6Se^i_8\}(Se_2)^{a-a}_{2/2}(CN)^a_4]$	$ReSe_2 + KCN$	800 °C	[63]
$K_{6}[{Re_{3}Mo_{3}S_{8}}(CN)_{5}]$	$ReS_2 + MoS_2 + KCN$	750 °C	[45]
$K_{6}[{Re_{6-x}Mo_{x}Se_{8}}(CN)_{5}] (x = 1-4)$	$ReSe_2 + MoSe_2 + KCN$	630–800 °C	[49, 50]
$K_5[{Re_5MoSe_8}(CN)_6]$		650 °C	[51]

$(Et_4N)_2[{Ta_4Mo_2Cl_{12}}Cl_6]$	$TaCl_5 + MoCl_5 + Al$	320 °C	[36]
$(Et_4N)_2[{Ta_4Mo_2Cl_{12}}Cl_6]$	(paсплав AlCl ₃ /NaCl)		
$[\{Mo_{6-x}W_{x}Cl_{8}\}Cl_{6}]^{n-} (x = 1-5)$	$MoCl_5 + WCl_6 + Al$	550 °C	[37]
	(расплав AlCl ₃ /NaCl)		
$Na_{4}[Ta_{6-x}Nb_{x}Cl_{12}]Cl_{6} (x = 1-6)$	$MCl_5 + M' + NaCl (M/M')$	720–820 °C	[76]
	= Nb, Ta)		
$Na_{4}[\{Nb_{6}Cl_{12}\}Cl_{6}]$	$NbCl_5 + Nb + NaCl$	860 °C	[75]
$Na4[{Ta_6Cl_{12}}Cl_6]$	$TaCl_5 + Ta + NaCl$	700 °C	[75]
$[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$	$MoCl_5 + Al$	800 °C	[69]
$[\{W_6Cl_8\}Cl_6]$	$WCl_6 + Al$	475–550 °C	[69]

1.2.2.2. Реакции деполимеризации

Реакции деполимеризации приводят к получению молекулярных кластерных комплексов с сохранением кластерного ядра. В этих реакциях полимерные кластерные фазы взаимодействуют с избытком лиганда в расплаве или растворе, при этом образуются изолированные анионные комплексы, выделяющиеся в виде солей.

 $K_7[\{Mo_6Se_8\}(CN)_6]\cdot 8H_2O$ был получен по реакции раствора $K_6[\{Mo_6Se_8\}(CN)_5]$ с цианистым калием [61, 77]. Для получения молекулярного гетерометаллического кластерного комплекса CaK4[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]·8H₂O была использована схожая методика. $K_6[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_5]$ растворяют в воде в присутствии KCN, а добавление CaCl₂ и упаривание раствора приводит к кристаллизации указанного соединения [45]. Для аналогичного селенидного комплекса растворение $K_6[\{Re_3Mo_3Se_8\}(CN)_5]$ в воде в присутствии KCN, а также дальнейшее упаривание до малого объема и осаждение EtOH приводит к формированию $K_5[\{Re_3Mo_3Se_8\}(CN)_6]\cdot11H_2O$ [49].

Реакция деполимеризации кластерных комплексов $Re_6S_8Br_2$, $Re_6Se_8Br_2$ проходит в расплаве щелочи при 280 и 200 °C соответственно, и приводит к образованию продуктов состава $K_4[{Re_6S_8}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ и $K_4[{Re_6Se_8}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ [56]. Мо5NbI11 взаимодействует с КОН уже в водном растворе с образованием аниона [${Mo_5NbI_8}(OH)_6$]³⁻ при 80–90 °C [42].

1.2.2.3. Сборка из кластерных фрагментов меньшей нуклеарности

Менее распространенным методом синтеза является сборка кластерных фрагментов меньшей нуклеарности, она происходит при более низких температурах, чем синтез из простых веществ или бинарных соединений. На данный момент метод используется только для синтеза гомометаллических кластерных комплексов. Например, халькогенидные

комплексы молибдена состава [$\{Mo_6Q_8\}(PEt_3)_6$] (Q = S, Se) [78, 79] были получены путем восстановления [$Mo_3Q_4Cl_4(PEt_3)_4(MeOH)$], полученного ранее по реакции $Mo_3S_7Cl_4$ с PEt_3 в метаноле, металлическим Mg в тетрагидрофуране. Кластерный комплекс вольфрама [$\{W_6S_8\}(PEt_3)_6$] был получен по такой же методике [80].

1.2.3. Методы модификации лигандного окружения кластерных соединений

Модификация лигандного окружения в кластерных комплексах может проводиться различными способами. Для замещения используется несколько основных методов синтеза: 1) гидротермальный синтез; 2) сольвотермальный синтез и 3) замещение в расплаве пролиганда. Модификация лигандного окружения для гомометаллических кластерных комплексов изучена довольно подробно, по сравнению с гетерометаллическими.

Замещение внешних лигандов было изучено для $[{Mo_5NbI_8}(OH)_6]^{3-}$ (Рисунок 9) [42]. Титрование щелочного раствора, содержащего $[{Mo_5NbI_8}(OH)_6]^{3-}$, с помощью H₂SO₄ до pH = 8–9 приводило к осаждению кластерного комплекса $[{Mo_5NbI_8}(OH)_3(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$. Взаимодействие водного раствора $[{Mo_5NbI_8}(OH)_3(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ с KOH и последующим добавлением избытка KCN и Pr₄NBr приводит к образованию цианидного комплекса (Pr₄N)₃[{Mo₅NbI_8}(CN)_6]. Одностадийный способ получения (Pr₄N)₃[{Mo₅NbI_8}(CN)_6] заключается в реакции [{Mo₅NbI_8}(OH)_6]³⁻, избытка KCN и Pr₄NBr. Взаимодействие [{Mo₅NbI_8}(OH)_6]³⁻ с HCl приводило к образованию смешанно-лигандного соединения K[{Mo₅NbI_8}(H_2O)_2Cl4] (Рисунок 9).



Рисунок 9. Схема замещения внешних лигандов для кластерных комплексов с ядром {Mo₅NbI₈} [42].

Взаимодействие смешанно-лигандного комплекса K[{Mo₅NbI₈}(H₂O)₂Cl₄] и Ph₄PCl в ацетонитриле в инертной атмосфере приводит к получению полностью замещенного хлоридного комплека (Ph₄P)₃[{Mo₅NbI₈}Cl₆] [43]. Было показано, что анион [{Mo₅NbI₈}Cl₆]^{3–} окисляется на воздухе с образованием [{Mo₅NbI₈}Cl₆]^{2–}, выделенного в виде соли состава (Ph₄P)₂[{Mo₅NbI₈}Cl₆].

В реакции [{Re₅OsSe₈}Cl₆]³⁻ и [{Re₄Os₂Se₈}Cl₆]²⁻с РЕt₃ в ДМФА образуются как полностью замещенные, так и частично замещенные кластерные комплексы [39]. Кроме того, при взаимодействии [{Re₄Os₂Se₈}Cl₆]²⁻ с РЕt₃ был получен продукт неполного замещения *транс-транс*-[{Re₄Os₂Se₈}(PEt₃)₂Cl₄], при этом лиганды РЕt₃ предпочтительно связаны с атомами осмия. Для аналогичной реакции между РЕt₃ и кластерами [{Re₆Se₈}I₆]⁴⁻ и [{Re₆S₈}Br₆]⁴⁻ образуются частично замещенные формы.

Взаимодействие Cs₃[{Re₅OsSe₈}Cl₆] с NaCN в расплаве NaNO₃ при 320 °C в течение 12 часов, с последующим растворением в воде и осаждением с помощью Bu₄NI приводит к образованию (Bu₄N)₃[{Re₅OsSe₈}(CN)₆] [40]. Реакция NaCN и Cs₂[{Re₄Os₂Se₈}Cl₆] в расплаве KCF₃SO₃ при 330 °C, в течение 12 часов и последующее добавление Bu₄NI раствору продуктов в воде приводит к образованию осадка (Bu₄N)₂[{Re₄Os₂Se₈}(CN)₆].

Реакция $Cs_3[{Re_5OsSe_8}Cl_6]$ или $Cs_2[{Re_4Os_2Se_8}Cl_6]$ с раствором МОН (M = Cs, K) при 100°C в течение 60 часов приводит к полному замещению Cl⁻ и образованию гидроксокомплексов $Cs_3[{Re_5OsSe_8}(OH)_6]$ или $K_2[{Re_4Os_2Se_8}(OH)_6]$ [41]. При хранении на воздухе водного раствора $Cs_3[{Re_5OsSe_8}(OH)_6]$ выпадает соединение состава [${Re_5OsSe_8}(H_2O)_3(OH)_3$].

1.2.4. Образование координационных полимеров с солями переходных и постпереходных металлов

Показано, что высокий заряд гетерометаллических анионов [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁶⁻ и [{Re₃Mo₃Se₈}(CN)₆]⁵⁻ приводит к образованию новых типов каркасов, не встречающихся для гомометаллических анионов с зарядами 3-/4-. Для кластерных комплексов с ядром ${Re_3Mo_3S_8}$ были получены каркасные координационные полимеры на основе Zn^{2+} и Cd^{2+} [47, 48]. Кластерный анион [$\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6$]⁶⁻ реагирует с аммиачными катионными комплексами Zn²⁺ или Cd²⁺. В случае цинка это приводит к образованию соединения ${[Zn(NH_3)_4]_8}{Zn[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]_3} \cdot 8H_2O$, кристаллизующегося в типе "анти-Берлинской лазури" (Рисунок 10) [47]. Данный структурный тип характеризуется тем, что кластерные фрагменты выступают как связывающие звенья между октаэдрически координированными катионами Zn²⁺. Выветривание аммиака из этого соединения приводит к необратимой перестройке структуры с образованием $\{[Zn(NH_3)_4]_2 \{Zn[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]\} \cdot 2H_2O,$ кристаллизующейся в структурном типе Берлинской лазури (Рисунок 10). Соединение {[Cd(NH₃)₄]₂{Cd[Re₃Mo₃S₈(CN)₆]}·1,5H₂O кристаллизуется в структурном типе Берлинской лазури, не претерпевая перестройку кристаллической структуры [48].



Рисунок 10. Фрагмент кристаллической структуры $\{[Zn(NH_3)_4]_8 \{Zn[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]_3\} \cdot 8H_2O (справа)$ и $\{[Zn(NH_3)_4]_2 \{Zn[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]\} \cdot 2H_2O (слева)$ [47].

Взаимодействие кластерных анионов [$\{Re_3Mo_3Se_8\}(CN)_6$]⁵⁻ и катионов Cd²⁺ в водном растворе аммиака приводит к образованию цепочечного полимерного соединения $\{[Cd(NH_3)]_2[(Cd(NH_3)_4]_3[\{Re_3Mo_3Se_8\}(CN)_6]_2\} \cdot 5H_2O$ [81] (Рисунок 11). Добавление KX (X = Cl, Br, I) в реакционную смесь приводит к образованию каркасных соединений $\{[Cd(NH_3)_4]_3[\{Re_3Mo_3Se_8\}(CN)_6]\}$ X (Рисунок 11), которые демонстрируют высокую термическую стабильность, а также обратимую потерю аммиака и обратимое окисление.



 Рисунок
 11.
 Фрагмент
 кристаллической
 структуры

 {[Cd(NH₃)]₂[(Cd(NH₃)₄]₃[{Re₃Mo₃Se₈}(CN)₆]₂}·5H₂O
 (справа)
 и
 {[Cd(NH₃)₄]₃[{Re₃Mo₃Se₈}(CN)₆]}X

 (слева)
 [81].

Взаимодействие кластерных анионов $[{Re_3Mo_3Se_8}(CN)_6]^{5-}$ и катионов Co^{2+} или Ni³⁺ в водном растворе аммиака приводило к образованию изоструктурных координационных полимеров со слоистым строением состава $[[M(NH_3)_6]_4[{M(NH_3)_2}][{Re_3Mo_3Se_8(CN)_6}_2]]\cdot15H_2O$ (M = Co, Ni) [82] (Рисунок 12).



 ${[Co(NH_3)_6]_4[{Co(NH_3)_2}[{Re_3Mo_3Se_8(CN)_6}_2]} \cdot 15H_2O[82].$

1.2.5. Оптические свойства гетерометаллических кластерных комплексов

Влияние замещения атомов Та на атомы Мо в соединениях [{Ta_{6-x}Mo_xCl₁₂}Cl₆] (x = 0– 2) на оптические свойства кластерных комплексов было изучено путем анализа электронных спектров поглощения (ЭСП) в ацетонитриле (Рисунок 13) [36]. Так, положение полос поглощения практически не изменяется при введении одного атома молибдена (смещение меньше 0,1 мкм⁻¹), но происходит изменение интенсивности. При введении второго атома молибдена происходит значительное изменение электронной структуры, что выражается в смещении полос поглощения.



Рисунок 13. ЭСП для а) [{Ta₆Cl₁₂}Cl₆]⁴⁻, б) [{Ta₅MoCl₁₂}Cl₆]²⁻ и в) [{Ta₄Mo₂Cl₁₂}Cl₆]²⁻ в растворе ацетонитрила, разложенный на компоненты [36].

Восстановление [{Re₅OsSe₈}(CN)₆]³⁻ амальгамой натрия приводит к образованию Na(Bu₄N)₃[{Re₅OsSe₈}(CN)₆] (25 КСЭ) [40]. Для получения (Bu₄N)₂(Cp₂Co)[{Re₄Os₂Se₈}(CN)₆] с зарядом кластерного аниона 3- был использован кобальтоцен. Восстановление кластера приводит к сдвигу полосы, соответствующей

цианидной группе в инфракрасном спектре, в область более низких частот и вызывает изменение цвета соединения с оранжевого на оливково-зеленый. Таким образом, авторы показывают, что замещение атомов Re на Os приводит к возможности получения кластерных ядер с 25 КСЭ, примеров которых на данный момент нет в литературе для гомометаллических кластерных комплексов с ядром {Re₆}. Оптические свойства Re-Os цианидных кластерных комплексов были изучены с помощью ЭСП (Рисунок 14) [40]. В ЭСП возникают новые полосы поглощения для 25-электронного кластерного комплекса. Соединение с 25 КСЭ легко окисляются, с образованием продукта, которые предположительно содержит 24 КСЭ.



Рисунок 14. Электронные спектры поглощения, записанные в ацетонитриле: слева – $[{Re_5OsSe_8}(CN)_6]^{3-}$ (сплошная линия) и $[{Re_5OsSe_8}(CN)_6]^{4-}$ (пунктир); справа – $[{Re_4Os_2Se_8}(CN)_6]^{2-}$ (сплошная линия) и $[{Re_4Os_2Se_8}(CN)_6]^{3-}$ (пунктир) [40].

Гомометаллический иодидный кластерный комплекс [{ Mo_6I_8 } I_6]^{2–} содержит 24 КСЭ и является устойчивым к окислению на воздухе. Гетерометаллический кластерный комплекс с ядром { Mo_5NbI_8 } легче окисляется, что приводит к образованию 23-электронного комплекса [43]. Стоит также отметить, что изменение зарядового состояние приводит и к изменению оптических свойств. В ЭСП полученных соединений в ацетонитриле полоса поглощения около 300–350 нм соответствующая [{ Mo_5NbI_8 }Cl₆]^{2–} смещается в область меньших длин волн для [{ Mo_5NbI_8 }Cl₆]^{3–} (314 нм), а в области 500–600 нм, наоборот, в область больших длин волн (Рисунок 15).



Рисунок 15. ЭСП [{Mo₅NbI₈}Cl₆]³⁻ (1) и [{Mo₅NbI₈}Cl₆]²⁻ (2) в растворе ацетонитрила [43].

Оптические свойства [{Re_{6-x}Mo_xSe₈}(CN)₆]ⁿ⁻ (x = 1-3) были изучены с помощью электронных спектров поглощения (Рисунок 16) [49–51]. В УФ области наблюдаются полосы сильного поглощения высокими значениями экстинкции с для всех анионов [{Re_{6-x}Mo_xSe₈}(CN)₆]ⁿ⁻. Положение максимума полосы поглощения в УФ области слабо зависит от состава кластерного ядра или числа КСЭ. В видимой области наблюдаются полосы поглощения для всех кластерных анионов с максимумами в диапазоне от 518 до 563 нм. При уменьшении заряда кластерных анионов $[{Re_{6-x}Mo_xSe_8}(CN)_6]^{n-}$ (x = 1-3) происходит сдвиг максимума полосы в более коротковолновую область. В ближней ИК области присутствует широкая полоса поглощения, интенсивность которой уменьшается при уменьшении заряда этих анионов.



Рисунок 16. ЭСП для растворов солей кластерных анионов [${Re_{6-x}Mo_xSe_8}(CN)_6$]ⁿ⁻ (x = 1–3) [49–51].

1.2.6. Окислительно-восстановительные свойства гетерометаллических кластерных комплексов [Re_{6-x}M_xQ₈L₆]

24-электронные кластеры рения с галогенидными внешними лигандами характеризуются одним обратимым одноэлектронным окислительно-восстановительным переходом. В циклической вольтамперограмме (ЦВА) кластерной соли (Bu4N)₃[{Re₆Se₈}Cl₆] в ацетонитриле наблюдается переход [{Re₆Se₈}Cl₆]^{3-/4-} (относительно Ag/AgNO₃) [39]. Замещение одного атома Re на Os приводит к смещению окислительно-восстановительного потенциала комплекса (процесс [{Re₆Se₈}Cl₆]^{3-/4-} и [{Re₅OsSe₈}Cl₆]^{2-/3-}, соответственно) примерно на 0,77 В в положительную область (Рисунок 17, а). Кластерный комплекс [{Re₄Os₂Se₈}Cl₆]^{3-,} в котором произошло замещение двух атомов рения на атомы осмия, не проявляет способности к обратимому окислению.



Рисунок 17. (a) ЦВА для (Bu₄N)₃[{Re₆Se₈}Cl₆] (*верхняя*), (Bu₄N)₃[{Re₅OsSe₈}Cl₆] (*средняя*) (Bu₄N)₂[{Re₄Os₂Se₈}Cl₆] (*нижняя*); (б) ЦВА для [{Re₆Se₈}(PEt₃)₆]I₂ (*верхняя*), [{Re₅OsSe₈}(PEt₃)₆]Cl₃ (*средняя*), [{Re₄Os₂Se₈}(PEt₃)₆](I₃)₄ (*нижняя*) [39].

Циклические вольтамперограммы аналогичного комплекса с тритриэтилфосфином (Рисунок 17, б), демонстрируют аналогичные тенденции в отношении включения осмия. В ацетонитриле соединение [{Re₆Se₈}(PEt₃)₆]I₂ окисляется, что соответствует переходу [{Re₆Se₈}(PEt₃)₆]^{2+/3+} при $E_{1/2} = +0,675$ В относительно Cp_2Fe/Cp_2Fe^+ , а также восстанавливается, что соответствует переходу [{Re₆Se₈}(PEt₃)₆]^{2+/1+} при $E_{1/2} = -1,905$ В. При замещении Re^{III} на Os^{IV} обратимая волна окисления теряется, а волна восстановления, соответствующая теперь [{Re₅OsSe₈}(PEt₃)₆]^{3+/2+}, сдвигается на $E_{1/2} = -1,045$ В, а вторая волна восстановления, связанная с парой [{Re₅OsSe₈}(PEt₃)₆]^{2+/+}, появляется при $E_{1/2} = -1,622$

В. ЦВА [{Re₄Os₂Se₈}(PEt₃)₆](I₃)₄ осложняется наличием двух различных изомеров кластера. В вольтамперограмме присутствуют три волны восстановления с $E_{1/2} = -0,527$ B, -0,911 B и -1,532 B (Рисунок 17, б).

На Рисунке 18 показаны ЦВА, записанные в ацетонитриле для $[{Re_5OsSe_8}(CN)_6]^{3-}$ (сверху) и $[{Re_4Os_2Se_8}(CN)_6]^{2-}$ (снизу) (электрод сравнения $Cp_2Fe^{0/+}$) [40]. Первый имеет обратимое окисление пары $[{Re_5OsSe_8}(CN)_6]^{3-/2-}$ ($E_{1/2} = 0,796$ В), а также переход пары $[{Re_5OsSe_8}(CN)_6]^{3-/4-}$ ($E_{1/2} = -1,843$ В). Для $[{Re_4Os_2Se_8}(CN)_6]^{2-}$ $E_{1/2} = -0,760$ В соответствуют переходу *цис*- $[{Re_4Os_2Se_8}(CN)_6]^{2-/3-}$ и $E_{1/2} = -1,330$ В – *цис*- $[{Re_4Os_2Se_8}(CN)_6]^{3-/4-}$. Волны с большой амплитудой авторы относят к *транс*- $[{Re_4Os_2Se_8}(CN)_6]^{2-/3-}$ переходу при $E_{1/2} = -1,031$ В и *транс*- $[{Re_4Os_2Se_8}(CN)_6]^{3-/4-}$ переходу при $E_{1/2} = -1,741$ В.



Рисунок 18. ЦВА для [{Re₅OsSe₈}(CN)₆]³⁻ (верхний) и [{Re₄Os₂Se₈}(CN)₆]²⁻ (нижний) [40].

Различие в окислительно-восстановительных свойствах между $[{Re_4Mo_2Se_8}(CN)_6]^{4-}$ и [${Re_3Mo_3Se_8}(CN)_6]^{5-}$ использовали для их выделения в виде индивидуальных соединений из K₅[${Re_{3,6}Mo_{2,4}Se_8}(CN)_6]^{\cdot}11H_2O$ [50]. Раствор К-соли вводили в реакцию с Bu₄NBr, в этих условиях [${Re_4Mo_2Se_8}(CN)_6]^{5-}$ (23 КСЭ) окисляется и выпадает в виде соли (Bu₄N)₄[${Re_4Mo_2Se_8}(CN)_6$] (22 КСЭ). Анион [${Re_3Mo_3Se_8}(CN)_6$]⁵⁻ оказывается устойчивым к окислению в данных условиях, для его выделения из раствора, последний экстрагировали в СH₂Cl₂ с последующим окислением I₂ до (Bu₄N)₄[${Re_3Mo_3Se_8}(CN)_6$] (Рисунок 19).



Рисунок 19. Титрование раствором I_2 в ацетонитриле раствора [{Re₃Mo₃Se₈}(CN)₆]⁵⁻ (розовая линия) до [{Re₃Mo₃Se₈}(CN)₆]⁴⁻ (синяя линия)[50].

Вольтамперограмма кластерного комплекса (Ph4P)4[{Re₃Mo₃Se₈}(CN)₆], растворенного в ДМФА, содержит две квазиобратимые окислительно-восстановительные пары с $E_{1/2}$ при –1,410 и –0,325 В, и одну квазиобратимую волну восстановления $E_{pc} = -0,818$ В (Рисунок 20) (относительно Ag/AgCl) [49]. Эти пары соответствуют серии одноэлектронных переходов, [{Re₃Mo₃Se₈}(CN)₆]^{7-/6-} (24 \rightarrow 23 КСЭ), [{Re₃Mo₃Se₈}(CN)₆]^{6-/5-} (23 \rightarrow 22 КСЭ) и [{Re₃Mo₃Se₈}(CN)₆]^{5-/4-} (22 \rightarrow 21 КСЭ).



Рисунок 20. ЦВА для (Ph₄P)₄[{Re₃Mo₃Se₈}(CN)₆] в ДМФА [49].

ЦВА для соединения (Bu4N)4[{Re4Mo₂Se₈}(CN)₆] содержит два квазиобратимых перехода со значениями E_{1/2} = -0,476 и -1,294 В (относительно Ag/AgCl) (Рисунок 21) [50]. Эти значение соответствуют одноэлектронным процессам восстановления

 $[{Re_3Mo_3Se_8}(CN)_6]^{4-/5-}$ (22 \rightarrow 23 КСЭ) и $[{Re_3Mo_3Se_8}(CN)_6]^{5-/6-}$ (23 \rightarrow 24 КСЭ), соответственно.



Рисунок 21. ЦВА для (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂Se₈}(CN)₆] в ацетонитриле [50].

В вольтамперограмме [{Re₅MoSe₈}(CN)₆]⁴⁻ в ацетонитриле можно увидеть два квазиобратимых перехода с $E_{1/2} = -0,462$ и 0,357 В, которые соответствуют одноэлектронному восстановлению [{Re₅MoSe₈}(CN)₆]^{4-/5-} (23 \rightarrow 24 КСЭ) и второй переход окисления [{Re₅MoSe₈}(CN)₆]^{4-/3-} (23 \rightarrow 22 КСЭ) [51] (Рисунок 22). В водном растворе соответствующие значения $E_{1/2}$ сдвигаются в сторону более высоких значений потенциалов (0,029 и 0,577 В соответственно).



Рисунок 22. ЦВА для (Bu₄N)₄[{Re₅MoSe₈}(CN)₆] в ацетонитриле [51].

Таким образом, при введении гетероатома, происходит сдвиг потенциалов перехода между 23 и 24 КСЭ в сторону меньших значений потенциала по сравнению со значениями потенциала перехода $[{\text{Re}_6\text{Se}_8}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, при этом для переходов 21–22 и 22–23 КСЭ значения $E_{1/2}$ смещены в сторону больших значений потенциала по сравнению с переходами для $[{\text{Mo}_6\text{Se}_8}(\text{CN})_6]^{7-/8-/9-}$. При замещении замещении Re^{III} на Os^{IV} , наоборот, происходит смещение окислительно-восстановительных потенциалов в положительную область. Кроме
того, неизовалентное замещение атомов рения на атомы молибдена или осмия приводит к появлению дополнительных окислительно-восстановительных переходов.

1.3. Покрытия на основе кластерных комплексов

1.3.1. Октаэдрические кластерные комплексы в качестве строительных блоков

В последние годы начаты работы по использованию кластерных комплексов в качестве строительных блоков для дизайна наноматериалов и различных покрытий. Повышенный интерес прежде всего обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами. Стоит отметить их оптические свойства, так, $[\{M_6Q_8\}X_6]$ (M = Re, Mo, W; Q = галоген или халькоген) [10, 83-86] поглощают свет с длинами волн от УФ до видимого диапазона и фосфоресцируют в широком диапазоне от красного до ближнего ИК с высокими квантовыми выходами и длительным временем жизни. Комплексы [{M₆X₁₂}X₆] (M = Nb, Ta; Х = галоген) [24, 25] поглощают как в УФ, так и в ближнем ИК-диапазоне. Оптические свойства таких комплексов зависят от зарядового состояния и числа КСЭ. Возможность химической модификации позволяет не только влиять на упомянутые свойства, но и в значительной мере изменять растворимость данных соединений, что открывает множество возможностей для получения материалов. Тонкие пленки или покрытия толщиной от нанометров до нескольких десятков микрометров играют очень важную роль в повседневной жизни. Основными областями применения таких тонких пленок являются фотоэлектрические солнечные элементы, микроэлектромеханические или электрические системы, полупроводники, датчики, антикоррозионные и оптические покрытия.

1.3.2. Получения покрытий на основе октаэдрических кластерных комплексов с помощью *EPD*

Тонкие пленки обычно изготавливаются путем физического или химического осаждения из газовой фазы или химического осаждения из раствора. Одним из самых удобных способов получения покрытий на основе кластерных комплексов на данный момент является электрофоретическое осаждение (EPD). Данный способ нанесения обладает высокой эффективностью, не требует больших затрат и приводит к воспроизводимым результатам, которые можно легко масштабировать [87]. Способ заключается в создании электрического поля между двумя электродами, которое заставляет заряженные частицы двигаться к противоположно заряженным электродам. Накопление заряженных частиц приводит к конденсации частиц на поверхности электродов, что приводит к их осаждению. Схема данного процесса приведена на примере кластерных комплексов на Рисунке 23.



Рисунок 23. Схема процесса EPD на примере кластерного комплекса.

Благодаря движущей силе, создаваемой электрическим полем, не требуются высококонцентрированные растворы, и обычно время осаждения невелико, от десятков секунд до нескольких минут. Осаждение материала на используемую подложку зависит от множества параметров, таких как, используемый растворитель, размер частиц и их электрофоретическая подвижность, объемная доля коллоида, сила создаваемого поля и время. Для исследования всех этих факторов и оптимизации процесса осаждения было проведено множество экспериментов с использованием ЕРD для различных материалов, например оксидов металлов [88], карбонизированных материалов [89, 90], органических или гибридных соединений [91–93] и металлов [94].

1.3.3. Покрытия на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена

В 2016 году были получены покрытия на основе кластерных комплексов осаждением Cs₂[{Mo₆Br₈}Br₆] на подложку оксида индия-олова (ITO) методом EPD [95]. Для этого прикладывали напряжение в 15 В в течение 20 секунд. Условия процесса получения пленок оптимизировали, так выбранное напряжение является наиболее подходящим для сохранения химического состава и фотостабильности пленок. Стоит заметить, что скорость движения кластерного аниона не должна быть слишком высокой, так как времени на потерю отрицательного заряда и взаимодействие с подложкой может не хватить, а движение частиц к электроду может быть затруднено, что и происходит при приложении напряжения выше, чем 30 В. Кроме того, из соотношения плотности тока и количества осажденного продукта от времени видно, что плотность тока со временем уменьшалась, а основная масса осадка резко увеличивалась в первые 40 секунд. При увеличении времени осаждения кластерный слой разрушался, что авторы связывают с несколькими возможными причинами: 1) напряженность поля уменьшается, так как кластерный слой выступает в качестве изолятора;

 возникает электростатическое отталкивание между отрицательными частицами кластерных комплексов;
 увеличивается число свободных катионов на поверхности отрицательно заряженного кластерного слоя.

Кроме того, был исследован ряд растворителей, используемых для проведения осаждения. Было выявлено, что метилэтилкетон (МЕК) и ацетилацетон являются самыми подходящими для получения однородных пленок. Кроме того, замена катиона в кластерном соединении, например на Bu4N⁺ практически не влияет на морфологию, состав или свойства полученных пленок [87]. Элементное картирование с помощью ЭДС-ПЭМ пленок подтвердило равномерное распределение кластерных комплексов в полученных слоях. Согласно данным РФЭС [{Mo₆Br₈}Br₆]^{2–} теряет после осаждения на поверхность ITO два апикальных бромидных лиганда, которые замещаются на две OH-группы или молекулы H₂O, что приводит к формированию [{Mo₆Br₈}Br₄(OH)₂]^{2–} или [{Mo₆Br₈}Br₄(H₂O)₂].

Авторы показали, что комплексы сохраняется в процессе EPD, а полученные покрытия демонстрируют сильное поглощение в видимом и УФ диапазоне. Пленки сохраняли фотолюминесценцию, присущие прекурсору Cs₂[{Mo₆Br₈}Br₆], что также подтверждает сохранение кластерного комплекса в процессе осаждения. В свою очередь, интенсивность фотолюминесценции увеличивается с увеличением толщины полученных покрытий.

Позже была опубликована дополняющая работа, в которой была решена проблема стабильности полученных покрытий [96]. Авторы работы отмечают, что после 4 дней хранения на воздухе покрытия на основе $\{Mo_6Br_8\}$, полученные с помощью EPD, становятся хрупкими, что приводит к образованию трещин и нарушению гомогенности покрытий. Нанесение дополнительного слоя полидиметилсилоксана (PDMS) поверх свежеосажденного покрытия решает данную проблему и значительно увеличивает стабильность полученных покрытий, за счет усиления взаимодействие кластерных фрагментов Мо₆ и ITO, а дополнительное покрытие PDMS предотвращает проникновение воздуха и влаги. PDMS незначительно влияет на толщину, состав или поглощение в видимом и УФ диапазоне. EPD. Авторы предполагают, после процесса происходит образование что (H₃O)₂[{Mo₆Br₈}Br₄(OH)₂]·хH₂O. В первые 90 минут после осаждения кластерного комплекса происходит преимущественно испарение ацетона, а молекулы воды еще остаются в полученном покрытии, что является подходящим моментом для нанесения PDMS, который вступает во взаимодействие с кластерными фрагментами. Механизм стабилизации кластерного слоя авторы описывают так (Рисунок 24): 1) в присутствии H₃O⁺, атомы кислорода в \equiv Si¹-O-Si² \equiv протонируются, что приводит к образованию \equiv Si²OH и \equiv Si¹-(OH₂)⁺;

2) \equiv Si¹-(OH₂)⁺ реагирует с OH-группой Mo₆, что приводит к переносу протона и образованию \equiv Si¹OH и Mo₆-H₂O; 3) сшивание \equiv SiOH с OH-группами Mo₆; 4) происходит образование сети водородных связей между \equiv SiOH и OH- и H₂O-группами и ковалентных связей Mo₆-O-Si \equiv . Создание большой сети слабых и сильных взаимодействий между полимером и кластерными фрагментами приводит к получению покрытий, стабильных в течение 3 лет [87].



Рисунок 24. Схема взаимодействия PDMS с (H₃O)₂[{Mo₆Br₈}Br₄(OH)₂]·хH₂O [95].

При получении пленки из Cs₂[{Mo₆Cl₈}Cl₆] и Cs₂[{Mo₆I₈}(OOCC₂F₅)₆] на подложке ITO необходимо добавление полимера во время процесса EPD для формирования пленок [87]. Кластерные комплексы смешивали с такими полимерами, как полиметилметакрилат (PMMA) или ацетат фталат целлюлозы (CAP). Полученные покрытия демонстрировали яркую красную фотолюминесценцию после нахождения в условиях высокой влажности или нагрева до 50 °C. Значения квантового выхода люминесценции нанокомпозитной пленки на основе PMMA ниже, чем при использовании CAP. При использовании CAP квантовый выход люминесценции пленки на основе Cs₂[{Mo₆I₈}(OOCC₂F₅)₆] достигает 15%, как и в неосажденном кластерном комплексе.

Однако, дальнейшее исследование покрытий $Cs_2[\{Mo_6I_8\}(OOCC_2F_5)_6]@ITO$ продолжили с использованием PMMA [97]. Выбор PMMA прежде всего был обусловлен его большой химической и термической стабильностью, высокой биосовместимостью и прозрачностью в УФ и ближнем ИК диапазонах. Суспензия $Cs_2[\{Mo_6I_8\}(OOCC_2F_5)_6]$ в ацетоне обладает интенсивной полосой поглощения ниже 500 нм. При проведении EPD без PMMA рядом с ITO раствор кластерного комплекса в ацетоне начинал менять свой цвет на зеленый. Использование же PMMA позволило избежать изменения цвета за счет уменьшения подвижности заряженных частиц, увеличения вязкости и электропроводности раствора. Оптимальными условиями осаждения является приложенное напряжение 3 В в течение 1 минуты. Полученная пленка интенсивно поглощает излучение меньше 500 нм, как и

суспензия кластерного комплекса в ацетоне. Спектры возбуждения и эмиссии близки для кластерного комплекса и полученного покрытия, тем не менее, квантовый выход покрытия меньше (Рисунок 25).



Рисунок 25. Спектры возбуждения (слева) и эмиссии (справа) для Cs₂[{Mo₆I₈}(OOCC₂F₅)₆]@PMMA@ITO (красная линия) и Cs₂[{Mo₆I₈}(OOCC₂F₅)₆] (черная линия) [97].

Для технологии «умных окон» полученные покрытия демонстрируют отличные показатели T_{vis}/T_{sol}, (отношение видимого пропускания к солнечному) достигающие 1,24, с улучшением T_{sol} примерно на 25% по сравнению с чистым ITO. Высокое отношение T_{vis}/T_{sol} для этих пленок указывает на поглощение солнечной энергии в ультрафиолетовом и ближнем ИК диапазонах, и как следствие, показывает эффективность полученных покрытий.

В другой работе был использован метод хемосорбции [19]. TiO₂ (полупроводник птипа) и NiO (полупроводник р-типа), нанесенные на FTO, помещали в раствор Cs₂[{Mo₆I₈}I₆] в EtOH на 48 часов, что приводило осаждению кластера на поверхность подложки. На основании данных ЭДС Cs в полученных слоях не обнаружен, а соотношение Mo/I составило 6/12. Авторы связывают это с замещением терминальных лигандов I на молекулы воды и предполагают, что в полученном покрытии кластерный комплекс присутствует в виде нейтрального соединения [{Mo₆I₈}I₄(H₂O)₂]·H₂O, как и в случае осаждения Cs₂[{Mo₆Br₈}Br₆]. В этой работе в качестве механизма связывания предполагается формирование водородных связей между кластерным комплексом и OH-группами полупроводниковых подложек. Были собраны несколько фотогальванических элементов, в которых в одном случае использовали в качестве фотокатода кластерное покрытие с NiO, а в другом случае в качестве фотоанода – покрытие с TiO₂. В качестве противоэлектродов использовали Pt покрытия, а пространство между электродами заполняли электролитом. В качестве электролитов использовали классическую пару Γ/I_3^- и *трис*(4,4'-ди(трет-бутил)-2,2'-бипиридин) кобальт (II/III). Комплексы кобальта были выбраны для предотвращения обратной рекомбинации и диффузии в полупроводниковый слой. Фотоотклик возникает вне зависимости от типа электролита или полупроводниковой подложки. Использование пары комплексов кобальта (II/III) приводит к значительному увеличению фотоотклика, что свидетельствует о более эффективном переносе заряда. Эффективность фотопреобразования элемента на основе TiO₂ составляет около 1%, а характеристики системы с NiO выше, чем у первых сенсибилизированных красителем солнечных батарей на основе NiO с фототоками около 1,2 и 0,36 мА·см² [98].

Позднее в 2019 году были разработаны методики нанесения $Cs_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$ на подложку FTO с помощью EPD [17]. Для определения эффективных условий EPD варьировали растворитель (этанол, ацетон или MEK), концентрацию $Cs_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$, прикладываемое напряжение (от 0 до 40 В) и время осаждения. Качество пленок (однородность и прозрачность), полученных из раствора кластерного комплекса в ацетоне, оказалось значительно выше, чем пленок, полученных из других растворителей. Важнейшим параметром, влияющим на процесс осаждения, было приложенное напряжение, с его увеличением интенсивность окраски пленок и толщина увеличивалась. При использовании напряжения выше 20 В окраска пленок приближена к изначальному цвету порошка $Cs_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$. С увеличением прикладываемого напряжения наблюдался батохромный сдвиг максимума поглощения покрытий, что не влияло на прозрачность слоя. Концентрация и время осаждения оказывало меньший вклад в морфологию образующихся кластерных слоев, а высокое напряжение (выше 15 В) приводило к образованию трещин на поверхности пленки, поэтому для получения пленок с наилучшим качеством напряжение в 15 В прикладывали в течение 30 секунд.

Состав покрытий был определен как $(H_3O)_2[\{Mo_6I_8\}I_4(OH)_2]$, как и в случае выдерживания подложек, покрытых TiO₂ и NiO, в растворе Cs₂[$\{Mo_6I_8\}I_6]$ в этаноле [19]. Преимуществом использования EPD является воспроизводимость полученных результатов – состава, морфологии и толщины пленок, что было показано для Cs₂[$\{Mo_6I_8\}I_6]$ @FTO. Для подложек Cs₂[$\{Mo_6I_8\}I_6]$ @TiO₂ и @NiO было установлено, что больший вклад вносит также прикладываемое напряжение, поэтому условия для получения фотоанода были выбраны на уровне 20 В и для фотокатода 15 В. В данных условиях воспроизводимо получаются более интенсивно окрашенные, прозрачные и однородные покрытия, чем в предыдущей работе [19]. На основе $\{Mo_6I_8\}$ @TiO₂ и @NiO были собраны фотогальванические элементы, в качестве электролитов использовали пару I^-/I_3^- (только для TiO₂, из-за более низких

показателей эффективности в предыдущем исследовании для NiO) и *mpuc*(4,4'-ди(третбутил)-2,2'-бипиридин) кобальт (II/III) [17]. Улучшение качества покрытий за счет EPD привело к увеличению эффективности фотопреобразования до 300% по сравнению с методом выдерживания в растворе.

В 2020 году были получены покрытия с использованием кластерных комплексов Na₂[$\{Mo_6I_8\}(OPOPh_2)_6$] и [$\{Mo_6I_8\}(OCOC_4H_8PPh_3)_6$]Br₄ методом EPD на поверхность ITO при приложении напряжения 50 В или 10 В в течение 30 секунд, соответственно [9]. Na₂[{Mo₆I₈}(OPOPh₂)₆] обладает высокой стабильностью к гидролизу и высоким квантовым выходом генерации синглетного кислорода [99], а [{Mo₆I₈}(OCOC₄H₈PPh₃)₆]Br₄ обладает способностью фотоинактивировать грамположительные бактерии [100], что делает их перспективными кандидатами для получения антибактериальных покрытий. Кластерные комплексы Na₂[{Mo₆I₈}(OPOPh₂)₆] и [{Mo₆I₈}(OCOC₄H₈PPh₃)₆]Вr₄ обладают разным зарядом, отрицательно заряженный кластер в процессе EPD формирует слой на аноде, а положительнозаряженный – на катоде [9]. Стоит отметить, что согласно данным ЭДС и РФЭС для Na₂[{Mo₆I₈}(OPOPh₂)₆], состав образующегося слоя не отличается от используемого прекурсора, что не характерно для других ранее исследованных кластерных комплексов Мо₆. Катионный кластер претерпевает процесс гидролиза и согласно данным ЭДС и РФЭС приблизительный состав соединения получающегося после осаждения – $[{Mo₆I₈}(OCOC₄H₈PPh₃)₄(OH)₂]Br₂. Полученные покрытия$ Mo₆@ITO демонстрируют широкие полосы люминесценции с максимумами эмиссии 695 и 706 нм с гипсохромным прекурсоров $Na_{2}[Mo_{6}I_{8}](OPOPh_{2})_{6}]$ 702 сдвигом относительно _ HM И [{Mo₆I₈}(OCOC₄H₈PPh₃)₆]Br₄ – 724 нм, соответственно. Имитация условий повышеной влажности путем пропитки полученных пленок в деионизированной воде показало, что Na₂[$\{Mo_6I_8\}(OPOPh_2)_6\}$] не гидролизуется, а [$\{Mo_6I_8\}(OCOC_4H_8PPh_3)_6\}$]Br₄ гидролизуется, что приводит к батохромному сдвигу максимума люминесценции до 715 нм и снижению квантового выхода. При осаждении комплексов на подложку ІТО квантовые выходы люминесцении значительно уменьшаются, что связано с увеличением доступной поверхности для тушения люминесценции за счет генерации синглетного кислорода O₂(¹A_g) по сравнению с порошком прекурсоров. Непрерывное облучение светом с длиной волны 460 нм придавало слоям антибактериальные свойства, за счет которых образование биопленок не происходило, а зрелые биопленки уничтожались как для грамположительных, так и для грамотрицательных штаммов бактерий. Таким образом, полученые покрытия могут быть использованы в качестве антибактериальных благодаря высокой генерации активной формы кислорода.

Изучение фотоэлектрохимических процессов, которые происходят в покрытии на основе Cs₂[{Mo₆I₈}I₆] привело к получению неожиданных результатов. Renaud и др. продемонстрировали их амбиполярное поведение [21]. Униполярные полупроводники – это полупроводники, в которых в транспорте заряда преобладает один тип носителя – электрон (полупроводник n-типа) или дырка (полупроводник p-типа). Амбиполярные материалы, такие как углеродные нанотрубки, графен, галогенидные перовскиты, 2D халькогениды и органические полупроводники, относятся к типу полупроводников, в которых в качестве носителей заряда в равной степени выступают электроны (e⁻) и дырки (h⁺). Амбиполярные материалы обладают одновременно характеристиками полупроводников р- и п-типа, а электронные устройства на их основе открывают новые перспективы с точки зрения использования. Возможность сочетать в одном И том же материале как фотогенерацию/излучение света, так и экстракцию или инжекцию носителей позволяет разрабатывать более простые схемы устройств за счет ограничения количества слоев и интерфейсов. Прозрачные покрытия состава [{Mo₆I₈}I₄(H₂O)₂]·хH₂O были получены методом EPD при приложении напряжения 15 В в течение 30 секунд на подложке FTO. Сохранение кластерного ядра {Mo₆I₈} в составе полученных пленок подтверждали исследованием кластерного слоя методами ЭДС, РФЭС, спектроскопии комбинационного рассеяния. Согласно полученным данным, авторы предполагают, что состав кластерного слоя после осаждения – $[{Mo_6I_8}I_4(H_2O)_2] \cdot xH_2O$. Несмотря на модификацию внешнего лигандного окружения, как прекурсор, так и полученная пленка демонстрируют одинаковые оптические свойства с шириной запрещенной зоны в 1,9 эВ. Для изучения фотоэлектрохимических свойств [{Mo₆I₈}I₄(H₂O)₂]·хH₂O на подложке FTO был интегрирован в качестве рабочего электрода в трехэлектродную электрохимическую ячейку. Кривая тока от потенциала при переключаемом освещении показывает амбиполярное поведение полученного электрода (Рисунок 26, а). При 0,36 В наблюдается инверсия фототока, что свидетельствует о смене основных носителей заряда на поверхности кластерного слоя. Данные хронопотенциометрии полученные для двух пленок, изготовленных в одинаковых условиях, подтверждают амбиполярные свойства. В одном случае происходит экспоненциальное уменьшение потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) (поведение р-типа), а в другом случае увлечение (по ведение п-типа) (Рисунок 26, б) при выключении освещения.



Рисунок Кривая 26. a) тока от потенциала при переключаемом освещении для $[{Mo_6I_8}I_4(H_2O)_2]@FTO;$ б) ПРЦ от времени при переключаемом освещении для двух [{Mo₆I₈}I₄(H₂O)₂]@FTO, полученных в одинаковых условиях; в) Графики Мотта-Шоттки для FTO, [{Mo₆I₈}I₄(H₂O)₂]@FTO и электрода в виде спрессованной таблетки соединения Cs₂[{Mo₆I₈}I₆]; г) Уровни энергии для [{Mo₆I₈}I₄(H₂O)₂]@FTO определенные из совокупности оптических и фотоэлектрохимических характеристик [21].

Основные носители заряда определяли дополнительно из данных электрохимической импедансной спектроскопии (Рисунок 26, в). Измерения проводили как для кластерной пленки, так и для электрода в виде спрессованной таблетки соединения $Cs_2[{Mo₆I_8}I_6]$, чтобы исключить влияние подложки FTO. Для обоих электродов графики Мотта-Шоттки имеют положительный наклон, что говорит о преобладании электронов в качестве носителей заряда. Время жизни электрона, определенное из хронопотенциометрических кривых, незначительно выше времени жизни дырки, что может объяснять наблюдение поведения п-типа в графиках Мотта-Шоттки. Кроме того, из оптических и электрохимических данных были определены энергетические уровни слоя [${Mo₆I_8}I_4(H_2O)_2$]@FTO. Уровень Ферми (-4,9 эВ), определенный из графика Мотта-Шоттки, расположен посередине запрещенной зоны, что может быть причиной амбиполярного поведения (Рисунок 26, г). В собранном фотогальваническом элементе происходит переход как электронов на электрод ZnO/ZnO:Al (n-типа), так и дырок на NiO/Ni⁰ (p-типа) (Рисунок 27). Эти электронные характеристики авторы объясняют концентрацией электронов внутри наноразмерных молекулярных

кластеров, молекулярная структура которых не нарушается при осаждении на полупроводниковую подложку.



Рисунок 27. Схема строения фотогальванического элемента, содержащего кластерный слой [{Mo₆I₈}I₄(H₂O)₂] (*слева*) и энергетические уровни каждого слоя (*справа*) [21].

1.3.4. Покрытия на основе октаэдрических кластерных комплексов ниобия и тантала

В 2016 году была опубликована работа по изучению осаждения $[{Ta_6Br_{12}}(H_2O)_6]^{2+}$ на ITO [18]. В процессе EPD осаждение кластерного комплекса происходило как на аноде образование коричневого слоя, так и на катоде – зеленый слой. Изменение цвета и осаждение прежде окислением $[{Ta_6Br_{12}}(H_2O)_6]^{2+}$ на аноде было всего связано c до $[{Ta_6Br_{12}}(H_2O)_6]^{3+/4+}.$ Для стабилизации полученных пленок был использован поливинилпирролидон (PVP), по аналогии с кластерными покрытиями на основе {Mo₆I₈}. Оптические свойства покрытия с использованием PVP значительно улучшились, их коэффициент пропускания около 500 нм больше, чем у пленок Та₆@ITO (Рисунок 28). Для технологии «умных окон» полученные покрытия демонстрируют отличные значения Tvis/Tsol, достигающее 1,25, с улучшением T_{sol} примерно на 51% по сравнению с чистым ITO.



Рисунок 28. Спектры пропускания Ta₆@PVP@ITO, полученных при EPD в течение 30, 60 и 90 секунд в сравнении с ITO [18].

Было проведено нанесение комплексов ниобия – $K_4[{Nb_6Cl_{12}}Cl_6]$ и $K_4[{Nb_6Br_{12}}Br_6]$ на ITO [87, 97]. Нанесение проводили из раствора кластерных комплексов в ацетоне с добавлением РММА методом EPD с приложенным напряжением 25 В в течение 1 минуты. Добавление РММА было необходимо для стабилизации полученных пленок, так как даже в растворе ацетона кластерные комплексы приобретали вместо зеленого оранжево-желтую окраску, характерную для окисленных форм $\{Nb_6X_{12}\}^{3+/4+}$. Однородные и прозрачные пленки кластерных комплексов ниобия были получены из растворов в смеси ацетон-вода. Добавление воды предотвращало окисление. Полученные пленки, в отличие от Cs₂[{Mo₆I₈}(OOCC₂F₅)₆]@PMMA@ITO [97] содержат дефекты размером менее 200 нм, что может быть связано с неполным диспергированием. В спектрах пропускания для полученных пленок присутствуют интенсивные полосы поглощения на 450 и 490 нм. Полученные пленки обладают высокой прозрачностью и достигли значения Tvis, превышающего 50%, как это требуется для «умных окон». Для пленки K4[{Nb6Br12}Br6] T_{vis}/T_{sol} составляет 1,07, что ниже, чем у стекла с покрытием ITO (1,12), но данное соотношение можно улучшить, регулируя растворимость и степень окисления кластерных комплексов ниобия. Для хлоридного кластерного комплекса ниобия отношения T_{vis}/T_{sol} составило 1.19.

Стоит обратить внимание на исследование нанесения гетерометаллического кластерного комплекса с получением покрытий $\{Nb_5TaX_{12}\}$ @PVP (X=Cl, Br) на поверхности ITO [20]. Нанесение методом EPD кластерных комплексов ниобия и тантала требует использования различных полимеров для придания покрытиям стабильности на воздухе. Кластеры Ta₆ демонстрируют поглощение в УФ диапазоне, тогда как кластеры Nb₆ демонстрируют сильное поглощение в ближней ИК области. Исходя из этих соображений, были получены гетерометаллические кластерные комплексы [$\{Nb_{6-x}Ta_xX_{12}\}L_6$]^{n-/+} (x = 1–5). Их способность блокировать УФ и ближний ИК-диапазоны оценивалась в соответствии с количеством КСЭ [101] (Рисунок 29).



Рисунок 29. Спектры пропускания {Nb_{6-x}Ta_xCl₁₂}@PVP (x = 1–5) (*слева*) и электронные спектры поглощения для [{Nb_{6-x}Ta_xCl₁₂}(H₂O)₆]²⁺ (*справа*) [20, 101].

Полученные гетерометаллические соединения стабильны в воде и могут быть интегрированы в PVP или SiO₂-PEG с помощью капельного нанесения или Майеросаждением с помощью стержня. Возможность контролировать число КСЭ позволяет получать однородные и прозрачные покрытия с различными оптическими свойствами, а также влиять на их растворимость. Самые высокие значения T_{vis}/T_{sol} получены для $\{Nb_5TaX_{12}\}$ (1,30–1,33) и даже выше при включении слоя ITO (1,73) (Рисунок 30). Для сравнения, для идеального солнцезащитного материала T_{vis}/T_{sol} рассчитанное значение должно быть равно 1,85 (с пленкой, пропускающей 90% видимого света и поглощающей 100% УФ (200–400 нм) и ИК (780–2500 нм)).



Рисунок 30. Спектры пропускания {Nb₅TaCl₁₂}@PVP и {Nb₅TaCl₁₂}@PVP@ITO [20].

Суммируя все вышесказанное, в литературе достаточно подробно описаны методики синтеза и модификации гомометаллических кластерных комплексов, а также активно развиваются подходы к созданию материалов на их основе. Но на данный момент, существует только один пример использования гетерометаллических кластерных комплексов

в качестве покрытия на основе соединений с ядрами {Nb_{6-x}Ta_xX₁₂}. Более подробно исследованы покрытия на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена, ниобия и тантала. При этом ни гомометаллические кластерные комплексы рения, ни другие гетерометаллические комплексы не были использованы в качестве подобных покрытий. Использование гетерометаллических кластерных комплексов в качестве прекурсоров для получения покрытий не всегда реализуемо в связи со сложностями разделения сокристаллизующихся кластерных ядер. Таким образом, целью этой работы было получить и изучить свойства гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами {Re_{6-x}Mo_xS₈} (x = 2-3) для получения функциональных покрытий, также получить пленки на основе кластерных комплексов с ядром {Re₆Q₈}.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1.Исходные реагенты, материалы и измерительные приборы

Рений и молибден отжигали в токе водорода при температуре 650 °С для удаления следов оксидов металлов. Легированный фтором оксид олова (FTO), нанесенный на стекло, очищали в несколько шагов последовательной обработки в ультразвуковой бане: 1) в воде с добавлением мыла; 2) в воде с несколькими каплями HCl_{конц.}; 3) этаноле [17]. Другие реактивы и растворители были использованы без дополнительной очистки. Для получения сульфидов рения и молибдена в кварцевые ампулы загружали стехиометрические количества соответствующего металла и серы. Спекание проводилось при температурах в 600, 800 и 1000 °С в течение 48 часов.

Элементный анализ

Элементный анализ проводили на анализаторе EuroVector EA3000. Сканирующая электронная спектроскопия (СЭМ), а также энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС) для оценки соотношения тяжелых элементов проводили на нескольких электронных сканирующих микроскопах: Hitachi TM3000 TableTop с приставкой для ЭДС Bruker QUANTAX 70, JEOL JSM 7100 F, а также JEOL JXA-8100 Electron Probe Micro-analyzer, оборудованного дисперсионным рентгеновским спектрометром.

Порошковая дифрактометрия

Порошковые дифрактограммы регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 20 от 5° до 80° со скоростью сканирования 4°/мин с использованием Си Ка излучения ($\lambda = 1.54056$ Å) на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE two-circle (θ –2 θ Bragg-Brentano mode), оснащенного Ge (111) монохроматором и детектором Lynx Eye. Также РФА проводили с использованием дифрактометра Philips PW 1820/1710 (СиКа излучение, графитовый монохроматор, [001] Si в качестве внешнего стандарта).

Рентгеноструктурные исследования

Данные рентгеноструктурного анализа были получены на дифрактометре D8 Venture Bruker AXS с использованием излучения Мо Ка ($\lambda = 0.71073$ Å) при 150 К. Обработка данных проводилась с помощью встроенного программного пакета APEX2 [28]. Интегрирование и коррекция данных проводилась с помощью программы SAINT [29]. Для коррекции поглощения была использована программа SADABS [17]. Решение структур осуществлялось прямыми методами с помощью программы SHELXT [102]. Уточнение проводилось методом наименьших квадратов по F² (SHELXL) [103] с использованием платформы WinGX [31]. Уточнение позиций атомов проводилось с использованием анизотропной модели, кроме позиций атомов водорода, положение которых определялось геометрически. Атомы рения и молибдена занимали смешанные кристаллографические позиции, а окончательное уточнение заселенностей проводилось с использованием команды SUMP.

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры записывали для образцов, спрессованных в таблетки с KBr, на спектрометре Bruker Scimitar FTS 2000 в диапазоне волновых чисел от 4000 до 375 см⁻¹.

Масс-спектрометрия

Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборе Bruker maXis 4G ESIq-TOF в режиме регистрации отрицательных ионов в диапазоне от m/z = 600 Da до 4000 Da при напряжении +2500 B, давлении 0,8 бар и токе осушителя 4 л/мин при температуре 180°C. Для регистрации масс-спектров в качестве растворителя был использован ацетонитрил.

Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) была использована для оценки размера частиц MS₂ (M = Re, Mo). Для съемки был использован микроскоп Libra 120 (Zeiss, Germany) с ускоряющим напряжением 60 кВ.

Электронные спектры поглощения

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Agilent Cary 60.

Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения были получены с использованием спектрофотометра V-770 JASCO. Из значений коэффициентов отражения рассчитывалось приближение Кубелки-Мунка как (F(R) = $(1-R)^2/2R$). Графики Тауца были построены из значений функции Кубелки-Мунка по формуле (F(R) hv)ⁿ, где n = ½ и 2, для непрямых и прямых переходов соответственно.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Раман-спектры были записаны на спектрометре LabRam Hight Resolution, оснащенном конфокальным микроскопом Horiba Jobin Yvon, 600 г⋅мм⁻¹ и 100х объективом. Для возбуждения рассеяния использовался парный диод с длинной волны 785 нм. Запись

спектров проводилась с двумя накоплениями при комнатной температуре с 5 секундной выдержкой для нескольких точек образца.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) проводилась на спектрометре VSW HA100 photoelectron spectrometer с источником рентгеновского излучения Mg Kα (hv) 1245 эВ с полусферическим фотоэлектронным детектором. Энергии связей были нормированы на Re 4d 5/2–260 эВ. Данные обрабатывали произведением Гаусса-Лоренца, после вычитания фоновой функции Ширли.

Циклическая вольтамперометрия

ЦВА регистрировали на вольтамперометрических анализаторах Elins P-20X8 и Autolab PGSTAT204 (Metrohm AG) с использованием трехэлектродной ячейки с Ag/AgCl/3,5M KCl электродом сравнения, платиновым вспомогательным и стеклоуглеродным рабочим электродами. Запись кривых ЦВА происходила в атмосфере Ar, использовали растворы соединений в ацетонитриле с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-3}$ M в 0,1 M Bu₄NClO₄. Пара Fc^{0/+} показала в таких же условиях значение потенциала E_{1/2} = 0,440 B.

Фотоэлектрохимические измерения

Фотоэлектрохимические измерения проводили на потенциостате Autolab PGSTAT204 (Metrohm AG), оснащенном модулем измерения электрохимического импеданса FRA32M. В качестве источника освещения использовалась лампа MI-LED illuminator source (Edmund Optics). Для всех измерений использовалась трехэлектродная ячейка с электродом сравнения Ag/AgCl/3,5M KCl, Pt вспомогательным электродом. Полученные электроды на основе кластерных комплексов были подключены в качестве рабочего электрода в данной схеме. Кривые импеданса и графики Мотта-Шоттки регистрировали в диапазоне частот от 100 Гц до 100 кГц. Межфазная емкость между полупроводником и электролитом (С) определялась с использованием упрощенного уравнения тока Рэндлса без учета Варбуровской компоненты для высоких частот. Значение емкости С для заданного потенциала рассчитывали из элемента постоянной фазы (CPE, $Z_{CPE} = 1/Q(j\omega)^{\alpha}$, $0 < \alpha < 1$), который отражает не идеальность межфазной емкости с использованием уравнения $C = (1/R_s + 1/R_{ct})^{(\alpha-1)/\alpha}Q^{1/\alpha}$ (R_s и R_{tc} последовательным и параллельным резистором переноса заряда). Из графиков Мотта-Шоттки (C_{SC}⁻² от потенциала (В)) определяли потенциалы плоской волны (flat band potentials) V_{fb}) экстраполяцией при $C^{-2} = 0$ с использованием приближения $C^{-2} \approx C_{SC}^{-2}$ зависимости Мотта-Шоттки (уравнение 1). Положительный наклон графиков Мотта-Шоттки

свидетельствовал о п-типе полупроводника, а отрицательный наклон о р-типе. Уровень Ферми в абсолютной энергетической шкале определяли по следующей формуле $E_{\rm fb}$ (эВ) = -4,5 – e·V_{fb}^{RHE} (обратимого водородного электрода, RHE) с V_{fb}^{RHE} = V_{fb}^{Ag/AgCl} + 0,199 + 0,06pH (V_{fb}^{Ag/AgCl} потенциал относительно Ag/AgCl).

$$\frac{1}{c_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e A^2 N} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right)$$
(Уравнение 1)

Емкость C_{SC} соответствует емкости в слое обеднения (области пространственного заряда – space charge region) полупроводника, А – площадь межфазной поверхности между полупроводниковым электродом и электролитом, k – константа Больцмана, Т – температура, *е* заряд электрона, ε_0 диэлектрическая проницаемость в вакууме, и ε – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника. C_{SC}^{-2} соответствует приблизительно C^{-2} из-за большой емкости слоя Гельмгольца на поверхности контакта полупроводника и электролита по сравнению с емкостью слоя обеднения C_{SC} .

Энергетические уровни для электродов в виде спрессованных таблеток устанавливали комбинацией оптических (УФ-видимая и ближняя ИК-спектроскопия), спектроскопических (РФЭС) и электрохимических (ЦВА и электрохимического импеданса) методов. Уровень ВЗМО устанавливали из уровня Ферми (определенного методом Мотта-Шоттки) и разницей между уровнем Ферми и валентной зоной полупроводника (из РФЭС). Уровень НСМО определяли из уровня ВЗМО в соответствии со значениями ширины запрещенной зоны (получена из спектров диффузного отражения) ($E_g = E_{CB} - E_{VB} = E_{HCMO} - E_{B3MO}$).

2.2. Методики получения кластерных соединений

2.2.1. Синтез $K_6[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_5]$ (1)

Для получения $K_6[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_5]$ (x = 2,75–3,25) (1) использовали известную методику [45]. ReS₂, MoS₂ и KCN помещали в кварцевую ампулу, которую после вакуумировали и запаивали. Реакция проводилась в течение 8 дней при температуре в 700, 750 или 850°С с медленным охлаждением ампулы со скоростью 1°С/мин до комнатной температуры. Полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в деаэрированой воде в течение 1 часа (*Pacmsop A*), чтобы избавиться от непрореагировавшего КСМ и удалить дискретный кластерный комплекс К₅[Re₅MoS₈(CN)₆] и незначительное количество К₄[Re₆S₈(CN)₆], которые образуются в качестве примеси в данной реакции. Оставшийся осадок отфильтровывали и промывали на стеклянном фильтре смесью EtOH/H₂O (7:1 по объему, двумя порциями по 20 мл) и 30 мл EtOH. После этого проводилась ультразвуковая обработка смеси в этиловом спирте И декантация взвеси непрореагировавших сульфидов рения и молибдена. Соединения (1) представляют собой черные октаэдрические кристаллы, которые были высушены в атмосфере аргона. Значения *х* для фаз, полученных при различных температурах, определяли из данных ЭДС. Несколько кристаллов были выбраны из продуктов каждого синтеза, после чего измерение ЭДС осуществлялось для 10–15 точек для каждого кристалла. Выходы и составы фаз K₆[Re_{6-x}Mo_xS₈(CN)₅] (x = 2,75–3,25) подробно обсуждаются в параграфе 3.1.1. Согласно данным РФА, структура фазы 1 соответствует структуре соединения K₆[Re₃Mo₃S₈(CN)₅] [45]. Максимум полосы, соответствующей колебаниям CN-группы в ИК-спектре, находится на 2088 см⁻¹.

2.2.2. Синтез $K_5[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_6]$ ·8H₂O (2)

Для синтеза K₅[Re_{6-x}Mo_xS₈(CN)₆] (2) фазу (1) (0,5 г, 0,33 ммоль) и КСN (0,05 г, 0,77 ммоль) растворяли в воде и упаривали до объема 5 мл, после чего добавляли 10 мл этанола, что приводило к образованию осадка соединения (2). Образующийся осадок отделяли центрифугированием, после чего последовательно промывали его смесью EtOH/H₂O (7:1 по объему, 20 мл) и EtOH (20 мл). Полученный осадок сушили на воздухе. Выход составил 0,34 г (70%). Соотношение атомов в ЭДС не изменялось, по сравнению с соединением (1), используемым в качестве прекурсора. По данным РФА, соединение (2) изоструктурно фазе СаК₄[Re₃Mo₃S₈(CN)₆]·8H₂O [45] и не содержит дополнительных кристаллических фаз. Для последующего разделения продуктов с разным значением Re/Mo в кластерном ядре использовали соединение, полученное при температуре спекания сульфидов 1000°С и температуре синтеза полимера 700°С, его характеристики приведены далее. ЭДС: К: Re : Мо : S = 4,8 : 3,2: 2,8 : 8,0. В ИК-спектре присутствуют колебания CN группы – v = 2103 см⁻¹ и колебания (O-H) v= 3572, 1620 см⁻¹. В электронном спектре поглощения присутствуют полосы [H₂O; λ_{max} , нм (ϵ , M⁻¹ см⁻¹)]: 454 (973), 482 (1056), 804 (255); Рассчитанные значения для C₆N₆Re_{3.2}Mo_{2.8}S₈ (%): C, 4,89; N, 5,71; H, 0; S, 17,42. Экспериментальные данные: C, 4,96; N, 5,82; H, 0,14; S, 17,28.

2.2.3. Синтез K₅[Re_{4.2}Mo_{1.8}S₈(CN)₆]·8H₂O (**3**)

При очистке соединения (1), полученного при температуре спекания сульфидов 1000°С и температуре синтеза полимера 700°С, образующийся в деаэрированой воде красный *Раствор А* соединения (3) (80 мл) упаривали до 5 мл при нагревании и охлаждали до комнатной температуры, что приводило к образованию красных кристаллов. Выход составил 0,15 г (22%). ЭДС – K : Re : Mo : S = 5,2 : 4,2 : 1,8 : 8,1. В ИК-спектре присутствует два колебания группы CN⁻ с v = 2109 и 2096 см⁻¹ и колебания O-H – v = 1612, 2109 и 2096 см⁻¹. Рассчитанные значения для C₆N₆Re_{4,19}Mo_{1,81}S₈K₅ (%): C, 4.59; N, 5.36; H, 0; S, 16.32.

Экспериментальные данные: С, 4,47; N, 5,24; H, 0,20; S, 16,51. По данным РФА, соединение (**3**) изоструктурно фазе CaK₄[Re₃Mo₃S₈(CN)₆]·8H₂O [45].

2.2.4. Синтез (Ph₄P)5[Re_{6-x}Mo_xS₈(CN)₆] (4)

Соединение (2) (200 мг) растворяли в 10 мл H₂O, добавляли раствор Ph₄PCl (200 мг) в 10 мл воды, после чего немедленно выпадал осадок. Полученный осадок (4) отделяли центрифугированием и сушили на воздухе. На примере использования в качестве прекурсора фазы (1), полученной при температуре спекания сульфидов 1000°C и температуре синтеза полимера 700°C было проведено исследование состава соединения. ЭДС: Re : Mo : S = 3,2 : 2,8 : 7,6, в ИК-спектре присутствуют полосы: v = 2096 см⁻¹ (C=N) ; 1436, 1107, 995, 756, 721, 686, 522 см⁻¹ (соответствующие Ph₄P⁺). В ЭСП присутствуют полосы [CH₃CN; λ_{max} , нм (ϵ , M⁻¹ см⁻¹)]: 475 (1238), 483 (1266), 813 (406); Рассчитанные значения для C₁₀₂N₆H₈₀Re_{3,2}Mo_{2,8}S₈ (%): C, 46,50; N, 3,19; H, 3,06; S, 9,74. Экспериментальные данные: C, 46.43; N,3.32; H, 3.35; S, 9,53.

2.2.5. Синтез (Bu4N)4[Re4Mo2S8(CN)6]·2H2O (5)

Соединение (2) (1,00 г, 0,68 ммоль), растворяли в 20 мл воды, раствор отфильтровывали и добавляли к нему раствор Bu₄NCl (1,00 г, 3,6 ммоль) в 20 мл H₂O (pH = 9,6). В полученную смесь добавляли по каплям водный раствор КОН до рН = 11. Реакционную смесь медленно упаривали при комнатной температуре в течение недели до образования осадка соединения (5). Дальнейшее образование осадка не наблюдалось. Осадок отделяли на фильтре от окрашенного Раствора Б, после чего промывали водой и сушили на воздухе. Выход: 0,52 г (33%). ЭДС: Re : Mo : S = 4,0 : 2,0 :7,6. В ИК-спектре присутствуют полоса: 2115 см⁻¹ (С≡N). В ЭСП присутствуют полосы поглощения [H₂O; λ_{max} , нм (ε, М⁻¹ см⁻¹ ¹)]: 495 (425), 452 (375), 807 (140). Рассчитанные значения для С₇₀N₁₀H₁₄₈O₂Re₄Mo₂S₈ (%): С, 35,7; N, 5,9; H, 6,3; S, 10,9. Экспериментальные данные: С, 34,3; N, 5,6; H, 6,1; S, 10,9. ESI-MS в CH₃CN, в режиме регистрации анионов, m/z: H₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆](H₂O)(CH₃CN)²⁻ (эксп. 706,24, расч. 706,24), $(Bu_4N)[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_5]^{2-}$ (эксп. 782,85, расч. 782,85), $(Bu_4N)[{Re_4Mo_2S_8}(CN)_4(OH)](CH_3CN)^{2-}$ 798.84. (эксп. расч. 798,86), (Bu₄N)₂[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]²⁻ (эксп. 916,99, расч. 916,99). Монокристаллы для РСА были получены перекристаллизацией соединения (5) из CH₃CN. Фазовая чистота порошка соединения (5) подтверждена данными РФА.

2.2.6. Синтез K5[Re3Mo3S8(CN)6]·8H2O (6)

Окрашенный водный *Раствор Б*, оставшийся после выпадения осадка соединения (5), содержит кластерные соединения, которые экстрагировали 40 мл CH₂Cl₂. Органическую фракцию отделяли и упаривали на воздухе до образования маслянистого осадка, который

растворяли в 15 мл ацетонитрила. К полученному раствору добавляли KSCN в 15 мл ацетонитрила, что приводило к образованию коричневого осадка соединения (6). Для получения монокристаллов, пригодных для PCA, образовавшийся порошок растворяли в воде и с добавлением KCN упаривали до объема в 5 мл, что приводило к образованию красно-коричневых кристаллов соединения (6). Выход 0,17 г (25%). Рассчитанные значения для C₆N₆H₁₆O₈K₅Re₃Mo₃S₈ (%): C, 4,48; N, 5,23; H, 1,00; S, 15,93. Экспериментальные данные: C, 4,71; N, 5,53; H, 0,89; S, 16,14. в ИК-спектре присутствует полоса: (KBr, см⁻¹): 2102 (C=N). В ЭСП присутствуют полосы [H₂O; λ_{max} , нм (ϵ , M⁻¹ см⁻¹)]: 480 (1736), 739 (565).

2.2.7. Синтез $(Ph_4P)_5[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]$ (7)

Соединение (6) (300 мг, 0,2 ммоль) растворяли в 20 мл воды, после чего добавляли к нему раствор Ph₄PCl (300 мг, 0,8 ммоль) в 20 мл воды, что приводило к образованию краснокоричневого осадка соединения (7). Осадок отделяли центрифугированием, после чего промывали водой и сушили на воздухе. ЭДС: Re: Mo: S = 2,9: 3,1: 8,2. в ИК-спектре присутствуют полосы: (KBr, см⁻¹): v = 2052 (C≡N); 1435, 1107, 995, 750, 721, 686, 522 (полосы поглощения Ph₄P⁺). Рассчитанные значения для C₁₂₆N₆H₁₀₀P₅Re₃Mo₃S₈ (%): C, 51,04; N, 2,83; H, 3,40; S, 8,63. Экспериментальные данные: С, 51,23; N, 2,78; H, 3,56; S, 8,49. ESI-MS в CH₃CN, область отрицательных зарядов, m/z: (Ph₄P)H₃[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₅]·(CH₃CN)²⁻ (эксп. 808,31, расч. 808,27), (Ph₄P)H₄[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₄]·(CH₃CN)₂²⁻ (эксп. 816,31, расч. $(Ph_4P)H_2[Re_3Mo_3S_8](CN)_4]\cdot(CH_3CN)_2(H_2O)^{2-}$ (эксп. 824,30, 816,29), расч. 824,29), $(Ph_4P)[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]\cdot(CH_3CN)_2^{2-}$ (эксп. 840,29, расч. 840,28), $(Ph_4P)H[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_5]\cdot(CH_3CN)_3^{2-}$ (эксп. 848,29, 848,29), расч. $(Ph_4P)[{Re_3Mo_3S_8(CN)_6}] \cdot (CH_3CN)_2(H_2O)_2^{2-}$ 858,29, 858,29), (эксп. расч. (Ph₄P)[Re₃Mo₃S₈(CN)₆]·(CH₃CN)₂(H₂O)₃²⁻ (эксп. 867,29, расч. 867,29).

2.2.8. Синтез [Re6-xMoxS8(py)6] (8-10)

В стеклянную ампулу загружали соединение (2), (5) или (6) (10 мг), 0,1 мл воды, добавляли 0,7 мл ацетонитрила, 0,2 мл этилового спирта и 0,3 мл пиридина. Ампулу запаивали и нагревали в течение 4 часов до 160°С, выдерживали при этой температуре 120 часов и охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов. Основная масса продукта, полученного в результате реакции, представляет собой аморфный порошок. Образовавшиеся в реакционной смеси кристаллы отделяли от порошка механически, промывали водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Монокристаллы для РСА были получены из маточного раствора. В ИК-спектрах соединений 8–10 присутствуют полосы поглощения, соответствующие координированному пиридину, и не содержат колебаний СN-группы.

	$[{Re_{3,3}Mo_{2,7}S_8}(py)_6]$	$[{Re_4Mo_2S_8}(py)_6]$	$[{Re_{3}Mo_{3}S_{8}}(py)_{6}]$
	(8)	(9)	(10)
Выход (%)	60	60	55
ЭДС (Re:Mo:S)	3,3:2,7:6,7	3,8:2,2:7,6	2,9:3,1:7,8
CHNS рассчитанные	C 22,09; H 1,87; N	C 21,50; H 1,80; N	C 22,71; H 1,90; N
(%)	5,21; S 15,87	5,02; S 15,28	5,30; S 16,14
CHNS	C 21,95; H 1,86; N	C 21,09; H 1,67; N	C 22,33; H 1,98; N
экспериментальные	5,15; S 16,04	4,88; S 15,51	5,54; S 16,41
(%)			

Таблица 4. Выходы и данные ЭДС и элементного CHNS анализа для соединений (8–10).

2.2.9. Синтез [Re_{6-x}Mo_xS₈(etpy)₆] (11–13)

В стеклянную ампулу загружали соединение (2), (5) или (6) (10 мг), 0,4 мл воды, добавляли 1,6 мл ацетонитрила и 0,3 мл 4-этилпиридина. Ампулу запаивали и нагревали в течение 4 часов до 160°С, выдерживали при этой температуре 96 часов и охлаждали до комнатной температуры. Полученные в реакционной смеси монокристаллы отделяли от порошка механически, промывали водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Фазовая чистота порошка соединения (11) подтверждена данными РФА, в случае соединений (12) и (13) основная масса полученного продукта представляет собой аморфный порошок. В ИК-спектрах соединений 11–13 присутствуют полосы поглощения, соответствующие координированному пиридину, и не содержат колебаний СN-группы.

	$[{Re_{3,5}Mo_{2,5}S_8}(etpy)_6]$	$[\{Re_4Mo_2S_8\}(etpy)_6]$	$[\{Re_3Mo_3S_8\}(etpy)_6]$
	(11)	(12)	(13)
Выход (%)	25	50	30
ЭДС (Re:Mo:S)	3,5:2,5:7,5	3,9:2,1:8,2	2,8:3,2:7,6
CHNS	C 28,04; H 3,02; N 4,67;	C 27,36; H 2,95; N	C 28,75; H 3,10; N
рассчитанные (%)	S 14,23	4,56; S 13,88	4,79; S 14,59
CHNS	C 27,71; H 2,62; N 4,53;	C 26,98; H 2,68; N	C 28,20; H 3,82; N
экспериментальные	S 14,02	4,97; S 13,65	5,06; S 15,03
(%)			

Таблица 5. Выходы и данные ЭДС и элементного CHNS анализа для соединений (11–13).

2.2.10. Синтез [Re6-xMoxS8(tbp)6] (14–16)

В стеклянную ампулу загружали соединение (2) (50 мг), 1,5 мл воды, добавляли 1,5 мл ацетонитрила и 0,3 мл 4- трет-бутилпиридина. В другом случае, соединения (5) и (6) (10 мг) загружали в стеклянную ампулу и добавляли 0,1 мл воды, 0,7 мл ацетонитрила, 0,2 мл этилового спирта и 0,3 мл 4- трет-бутилпиридина. Ампулу запаивали и нагревали в течение 48 часов до 160°С, выдерживали при этой температуре 96 часов и охлаждали до комнатной температуры. Полученные в реакционной смеси монокристаллы, которые отделяли механически от порошка, промывали водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Фазовая чистота порошка соединения (14) подтверждена данными РФА, в случае соединений (15) и (16) основная масса полученного продукта представляет собой аморфный порошок. В ИК-спектрах соединений 14–16 присутствуют полосы поглощения, соответствующие координированному пиридину, и не содержат колебаний СN-группы.

Таблица 6	. Выходы	и данные ЭДС и	элементного CHNS	анализа для соединений	(14-	-16)
-----------	----------	----------------	------------------	------------------------	------	------

	$[{Re_{3,3}Mo_{2,7}S_8}(tbp)_6]$	$[\{Re_4Mo_2S_8\}(tbp)_6]$	$[\{Re_3Mo_3S_8\}(tbp)_6]$
	(14)	(15)	(16)
Выход (%)	60	60	55
ЭДС (Re:Mo:S)	3,3:2,7:7,5	4,2:1,8:7,6	2,9:3,1:8,3
CHNS рассчитанные	C 33,37; H 4,04; N	C 32,23; H 3,91; N	C 33,73; H 4,09; N
(%)	4,31; S 13,13	4,17; S 12,72	4,37; S 13,31
CHNS	C 33,91; H 4,03; N	C 33,57; H 4,01; N	C 34,21; H 4,22; N
экспериментальные	4,31; S 12,84	4,23; S 13,04	4,44; S 12,93
(%)			

2.3. Получение фотоэлектродов на основе кластерных комплексов

2.3.1. Получение фотоэлектродов на основе (Bu4N)4[{Re4Mo2S8}(CN)6] и (Bu4N)4[{Re4Mo2Se8}(CN)6]

Фотоэлектроды на основе кластерных ядер {Re₄Mo₂Q₈}, где Q = S, Se ({Re₆S8}@FTO или {Re₆Se8}@FTO) получали методом электрофоретического осаждения (EPD). (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆] и (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂Se₈}(CN)₆] растворяли в ацетонитриле (0,01 M). В качестве полупроводящей подложки был выбран оксид олова, легированый фтором (FTO), нанесенный на стеклянную подложку. В качестве катода использовалась стальная пластина, а в качестве анода – FTO, которые помещали друг напротив друга с расстоянием около 1 см. Катод и анод соединяли с прибором Keithley Model 2450 Series SourceMeter с помощью

углеродного скотча и погружали в раствор кластерных комплексов в ацетонитриле. Осаждение кластерных комплексов проводили при приложении напряжения в 40 В в течение 30 секунд. Полученные кластерные пленки {Re4Mo2S8}@FTO и {Re4Mo2Se8}@FTO вынимали из раствора и сушили на воздухе при комнатной температуре. Для получения Т-{Re4Mo2S8}@FTO и T-{Re4Mo2Se8}@FTO проводили отжиг полученных фотоэлектродов 200 °С в течение 1 часа. В случае дополнительного покрытия РММА при ({Re4Mo2S8}@PMMA@FTO и {Re4Mo2Se8}@PMMA@FTO), раствор РММА (M = 350000 г/моль) в ацетонитриле (5 г/л) наносили сразу после проведения EPD на поверхность кластерного слоя, после чего сушили на воздухе. Или раствор РММА наносили сразу после (T-{Re4Mo2S8}@PMMA@FTO Тотжига И сушили воздухе И на {Re4Mo2Se8}@PMMA@FTO).

2.3.2. Получение фотоэлектродов на основе (Ви4N)3[{Re₆S₈}Cl₆] и (Ви4N)3[{Re₆Se₈}Cl₆]

Соединения K4[{Re₆Q₈}(OH)₆]·8H₂O (Q = S, Se) были синтезированы по известной методике [56]. Кластерные комплексы (Bu₄N)₃[{Re₆Q₈}Cl₆] (Q = S, Se) были получены в результате реакции, описанной ранее [104] с несколькими модификациями. 1,00 г K4[{Re₆Q₈}(OH)₆] (0,56 ммоль для Q = S и 0,46 ммоль для Q = Se) растворяли в H₂O (20 мл). К раствору добавляли 30 мл HCl и кипятили в течение часа. Затем к перемешиваемым растворам добавляли избыток Bu₄NCl (1 г, 3,6 ммоль), что приводило к образованию оранжевого (Bu₄N)₃[{Re₆S₈}Cl₆] или зеленого (Bu₄N)₃[{Re₆Se₈}Cl₆] осадка, который отфильтровывали и несколько раз промывали H₂O. Фотоэлектроды на основе кластерных ядер {Re₆Q₈} (Q = S, Se) ({**Re₆Ss}@FTO** и {**Re₆Ses}@FTO**) получали способом, описанном в пункте 2.3.1, при помощи электрофоретического осаждения при 40 В в течение 30 секунд. Осаждение проводили из растворов кластерных комплексов (Bu₄N)₃[{Re₆Se₈}Cl₆] и (Bu₄N)₃[{Re₆Se₈}Cl₆] в CH₃CN (0,01 М) на подложку из FTO. Пленки сушили на воздухе при комнатной температуре. Для получения **T-{Re₆Se₈}@FTO** и **T-{Re₆Ses}@FTO** проводили отжиг полученных фотоэлектродов при 200 °C в течение 1 часа.

2.3.3. Получение фотоэлектродов в виде спрессованных таблеток

Таблеточные электроды (**P-{Re6Ss}@FTO** и **P-{Re6Ses}@FTO**) получали для кластерных комплексов (Bu4N)₃[{Re6S₈Cl₆}] и (Bu4N)₃[{Re6Se₈}Cl₆]. Для этого порошок соответствующего соединения спрессовывали в таблетку и помещали ее в кварцевую ампулу, после вакуумирования и запаивания нагревали ее в течение 1 часа при 250°C. После чего соединяли полученную таблетку с медным проводом при помощи углеродной пасты, для сохранения данного контакта фиксировали его при помощи эпоксидной смолы. Далее

таблетку полировали SiC наждачной бумагой (зернистость – 1200–4000) для получения ровной поверхности.

2.3.4. Получение фотоэлектродов на основе смеси кластерных комплексов с ядрами {Re₆S₈} и {Re₆Se₈}

«Смешанные» фотоэлектроды были получены методом электрофоретического осаждения в таких же условиях, как и фотоэлектроды на основе индивидуальных кластерных комплексов. В качестве растворов для осаждения были использованы растворы (Bu4N)₃[{Re₆S₈Cl₆}] и (Bu4N)₃[{Re₆Se₈}Cl₆] в CH₃CN (0,01 M), которые были смешаны в следующих объемных долях – 1:1, 2,5:1 и 3,7:1. В полученных пленках, согласно данным ЭДС, соотношение {Re₆S₈}:{Re₆Se₈} составило 0,3:1 (1-{Re₆Se₈}/{Re₆Se₈}@FTO), 1:1 ({Re₆Se₈}/{Re₆Se₈}@FTO) и 1,6:1 (2-{Re₆Se₈}/{Re₆Se₈}@FTO), соответственно. Для получения T-{Re₆Se₈}/{Re₆Se₈}@FTO проводили отжиг полученного фотоэлектрода при 200 °C в течение 1 часа.

Соединения		
Сокращение	Формула	
1	K ₆ [Re _{6-x} Mo _x S ₈ (CN) ₅]	
2	K ₅ [Re _{6-x} Mo _x S ₈ (CN) ₆]·8H ₂ O	
3	K ₅ [Re _{4.2} Mo _{1.8} S ₈ (CN) ₆]	
4	$(Ph_4P)_5[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_6]$	
5	$(Bu_4N)_4[Re_4Mo_2S_8(CN)_6]\cdot 2H_2O$	
6	K ₅ [Re ₃ Mo ₃ S ₈ (CN) ₆]·8H ₂ O	
7	(Ph4P)5[Re3Mo3S8(CN)6]	
8	$[{Re_{3,3}Mo_{2,7}S_8}(py)_6]$	
9	$[{Re_4Mo_2S_8}(py)_6]$	
10	[{Re ₃ Mo ₃ S ₈ }(py)6]	
11	[{Re _{3,5} Mo _{2,5} S ₈ }(etpy)6]	
12	$[\{Re_4Mo_2S_8\}(etpy)_6]$	
13	$[\{Re_3Mo_3S_8\}(etpy)_6]$	

Таблица 7. Список полученных соединений и фотоэлектродов, а также принятые сокращения.

14	$[{Re_{3,3}Mo_{2,7}S_8}(tbp)_6]$	
15 $[{Re_4Mo_2S_8}(tbp)_6]$		
16 $[{Re_3Mo_3S_8}(tbp)_6]$		
Фотоэлектроды		
Сокращение	Способ осаждения	
{Re ₆ S ₈ }@FTO	EPD (Bu4N)3[{Re6S8}Cl6] в CH3CN (40 В, 30 с)	
{Re6Se8}@FTO	EPD (Bu ₄ N) ₃ [{Re ₆ Se ₈ }Cl ₆] в CH ₃ CN (40 В, 30 с)	
T-{Re6S8}@FTO	 EPD (Bu₄N)₃[{Re₆S₈}Cl₆] в CH₃CN (40 B, 30 с) Отжиг при 200 °С в течении 1 ч 	
T_/Ra/Sas}@FTO	1) EPD (Bu ₄ N) ₃ [{Re ₆ Se ₈ }Cl ₆] в CH ₃ CN (40 В, 30 с)	
1-{ R e6Se8}@F10	2) Отжиг при 200 °С в течении 1 ч	
{ RecSo }/{ RecSeo }@FTO	ЕРD (Bu ₄ N) ₃ [{Re ₆ S ₈ }Cl ₆] и (Bu ₄ N) ₃ [{Re ₆ Se ₈ }Cl ₆] в CH ₃ CN	
	(40 B, 30 c)	
	1) EPD (Bu ₄ N) ₃ [{Re ₆ S ₈ }Cl ₆] и (Bu ₄ N) ₃ [{Re ₆ Se ₈ }Cl ₆] в	
T-{Re6S8}/{Re6Se8}@FTO	$CH_3CN (40 B, 30 c)$	
	2) Отжиг при 200 °С в течении 1 ч	
	1) Получение спрессованной таблетки из	
	$(Bu_4N)_3[{Re_6S_8}C_{16}]$	
P-{Re ₆ S ₈ }@FTO	5) Соединение с медным проводом при помощи	
	4) Фиксания с помощью эпоксилной смолы	
	 4) Фиксация с помощью эпоксидной смолы 5) Полировка SiC нажланной бумагой 	
	 Получение спрессованной таблетки из 	
	$(Bu_4N)_3[{Re_6Se_8}Cl_6]$	
	2) Отжиг при 250 °С	
P-{Re6Se8}@FTO	3) Соединение с медным проводом при помощи	
	углеродной пасты	
	4) Фиксация с помощью эпоксидной смолы	
	5) Полировка SiC наждачной бумагой	
{Re4Mo2S8}@FTO	EPD (Bu4N)4[{Re4Mo2S8}(CN)6] в CH3CN (40 В, 30 с)	
{Re4M02Se8}@FTO	EPD $(Bu_4N)_4[{Re_4Mo_2Se_8}(CN)_6]$ B CH ₃ CN (40 B, 30 c)	

T-{Re4Mo2S8}@FTO	1) EPD (Bu ₄ N) ₄ [{Re ₄ Mo ₂ S ₈ }(CN) ₆] в CH ₃ CN (40 B, 30 c) 2) Отжиг при 200 °C в течении 1 ч	
T-{Re4Mo2Se8}@FTO	 EPD (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂Se₈}(CN)₆] в CH₃CN (40 B, 30 с) Отжиг при 200 °С в течении 1 ч 	
{Re4Mo2S8}@PMMA@FTO	 EPD (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆] в CH₃CN (40 B, 30 с) 2) Нанесение РММА 	
{Re4M02Se8}@PMMA@FTO	 EPD (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆] в CH₃CN (40 B, 30 с) 2) Нанесение РММА 	
T-{Re4M02S8}@PMMA@FTO	 EPD (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆] в CH₃CN (40 B, 30 c) Отжиг при 200 °С в течении 1 ч 3) Нанесение РММА 	
T-{Re4Mo2Se8}@PMMA@FTO	 EPD (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂Se₈}(CN)₆] в CH₃CN (40 B, 30 c) Отжиг при 200 °С в течении 1 ч 3) Нанесение РММА 	

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1.Получение кластерных комплексов

3.1.1. Исследование влияния температуры получения ReS₂ и MoS₂ и температуры синтеза полимерной фазы K₆[{Re_{6-x}Mo_xS₈}(CN)₅] на значение x

Ранее было показано, что реакция ReS_2 и MoS_2 с избытком KCN при 700°C в течение 8 дней приводит к формированию полимера состава $K_6[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_5][45]$ (Рисунок 31):

 $3\text{ReS}_2 + 3\text{MoS}_2 + 14 \text{ KCN} = K_6[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_5] + 9/n(\text{CN})_n + 4K_2\text{S}$



Рисунок 31. Фрагмент полимерной цепи соединения 1 состава [$\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}^i_8\}(\text{CN})^{a_4}(\text{CN})^{a_{-a_{2/2}}}]_n^{6n-}$ [45]. Цветовой код: Re/Mo (черный), S (желтый), N (синий), C (серый).

При дальнейшем исследовании фазы «K₆[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₅]» мы обнаружили, что полученное соединение является твердым раствором, в котором сокристаллизуются кластерные ядра {Re_{6-x}Mo_xS₈} с целочисленными значениями x [105]. Нами была изучена зависимость состава фазы K₆[{Re_{6-x}Mo_xS₈}(CN)₅] (1) от температуры синтеза полимера, а также от температуры получения исходных сульфидов рения и молибдена. Мольное отношение исходных реагентов ReS₂/MoS₂/KCN во всех синтезах составляло 1/1/14.

 MS_2 (M = Re, Mo) были получены по реакции простых веществ, взятых в стехиометрических соотношениях, при температурах T₁, равных 600, 800 или 1000 °C. При сравнении порошковых дифрактограмм заметно сужение дифракционных пиков при увеличении температуры синтеза сульфидов рения и молибдена (Рисунок 32). Оценка минимального размера частиц по формуле Шеррера из порошковых дифрактограмм для MS_2 , полученных при температурах T₁, показывает, что при увеличении температуры синтеза сульфидов увеличивается размер получаемых частиц (Таблица 8). Данная зависимость была подтверждена изучением размера частиц с помощью СЭМ и ПЭМ (Рисунок П11 и П12).



Рисунок 32. Порошковые дифрактограммы для ReS_2 (а) и MoS_2 (б) при разной температуре синтеза T_1 .

Таблица 8. Средний размер частиц MS₂ (M = Re, Mo) рассчитанный по формуле Шеррера из порошковых дифрактограмм.

T1 (°C)	d ReS2 (нм)	d MoS2 (нм)
600	18,9	7,8
800	22,7	35,6
1000	23,3	38,4

Полученные при разных температурах T_1 сульфиды рения и молибдена вводили в реакцию с избытком цианистого калия при температурах T_2 , равных 700, 750, 850 °C, как это было описано в Экспериментальной части. В результате были получены соединения состава $K_6[{Re_{6-x}Mo_xS_8}(CN)_5]$ (1), значение *x* в которых меняется от 2,37 до 3,25, согласно данным ЭДС. В Таблице 9, можно увидеть, как изменяется соотношение Re/Mo при изменении температуры полученных при более высоких температурах, то есть при увеличении размера частиц, образуется фаза, в которой больше рения. При увеличении T_1 от 600 к 1000 °C соотношение Re/Mo меняется от 2,37/3,63 до 3,16/2,84. Температура образования полимера T_2 тоже влияет на содержание металлов. Так, при одной температуре T_1 (600 °C) и при увеличении температуры T_2 от 700 до 850 °C содержание рения в кластерной фазе возрастает от 2,37 до 3,25. Тем не менее при температуре T_2 850 °C, изменение температуры T_1 практически не влияет на соотношение Re/Mo в составе полимера T_2 возрастает от 2,37 до 3,25.

T ₁ (MS ₂ , °C) T ₂ (°C)	600	800	1000
	Выход	Выход	Выход
	67%	74%	66%
700	ЭДС	ЭДС	ЭДС
	K : Mo : Re : S =	K : Mo : Re : S =	K : Mo : Re : S =
	6,12:3,63:2,37:8,06	5,77:2,85:3,15:8,05	5,87:2,84:3,16:8,11
	Выход	Выход	Выход
	78%	89%	85%
750	ЭДС	ЭДС	ЭДС
	K : Mo : Re : S =	K : Mo : Re : S =	K : Mo : Re : S =
	6,07:2,87:3,13:8,17	5,88:2,89:3,11:8,10	5,88:2,76:3,23:8,16
	Выход		Выход
	61%		72%
850	ЭДС	*	ЭДС
	K : Mo : Re : S =		K : Mo : Re : S =
	6,04:2,75:3,25:8,20		6,07:2,76:3,24:8,12

Таблица 9. Выход и данные ЭДС для соединений K₆[Re_{6-x}Mo_xS₈(CN)₅], полученных при разных температурах.

* Многочисленные попытки получить соединение не увенчались успехом из-за деградации стенок кварцевой ампулы

Для того, чтобы установить природу твердого раствора $K_6[\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}(CN)_5]$ (x = 2,75 – 3,25), были получены (по методике, описанной в Экспериментальной части) соли состава (Ph₄P)₄[$\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}(CN)_6$] (x = 2,75 – 3,25) (4), которые использовали для регистрации масс-спектров методом ESI-MS. Методика получения соединений (4) подразумевает количественное осаждение солей кластерных анионов из водного раствора и, следовательно, не приводит к изменению соотношения Re/Mo в составе фазы.

Независимо от состава $K_6[{Re_{6-x}Mo_xS_8}(CN)_5]$ все образцы содержат в масс-спектрах изотопные распределения, соответствующие анионным аддуктам, представленным на Рисунке 33 и Рисунке П13. Соотношение интенсивностей пиков анионных аддуктов с различным соотношением Re/Mo изменяется от температуры получения MS₂ (T₁) и от температуры синтеза полимера (T₂). В Таблице 10 графически отображены соотношения

между аддуктами [{Re_{6-x}Mo_xS₈}(CN)₆], x = 2, 3 и 4 на основе масс-спектрометрических данных.

Из данных масс-спектрометрии видно, что образец, полученный при $T_2 = 700^{\circ}$ С из сульфидов, полученных при $T_1 = 600^{\circ}$ С, содержит значительное количество аддукта с кластерным ядром {Re₂Mo₄S₈}, что коррелирует с высоким содержанием молибдена в исходном полимере состава K₆[{Re_{2,37}Mo_{3,63}S₈}(CN)₅]. При повышении температуры синтеза полимера (T₂) содержание {Re₄Mo₂S₈} увеличивается, в то время как содержание {Re₂Mo₄S₈} и {Re₃Mo₃S₈} уменьшается (Таблица 10 а->г->ж). Аналогичная тенденция наблюдается и при повышении температуры спекания сульфидов (T₁) (Таблица 10 а->6->в). Фаза K₆[{Re_{3,24}Mo_{2,76}S₈}(CN)₅] (T₁ = 1000 °C, T₂ = 850 °C) богата рением, согласно данным ЭДС, и содержит значительное количество {Re₄Mo₂S₈} (Tаблица 10, з). Таким образом, данные масс-спектрометрии показывают, что фаза K₆[{Re_{6-x}Mo_xS₈}(CN)₅] содержит три различных кластерных ядра {Re₂Mo₄S₈}, {Re₃Mo₃S₈}, {Re₄Mo₂S₈} с соотношением, которое обуславливает значения *x* от 2,75 до 3,25 в зависимости от условий синтеза.



Рисунок 33. Изотопные распределения кластерных аддуктов, представленных в растворе CH₃CN солей (Ph₄P)₄[{Re_{6-x}Mo_xS₈}(CN)₆] (4) приготовленных при различных T₁ (600, 800, 1000°C) и T₂ (700, 750, 850 °C) (черные линии). Рассчитанные изотопные распределения для соответствующих аддуктов (цветные линии). Сигналы соответствуют аддуктам: {(Ph₄P)[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]·H₂O}²⁻ (m/z_{pacu}= 808,75 Да, фиолетовая линия), {(Ph₄P)[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₅]}²⁻ (m/z_{pacu}= 831,27 Да, зеленая линия), {H₂[{Re₂Mo₄S₈}(CN)₄]·H₂O·CH₃CN}²⁻ (m/z_{pacu}= 1220,39 Да, оранжевая линия).



Таблица 10. Графическое представление отношения интенсивностей между анионами $[{Re_{6-x}Mo_xS_8}(CN)_6]$ (x = 2–4) по данным масс-спектрометрии для соединений (4), полученных при разных T_1 и T_2 .

* Многочисленные попытки получить соединение не увенчались успехом из-за деградации стенок кварцевой ампулы.

Более того, детальный анализ состава $K_6[\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}(CN)_5]$ (x = 2,75–3,25) показал, что образующиеся кристаллы неоднородны по составу: соотношение Re/Mo меняется в пределах одного кристалла. При переходе от центра кристалла к краям содержание рения увеличивается (Рисунок 34). Кристаллы с переменным составом присутствуют во всех проведенных синтезах. Это говорит нам об общей тенденции первоначального формирования твердого раствора с большим содержанием Mo, то есть твердого раствора с повышенным содержанием кластеров {Re₂Mo₄S₈} и {Re₃Mo₃S₈}. Это может указывать на то, что MoS₂ в условиях синтеза активнее вступает в реакцию и расходуется быстрее, чем ReS₂. Доля MoS₂ в системе уменьшается, что приводит к образованию твердого раствора с большим содержанием Re, или, другими словами, с повышенным содержанием кластера – {Re4Mo₂S₈}.



Рисунок 34. Кристалл соединения (1) ($T_1 = 600^{\circ}$ C, $T_2 = 750^{\circ}$ C).



Рисунок 35. Изотопные распределения кластерных аддуктов, представленных в ацетонитрильном растворе соли $(Ph_4P)_5[\{Re_{4,2}Mo_{1,8}S_8\}(CN)_6]$ (черные линии) и рассчитанных (цветные линии): $(Ph_4P)[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{2-}$ (m/z_{pacy} = 844,27 Да, темно-зеленая линия), $(Ph_4P)[\{Re_5MoS_8\}(CN)_6]^{2-}$ (m/z_{pacy} = 889,80 Да, красная линия), $(Ph_4P)_2[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{2-}$ (m/z_{pacy} = 1013,84 Да, зеленая линия), $(Ph_4P)_2[\{Re_5MoS_8\}(CN)_6]^{2-}$ (m/z_{pacy} = 1059,36 Да, бордовая линия).

Полимер состава K₆[{Re_{6-x}Mo_xS₈}(CN)₅] (1) не растворим в воде без доступа кислорода. Растворение полимера (1) происходит по следующей реакции и приводит к образованию дискретных солей состава K₅[{Re_{6-x}Mo_xS₈}(CN)₆] (2):

$$K_{6}[{Re_{6-x}Mo_{x}S_{8}}(CN)_{5}] + 1/2O_{2} + KCN + H_{2}O = K_{5}[{Re_{6-x}Mo_{x}S_{8}}(CN)_{6}] + 2KOH$$

Стоит отметить, что помимо фазы K₆[{Re_{6-x}Mo_xS₈}(CN)₅], нерастворимой без доступа кислорода, в реакции MS₂ и KCN образуются красно-оранжевые кристаллы, которые растворяются в деаэрированной воде в атмосфере Ar. Дальнейшее упаривание этого раствора приводит к образованию K₅[{Re_{4.2}Mo_{1.8}S₈}(CN)₆] (**3**) (T₁ = 1000, T₂ = 700 °C). По данным ESI-MS, в масс-спектре полученного раствора тетрафенилфосфониевой соли в CH₃CN содержатся кластерные анионы, содержащие как {Re₄Mo₂S₈}, так и {Re₅MoS₈} (Pucyнok 35).

Присутствие различных анионов с целочисленным значениями x в {Re_{6-x}Mo_xSe₈} ранее также наблюдалось в селенидной фазе K₆[{Re_{6-x}Mo_xSe₈}(CN)₅] [49, 50], которая также является твердым раствором, причем состав полученной фазы зависит от температуры ее получения и не зависит от мольного отношения загружаемых реагентов. Для гетерометаллических фаз Шевреля, несмотря на стехиометрическую загрузку простых веществ, происходило образование твердых растворов с нецелочисленными значениями x в M_{6-x}M'_xQ₈ [30–32, 34, 35]. Стоит отметить, что, например, соединение Cs₃Re₅OsS₁₁ вне зависимости от изменения мольного соотношения реагентов всегда содержит ядро {Re₅OsS₈} [38]. Данное исключение прежде всего связано с тем, что Cs₃Re₅OsS₁₁ является 24-электронным соединением и введение дополнительного Os приводило бы к образованию 25-электронным соединения, что является уже затруднительным. В случае K₅[{Re₅MoS₈}(CN)₆], которое содержит 24 КСЭ, формирование полимера состава K₆[{Re₅MoS₈}(CN)₅] с 25 КСЭ не происходит. По-видимому, образование твердых растворов при неизовалентном замещении является общей чертой гетерометаллических соединений.

Как было показано, состав полученной фазы $K_6[\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}(CN)_5]$ меняется в зависимости от условий синтеза, что затрудняет исследование ее химических свойств. На примере кластерных комплексов с ядрами $\{Re_{6-x}Mo_xSe_8\}$ было показано, что окислительновосстановительные и оптические свойства кластерных комплексов с различным соотношением Re/Mo сильно отличаются [49–51]. Для дальнейшего исследования свойств и получения материалов на основе соединений с ядрами $\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}$ (x = 1–4) необходимо выделение соединений с целочисленными значением x из твердых растворов.

3.2. Разделение смеси кластерных комплексов с ядрами {Re_{6-x}Mo_xS₈} (x = 1-4) и выделение индивидуальных соединений с целочисленными x

Одной из важных задач в дальнейшем развитии химии гетерометаллических кластерных комплексов рения-молибдена является выделение соединений, содержащих кластерные ядра { $\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$ } с целочисленным значением *x*, из твердых растворов. Существует несколько способов разделения гетерометаллических кластерных комплексов. Во-первых, хроматографическое разделение, которое происходит из-за разницы в заряде и массе. Так, например, в случае кластеров с ядрами { $\text{Ta}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Cl}_{12}$ } (x = 1-2) происходит очистка от гомометаллического продукта, а именно Ta_6Cl_1 4 [36]. Во-вторых, в случае одинаковой геометрии и заряда их можно разделить за счет различия окислительновосстановительных свойств и растворимости, как это было сделано для { $\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ } [50, 51]. В нашем случае, как и в случае { $\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ }, одновременно в полученной фазе присутствуют кластерные комплексы, близкие по массе, разные по числу КСЭ и обладающие одинаковым зарядом, что делает задачу их разделения трудной.

3.2.1. Разделение кластерных комплексов с ядрами {Re₅MoS₈} и {Re₄Mo₂S₈}

В реакции образования соединения **1** побочным продуктом являются краснооранжевые кристаллы $K_5[Re_{4,2}Mo_{1,8}S_8(CN)_6]$ (**3**), которые удается успешно отделить от полимера за счет его нерастворимости. Масс-спектрометрическое исследование раствора тетрафенилфосфониевой соли подтвердило наличие двух типов кластерных ядер в данном соединении, а именно {Re₄Mo₂S₈} и {Re₅MoS₈} (Рисунок 35).

Для того, чтобы провести разделение данных анионов, была проведена градиентная элюентная хроматография. Раствор тетрафенилфосфониевой соли соединения (3) в ацетонитриле вводили в хроматографическую колонку, заполненную силикагелем. При дальнейшем промывании CH₃CN постепенно от коричневого раствора отделяется желтозеленая первая фракция, которая выходит из хроматографической колонки, а также зеленая фракция, которая движется с очень маленькой скоростью. После чего процесс элюирования продолжали новым элюентом EtOH, что приводило к отделению второй фракции зеленого цвета. Оставшуюся неподвижную коричневую фракцию отделяли с помощью промывания колонки водой. Все три фракции, собранные при градиентном элюировании, изучали методом ESI-MS, а также регистрировали электронные спектры поглощения. Согласно масс-спектрометрии, первая фракция соответствует анионным аддуктам, данным содержащим ядро {Re₅MoS₈}, что говорит о выделении кластерного комплекса в виде индивидуального соединения (Рисунок 36, а). В остальных же фракциях присутствует смесь кластерных анионов с ядрами $\{Re_4Mo_2S_8\}$ и $\{Re_5MoS_8\}$. Стоит отметить, что выход соединения с ядром {Re₅MoS₈} незначительный и не позволяет выделить его для дальнейшего изучения. На Рисунке 36, б показаны электронные спектры поглощения фракций 1 – CH₃CN, 2 – EtOH и 3 – H₂O. Спектр, соответствующий {Re₅MoS₈}, имеет полосу поглощения на 500 нм и небольшое плечо на 456 нм, в отличие от {Re₄Mo₂S₈}, плечо на 600 нм практически отсутствует. Таким образом, нам удается выделить кластерный комплекс с ядром {Re₅MoS₈}, но с незначительным выходом.



Рисунок 36. (а) Изотопные распределения кластерных аддуктов, представленных в растворе (черные линии) и рассчитанных (цветные линии): $[\{\text{Re}_5\text{MoS}_8\}(\text{CN})_4]^{2-}$ (m/ $z_{\text{pacy}} = 693,73$ Да, красная линия), $\text{Na}[\{\text{Re}_5\text{MoS}_8\}(\text{CN})_4]^{2-}$ (m/ $z_{\text{pacy}} = 718,23$ Да, синяя линия), $[\{\text{Re}_5\text{MoS}_8\}(\text{CN})_5]^{2-}$ (m/ $z_{\text{pacy}} = 718,23$ Да, розовая линия); (б) Электронные спектры поглощения для (Ph₄P)₄[{Re_{4.2}Mo_{1.8}S₈}(\text{CN})₆] и хроматографических фракций 1 – CH₃CN, 2 – EtOH и 3 – H₂O.

3.2.2. Разделение кластерных анионов [${Re_3Mo_3S_8}(CN)_6$]⁴⁻ и [${Re_4Mo_2S_8}(CN)_6$]⁵⁻

Для дальнейшей работы был выбран кластерный комплекс $K_5[\{Re_{3,16}Mo_{2,84}S_8\}(CN)_6]$ (2), полученный из полимерной фазы $K_6[\{Re_{3,16}Mo_{2,84}S_8\}(CN)_5]$ ($T_1 = 1000$, $T_2 = 700$ °C). Как было упомянуто, данное соединение содержит в себе кластерные ядра $\{Re_2Mo_4S_8\}$, $\{Re_3Mo_3S_8\}$ и $\{Re_4Mo_2S_8\}$ [106].

Для разделения кластерных анионов с разным соотношением Re/Mo к раствору соединения **2** в H₂O добавляли избыток Bu₄NCl. Было показано, что эта реакция зависит от pH. Используя раствор 0,1 M KOH, значение pH реакционной смеси доводили до 10,5. Реакционную смесь оставляли на воздухе на одну неделю, в результате образовался зеленый кристаллический осадок соединения (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆] (**5**).

 $K_{5}[Re_{4}Mo_{2}S_{8}(CN)_{6}] + 1/4O_{2} + 5Bu_{4}NC1 + 1/2H_{2}O = (Bu_{4}N)_{4}[Re_{4}Mo_{2}S_{8}(CN)_{6}] \downarrow + Bu_{4}NOH + 5KC1$

В ходе реакции происходит одноэлектронное окисление аниона $[{Re4Mo_2S_8}(CN)_6]^{5-}$ (23 КСЭ) до $[{Re4Mo_2S_8}(CN)_6]^{4-}$ (22 КСЭ) (5), тетрабутиламмонийная соль которого нерастворима в H₂O. Именно разница в окислительно-восстановительных потенциалах и растворимости соединений с кластерными ядрами {Re₃Mo₃S₈} и {Re₄Mo₂S₈} позволяет провести их разделение, так как анион [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁵⁻ остается в растворе. Разделение кластерных комплексов с ядрами {Re₄Mo₂Se₈} и {Re₃Mo₃Se₈} ранее проводили также за счет разницы их растворимости и окислительно-восстановительных свойств [50, 51].

Дальнейшая выдержка фильтрата на воздухе не привела к образованию дополнительного осадка. Масс-спектрометрическое исследование раствора соединения (5) в ацетонитриле показало, что в масс-спектре все интенсивные сигналы соответствуют аддуктам кластера [$\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6$]ⁿ⁻ (Рисунок 37). Таким образом, в выделенном осадке соединения (5) присутствуют только кластерные ядра $\{Re_4Mo_2S_8\}$.



Рисунок 37. Изотопные распределения кластерных аддуктов, представленных в растворе (черные линии) и рассчитанных (цветные линии): $H_4[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]\cdot(H_2O)(CH_3CN)^{2-} (m/z_{pacy} = 706,24 \ Дa, зеленая линия), (Bu_4N)[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_5]^{2-} (m/z_{pacy} = 782,85 \ Дa, темно-зеленая линия), (Bu_4N)[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_4(OH)]\cdot(CH_3CN)^{2-} (m/z_{pacy} = 798.86 \ Дa, бирюзовая линия), (Bu_4N)_2[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{2-} (m/z_{pacy} = 916,99 \ Дa, синяя линия).$
В случае селенидной соли (Bu4N)4[{Re4Mo₂Se₈}(CN)₆] процесс осаждения соли занимает всего около часа, тогда как для получения сульфидной соли соединения **5** потребовалась одна неделя [50]. Время осаждения соединения **5** не зависит от нагревания раствора или добавления избытка Bu4N⁺.

После осаждения соединения 5 маточный раствор остается интенсивно окрашенным. Оставшиеся в нем кластерные соли экстрагировали в CH_2Cl_2 . Органическую фракцию отделяли, выпаривали досуха при комнатной температуре и полученный маслянистый осадок растворяли в CH_3CN . К раствору в ацетонитриле добавляли избыток KSCN, что приводило к выпадению коричневого осадка $K_5[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_6]$ (6), при этом раствор оставался окрашенным, однако по данным масс-спектрометрии в нем не содержатся анионы, содержащие кластерные ядра ${Re_{6-x}Mo_xS_8}$ (x = 2 - 4). К водному раствору соединения (6) добавляли Ph4PCl, что приводило к осаждению соединения (7), которое исследовали с помощью масс-спектрометрии. Масс-спектр раствора соединения (7) в ацетонитриле содержит только набор пиков, соответствующих кластерным комплексам с ядром ${Re_3Mo_3S_8}$ (Pucyhok 38), аддуктов с кластерными ядрами ${Re_4Mo_2S_8}$ и ${Re_2Mo_4S_8}$ обнаружено не было. На Рисунке 39 приведена схема процесса разделения.



Рисунок 38. Изотопные распределения кластерных аддуктов, представленных в растворе (черная линия) и рассчитанных (цветные линии): $(Ph_4P)H_3[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_5]\cdot(CH_3CN)^{2-}$ (m/z_{расч} = 808,27 Да),

 $(Ph_4P)H_4[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_4] \cdot (CH_3CN)_2^{2-}$ (m/zpacy = 816,29 Дa), $(Ph_4P)H_2[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_4] \cdot (CH_3CN)_2(H_2O)^{2-} (m/z_{pacy} = 824,29), (Ph_4P)[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_6] \cdot (CH_3CN)_2^{2-}$ $(Ph_4P)H[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_5]\cdot(CH_3CN)_3^{2-}$ 848,29 (840,28 Дa), (m/z_{расч} Дa), $(Ph_4P)[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]\cdot(CH_3CN)_2(H_2O)_2^{2-}]$ = 858,29 (m/zpacy Дa), $(Ph_4P)[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]\cdot(CH_3CN)_2(H_2O)_3^{2-}(m/z_{pacy} = 867,29 \ \text{Дa}).$



Рисунок 39. Схема получения соединений, содержащих кластерные комплексы с ядрами $\{Re_3Mo_3S_8\}$ и $\{Re_4Mo_2S_8\}$, в индивидуальном виде.

Таким образом, разработана схема разделения смеси кластерных анионов с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ (n = 2 – 4). Нами были выделены анионы $[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{5-}$ в виде солей (5) и (6). Кластерный анион $[\{\text{Re}_5\text{Mo}\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{5-}$ был получен с низким выходом, что не позволило исследовать его свойства, кроме регистрации электронного спектра поглощения. Кластеры с ядром $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{S}_8\}$ не были обнаружены, несмотря на присутствие соответствующих анионных аддуктов в масс-спектре исходного соединения.

3.3. Электрохимические свойства кластерных комплексов с ядром {Re4Mo2S8} и {Re3Mo3S8}

Методом ЦВА были изучены окислительно-восстановительные свойства кластерных анионов с ядрами {Re₄Mo₂S₈} и {Re₃Mo₃S₈}. В ацетонитрильном растворе соль (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆] демонстрирует два квазиобратимых перехода с $E_{1/2} = -0,303$ В и – 1,186 В (относительно Ag/AgCl) (Рисунок 40). Представленные переходы соответствуют восстановлению аниона [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]^{4–} (22 КСЭ) \rightarrow [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]^{5–} (23 КСЭ) \rightarrow [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]^{6–} (24 КСЭ).



Рисунок 40. ЦВА соединения 5 относительно Ag/AgCl в ацетонитриле.

По сравнению с селенидным комплексом [{Re₄Mo₂Se₈}(CN)₆]ⁿ⁻, потенциалы соответствующих переходов для [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]⁴⁻ смещены на 0,173 и 0,108 В в катодную область. Этот сдвиг хорошо коррелирует с известными электрохимическими данными для гомометаллических октаэдрических кластеров рения [{Re₆Q₈}(CN)₆]ⁿ⁻, где происходит последовательный сдвиг в область меньших потенциалов окисления при изменении природы внутренних лигандов от Q = S, Se к Te [107].

Добавление KSCN в ацетонитриле к раствору соединения **5** приводит к образованию водорастворимой соли K₅[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]. Циклическая вольтамперограмма соединения K₅[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆] в водном растворе характеризуется одним обратимым окислительновосстановительным переходом с $E_{1/2} = 0,073$ В относительно Ag/AgCl (Рисунок 41). Этот переход соответствует восстановлению [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]^{4–} (22 КСЭ)→ [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]^{5–} (23 КСЭ).



Рисунок 41. ЦВА $K_5[{Re_4Mo_2S_8}(CN)_6]$ относительно Ag/AgCl в воде.

Циклическая вольтамперограмма для кластерного аниона [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁵⁻ (22 КСЭ, соединение 7) в ацетоне содержит три квазиобратимых перехода (Рисунок 42). Е_{1/2} этих процессов составляют -0,018 В, ЧТО соответствует окислительному процессу $[{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8}(\text{CN})_6]^{5-}$ (22 KCЭ) $\rightarrow [{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8}(\text{CN})_6]^{4-}$ (21 KCЭ), и $E_{1/2}$ –0,904 В и –1,332 В, что соответствует двум восстановительным процессам [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁵⁻ (22 КСЭ) \rightarrow [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁶⁻ (23 КСЭ) → [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁷⁻ (24 КСЭ), относительно Ag/AgCl. Эти значения близки к полученным ранее для селенидных анионов [{Re₃Mo₃Se₈}(CN)₆]^{4-/5-/6-/7-} [49]. Введение атомов молибдена в состав металлоостова приводит к увеличению числа окислительно-восстановительных переходов и смещению их в анодную область, аналогично селенидным кластерным комплексам. Можно заметить, что изменение внутреннего халькогенидного лиганда гораздо меньше влияет на электрохимическое поведение гетерометаллических кластерных комплексов, чем введение нового атома металла в кластерное ядро (Таблица 11).



Рисунок 42. ЦВА [$\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6$]⁵⁻ относительно Ag/AgCl в ацетоне.

Таблица 11. Данные окислительно-восстановительных потенциалов для кластеров типа $\{M_6Q_8\}$ (M = Re, Mo; Q = S, Se; потенциалы нормированы относительно Ag/AgCl/3,5M KCl). Заряды окислительно-восстановительных пар указаны в скобках.

Анион	21/22	22/23	23/24
$[{Re_6S_8}(CN)_6]^{(n-1)-/n-}(CH_3CN)$	_	_	-0,093
$[{Re_4Mo_2S_8}(CN)_6]^{(n-1)-/n-}(CH_3CN)$	_	-0,303	-1,186
$[\{\text{Re}_{4}\text{Mo}_{2}\text{Se}_{8}\}(\text{CN})_{6}]^{(n-1)-/n-}(\text{CH}_{3}\text{CN})[50]$	_	-0,476	-1,294
$[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_6]^{(n-1)-/n-}(Ацетон)$	-0,018	-0,904	-1,332
$[\{\text{Re}_{3}\text{Mo}_{3}\text{Se}_{8}\}(\text{CN})_{6}]^{(n-1)-/n-}(\text{CH}_{3}\text{CN})[49]$	-0,202	-0,870	-1,270

3.4. Обсуждение кристаллических структур кластерных комплексов с ядром {Re4Mo2S8} и {Re3Mo3S8}

Основные кристаллографические характеристики полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов приведены в Таблице П1.

Методом рентгеноструктурного анализа были изучены соединения $(Bu_4N)_4[{Re_4Mo_2S_8}(CN)_6]\cdot 2H_2O$ (5) и $K_5[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_6]\cdot 8H_2O$ (6), в которых кластерные анионы $[{Re_4Mo_2S_8}(CN)_6]^{4-}$ и $[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_6]^{5-}$ содержат 22 КСЭ. Эти анионы обладают характерной для кластерных комплексов типа $[{M_6Q_8}_L_6]$ геометрией (Рисунок 43).



Рисунок 43. Геометрия кластерного аниона [$\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6$]⁴⁻ в структуре соединения **5**. Цветовой код: Re/Mo (черный), S (желтый), N (синий), C (серый).

Атомы рения и молибдена в обеих структурах разупорядочены по всем позициям атомов металла, что не дает информации о локальной структуре. Свободное уточнение заселенности позиций позволяет определить состав как $\text{Re}_{3,87(3)}\text{Mo}_{2,13(3)}$ и $\text{Re}_{2,94(12)}\text{Mo}_{3,06(12)}$. На основе данных масс-спектрометрии, ЭДС и элементного анализа, полученные формулы были соотнесены с целочисленными составами { $\text{Re}4\text{Mo}2\text{S}_8$ } и { $\text{Re}3\text{Mo}3\text{S}_8$ }. Целочисленные отношения R/Mo были зафиксированы на соответствующих значениях, при этом значения параметров *R* и wR^2 практически не изменились. Из-за разупорядочения невозможно установить изомерный состав полученных кластеров, а также определить межатомные расстояния Re–Re, Мо–Мо и Re–Mo. Средние расстояния M–M составляют 2,615(1) Å и 2,623(2) Å, средние расстояния M–S равны 2,427(2) и 2,430(4) Å для соединений **5** и **6**, соответственно (Таблица 12). Расстояния M–M и M–Q увеличиваются (как для сульфидных, так и для селенидных кластеров) по мере увеличения количества Мо в кластерном ядре. При этом средние расстояния M–Q и M–M для сульфидных гетерометаллических кластеров короче, чем для селенидных аналогов, что коррелирует с различиями в атомных радиусах

серы и селена. Расстояния М-С близки для всех кластерных комплексов, приведенных в Таблице 12.

	КСЭ	М-М	M-Q	М-С
${Re_6S_8}(CN)_6[60]$	24 КСЭ	2,602(4)	2,413(9)	2,122(9)
${Re_4Mo_2S_8}(CN)_6(5)$	22 КСЭ	2,615(1)	2,427(2)	2,15(1)
${Re_4Mo_2Se_8}(CN)_6$	22 КСЭ	2,646(14)	2,540(9)	2,16(1)
[50]				
${Re_{3}Mo_{3}S_{8}}(CN)_{6}(6)$	22 КСЭ	2,623(2)	2,430(4)	2,15(3)
${Re_3Mo_3Se_8}(CN)_6$	22 КСЭ	2,6494(9)	2,5464(9)	2,14(2)
[49]				
${Mo_6S_8}(CN)_6[59]$	21 КСЭ	2,6656(9)	2,4565(12)	2,204(8)

Таблица 12. Средние длины связей для цианидных октаэдрических кластерных комплексов.

3.5. Рентгеновская спектроскопия поглощения

Данные РСА не позволяют получить нам сведенья о локальной структуре, так как атомы металлов занимают общие кристаллографические позиции. Для селенидных кластерных соединений с ядрами {Re_{6-x}Mo_xSe₈} было показано, что геометрия кластерного ядра сильно зависит от числа КСЭ. Возникающее искажение не может быть определено из структурных данных, так как симметрия металлического ядра не совпадает с симметрией структур, а дифракционные данные содержат усредненные положения атомов металла и, следовательно, усредненные межатомные расстояния. Исследование локального координационного окружения атомов рения и молибдена 22-электронных металлических остовов $\{Re_3Mo_3\}$ И $\{Re_4Mo_2\}$ В соединениях $K_5[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_6]$ (6) И (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆] (5) проводили методом EXAFS. Конечные параметры уточнения спектров EXAFS приведены в Таблице П2.

В случае как соединения (5), так и соединения (6), расстояния Re–Re короче средних расстояний М–М, а расстояния Мо–Мо заметно длиннее (Таблица 13). Из данных EXAFS видно, что металоостовы {Re₃Mo₃} и {Re₄Mo₂} в 22-электронных кластерных анионах сильно искажен (разница между самой длинной и самой короткой связью М–М составляет 0,142 и 0,129 для *гран-* и *oc-*[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁵⁻, а также 0,207 и 0,052 для *цис-* и *mpaнс-*[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]⁴⁻, соответственно).

(Å)	<i>гран-</i> [{Re ₃ Mo ₃ S ₈ }(CN) ₆] ⁵⁻	<i>oc-</i> [{Re ₃ Mo ₃ S ₈ }(CN) ₆] ⁵⁻	цис- [{Re ₄ Mo ₂ S ₈ }(CN) ₆] ^{4–}	транс- [{Re ₄ Mo ₂ S ₈ }(CN) ₆] ⁴⁻
<i>R_{Mo-}</i>	2,75(2)	2,741	2,80(3)	
R _{Mo-} Re	2,630(6)	2,642	2,644(3)	2,644(3)
R _{Re-Re}	2,608(4)	2,612	2,593(4)	2,592(4)
R _{<i>M</i>-<i>M</i>}	<2,655>	<2,659>	<2,635>	<2,627>

Таблица 13. Расстояния М–М (Å) для [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]^{5–} и [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]^{4–}, определенные из данных EXAFS.

* Данные EXAFS были получены Carmelo Prestipino, обработка данных была проведена к.х.н. Муравьевой В.К.

3.6. Квантово-химические расчеты для кластерных анионов [{Re4Mo2S8}(CN)6]ⁿ⁻ и [{Re3Mo3S8}(CN)6]ⁿ⁻

Для *цис*- и *транс*-изомеров кластерного аниона [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]ⁿ⁻ (n = 4–6) и для *ос*- и *гран*- изомеров [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]ⁿ⁻ (n = 4–7) были проведены квантово-химические расчеты в рамках DFT. Согласно расчетам, металоостов {Re₃Mo₃}, содержащий 24 КСЭ, является практически неискаженным октаэдром, особенно для *ос*-изомера и в меньшей степени для *гран*-изомера, расстояния Re–Re, Re–Mo и Mo–Mo по данным оптимизированной геометрии отличаются слабо (Рисунок 46, 24 КСЭ). Энергии образования 24-электронных кластерных комплексов близки и составляют –226,518, –226,639, –228,969 и –228,855 эВ для *цис*-[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]⁷⁻ и *ос*-[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁷⁻ соответственно.

При рассмотрении энергетических диаграмм для анионов, содержащих 24 КСЭ, энергетические щели между ВЗМО и ВЗМО–1 находятся в диапазоне от 0,67 до 0,80 эВ (Рисунок 44, 45). Основной вклад в ВЗМО и ВЗМО–1 вносят атомные орбитали рения, молибдена и серы (вклад порядка 20 %). В НСМО помимо вклада атомных орбиталей металлов и серы есть заметный вклад от С и N. Энергетическая щель между ВЗМО и НСМО составляет 2,2 эВ для анионов с 24 КСЭ с кластерным ядром {Re₃Mo₃S₈} и 2,0 эВ для {Re₄Mo₂S₈}. Удаление электронов с ВЗМО приводит к смещению молекулярных орбиталей (MO) в отрицательную область энергий. Это приводит к уменьшению энергетической щели

между ВЗМО и ВЗМО-1, за счет расщепления ВЗМО на две орбитали. При этом энергетическая щель между ВЗМО и НСМО практически не изменяется.



Рисунок 44. а) Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей для *транс*-изомера анионов $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ (n = 4–6 слева направо), б) Изображение орбиталей ВЗМО–1, ВЗМО и НСМО для аниона *цис*- $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ в) Изображение орбиталей ВЗМО–1, ВЗМО и НСМО для аниона *транс*- $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{CN})_6]^{6-}$.



Рисунок 45. а) Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей для *гран*-изомера анионов $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ (n = 5–7 слева направо), б) Изображение орбиталей ВЗМО–1, ВЗМО и НСМО для аниона *гран*- $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]^{7-}$, в) Изображение орбиталей ВЗМО–1, ВЗМО и НСМО для аниона *ос*- $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]^{7-}$.

Данные расчетов показывают, что удаление одного или двух электронов приводит к значительному укорочению расстояний Re–Re и удлинению расстояний Mo–Mo в металлическом ядре как в случае *oc*-, так и *гран*- изомеров (Рисунок 46, Таблица 14, 23 КСЭ и 22 КСЭ). Искажение металоостова приводит к понижению симметрии от O_h до C_{2v} и C_s для *oc*- и *гран*-изомеров, соответственно. Разница между самым длинным и самым коротким значением длины связи М–М для *oc*-изомера с 22 КСЭ составляет 0,133 Å (для *гран*-изомера – 0,182 Å).



Рисунок 46. Основные расстояния связей М–М (Å) (средние для Мо–Мо, Re–Mo, Re–Re и общее среднее М–М) для [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]^{n−} в зависимости от КСЭ для соответствующего кластерного аниона.

Близкая картина наблюдается для кластерных анионов [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]ⁿ⁻ (n = 4–6), видно, что искажение металоостова {Re₄Mo₂} происходит при уменьшении числа КСЭ, как это было показано для {Re₃Mo₃}. Удаление от одного до двух электронов в кластерном ядре {Re₄Mo₂S₈} приводит к укорочению расстояний Re–Re и удлинению расстояний Mo–Mo, что приводит к понижению симметрии O_h до $C_{2\nu}$ и D_{4h} для *цис-* и *транс-*изомеров, соответственно (Рисунок 47, Таблица 15).



Рисунок 47. Основные расстояния связей М–М (Å) (средние для Мо–Мо, Re–Мо, Re–Re и общее среднее М–М) для [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]^{n–} в зависимости от КСЭ для соответствующего кластерного аниона.

Таблица 14. Сравнительный анализ расстояния М–М (Å) для [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁵⁻, определенных методами EXAFS, DFT и PCA.

	<i>гран-</i> [{Re3Mo	3S8}(CN)6] ⁵⁻	<i>oc</i> -[{Re3Mo3S	РСА	
Å	EXAFS	DFT	EXAFS	DFT	
R _{Mo-Mo}	2,75(2)	<2,695>	2,741	<2,743>	
R _{Mo-Re}	2,630(6)	<2,658>	2,642	<2,649>	
R _{Re-Re}	2,608(4)	<2,633>	2,612	<2,611>	
R _{<i>M</i>-<i>M</i>}	<2,655>	<2,661>	<2,659>	<2,659>	2,623(2)

	<i>цис</i> -[Re4Mo2S8(CN)6] ⁴⁻ <i>тр</i>		<i>транс</i> -[Re4Mo2S8(CN)6] ⁴⁻		PCA	
Å	EXAFS	DFT	EXAFS	DFT		
R _{Mo-Mo}	2,80(3)	<2,800>	_			
R _{Mo-Re}	2,644(3)	<2,650>	2,644(3)	<2,675>		
R _{Re-Re}	2,593(4)	<2,618>	2,592(4)	<2,589>		
R м-м	<2.635>	<2,649>	<2,627>	<2,646>	2,597(1)-2,623(1)	
					<2,615>	

Таблица 15. Сравнительный анализ расстояния M-M (Å) для $[Re_4Mo_2Se_8(CN)_6]^{4-}$, определенных методами EXAFS, DFT и PCA.

* Квантово-химические расчеты были проведены к.х.н. Гайфулиным Я.М.

Таким образом, данные расчетов и EXAFS показывают, что металоостовы {Re₃Mo₃} и {Re₄Mo₂} в анионах с 22 КСЭ сильно искажены, а структурные данные дают усредненную картину из-за несовпадения симметрии решетки кристалла и локальной симметрии кластерного аниона (Таблица 14 и 15). Показано, что межатомные расстояния M–M в анионах [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]^{5–} и [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]^{4–}, определенные теоретически методом квантово-химических расчетов и экспериментально из спектров EXAFS, хорошо согласуются друг с другом.

3.7. Взаимодействие кластерных комплексов с ядрами {Re4Mo2S8} и {Re3Mo3S8} с производными пиридина

3.7.1. Методика получения кластерных комплексов [{Re_{6-x}Mo_xS₈}L₆]

В настоящее время для получения соединений с кластерным ядром { $Re_{6-x}Mo_xS_8$ } существует только высокотемпературный метод получения, который приводит к образованию соединений только с цианидными терминальными лигандами. Нами была разработана одностадийная методика замещения цианидных лигандов в кластерных комплексах K₅[{ $Re_{6-x}Mo_xS_8$ }(CN)_6] [108]. Изначально, для замещения цианидных лигандов была разработана модель эксперимента, в которой использовался кластерный комплекс K₅[{ $Re_{3.2}Mo_{1.8}S_8$ }(CN)_6], содержащий кластерные ядра { $Re_{6-n}Mo_nS_8$ } (n = 2–4). Разработка успешной методики разделения кластерных комплексов с ядрами { $Re_4Mo_2S_8$ } и { $Re_3Mo_3S_8$ } позволила провести замещение цианидных лигандов для соединений **5** и **6**.

Для замещения CN-лигандов в ампулу помещали соль гетерометаллического кластерного комплекса в смеси воды, ацетонитрила и этилового спирта, взятых в различных соотношениях. После чего синтез проводили в запаянной ампуле при 160°C в течение 96–120 часов с медленным охлаждением реакционной смеси (Рисунок 48).

$$[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_{x}\text{S}_{8}\}(\text{CN})_{6}]^{5-/4-} + L_{(\text{H36.})} \xrightarrow[\text{H2O, CH}{2}\text{CH}_{3}\text{CN}, [\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_{x}\text{S}_{8}\}L_{6}] \\ \xrightarrow[\text{EtOH}]{}$$

Рисунок 48. Общая схема получения [${Re_{6-x}Mo_xS_8}L_6$].

Таким образом, были получены три соединения с лигандами L = пиридин, 4этилпиридин и 4-трет-бутилпиридин из K₅[{Re_{3.2}Mo_{2.8}S₈}(CN)₆], строение которых было изучено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для получения монокристаллов данных соединений необходимо было подбирать индивидуальные условия для каждого лиганда, меняя соотношение растворителей и время проведения синтеза. Так, были получены $[{Re_{3,3}Mo_{2,7}S_8}(py)_6]$ (8), $[{Re_{3.7}Mo_{2.3}S_8}(tbp)_6]$ соединения состава (11), а также [{Re_{3.5}Mo_{2.5}S₈}(etpy)₆] (14). После отработки методики синтеза и выделения пиридиновых комплексов на соединении, содержащем смесь кластерных ядер, мы провели реакции замещения с использованием индивидуальных соединений (5) и (6) с целочисленными значениямилв кластерном ядре. Это позволило нам получить серию соединений – $[{Re_4Mo_2S_8}(py)_6]$ (9), $[{Re_3Mo_3S_8}(py)_6]$ (10), $[{Re_4Mo_2S_8}(etpy)_6]$ (12), $[{Re_3Mo_3S_8}(etpy)_6]$ $(13), [{Re_4Mo_2S_8}(tbp)_6] (15), [{Re_3Mo_3S_8}(tbp)_6] (16).$

3.7.2. Описание строения комплексов

Основные кристаллографические характеристики полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов приведены в Таблице П1.

3.7.2.1.Кластерные комплексы [{Re_{6-x}Mo_xS₈}(ру)₆]

Соединения 8–10 изоструктурны и кристаллизуются в триклинной сингонии в пр. гр. *P*Г независимо от состава ядра. Независимая часть элементарной ячейки состоит из трех смешанных позиций атомов металлов, четырех атомов серы и трех лигандов – молекул пиридина (Рисунок 49). Все атомы в структуре находятся в общих позициях. В случае кластерного комплекса с неразделенными ядрами (8) атомы Re и Mo разупорядочены по трем позициям, в которых занятость для атомов рения составляет 0,47, 0,59, 0,62, а для атомов молибдена – 0,53, 0,41, 0,38, соответственно. Такое отношение атомов металлов приводит к итоговой формуле [{Re_{3,3}Mo_{2,7}S₈}(ру)6], которая подтверждается данными ЭДС и элементного анализа. Уточнение заселенности позиций для соединений (9) и (10), полученных из $(Bu_4N)_4[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]$ и $K_5[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]$, позволяет определить состав как $Re_{3,7}Mo_{2,3}$ и $Re_{2,9}Mo_{3,1}$, соответственно. Эти значения близки к $\{Re_4Mo_2S_8\}$ и $\{Re_3Mo_3S_8\}$, что, в совокупности с данными ЭДС и элементного анализа, приводит к итоговым формулам [$\{Re_4Mo_2S_8\}(py)_6$] и [$\{Re_3Mo_3S_8\}(py)_6$]. Из-за разупорядочения невозможно установить изомерный состав полученных кластеров, а также определить локальные межатомные расстояния Re–Re, Mo–Mo и Re–Mo.





Кластерные фрагменты в структурах 8–10 связаны между собой за счет π – π стекинга, который возникает между молекулами пиридина соседних кластерных комплексов (расстояние между центроидами колец пиридинов во всех случаях составляет около 3,65 Å) (Рисунок 50).



Рисунок 50. Слои, образованные за счет π - π стекинга для [{Re_{6-x}Mo_xS₈}(ру)₆]. Цветовой код: {Re_{6-x}Mo_xS₈} (черный), N (синий), C (серый).

Длины связей,	$[{Re_{3,3}Mo_{2,7}S_8}(py)_6]$	$[{Re_4Mo_2S_8}(py)_6]$	$[{Re_{3}Mo_{3}S_{8}}(py)_{6}]$
Å	(8)	(9)	(10)
M–M	2,613(6)	2,609(5)	2,615(8)
M–S	2,428(7)	2,425(6)	2,426(7)
M–N	2,237(14)	2,233(8)	2,237(1)
π–π стекинг	3,658	3,662	3,646

Таблица 16. Средние расстояния M–M, M–S и M–N для соединений (8–10).

С увеличением содержания рения в составе соединения средние расстояния металлметалл, металл-сера и металл-азот укорачиваются (Таблица 16). Увеличение содержания рения приводит к увеличению содержания кластерного комплекса с ядром { $Re_4Mo_2S_8$ } (24 КСЭ) по сравнению с { $Re_3Mo_3S_8$ } (23 КСЭ). Увеличение числа электронов на связывающих орбиталях М–М приводит к укорочению средних межатомных расстояний. Вместе с этим расстояние между кластерными комплексами незначительно увеличивается, что характеризуется увеличением расстояния между центроидами колец пиридиновых лигандов.

3.7.2.2.Кластерные комплексы [{Re6-xMoxS8}(etpy)6]

Соединения **11-13** кристаллизуется, как и в случае пиридина, в одной и той же тетрагональной сингонии в пр. гр. $I4_1/a$. Уточнение заселенности позиций атомов металлов в структурах приводит к итоговой формуле [{Re₃,4Mo₂,6S₈}(etpy)₆] (**11**), [{Re₄Mo₂S₈}(etpy)₆] (**12**), [{Re₃Mo₃S₈}(etpy)₆] (**13**). Структура кластерного комплекса показана на Рисунке 51.



Рисунок 51. Структура кластерных комплексов [Re_{6-x}Mo_xS₈(etpy)₆]. Цветовой код: Re/Mo (черный), S (желтый), N (синий), C (серый).

Кластерные фрагменты в структуре упакованы в слои за счет π - π стекинга, как и в случае соединений с лигандом пиридин, который возникает между молекулами 4этилпиридина соседних кластерных комплексов (расстояние между центроидами колец 4этилпиридинов составляет 3,7 Å) (Рисунок 52). Кроме того, помимо π - π стекинга, между этильной группой и ароматическим кольцом соседнего 4-этилпиридинового лиганда возникает СН... π взаимодействие с соответствующим расстоянием в 3,6 Å. Средние межатомные расстояния М-М, М-S и М-N для соединений **11–13** приведены в Таблице 17.

Как и в случае кластерных комплексов с пиридином, с увеличением содержания рения в составе соединения, средние межатомные расстояния металл-металл, металл-сера и металлазот укорачиваются (Таблица 17).



Рисунок 52. Слои, образованные за счет π - π стекинга, для [{Re_{6-x}Mo_xS₈}(etpy)₆]. Цветовой код: {Re_{6-x}Mo_xS₈} (черный), N (синий), C (серый).

Длины	$[Re_{3,4}Mo_{2,6}S_8(etpy)_6]$	[Re4Mo2S8(etpy)6]	[Re ₃ Mo ₃ S ₈ (etpy) ₆]
связей, Å	(11)	(12)	(13)
M–M	2,609(6)	2,602(4)	2,612(8)
M–S	2,432(6)	2,424(5)	2,431(6)
M–N	2,230(5)	2,221(9)	2,230(6)
π–π стекинг	3,686	3,753	3,676

Таблица 17. Средние расстояния М–М, М–S и М–N для соединений (11–13).

3.7.2.3.Кластерные комплексы [{Re_{6-x}Mo_xS₈}(tbp)₆]

Соединение **14** кристаллизуется в тетрагональной сингонии в пр. гр. *P4₂/n*. Уточнение заселенности позиций атомов металлов в структурах приводит к итоговой формуле [{Re_{3,4}Mo_{2,6}S₈}(tbp)₆] (**14**). Структура кластерного комплекса показана на Рисунке 53.



Рисунок 53. Структура кластерного комплекса [{Re_{3,4}Mo_{2,6}S₈}(4-tbp)₆]. Цветовой код: Re/Mo (черный), S (желтый), N (синий), C (серый).

Из-за сильного стерического влияния объемной трет-бутильной группы, образование π - π стекинга между молекулами 4-трет-бутилпиридина соседних кластерных комплексов затруднено (расстояние между центроидами колец молекул 4-трет-бутилпиридина составляет 4,2 Å). В структуре можно выделить цепочки, образованные за счет слабых СН... π взаимодействий, которые объединены между собой слабым π - π стекингом (Рисунок 54).



Рисунок 54. Слои, образованные за счет π - π стекинга, для [{Re_{3,4}Mo_{2,6}S₈}(tbp)₆]. Цветовой код: {Re_{6-x}Mo_xS₈} (черный), N (синий), C (серый).

Многочисленные попытки воспроизвести синтез в аналогичных условиях для кластерных комплексов K₅[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆] и (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆] не привели к

получению монокристаллов, пригодных для РСА, поэтому методика была изменена. Полученные соединения кристаллизовались в другой пространственной группе $P\overline{\Gamma}$. Уточнение заселенности позиций металлов позволило рассчитать состав кластерных ядер, они соответствуют {Re_{4,0}Mo_{2,0}S₈} и {Re_{3,1}Mo_{2,9}S₈}. В отличие от смешанного кластерного комплекса, в кристаллической структуре соединений **15** и **16** на одну формульную единицу приходится две кристализационные молекулы ацетонитрила. Больше не наблюдается π - π стекинг между пиридиновыми кольцами, однако остается слабое CH... π взаимодействия с расстоянием 3,088 Å между трет-бутильной группой лиганда, координированного к одному комплексу и ароматическим кольцом другого лиганда, координированного к соседнему кластеру (Рисунок 55).



Рисунок 55. Слои, образованные за счет СН... π взаимодействия, для [{Re₄Mo₂S₈}(tbp)₆] и [{Re₃Mo₃S₈}(tbp)₆]. Цветовой код: {Re_{6-x}Mo_xS₈} (черный), N (синий), C (серый).

Такие взаимодействия молекул 4-трет-бутилпиридина, находящихся в *транс*положениях, приводят к образованию цепочек из кластерных комплексов. Средние межатомные расстояния M–M, M–S и M–N для соединений **14–16** приведены в Таблице 18.

Как и в случае кластерных комплексов с пиридином и этил-пиридином, с увеличением содержания рения в составе соединения, средние межатомные расстояния металл-металл, металл-сера и металл-азот укорачиваются (Таблица 18).

Длины связей, Å	$[Re_{3,4}Mo_{2,6}S_8(tbp)_6]$	$[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{tbp})_6]$	$[Re_3Mo_3S_8(tbp)_6]$	
	(14)	(15)	(16)	
M–M	2,613(3)	2,604(4)	2,616(10)	
M–S	2,432(7)	2,424(5)	2,428(8)	
M–N	2,248(5)	2,220(10)	2,223(10)	

Таблица 18. Средние расстояния М–М, М–Ѕ и М–N для соединений (14–16).

В результате данной работы, впервые была продемонстрирована возможность полного одностадийного замещения цианидных лигандов на пиридин и его производные. Было отмечено, что, в случае использования пиридина и 4-этилпиридина, вне зависимости от состава ядра образуются изоструктурные соединения. В случае проведения синтеза с 4-третбутилпиридином кристаллическая упаковка получаемых соединений зависит от состава вступающего в реакцию кластерного комплекса. Однако стоит отметить, что во всех случаях кластерных комплексов состава [{Re_{6-x}Mo_xS8}L₆] при переходе от x = 3 к x = 4 происходит образование ядер, содержащих 24 КСЭ, что отражается в укорочении средних расстояний связей металл-металл, металл-сера и металл-азот. Также во всех соединениях кластерные фрагменты связаны многочисленными слабыми взаимодействиями, такими как π - π стекинг и СН... π взаимодействие, что в совокупности с их электронейтральностью приводит к тому, что полученные соединения не растворимы в различных доступных неполярных и полярных растворителях.

3.8. Фотоэлектроды на основе кластерных комплексов с ядрами {Re4Mo2Q8} и {Re6Q8} (Q = S, Se)

Как было указано в литературном обзоре, недавно методом электрофоретического осаждения (EPD) кластерного комплекса $Cs_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$ на поверхность FTO были получены фотоэлектроды состава [$\{Mo_6I_8\}I_4(H_2O)_2$]·хH₂O, обладающие амбиполярными свойствами [21]. Амбиполярное поведение данного материала фотоэлектрода, по мнению авторов, определяется его электронной структурой, а именно расположением уровня Ферми на середине запрещенной зоны. Кластерные комплексы состава [$\{M_6Q_8\}L_6$] (где M = Re, Mo) имеют схожее строение и свойства, и обладают уникальными оптическими и окислительновосстановительными свойствами. Таким образом, могут быть получены кластерные полупроводниковые материалы с настраиваемыми свойствами в зависимости от состава кластерного ядра и внешнего лигандного окружения. В настоящей работе были получены и охарактеризованы фотоэлектроды на основе растворимых кластерных комплексов (Bu₄N)₄[$\{Re_4Mo_2Q_8\}(CN)_6$] и (Bu₄N)₃[$\{Re_6Q_8\}Cl_6$] (Q = S, Se), чтобы понять влияние природы металла в кластерном ядре и внутренних лигандов на полупроводниковые свойства [109].

С помощью метода EPD проводили осаждение $(Bu_4N)_4[\{Re_4Mo_2Q_8\}(CN)_6]$ и $(Bu_4N)_3[\{Re_6Q_8\}Cl_6]$ (Q = S, Se) на поверхность FTO. Осаждение цианидного рениевого комплекса $(Bu_4N)_4[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]$ приводит к получению кластерного слоя, однако адгезия образующейся пленки невелика и она легко отслаивается от поверхности FTO. В связи с этим, были выбраны хлоридные соли состава $(Bu_4N)_3[\{Re_6Q_8\}Cl_6]$ (Q = S, Se). В раствор

кластерного комплекса в ацетонитриле помещали электроды – стальную пластинку и пластинку FTO, после чего прикладывали постоянное напряжение 40 В в течение 30 секунд (Рисунок 56). Таким образом нами были получены 4 фотоэлектрода { $Re_4Mo_2Q_8$ }@FTO и { Re_6Q_8 }@FTO (Q = S, Se). В данных условиях попытка провести осаждение (Ph₄P)₅[{ $Re_3Mo_3Q_8$ }(CN)₆] не привела к успеху, образующаяся пленка быстро отслаивается от поверхности FTO.



Рисунок 56. Схематический процесс электрофоретического осаждения (EPD) кластерных комплексов с ядрами $\{Re_6Q_8\}$ и $\{Re_4Mo_2Q_8\}$ на подложку FTO.

3.9. Характеризация фотоэлектродов $\{Re_6Q_8\}$ @FTO (Q = S, Se)

В ходе процесса осаждения кластерных комплексов на поверхность FTO образуются коричневые пленки $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ (Q = S или Se) толщиной около 4 и 7 микрометров для $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$, соответственно (Рисунок 57). Образующийся кластерный слой $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ является аморфным, согласно данным порошковых дифрактограмм (Рисунок П14).



Рисунок 57. Фотографии СЭМ а) {Re₆S₈}@FTO и в) T-{Re₆S₈}@FTO, и б) {Re₆Se₈}@FTO и г) T-{Re₆Se₈}@FTO.

Полученные слои имеют сложный состав, отличающийся от состава исходных солей $(Bu_4N)_3[\{Re_6Q_8\}Cl_6]$ (Q = S, Se). Для установления этого состава и сохранения кластерного ядра в процессе EPD, $\{Re_6Q_8\}$ @FTO исследовали рядом методов: ЭДС, спектроскопии комбинационного рассеяния и РФЭС. Спектры комбинационного рассеяния для прекурсоров $(Bu_4N)_3[\{Re_6Q_8\}Cl_6]$ (Q = S, Se) и полученных $\{Re_6S_8\}$ @FTO и $\{Re_6Se_8\}$ @FTO близки (Рисунок П15). Положение полос как для прекурсоров, так и для пленок хорошо согласуются со значениями частот колебаний, ранее определенных по методу Хартри-Фока и расчетами DFT (224 см⁻¹ для A_{1g} Cl₆, 278 см⁻¹ для A_{1g} Re₆, 430 см⁻¹ для A_{1g} S8; 191 см⁻¹ для A_{1g} Re₆, 216 см⁻¹ для A_{1g} Cl₆, 267 см⁻¹ для A_{1g} Se8 для кластерных комплексов с Q = S или Se соответственно) [110]. Стоит заметить, что в спектрах комбинационного рассеяния, полосы для $\{Re_6Q_8\}$ @FTO, уширяются, что связано с аморфной природой пленок (Рисунок П14).

Тенденция частичной потери апикальных лигандов подтверждается РФЭС, при этом кластерное ядро {Re₆Q₈} сохраняется. Прекурсоры и пленки {Re₆Q₈}@FTO были охарактеризованы с помощью РФЭС (Рисунок П17). В спектрах интенсивности пиков соответствующие Re и S при переходе от (Bu₄N)₃[{Re₆S₈}Cl₆] к {Re₆S₈}@FTO остаются неизменными. Интенсивности пиков Cl 2p, C 1s и N1s уменьшаются, а интенсивность пика O 1s увеличивается (Рисунок П17). Интенсивности пиков РФЭС для кластерных комплексов с ядром {Re₆Se₈} при переходе от прекурсора (Bu₄N)₃[{Re₆Se₈}Cl₆] к {Re₆Se₈}@FTO меняются схожим образом (Рисунок П17). Это изменение интенсивности пиков в РФЭС спектрах

предположительно связано с замещением апикальных хлоридных лигандов на молекулы H₂O в процессе EPD, с сопутствующей потерей катионов Bu₄N⁺. Потеря Cl⁻ приводит к уменьшению заряда кластерного аниона в образующейся пленке, но кластерный комплекс все еще содержит 23 КСЭ, так как положение пиков Re не изменяется.

Таким образом, после осаждения на поверхность FTO кластерное ядро $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ (Q = S, Se) сохраняется, но меняется внешнее лигандное окружение и количество катионов, при этом зарядовое состояние кластерного ядра не изменяется и соответствует 23 КСЭ.

3.9.1. Оптические и фотоэлектрохимические свойства $\{Re_6Q_8\}$ @FTO (Q = S, Se)

3.9.1.1.Оптические свойства { Re_6Q_8 }@FTO (Q = S, Se)

Из данных спектроскопии диффузного отражения, приведенных в координатах Тауца, была получена ширина запрещенной зоны для $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ @FTO – 2,38 эВ и для $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ @FTO – 2,16 эВ (Рисунок 58, Рисунки П18 и П19, Таблица П3). При сравнении данных, полученных для $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ @FTO, со спектрами диффузного отражения кластерных комплексов (Bu4N)₃[$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ Cl₆] (Q = S, Se), видно, что ширина запрещенной зоны больше для пленок, что влияет на изменение цвета $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ @FTO. Полученные значения для кластерных комплексов (2,11 для (Bu4N)₃[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ Cl₆] и 1,93 для (Bu4N)₃[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ Cl₆]) близки к значениям, полученным для пленок.



Рисунок 58. Графики Тауца и соответствующие фотографии ненагретых или нагретых (Bu_4N)₃[{ Re_6Q_8 }Cl₆]·(Q = S (a), Se (б)), и пленок { Re_6S_8 } (в) и { Re_6Se_8 } (г).

3.9.1.2. Фотоэлектрохимические свойства $\{Re_6Q_8\}$ @FTO (Q = S, Se)

Для того чтобы изучить фотоэлектрохимические свойства { Re_{Q_8} }@FTO (Q = S, Se), их интегрировали в качестве рабочего электрода в трехэлектродную электрохимическую ячейку. Фотоотклик и полупроводниковый характер { Re_6Q_8 }@FTO показывают кривые зависимости тока от потенциала (I-U) и хронопотенциометрии, записанные при переключаемом освещении (Рисунок 59). Полученные электрохимические характеристики указывают на различный тип проводимости для { Re_6S_8 }@FTO и { Re_6S_8 }@FTO. Кривые I-U для { Re_6S_8 }@FTO показывают амбиполярный характер свойств полученного электрода (Рисунок 59, а). В области низких потенциалов наблюдается ток фотовосстановления при освещении электрохимической ячейки и, наоборот, в области более высоких потенциалов, после 0,25 В (относительно Ag/AgCl) – ток фотоокисления, что говорит о смене основных носителей заряда. При этом для { Re_6S_8 }@FTO в кривой I-U наблюдается только ток фотовосстановления, вне зависимости от приложенного потенциала (Рисунок 59, 6). Сходное поведение с инверсией фототока уже наблюдалось для пленок на основе { Mo_6I_8 }[21].



Рисунок 59. Кривые тока от потенциала при переключаемом освещении для a) {Re₆S₈}@FTO и б) {Re₆Se₈}@FTO. Хронопотенциометрия при разомкнутой цепи для в) {Re₆S₈}@FTO и г) {Re₆Se₈}@FTO.

Для определения неосновных носителей заряда наблюдали за изменением потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) при освещении { Re_6Q_8 }@FTO (Рисунок 59, в и г). Известно, что уменьшение (или увеличение) ПРЦ при освещении указывает на то, что дырки (либо электроны) являются неосновными носителями заряда, что показывает n-тип (либо p-тип) проводимости полупроводника. Таким образом, для амбиполярной пленки { Re_6S_8 }@FTO преобладает движение электронов (Рисунок 59, в), что наблюдается и для { Mo_6I_8 }@FTO [21]. Это согласуется с более низким током фотовосстановления по сравнению с током фотоокисления на кривой зависимости плотности тока от потенциала (Рисунок 59, а). И наоборот, пленка на основе кластерного ядра { $Re_6\text{S}_8$ } явно представляет собой униполярный полупроводниковый слой p-типа (Рисунок 59, г). Несмотря на то, что тип основных носителей заряда в электродах { Re_6S_8 }@FTO и { $Re_6\text{S}_8$ }@FTO различен, времена жизни фотогенерированного состояния (τ_1 и τ_2), определенные из изменения ПРЦ после выключения освещения, являются величинами одного порядка (Рисунок 59, в и г).

Были проведены измерения электрохимической импедансной спектроскопии для определения потенциала плоской зоны (V_{fb}) и дополнительного уточнения основных носителей заряда. Положительный и отрицательный наклоны кривых Мотта-Шоттки (Рисунок 60) для {Re₆S₈}@FTO и {Re₆Se₈}@FTO, соответственно, подтверждают тип основных носителей заряда для каждого слоя (электронный и дырочный для S и Se соответственно). Потенциалы плоских зон (V_{fb}) составляют 0,64 B и 0,98 B относительно обратимого водородного электрода (RHE) для {Re₆S₈}@FTO и {Re₆Se₈}@FTO, соответственно (Рисунок 60). Из потенциала плоской зоны мы оценили положение уровня Ферми (E_{fb}) на шкале абсолютной энергии в вакууме (-5,14 эВ для {Re₆S₈}@FTO и -5,48 эВ для {Re₆Se₈}@FTO). Оценка осуществлялась по формуле E_{fb} (эВ) = -4,5 – e·V_{fb} (относительно RHE).



Рисунок 60. Графики Мотта-Шоттки для а) {Re₆S₈}@FTO и T-{Re₆S₈}@FTO; б) {Re₆Se₈}@FTO и T-{Re₆Se₈}@FTO; в) {Re₆S₈}/{Re₆Se₈}@FTO и T-{Re₆S₈}/{Re₆Se₈}@FTO.

Энергетические диаграммы (Рисунок 61) были построены по положению уровней Ферми, положению валентной зоны (разница $E_{VB} - E_F$ оценивалась по измерениям РФЭС, Рисунок П20) и величине оптических запрещенных зон ($E_{CB} - E_{VB}$). Стоит отметить, что верхний уровень валентной зоны, полученный с помощью РФЭС, полностью согласуется с данными, рассчитанным на основе окисленного состояния $E_{S+/S}$, полученных из ЦВА (Рисунок П21).

согласуется Положение энергетических уровней проводимости, с типом определенным их фотоэлектрохимических измерений. Уровень Ферми для {Re₆Se₈}@FTO расположен близко к валентной зоне, как и должно быть для полупроводника р-типа. Напротив, уровень Ферми для {Re₆S₈}@FTO расположен близко к середине запрещенной ближе к зоне проводимости, что зоны И объясняет амбиполярное поведение полупроводниковых пленок на основе {Re₆S₈} с преобладанием движения электронов.

96



Рисунок 61. Рассчитанные энергетические диаграммы для ${Re_6S_8}@FTO$ и T- ${Re_6S_8}@FTO$ (оранжевая часть), и для ${Re_6Se_8}@FTO$ и T- ${Re_6Se_8}@FTO$ (зеленая часть).

Измерение проводимости показывает, что пленки на основе селенидных кластерных комплексов обладают более низким удельным сопротивлением, что согласуется с данными, которые были получены М. С. Kanadzidis для полупроводниковых кластерных соединений $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{I}_2$ (Q = S, Se) [111].

Для селенидного фотоэлектрода скорость переноса, определенная по наклону графика Мотта-Шоттки (Таблица 19), оказывается ниже, чем для сульфидного, тогда как его удельное сопротивление ниже. Это можно объяснить более высокой подвижностью носителей заряда или разным значением диэлектрической проницаемости для каждого кластерного слоя. Для оценки плотности носителей заряда значение диэлектрической проницаемости для селенидного и сульфидного слоя принимается за константу и равно 15 (Таблица 19).

	$\{Re_6S_8\}$	Т-	{ <i>Re</i> 6 <i>Se</i> 8}	Т-	{ <i>Re</i> 6 <i>S</i> 8}/	Т-
	@FTO	${Re_6S_8}$	@FTO	$\{Re_6Se_8\}$	$\{Re_6Se_8\}$	{Re6S8}/{Re6Se8}
		@FTO		@FTO	@FTO	@FTO
$E_{fb}(\Im B)$	-5,14	-5,04	-5,48	-5,51	-4,80/-	-4,87/-5,57
					5,62	
$N(cM^{-3})$	$4,10^{20}$	$2,10^{20}$	9,10 ¹⁹	3,10 ¹⁹	$4,10^{20}/1,$	$2,10^{20}/9,10^{19}$
					10^{20}	
I _{ph} при 0V vs	1,4.10_	4,7 ·10 ⁻⁷	9,8,10 ⁻⁷	1,3.10 ⁻⁶	5,1 ·10 ⁻⁶	9,4·10 ⁻⁶
Ag/AgCl (A·cm ⁻¹)	7					

Таблица	19.	Уровни Ф	ерми и	плотность	носителей	заряда,	определенные	методом	Мотта-	Шоттки.

Для исключения влияния подложки FTO, наблюдаемые фотоэлектрохимические свойства сравнивали с поведением прекурсоров (Bu₄N)₃[{Re₆Q₈}Cl₆] (Q = S, Se). Для

электродов на основе спрессованных в таблетки порошков $(Bu_4N)_3[{Re_6Q_8}Cl_6]$ (Q = S, Se) $(P-\{Re_6Q_8\})$ отношения Re/Q (Q = S, Se), полученные методом ЭДС до и после нагревания, не изменяются. Однако при нагревании наблюдается небольшое уменьшение оптических запрещенных зон (Рисунок 58), что связано с усилением взаимодействия между кластерными единицами за увеличения плотности пленки. Фотоэлектрохимические свойства P-{Re₆Q₈} в целом аналогичны {Re₆Q₈}@FTO. Для P-{Re₆Se₈} наблюдается инверсия фототока, что не наблюдалось для {Re₆Se₈}@FTO, но тем не менее ток фотовосстановления выше, что свидетельствует о преобладании дырок, как основных носителей заряда (Рисунок П22). Для $P-{Re_6S_8}$, как и для ${Re_6S_8}$ (@FTO, наблюдается амбиполярное поведение. Тип основных носителей заряда и расположение энергетических уровней хорошо согласуются с данными, полученными для ${Re_6Q_8}$ (@FTO (Рисунок П23). Таким образом, ИЗ сравнения фотоэлектрохимических свойств {Re₆Q₈}@FTO и P-{Re₆Q₈} видно, что изменение состава после осаждения на подложку FTO практически не влияет на их свойства.

Чтобы достичь более высокого фотоотклика, увеличив проводимость фотоэлектродов за счет увеличения контактов между кластерными строительными блоками, {Re₆Q₈}@FTO отжигали при 200 °C в течение 1 часа. Согласно ЭДС, данным спектрометрии комбинационного рассеяния (Рисунок П15) и РФЭС (Рисунок П17) видно, что кластерные ядра в пленках (T-{Re₆Q₈}@FTO) сохраняют зарядовое состояние и состав в процессе отжига. Оптические и фотоэлектрохимические свойства T-{Re₆Q₈}@FTO исследовали с помощью того же набора методов, которые использовались выше для {Re₆Q₈}@FTO. После нагрева пленок T-{Re₆Q₈}@FTO наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны и изменение потенциалов плоских зон, соответствующих уровням Ферми по сравнению с ненагретыми {Re₆Q₈}@FTO (Рисунок 61, Рисунок П24). Из-за термической стабильности кластерных халькогалогенидных комплексов рения до 200 °C в процессе нагрева, изменение их физических свойств связано с уменьшением расстояния между кластерными строительными блоками. Как показано на Рисунке 57, толщина нагретых пленок также уменьшается в несколько раз – от 4 мкм до 2 мкм и от 7 мкм до 2,5 мкм до и после отжига для {Re₆S₈} и {Re₆S₈} соответственно.

Таким образом, в результате отжига изменяются энергетические уровни, уровень Ферми становится ближе к зоне проводимости для T-{Re₆S₈}@FTO и валентной зоне для T-{Re₆Se₈}@FTO из-за изменения потенциалов плоских зон, расстояния $E_F - E_{VB}$ и уменьшения ширины запрещенной зоны. Наконец, для T-{Re₆Q₈}@FTO уровень Ферми расположен несколько глубже в запрещенной зоне и находится ближе к середине запрещенной зоны (Рисунок 61). Происходит усиление амбиполярных свойств T-{Re₆S₈}@FTO и улучшение фотопроводимости (Рисунок П25), а токи фотоокисления и фотовосстановления, увеличиваются. Для T-{Re₆Se₈}@FTO это приводит к появлению низкого тока фотоокисления в положительной области потенциалов и увеличению фототока в отрицательной области. Однако перенос заряда по-прежнему обусловлен переносом дырок. Усиление фотоотклика для T-{Re₆Q₈}@FTO скорей всего обусловлено: 1) увеличением оптических свойств и особенно 2) улучшением собственной проводимости, приводящей к уменьшению электронно-дырочной рекомбинации. Поскольку отжиг существенно не влияет на количество носителей заряда (Таблица 19), это улучшение фотопроводимости можно объяснить увеличением подвижности носителей заряда в пленках.

3.9.2. p-n переход для {Re₆S₈}/{Re₆Se₈}@FTO

проводимость в {Re₆S₈}@FTO обусловлена Поскольку электронами, а В {Re₆Se₈}@FTO дырками, мы исследовали возможность создания микро p-n переходов в пленках, содержащих смесь {Re₆S₈} и {Re₆Se₈}. Цель состояла в улучшении фотоотклика пленок за счет увеличения разделения носителей заряда из-за электрического поля, индуцируемого микро-р-п ({Re₆Se₈} (р-тип) – {Re₆Se₈} (п-тип)) переходами. Пленки с разными соотношением кластерных комплексов с ядрами {Re₆S₈} и {Re₆Se₈} были получены EPD содержащих одновременно $(Bu_4N)_3[{Re_6S_8}Cl_6]$ методом ИЗ растворов И $(Bu_4N)_3[{Re_6Se_8}Cl_6]$ (напряжение 40 В в течение 30 с). Растворы $(Bu_4N)_3[{Re_6Q_8}Cl_6]$ (Q = S, Se; C = 0,01 M) смешивали в объемных отношениях 1:1 и 3,7:1 ($\{Re_6S_8\}/\{Re_6Se_8\}$, Таблица 20). Отношение $\{Re_6S_8\}$: $\{Re_6Se_8\}$ в пленках оценивалось как отношение S/Se, измеренное с помощью ЭДС, т. е. 0,27:1 и 1,67:1 соответственно (Таблица 20). Из линейной зависимости отношения S/Se из ЭДС от отношения объемов растворов (Bu₄N)₃[{Re₆S₈}Cl₆] и (Bu₄N)₃[{Re₆Se₈}Cl₆] было найдено отношение объемов 2,5:1, которое привело к пленке, содержащей по данным ЭДС S/Se = 1:1 ($\{Re_6S_8\}/\{Re_6Se_8\}$) (Pисунок 62, б).

Таблица 20. Отношение объемов смешиваемых растворов $(Bu_4N)_3[{Re_6S_8}Cl_6]$ и $(Bu_4N)_3$ [${Re_6S_8}Cl_6$] для получения ${Re_6S_8}/{Re_6Se_8}@FTO$, а также данные ЭДС.

	1-	{Re6S8}/{Re6Se8}	2-
	${Re_6S_8}/{Re_6Se_8}$	@FTO	${Re_6S_8}/{Re_6Se_8}$
	@FTO		@FTO
ЭДС (S/Se)	0,27	1,03	1,67
Отношение объемов	1:1	2,5:1	3,7:1
({Re6S8}:{Re6Se8})			

Морфология пленок существенно изменяется при увеличении содержания серы в составе пленок (Рисунок 62, а). Для пленки, богатой Se – 1-{Re₆S₈}/{Re₆Se₈}@FTO (S/Se = 0,27/1), получается пористый слой толщиной около 4 мкм, состоящий из сферических частиц диаметром около 500 нм (Рисунок П26). Пористость и толщина пленки уменьшаются при увеличении содержания S. Сферических частиц становится меньше, а толщина пленок уменьшается до 3 мкм и 1,5 мкм для {Re₆S₈}/{Re₆Se₈}@FTO (S/Se = 1,03/1) и 2-{Re₆S₈}/{Re₆Se₈}@FTO (S/Se = 1,6:1), соответственно. Таким образом, образованию сферических частиц способствует присутствие селенидного кластерного комплекса рения. Стоит отметить, что изменение морфологии и состава полученных фотоэлектродов влияет на генерируемый фотоотклик. Действительно, генерируемый фототок выше для 2-{Re₆S₈}/{Re₆Se₈}@FTO (S/Se = 1,6:1), чем для $1-{Re₆S₈}/{Re₆Se₈}@FTO (S/Se = 0,27/1), и является оптимальным для {Re₆S₈}/{Re₆Se₈}@FTO (S/Se = 1,03/1) (Рисунок 62, в).$

Исследованы оптические и фотоэлектрохимические свойства смешанных пленок. В оптические свойства $\{Re_6S_8\}/\{Re_6Se_8\}$ @FTO вносят вклад оба кластерных слоя, однако оптическая ширина запрещенной зоны составляет 2,12 эВ (Рисунок П27), что ближе к значению, полученному для $\{Re_6Se_8\}$ @FTO (2,20 эВ). Фотоэлектрохимические свойства смешанных фотоэлектродов, по-видимому, определяются наличием $\{Re_6Se_8\}$. Действительно, при смешении ядер кластеров $\{Re_6Se_8\}$ и $\{Re_6Se_8\}$ поведение p-типа преобладает для всех соотношений $\{Re_6Se_8\}$: $\{Re_6Se_8\}$.

Ток фотовосстановления возникает для каждого из смешанных фотоэлектродов, и графики Мотта-Шоттки для ${Re_6S_8}/{Re_6Se_8}$ (ØFTO (S/Se = 1,03/1) имеют отрицательный наклон, приписываемый содержанию $\{\operatorname{Re}_6\operatorname{Se}_8\}.$ Действительно, Efbp для ${Re_6S_8}/{Re_6Se_8}$ (@FTO (S/Se = 1,03/1) составляет 1,12 В относительно RHE (Рисунок 63, в), что очень близко к значению, полученному для {Re₆Se₈}@FTO (0,98 В относительно RHE). Однако наличие {Re₆S₈} влияет на физические свойства смешанных фотоэлектродов. В области низких потенциалов возникает положительный наклон графика Мотта-Шоттки, который более выражен, чем небольшой наклон, связанный с вкладом подложки FTO для {Re₆Se₈}@FTO (0,64 В против RHE), и соответствует другому потенциалу E_{fbn} (0,30 В относительно RHE).



Рисунок 62. а) Фотографии СЭМ для смешанных пленок на основе кластерных ядер $\{Re_6S_8\}/\{Re_6Se_8\}$ с различными отношениями S/Se. б) Линейная зависимость между объемными отношениями растворов кластерных комплексов и атомные соотношения определенные из ЭДС для смешанных пленок $\{Re_6S_8\}/\{Re_6Se_8\}$ и в) Кривые тока-потенциала для соответствующих смешанных пленок $\{Re_6S_8\}/\{Re_6Se_8\}$ при переключаемом освещении.

Полученные экспериментальные данные показывают наличие взаимодействия между кластерными единицами в составе {Re₆S₈}/{Re₆Se₈}@FTO и предполагают создание p-nперехода, подобного наблюдаемому в гетероструктуре типа II [112, 113]. Таким образом, в энергетической диаграмме гетероструктуры появляются два псевдоэнергетических уровня, соответствующих потенциалу плоских зон V_{fn} и V_{fp}. Из-за различия значений этих энергетических уровней изгиб зон должен происходить после установления равновесия уровней Ферми. Этот изгиб проявляется выше в сульфидной части из-за большей разницы между уровнем Ферми {Re₆S₈}@FTO и псевдоэнергетическим уровнем, соответствующим V_{fn} В гетероструктуре. Между двумя кластерными частицами генерируются микроэлектрические поля, которые облегчают разделение фотогенерированных электроннопар. Это приводит к улучшению свойств фотопроводимости дырочных пленок ${Re_6S_8}/{Re_6Se_8}$ (a FTO. Генерируемый фототок значительно выше, чем фототоки,

101

зарегистрированные для фотоэлектродов {Re₆S₈}@FTO и {Re₆Se₈}@FTO (Рисунок 63 и Таблица 19).

Увеличение фототока сопровождается увеличением времени жизни большинства носителей заряда по сравнению с пленками на основе селенидных или сульфидных кластерных единиц (Рисунок П28). Более высокие характеристики были достигнуты при отжиге ${Re_6S_8}/{Re_6Se_8}$ @FTO при 200 °C в течение 1 ч (Рисунок 63), как это было сделано в случае ${Re_6Q_8}$ @FTO.



Рисунок 63. Кривые тока от потенциала при переключаемом освещении для ${Re_6S_8}/{Re_6Se_8}@FTO$ и T- ${Re_6S_8}/{Re_6Se_8}@FTO$ и сравнение полученных кривых с пленками на основе кластерного ядра ${Re_6Se_8}$ и ${Re_6Se_8}$ соответственно.

Таким образом, полученные данные показывают, что соосаждение соединений с ядрами {Re₆S₈} и {Re₆Se₈} способствует переносу заряда в фотоэлектродах за счет создания микро-р-п переходов. Рекомбинация носителей заряда настолько ограничена (увеличение времени жизни основных носителей заряда), что приводит к повышенным значениям фототока.

3.10. Характеризация фотоэлектродов ${Re_4Mo_2Q_8}@FTO (Q = S, Se)$

Как уже упоминалось выше, $\{\text{Re4Mo}_2\text{Q}_8\}$ @FTO были также получены методом EPD при приложении напряжения 30 В в течение 30 секунд. Морфология поверхности полученных электродов была охарактеризована методом СЭМ (Рисунок 64). Толщина полученного в процессе EPD кластерного слоя составляет 5 и 8 мкм для $\{\text{Re4Mo}_2\text{S}_8\}$ @FTO и $\{\text{Re4Mo}_2\text{S}_8\}$ @FTO, соответственно. Согласно порошковой дифрактограмме, полученные кластерные слои кристалличны и их состав не соответствует исходным

 $(Bu_4N)_4[{Re_4Mo_2S_8}(CN)_6]$ и $(Bu_4N)_4[{Re_4Mo_2Se_8}(CN)_6]$, а также другим известным неорганическим соединениям (Рисунок П29).



Рисунок 64. Фотографии СЭМ для {Re₄Mo₂Q₈}@FTO (сверху) и T-{Re₄Mo₂Q₈}@FTO (снизу), где Q = S, Se.

По данным ЭДС, соотношение Re/Mo/Q не изменяется в процессе осаждения. В спектрах комбинационного рассеяния для кластерных комплексов (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂Q₈}(CN)₆] и {Re₄Mo₂Q₈}@FTO положение пиков совпадает, что свидетельствует о сохранении состава кластерного ядра. Однако происходит уширение пиков, как и в случае пленок на основе {Re₆Q₈}, что также связано с замещением терминальных цианидных лигандов и потерей симметрии (Рисунок П30).

О сохранении кластерного ядра и частичной потере цианидных лигандов, свидетельствуют данные РФЭС (Рисунок ПЗ1). После процесса ЕРD сохраняется интенсивность и положение пиков Re, Mo и Q = S, Se. Содержание азота и углерода после осаждения уменьшается, что свидетельствует о потере Bu_4N^+ или CN-апикальных лигандов. Пик C 1s сложно разложить на составляющие, однако пик N 1s наблюдается на 398 эВ и 403 эВ. Из-за меньшего содержания азота тетрабутиламмония по сравнению с азотом цианидного лиганда в спектре РФЭС для (Bu_4N)4[{ $Re_4Mo_2Q_8$ }(CN)6] пик меньшей интенсивности (403 эВ) может быть отнесен к азоту тетрабутиламмония, а пик большей интенсивности (398 эВ) – к азоту цианидных лигандов. Для { $Re_4Mo_2Q_8$ }@FTO происходит уменьшение интенсивности пика N 1s (403 эВ) по сравнению с прекурсорами, при этом N 1s (398 эВ) практически не изменяется. Интенсивность пика, соответствующего кислороду, незначительно уменьшается в случае {Re₄Mo₂S₈}@FTO, что связано с наличием сольватных молекул в исходном кластерном комплексе, но положение пика также смещено, что может свидетельствовать о координации молекул H₂O, как и в случае {Re₆Q₈}. В случае {Re₄Mo₂Se₈}@FTO интенсивность пика, соответствующего O 1s, наоборот, значительно увеличивается. Исходя из низкой лабильности цианидных лигандов в кластерных комплексах можно предположить, что цианидные лиганды сохраняются в процессе осаждения, а изменение заряда из-за потери катионов тетрабутиламмония компенсируется H_3O^+ .

Таким образом, в процессе осаждения кластерных комплексов на поверхность FTO заряд кластерного аниона не изменяется и не происходит изменения числа КСЭ. Кластерное ядро сохраняется в процессе осаждения, а изменение интенсивностей пиков C 1s и N 1s может говорить нам о потере катионов Bu₄N⁺ и сохранении апикальных цианидных лигандов.

Как и в случае { Re_6Q_8 }@FTO, полученные пленки были нагреты при 200 °C в течение часа. Согласно данным ЭДС, кластерное ядро сохраняется в процессе отжига. Спектры комбинационного рассеяния для T-{ $\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8$ }@FTO совпадают как с исходными кластерными комплексами (Bu4N)4[{ $\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8$ }(CN)6], так и с { $\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8$ }@FTO, что также подтверждает сохранение кластерного ядра (Рисунок П30).

3.10.1. Оптические и электронные свойства ${Re_4Mo_2Q_8}@FTO (Q = S, Se)$

3.10.1.1. Оптические свойства $\{Re_4Mo_2Q_8\}$ @FTO (Q = S, Se)

Ширина запрещенной зоны для {Re₄Mo₂S₈}@FTO составляет 2,03 эВ и для {Re₄Mo₂Se₈}@FTO – 1,85 эВ (Рисунок 65). При сравнении данных, полученных для {Re₄Mo₂Q₈}@FTO, со спектрами диффузного отражения кластерных комплексов (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂Q₈}(CN)₆] видно, что полученные значения – 2,31 эВ (Q =S) и 2,05 эВ (Q =Se) выше по сравнению с пленками FTO. В обоих случаях после осаждения зеленый (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆] и фиолетовый (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂Se₈}(CN)₆] прекурсоры образуют пленки темно-коричневого цвета.

Как и в случае гомометаллических T-{Re₆Q₈}@FTO, толщина гетерометаллических пленок {Re₄Mo₂Q₈}@FTO при отжиге уменьшается за счет увеличения контактов между кластерными фрагментами. Ширина запрещенной зоны равна 1,95 эВ для T-{Re₄Mo₂S₈}@FTO и 1,82 эВ для T-{Re₄Mo₂Se₈}@FTO. Таким образом, при нагревании

кластерной пленки происходит уменьшение ширины запрещенных зон для пленок T- ${\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8}$ @FTO, что аналогично изменению оптических свойств для гомометаллических пленок T- ${\text{Re}_6\text{Q}_8}$ @FTO. Для пленок T- ${\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8}$ @PMMA@FTO происходит незначительное увеличение ширины запрещенной зоны по сравнению с T- ${\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8}$ @FTO на 0,11 эВ (Q = S) и на 0,16 эВ (Q=Se).



Рисунок 65. Преобразование Кубелки Мунка для $(Bu_4N)_4[{Re_4Mo_2Q_8}(CN)_6]$ (Q = S, Se) (a); ${Re_4Mo_2S_8}@FTO$, T- ${Re_4Mo_2S_8}@FTO$ и T- ${Re_4Mo_2S_8}@PMMA@FTO$ (6); ${Re_4Mo_2Se_8}@FTO$, T- ${Re_4Mo_2Se_8}@FTO$ и T- ${Re_4Mo_2Se_8}@FTO$, T- ${Re_4Mo_2Se_8}@FTO$ и T- ${Re_4Mo_2Se_8}@FTO$.

Стоит отметить, что стабильность кластерных пленок $T-{Re_4Mo_2Q_8}@FTO$ изменяется. Если ${Re_4Mo_2Q_8}@FTO$ были стабильны лишь в растворе ацетонитрила, то отожженные образцы становятся стабильными в воде.

3.10.1.2. Фотоэлектрохимические свойства $\{Re_4Mo_2Q_8\}$ (a) FTO (Q = S, Se)

Для определения свойств {Re₄Mo₂Q₈}@FTO интегрировали в 3-х электродную ячейку в качестве рабочего электрода. В качестве растворителя использовали ацетонитрил, содержащий КІ (6 ммоль/л) и І₂ (0,3 ммоль/л). Согласно кривой зависимости плотности тока от потенциала пленки {Re4Mo2S8}@FTO и {Re4Mo2Se8}@FTO проявляют амбиполярные свойства: в положительной области потенциалов наблюдается ток фотоокисления, а в фотовосстановления. Стоит отрицательной ток отметить, что фотоотклик для {Re₄Mo₂Q₈}@FTO меньше, чем для аналогичных электродов $\{\operatorname{Re}_6 Q_8\}$ (*a*)FTO. Ток фотоокисления пленки $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}$ (@FTO меньше, чем ток фотовосстановления, что может свидетельствовать о преобладании дырок как основных носителей заряда.

Для уточнения природы основных носителей заряда была проведена электрохимическая импедансная спектроскопия. Положительный и отрицательный наклоны кривых Мотта-Шоттки (Рисунок 66) для {Re₄Mo₂S₈}@FTO и {Re₄Mo₂Se₈}@FTO, соответственно, показывают, что для {Re₄Mo₂S₈}@FTO, как и для {Re₆S₈}@FTO, основными носителями заряда являются электроны, а для селенидных аналогов основными носителями являются дырки.



Рисунок 66. Поляризационная кривая при переключаемом освещении для {Re₄Mo₂S₈}@FTO (черная) и {Re₄Mo₂Se₈}@FTO (фиолетовая).

Положение энергетических уровней, подтверждает наблюдаемые амбиполярные электронные свойства. Уровень Ферми, полученный из наклонов графиков Мотта-Шоттки (Рисунок 67, а), составляет –5,46 эВ для {Re₄Mo₂S₈}@FTO и –5,54 эВ для {Re₄Mo₂Se₈}@FTO и располагаются практически в середине запрещенной зоны, что соответствует полученным фотоэлектрохимическим свойствам (Рисунок 67, б).



Рисунок 67. а) Графики Мотта-Шоттки для {Re₄Mo₂S₈}@FTO (зеленый) и {Re₄Mo₂Se₈}@FTO (фиолетовый); б) Рассчитанные энергетические диаграммы для пленок {Re₄Mo₂S₈}@FTO и {Re₄Mo₂Se₈}@FTO.

Для исключения влияния подложки на электронные свойства были получены электроды в виде спрессованных таблеток по аналогии с P-{ Re_6Q_8 }. После спекания таблетки получались непрочные и слишком рассыпчатые, что затруднило как их полировку карбидокремниевой бумагой, для получения гладкой поверхности, так и их соединение с медной проволокой, поэтому измерения не были проведены.

Для T-{Re4Mo₂Q₈}@FTO были измерены кривые зависимости плотности тока от потенциала в водном растворе (Рисунок 68, а). По поляризационным кривым видно, что оба нагретых фотоэлектрода демонстрируют амбиполярное поведение. При это видно, что ток фотоокисления преобладает над током фотовосстановления, что согласуется с графиками Мотта-Шоттки, которые имеют положительный наклон (Рисунок 68, б). Тем не менее, значения E_{fb} незначительно отличаются и смещены в сторону больших значений, относительно {Re4Mo₂Q₈}@FTO (Рисунок 68, в). Кроме того, плотность носителей зарядов в водном растворе увеличивается, что может быть связано с увеличением контактов между кластерными фрагментами после нагрева (Таблица 21).



Рисунок 68. а) Поляризационные кривые для T-{Re₄Mo₂S₈}@FTO (слева) и T-{Re₄Mo₂Se₈}@FTO (справа); б) Графики Мотта-Шоттки для T-{Re₄Mo₂S₈}@FTO (зеленая) и T-{Re₄Mo₂Se₈}@FTO (фиолетовая); в) Сравнение Уровня Ферми (E_f) T-{Re₄Mo₂Q₈}@FTO (оранжевый) и {Re₄Mo₂Q₈}@FTO (серый).

		Т-		Т-
	${Re_4Mo_2S_8}@FTO$	$\{Re_4Mo_2S_8\}$	${Re_4Mo_2Se_8}@FTO$	$\{Re_4Mo_2Se_8\}$
		@FTO		@FTO
$E_{fb}(\Im B)$	-5,46	-5,09	-5,54	-4,99
N (см ⁻³)	8,12 ¹⁸	6,28 ¹⁵	1,95 ²⁰	5,06 ²⁰
I _{ph} при 0V vs				
Ag/AgCl	3,46.10-6	3,8 ·10 ⁻⁶	5,69·10 ⁻⁷	8,73 ·10 ⁻⁷
(А·см ⁻¹)				

Таблица 21. Уровни Ферми и плотность носителей заряда, определенные методом Мотта-Шоттки.

Расположение энергетических уровней { $Re_4Mo_2Q_8$ }@FTO (Q = S, Se) показывает, что данные фотоэлектроды могут быть использованы в реакциях разложения воды. Для проверки этой гипотезы мы изучили стабильность кластерных слоев в буферных растворах при различных pH. До pH = 7 пленка устойчива в водном растворе, а при pH>7 происходило
разрушение кластерного слоя, поэтому мы изучали фотоэлектроды в реакции фотовосстановления воды.

При изучении стабильности пленки с помощью хроноамперометрических кривых под действием света в течение часа видно, что полученные кластерные слои в кислом pH, становятся нестабильны под действием света (Рисунок 69). Более того, $T-{Re_4Mo_2S_8}@FTO$ при измерении в pH = 4 разрушается через несколько минут.



Рисунок 69. Хроноамперометрические кривые, измеренные при потенциале -0,2 В для T-{Re₄Mo₂S₈}@FTO при pH = 5 (a) и для T-{Re₄Mo₂Se₈}@FTO при pH = 4 (б), pH = 5 (в) без и со светом.

Для увеличения стабильности кластерного слоя, полученные пленки были покрыты полиметилметакрилатом (PMMA), который значительно увеличивает стабильность кластерного слоя, как это было показано в Литературном обзоре [96, 97]. Кроме того, PMMA обладает высокой химической и термической стабильностью и прозрачностью в ближней ИК и видимой области. PMMA растворяли в ацетонитриле, после чего кластерную пленку помещали в его раствор и сушили на воздухе. Часть, не покрытую кластерным комплексом, очищали от PMMA и полученным пленкам измеряли стабильность при различных pH. Хроноамперометрические кривые подтверждают значительное увеличение стабильности полученных пленок в растворе вплоть до 8 часов (Рисунок П33).

В результате были получены первые фотоэлектроды на основе кластерных комплексов рения, а также кластерных комплексов рения-молибдена. Оказалось, что морфология и стабильность гетерометаллических кластерных комплексов сильно отличается от гомометаллических аналогов. При сравнении фотоэлектрохимических характеристик кластерных комплексов, нанесенных на FTO, видно, что для ${Re_{Q}}@{FTO}$ плотность носителей заряда (N), выше чем для ${Re_{4}}Mo_{2}Q_{8}$ @FTO. При этом значения фототока (I_{ph}) для ${Re_{4}}Mo_{2}Q_{8}$ @FTO больше, чем для гомометаллических аналогов, что может быть связано с уменьшением ширины запрещенной зоны. Отжиг полученных покрытий при 200 °C приводит в случае ${Re_{6}}Q_{8}$ @FTO к значительному увеличению фотоэлектрохимических характерны противоположные основные носители заряда. Отжиг в случае ${Re_{4}}Mo_{2}Q_{8}$ @FTO приводит к увеличению стабильности полученных пленок, однако основной тип носителей заряда становится одинаковый. Для ${Re_{4}}Mo_{2}Q_{8}$ @FTO было показано, что дополнительное покрытие РММА приводит к увеличению стабильности быти стабильности и остабильности носителенов систем носителенов стабильности носителенов покрытие РММА приводит к увеличению стабильности фототока при изменении pH.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе было проведено последовательное изучение особенностей синтеза, способов выделения и очистки, строения и физико-химических свойств, а также потенциальных применений гетерометаллических кластерных комплексов на основе ядер { $Re_4Mo_2S_8$ }, { $Re_3Mo_3S_8$ }. Было показано, что состав фазы $K_6[Re_6 Mo_xS_8(CN)_5$] (x = 2,75–3,25) зависит от температуры синтеза, а также размера частиц исходных ReS₂ и MoS₂. Методом ESI-MS установлено, что образующаяся фаза содержит кластерные ядра { $Re_4Mo_2S_8$ }, { $Re_3Mo_3S_8$ } и { $Re_2Mo_4S_8$ }, при этом соотношение данных ядер в соединении зависит от условий синтеза. Наличие в составе кластерных ядер с различным соотношением металлов в ядре, скорее всего, является обшей особенностью гетерометаллических кластерных соединений. Варьирование условий синтеза позволяет изменять соотношение сокристаллизующихся кластерных ядер в фазе $K_6[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_5]$ (x = 2,75–3,25). Была разработана методика разделения комплексов с кластерными ядрами {Re₄Mo₂S₈} и {Re₃Mo₃S₈}, основанная на различии окислительно-восстановительных свойств и растворимости солей анионов с такими ядрами. Выделение индивидуальных соединений позволило изучить их электрохимические свойства и провести замещение внешних лигандов. Установлено, что цианидные лиганды могут быть замещены на производные пиридина, что расширяет семейство гетерометаллических кластерных комплексов. Данная методика может быть применена для других октаэдрических кластерных комплексов с цианидными лигандами. Выделение комплексов с ядрами {Re4Mo₂S₈} и {Re₃Mo₃S₈} в виде индивидуальных соединений позволило получить материалы на их основе и сравнить свойства с материалами на основе гомометаллических аналогов. Для соединений с кластерным ядром { $Re_3Mo_3Q_8$ } (Q = S, Se) на данный момент не удалось получить стабильные фотоэлектроды, но для {Re4Mo2Q8} они были успешно получены и в дальнейшем могут быть использованы в фотокаталитическом процессе разложения воды. В данной работе также были исследованы фотоэлектроды на основе комплексов рения с ядрами {Re₆Q₈}. Стоит отметить, что полученные пленки демонстрируют амбиполярный тип полупроводимости, что является нечастым явлением. Кроме того, было установлено, что термическая стабильность кластерных соединений позволяет провести отжиг полученных покрытий. Отжиг пленок значительно увеличивает фототок за счет увеличения плотности слоя и, как следствие, уменьшения расстояния между кластерными фрагментами. Методика отжига может быть в дальнейшем применена для других кластерных фотоэлектродов, что может значительно увеличить их фотоэлектрохимические свойства. Покрытие пленок РММА увеличивает стабильность полимерным слоем полученных покрытий И незначительно влияет на фотоэлектрохимические характеристики.

выводы

1. Установлено, что состав твердого раствора $K_6[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_5]$ (x = 2,75–3,25) зависит от температуры спекания сульфидов MS_2 (M = Re, Mo) и температуры синтеза. Фаза с бо́льшим содержанием Re в кластерном ядре образуется при повышении этих температур, а фаза с бо́льшим содержанием Mo – при понижении. Установлено, что полученная фаза содержит кластерные ядра {Re₄Mo₂S₈}, {Re₃Mo₃S₈} и {Re₂Mo₄S₈}.

2. На основе различной растворимости и окислительно-восстановительных свойств гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами $\{Re_4Mo_2S_8\}$ и $\{Re_3Mo_3S_8\}$ разработаны методики их выделения в виде индивидуальных соединений. Соединения $(Bu_4N)_4[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]$ и $K_5[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]$ получены в препаративных количествах.

3. Согласно данным ЦВА для соединений (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆] и (Ph₄P)₅[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆] увеличение содержания Мо в кластерном ядре приводит к увеличению числа электрохимических переходов и смещению их потенциалов в катодную область.

4. Данные EXAFS и квантово-химических расчетов в рамках метода DFT для кластерных анионов [$\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6$]ⁿ⁻ (n = 4–7) и [$\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6$]ⁿ⁻ (n = 4–6) показывают, что межатомные расстояния Re–Re уменьшаются, а Мо–Мо увеличиваются при окислении кластерного ядра, что сопровождается значительным искажением металоостова, средние расстояния М–М при этом меняются слабо.

5. Найдены условия замещения цианидных терминальных лигандов на производные пиридина в соединениях $(Bu_4N)_4[{Re_4Mo_2S_8}(CN)_6]$ и $K_5[{Re_3Mo_3S_8}(CN)_6]$. В результате получен ряд соединений $[{Re_{6-x}Mo_xS_8}_L_6]$ (x = 2–3; L = py, etpy, tbp).

6. Разработаны методики нанесения кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}$ (Q = S, Se) на подложку FTO с образованием стабильных покрытий с полупроводниковой проводимостью, обеспечиваемой наличием электронов и дырок в качестве основных носителей заряда. Для пленок, содержащих одновременно кластерные комплексы с ядрами $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$, показана возможность создания микро p-n перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Ivanova, M. N., Vorotnikov, Y. A., Plotnikova, E. E., Marchuk, M. V., Ivanov, A. A., Asanov, I. P., Tsygankova, A. R., Grayfer, E. D., Fedorov, V. E., Shestopalov, M. A. Hexamolybdenum Clusters Supported on Exfoliated h-BN Nanosheets for Photocatalytic Water Purification // Inorg. Chem. – 2020. – V. 59. – N. 9. – P. 6439–6448.

 Nguyen, T. K. N., Grasset, F., Cordier, S., Amela-Cortes, M., Matsui, Y., Ohashi, N., Shirahata, N., Uchikoshi, T. Preparation and characterization of hollow silica nanocomposite functionalized with UV absorbable molybdenum cluster // Adv. Powder Technol. – 2020. – V. 31. – N. 2. – P. 895–903.

 Feliz, M., Atienzar, P., Amela-Cortés, M., Dumait, N., Lemoine, P., Molard, Y., Cordier,
 S. Supramolecular Anchoring of Octahedral Molybdenum Clusters onto Graphene and Their Synergies in Photocatalytic Water Reduction // Inorg. Chem. – 2019. – V. 58. – N. 22. – P. 15443–15454.

4. Feliz, M., Puche, M., Atienzar, P., Concepción, P., Cordier, S., Molard, Y. In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water // ChemSusChem. – 2016. – V. 9. – N. 15. – P. 1963–1971.

5. Nguyen, T. K. N., Dumait, N., Grasset, F., Cordier, S., Berthebaud, D., Matsui, Y., Ohashi, N., Uchikoshi, T. Zn–Al Layered Double Hydroxide Film Functionalized by a Luminescent Octahedral Molybdenum Cluster: Ultraviolet–Visible Photoconductivity Response // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – V. 12. – N. 36. – P. 40495–40509.

6. Vorotnikova, N. A., Bardin, V. A., Vorotnikov, Y. A., Kirakci, K., Adamenko, L. S., Alekseev, A. Y., Meyer, H.-J., Kubát, P., Mironov, Y. V., Lang, K., Shestopalov, M. A. Heterogeneous photoactive antimicrobial coatings based on a fluoroplastic doped with an octahedral molybdenum cluster compound // Dalton Trans. – 2021. – V. 50. – N. 24. – P. 8467–8475.

7. Vorotnikov, Y. A., Novikova, E. D., Solovieva, A. O., Shanshin, D. V., Tsygankova, A. R., Shcherbakov, D. N., Efremova, O. A., Shestopalov, M. A. Single-domain antibody C7b for address delivery of nanoparticles to HER2-positive cancers // Nanoscale. – 2020. – V. 12. – N. 42. – P. 21885–21894.

8. Vorotnikov, Y. A., Pozmogova, T. N., Solovieva, A. O., Miroshnichenko, S. M., Vorontsova, E. V., Shestopalova, L. V., Mironov, Y. V., Shestopalov, M. A., Efremova, O.

A. Luminescent silica mesoparticles for protein transduction // Mater. Sci. Eng. C. – 2019. –
 V. 96. – P. 530–538.

9. Kirakci, K., Nguyen, T. K. N., Grasset, F., Uchikoshi, T., Zelenka, J., Kubát, P., Ruml, T., Lang, K. Electrophoretically Deposited Layers of Octahedral Molybdenum Cluster Complexes: A Promising Coating for Mitigation of Pathogenic Bacterial Biofilms under Blue Light // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – V. 12. – N. 47. – P. 52492–52499.

10. Sokolov, M. N., Mihailov, M. A., Peresypkina, E. V., Brylev, K. A., Kitamura, N., Fedin, V. P. Highly luminescent complexes $[Mo_6X_8(n-C_3F_7COO)_6]^{2-}$ (X = Br, I) // Dalton Trans. – 2011. – V. 40. – N. 24. – P. 6375.

11. Aubert, T., Nerambourg, N., Saito, N., Haneda, H., Ohashi, N., Mortier, M., Cordier, S., Grasset, F. Tunable Visible Emission of Luminescent Hybrid Nanoparticles Incorporating Two Complementary Luminophores: ZnO Nanocrystals and [Mo₆Br₁₄]^{2–} Nanosized Cluster Units // Part. Part. Syst. Charact. – 2013. – V. 30. – N. 1. – P. 90–95.

12. Sciortino, F., Cretu, O., Karanikolas, V., Grasset, F., Cordier, S., Ariga, K., Kuroda, T., Kimoto, K. Surface Plasmon Tunability of Core–Shell Au@Mo₆ Nanoparticles by Shell Thickness Modification // J. Phys. Chem. Lett. – 2022. – V. 13. – N. 9. – P. 2150–2157.

13. Novikova, E. D., Vorotnikov, Y. A., Nikolaev, N. A., Tsygankova, A. R., Shestopalov, M. A., Efremova, O. A. The role of gold nanoparticles' aspect ratio in plasmon-enhanced luminescence and the singlet oxygen generation rate of Mo₆ clusters // Chem. Comm. – 2021. – V. 57. – N. 63. – P. 7770–7773.

14. Ly, G. T., Choi, J., Kim, Y., Kim, Y., Kim, S., Yang, S.-H., Kim, S.-J. One-dimensional lead iodide hybrid stabilized by inorganic hexarhenium cluster cations as a new broad-band emitter // RSC Adv. – 2021. – V. 11. – N. 40. – P. 24580–24587.

15. Molard, Y., Ledneva, A., Amela-Cortes, M., Cîrcu, V., Naumov, N. G., Mériadec, C., Artzner, F., Cordier, S. Ionically Self-Assembled Clustomesogen with Switchable Magnetic/Luminescence Properties Containing $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ (n = 3, 4) Anionic Clusters // Chem. Mater. – 2011. – V. 23. – N. 23. – P. 5122–5130.

16. Renaud, A., Wilmet, M., Truong, T. G., Seze, M., Lemoine, P., Dumait, N., Chen, W., Saito, N., Ohsawa, T., Uchikoshi, T., Ohashi, N., Cordier, S., Grasset, F. Transparent tantalum cluster-based UV and IR blocking electrochromic devices // J. Mater. Chem. C. – 2017. – V. 5. – N. 32. – P. 8160–8168.

17. Renaud, A., Nguyen, T. K. N., Grasset, F., Raissi, M., Guillon, V., Delabrouille, F., Dumait, N., Jouan, P.-Y., Cario, L., Jobic, S., Pellegrin, Y., Odobel, F., Cordier, S., Uchikoshi, T. Preparation by electrophoretic deposition of molybdenum iodide cluster-based functional nanostructured photoelectrodes for solar cells // Electrochim. Acta. – 2019. – V. 317. – P. 737–745.

18. Nguyen, T. K. N., Renaud, A., Wilmet, M., Dumait, N., Paofai, S., Dierre, B., Chen, W., Ohashi, N., Cordier, S., Grasset, F., Uchikoshi, T. New ultra-violet and near-infrared blocking filters for energy saving applications: fabrication of tantalum metal atom cluster-based nanocomposite thin films by electrophoretic deposition // J. Mater. Chem. C. -2017. - V. 5. - N. 40. - P. 10477-10484.

19. Renaud, A., Grasset, F., Dierre, B., Uchikoshi, T., Ohashi, N., Takei, T., Planchat, A., Cario, L., Jobic, S., Odobel, F., Cordier, S. Inorganic Molybdenum Clusters as Light-Harvester in All Inorganic Solar Cells: A Proof of Concept // ChemistrySelect. – 2016. – V. 1. – N. 10. – P. 2284–2289.

20. Lebastard, C., Wilmet, M., Cordier, S., Comby-Zerbino, C., MacAleese, L., Dugourd, P., Ohashi, N., Uchikoshi, T., Grasset, F. High performance $\{Nb_5TaX_{12}\}$ @PVP (X = Cl, Br) cluster-based nanocomposites coatings for solar glazing applications // Sci. Technol. Adv. Mater. - 2022. - V. 23. - N. 1. - P. 446-456.

21. Renaud, A., Jouan, P.-Y., Dumait, N., Ababou-Girard, S., Barreau, N., Uchikoshi, T., Grasset, F., Jobic, S., Cordier, S. Evidence of the Ambipolar Behavior of Mo₆ Cluster Iodides in All-Inorganic Solar Cells: A New Example of Nanoarchitectonic Concept // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2022. – V. 14. – N. 1. – P. 1347–1354.

Litvinova, Y. M., Gayfulin, Y. M., Kovalenko, K. A., Samsonenko, D. G., van Leusen, J., Korolkov, I. V., Fedin, V. P., Mironov, Y. V. Multifunctional Metal–Organic Frameworks Based on Redox-Active Rhenium Octahedral Clusters // Inorg. Chem. – 2018. – V. 57. – N. 4. – P. 2072–2084.

23. Nguyen, N. T. K., Lebastard, C., Wilmet, M., Dumait, N., Renaud, A., Cordier, S., Ohashi, N., Uchikoshi, T., Grasset, F. A review on functional nanoarchitectonics nanocomposites based on octahedral metal atom clusters (Nb₆, Mo₆, Ta₆, W₆, Re₆): inorganic 0D and 2D powders and films // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2022. – V. 23. – N. 1. – P. 547–578.

24. McCarley, R. E., Hughes, B. G., Cotton, F. A., Zimmerman, R. The Two-Electron Oxidation of Metal Atom Cluster Species of the Type $[M_6X_{12}]^{2+}$ // Inorg. Chem. – 1965. – V. 4. – N. 10. – P. 1491–1492.

25. Espenson, J. H., McCarley, R. E. Oxidation of Tantalum Cluster Ions // J. Am. Chem. Soc. – 1966. – V. 88. – N. 5. – P. 1063–1064.

26. Yoshimura T., Ishizaka S., Umakoshi K., Sasaki Y., Kim H.-B., Kitamura N. Hexarhenium(III) clusters $[\text{Re}_6(\mu_3-S)_8X_6]^{4-}$ (X⁻ = Cl⁻, Br⁻, l⁻) are luminescent at room temperature // Chem. Lett. – 1999. – N. 7. – P. 697–698.

27. Zietlow T.C., Hopkins M.D., Gray H.B. Electronic spectroscopy and photophysics of d4 clusters // J. Solid State Chem. – 1985. – V. 57. – N. 1. – P. 112–119.

28. Krasilnikova, A. A., Shestopalov, M. A., Brylev, K. A., Kirilova, I. A., Khripko, O. P., Zubareva, K. E., Khripko, Y. I., Podorognaya, V. T., Shestopalova, L. V., Fedorov, V. E., Mironov, Y. V. Prospects of molybdenum and rhenium octahedral cluster complexes as X-ray contrast agents // J. Inorg. Biochem. – 2015. – V. 144. – P. 13–17.

29. Akagi, S., Fujii, S., Kitamura, N. A study on the redox, spectroscopic, and photophysical characteristics of a series of octahedral hexamolybdenum($\langle scp \rangle ii \langle scp \rangle$) clusters: $[\{Mo_6X_8\}Y_6]^{2-}$ (X, Y = Cl, Br, or I) // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – N. 4. – P. 1131–1139.

30. Perrin, A., Sergent, M., Fischer, O. New compounds of the type $Mo_2Re_4X_8$ (M = S, Se) containing octahedral Mo_2Re_4 clusters // Mater. Res. Bull. – 1978. – V. 13. – N. 4. – P. 259–264.

31. Hönle, W., Flack, H. D., Yvon, K. Single crystal X-ray study of Mo_6Se_8 -type selenides containing partially substituted (Mo,Me)₆ clusters (Me = Ru,Re) // J. Solid State Chem. – 1983. – V. 49. – N. 2. – P. 157–165.

32. Perrin, A., Chevrel, R., Sergent, M., Fischer, Ø. Synthesis and electrical properties of new chalcogenide compounds containing mixed (Mo, Me)₆ octahedral clusters (Me = Ru or Rh) // J. Solid State Chem. – 1980. – V. 33. – N. 1. – P. 43–47.

33. Berry, F. J., Gibbs, C. D. Synthesis of metal molybdenum tellurides of composition $Mo_{6-x}M_xTe_8$ (M = Ru or Rh) // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1991. – N. 1. – P. 57–59.

34. Berry, F. J., Gibbs, C. D., Greaves, C. Structural properties of the molybdenumruthenium telluride of composition $Mo_{4.5}Ru_{1.5}Te_8$ // J. Solid State Chem. – 1991. – V. 92. – N. 1. – P. 148–153.

35. Neuhausen, J., Finckh, E. W., Tremel, W. Nb_xRu_{6-x}Te₈, New Chevrel-Type Clusters Containing Niobium and Ruthenium // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35. – N. 19. – P. 5622–5626.

36. Meyer, J. L., McCarley, R. E. Chemistry of the polynuclear metal halides. 13. Mixedmetal $M_6X_{12}^{n+}$ species containing both tantalum and molybdenum // Inorg. Chem. – 1978. – V. 17. – N. 7. – P. 1867–1872.

37. Hodali, H. A., Hung, H., Shriver, D. F. Mass spectroscopic evidence for the formation of mixed-metal octahedral clusters $[Mo_nW_{6-n}Cl_{14}]^{2-}$ // Inorganica Chim. Acta. – 1992. – V. 198–200. – P. 245–248.

38. Bronger W., Koppe C/, Loevenich M., Schmitz D., Schuster T. Cs₃Re₅OsS₁₁, eine Verbindung mit gemischten Rhenium-Osmium-Clustern // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1997. – V. 623. – P. 695–698.

39. Tulsky, E. G., Long, J. R. Heterometal Substitution in the Dimensional Reduction of Cluster Frameworks: Synthesis of Soluble $[Re_{6-n}Os_nSe_8Cl_6]^{(4-n)-}$ (n = 1-3) Cluster-Containing Solids // Inorg. Chem. – 2001. – V. 40. – N. 27. – P. 6990–7002.

40. Tulsky, E. G., Crawford, N. R. M., Baudron, S. A., Batail, P., Long, J. R. Cluster-to-Metal Magnetic Coupling: Synthesis and Characterization of 25-Electron [Re_{6nOs_nSe₈(CN)₆]⁽⁵⁻ⁿ⁾⁻ (n = 1, 2) Clusters and {Re_{6-n}Os_nSe₈[CNCu(Me₆tren)]₆}⁹⁺ (n = 0, 1, 2) Assemblies // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125. – N. 50. – P. 15543–15553.}

41. Brylev, K. A., Naumov, N. G., Kozlova, S. G., Ryzhikov, M. R., Kim, S.-J., Kitamura, N. Synthesis and structures of new octahedral heterometal rhenium-osmium cluster complexes // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – V. 38. – N. 3. – P. 183–191.

42. Artemkina, S. B., Naumov, N. G., Kondrakov, K. N., Virovets, A. V., Kozlova, S. G., Fedorov, V. E. Cluster Complexes with the Novel Heterometallic Cluster Core {Mo₅NbI₈}: Synthesis, Excision Reactions, and Crystal Structures // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2010. – V. 636. – N. 3–4. – P. 483–491.

43. Artemkina, S. B., Tarasenko, M. S., Virovets, A. V., Naumov, N. G. Heterometallic clusters with the {Mo₅NbI₈} core: The synthesis and crystal structures of

(Ph₄P)₂[Mo₅NbI₈Cl₆] and (4-MePyH)₅[Mo₅NbI₈Cl₆]Cl₂ // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – V. 38. – N. 4. – P. 257–263.

44. Naumov, N. G., Brylev, K. A., Mironov, Y. V, Virovets, A. V, Fenske, D., Fedorov, V.
E. Synthesis and structures of new octahedral water-soluble heterometal rhenium– molybdenum clusters // Polyhedron. – 2004. – V. 23. – N. 4. – P. 599–603.

45. Gayfulin, Y. M., Naumov, N. G., Rizhikov, M. R., Smolentsev, A. I., Nadolinny, V. A., Mironov, Y. V. Heterometallic clusters with a new { $Re_3Mo_3S_8$ } core: direct synthesis, properties and DFT calculations // Chem. Comm. – 2013. – V. 49. – N. 85. – P. 10019.

46. Gayfulin, Ya. M., Smolentsev, A. I., Mironov, Yu. V., Naumov, N. G. Crystal structure of heterometallic cluster compounds $K_{5.3}Rb_{0.7}[Re_3Mo_3S_8(CN)_5]$ and $K_{4.4}Cs_{1.6}[Re_3Mo_3S_8(CN)_5]$ // J. Struct. Chem. – 2017. – V. 58. – N. 1. – P. 203–206.

47. Virovets, A. V., Gayfulin, Y. M., Peresypkina, E. V., Mironov, Y. V., Naumov, N. G. Novel 'anti-Prussian blue' structure based on Zn^{2+} nodes and $[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]^{6-}$ heterometallic cluster spacers and its rearrangement to Prussian blue // CrystEngComm. – 2015. – V. 17. – N. 6. – P. 1477–1482.

48. Gayfulin, Ya. M., Piryazev, D. A., Mironov, Yu. V., Naumov, N. G. Framework coordination polymer based on the $[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]^{6-}$ heterometallic cluster anions and Cd^{2+} cations // Russ. J. Inorg. Chem. – 2017. – V. 43. – N. 6. – P. 364–367.

49. Muravieva, V. K., Gayfulin, Y. M., Ryzhikov, M. R., Novozhilov, I. N., Samsonenko, D. G., Piryazev, D. A., Yanshole, V. V., Naumov, N. G. Mixed-metal clusters with a {Re₃Mo₃Se₈} core: from a polymeric solid to soluble species with multiple redox transitions // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – N. 10. – P. 3366–3377.

50. Muravieva, V. K., Gayfulin, Y. M., Prestipino, C., Lemoine, P., Ryzhikov, M. R., Yanshole, V. V., Cordier, S., Naumov, N. G. Tailoring Heterometallic Cluster Functional Building Blocks: Synthesis, Separation, Structural and DFT Studies of [Re_{6-x}Mo_xSe₈(CN)₆]^{*n*-}// Chem. Eur. J. – 2019. – V. 25. – N. 66. – P. 15040–15045.

51. Muravieva, V. K., Loginov, I. P., Sukhikh, T. S., Ryzhikov, M. R., Yanshole, V. V., Nadolinny, V. A., Dorcet, V., Cordier, S., Naumov, N. G. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Study of Redox-Active Heterometallic Cluster-Based Complexes [Re₅MoSe₈(CN)₆]^{*n*}// Inorg. Chem. – 2021. – V. 60. – N. 12. – P. 8838–8850.

52. Nebbache N., Belhocine Y., Meghezzi A. DFT analysis of electronic and bonding properties in face-bridged inorganic octahedral clusters M_6L_{14} // Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci. – 2014. – V. 5. – P. 902.

53. Nebbache N., Fontaine B., Meyer H.J., Gautier R., Halet J. Theoretical analysis of the structure and bonding in electron-rich edge-bridged octahedral tungsten chloride clusters // Solid State Sci. – 2013. – V. 19. – P. 150–155.

54. Bronger W., Miessen H.J., Muller P., Neugroschel R. Synthesis and crystal- structure of Li₄Re₆S₁₁ // J. Less-Common Met. – 1985. – V.105. – N.2. – P. 303- 310. . – 1985. – V. 105. – N. 2. – P. 303–310.

55. Zheng Z.P., Long J.R., Holm R.H. A basis set of Re_6Se_8 cluster building blocks and demonstration of their linking capability: directed synthesis of an $Re_{12}Se_{16}$ dicluster // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V. 119. – N. 9. – P. 2163–2171.

56. Yarovoi, S. S., Mironov, Y. V., Naumov, D. Y., Gatilov, Y. V., Kozlova, S. G., Kim, S.-J., Fedorov, V. E. Octahedral Hexahydroxo Rhenium Cluster Complexes [Re₆Q₈(OH)₆]⁴⁻ (Q: S, Se): Synthesis, Structure, and Properties. // Chem. Inform. – 2005. – V. 36. – N. 49.

57. Kirakci, K., Cordier, S., Perrin, C. Synthesis and Characterization of $Cs_2Mo_6X_{14}$ (X = Br or I) Hexamolybdenum Cluster Halides: Efficient Mo6 Cluster Precursors for Solution Chemistry Syntheses // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2005. – V. 631. – N. 2–3. – P. 411–416.

58. Slougui A., Mironov Y. V., Perrin A., Fedorov V. E. An octahedral rhenium cluster with (CN) ligands: The crystal structure of KCs₃Re₆S₈(CN)₆ // Croat. Chem. Acta. – 1995. – V. 68. – N. 4. – P. 885–890.

59. Brylev, K. A., Virovets, A. V., Naumov, N. G., Mironov, Yu. V., Fenske, D., Fedorov, V. E. Synthesis and structure of a new octahedral molybdenum thiocyanide cluster complex K₇[Mo₆(µ₃-S)₈(CN)₆]·8H₂O // Russ. Chem. Bull. – 2001. – V. 50. – N. 7. – P. 1140–1143.

60. Naumov, N. G., Virovets, A. V., Podberezskaya, N. V., Fedorov, V. E. Synthesis and crystal structure of $K_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ ·3.5H₂O // J. Struct. Chem. – 1997. – V. 38. – N. 5. – P. 857–862.

61. Mironov, Y. V., Virovets, A. V., Naumov, N. G., Ikorskii, V. N., Fedorov, V. E. Excision of the {Mo₆Se₈} Cluster Core from a Chevrel Phase: Synthesis and Properties of the First Molybdenum Octahedral Cluster Selenocyanide Anions $[Mo_6Se_8(CN)_6]^{7-}$ and $[Mo_6Se_8(CN)_6]^{6-}$ // Chem. Eur. J. – 2000. – V. 6. – N. 8. – P. 1361–1365.

62. Magliocchi, C., Xie, X., Hughbanks, T. A Cyanide-Bridged Chain of Mo₆Se₈ Clusters: A Product of Cyanide-Melt Cluster Synthesis // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39. – N. 22. – P. 5000–5001.

63. Mironov, Y. V., Fedorov, V. E., McLauchlan, C. C., Ibers, J. A. Layered $K_4[Re_6S_{10}(CN)_2]$ and Chainlike $K_4[Re_6Se_{10}(CN)_4]$: New Types of Chalcocyanide Cluster Compounds with Bridging Chalcogenide Ligands // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39. – N. 8. – P. 1809–1811.

64. Mironov, Y. V., Naumov, N. G., Kozlova, S. G., Kim, S.-J., Fedorov, V. E. $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{n-}$ (n=6, 8): A Sulfido-Cyanide Rhenium Cluster with an Interstitial Carbon Atom // Angew. Chem., Int. Ed. – 2005. – V. 44. – N. 42. – P. 6867–6871.

65. Schäfer, H., Schnering, H.-G. V., Tillack, J., Kuhnen, F., Wöhrle, H., Baumann, H. Neue Untersuchungen über die Chloride des Molybdäns // Z. Anogr. Allg. Chem. . – 1967. – V. 353. – N. 5–6. – P. 281–310.

66. Hogue, R. D., McCarley, R. E. Chemistry of polynuclear metal halides. V. Reactions and characterization of compounds containing tungsten halide cluster species // Inorg. Chem. – 1970. – V. 9. – N. 6. – P. 1354–1360.

67. Kolesnichenko, V., Messerle, L. Facile Reduction of Tungsten Halides with Nonconventional, Mild Reductants. 2. Four Convenient, High-Yield Solid-State Syntheses of the Hexatungsten Dodecachloride Cluster W_6Cl_{12} and Cluster Acid $(H_3O)_2[W_6(\mu_3-Cl)_8Cl_6](OH_2)_x$, Including New Cation-Assisted Ternary Routes // Inorg. Chem. – 1998. – V. 37. – N. 15. – P. 3660–3663.

68. Zheng Y.-Q., Peters K., Hönle W., Grin Y., Schnering H. The crystal structure of tungsten(II) bromide, W_6Br_{12} // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. – 1997. – V. 212. – N. 6. – P. 453–457.

69. Dorman, W. C., McCarley, R. E. Chemistry of the polynuclear metal halides. XII. Preparation of molybdenum and tungsten $M_6X_8^{4+}$ clusters by reduction of higher halides in molten sodium halide--aluminum halide mixtures // Inorg. Chem. – 1974. – V. 13. – N. 2. – P. 491–493.

70. Khutornoi, V. A., Naumov, N. G., Mironov, Yu. V., Oeckler, O., Simon, A., Fedorov, V. E. Novel Complexes $[M(DMF)_6][Mo_6Br_8(NCS)_6]$ (M = Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺): Synthesis, Structure Determination, and Properties // Russ. J. Inorg. Chem. – 2002. – V. 28. – N. 3. – P. 183–190.

71. Ströbele, M., Meyer, H.-J. A Reaction Cycle for Octahedral Tungsten Iodide Clusters // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56. – N. 10. – P. 5880–5884.

72. Guichard M. Sur un iodure de molybdène // Compt. Rend. – 1896. – V. 123. – P. 821– 823.

73. von Klanberg F, Kohslütter H.W. Darstellung von molybdäntrijodid und -dijodid // Z. Naturforsch. B. – 1960. – V. 15. – N. 9. – P. 616–619.

74. Яровой С.С., Тарасенко М.С., Брылев К.А., Вировец А.В., Миронов Ю.В., Ванг К.-К., Федоров В.Е. Синтез, кристаллическая структура и фотофизические свойства кислоты (H₃O)₂[{W₆Br₈}Br₆]·4H₂O // Коорд. химия. – 2012. – V. 38. – N. 6. – P. 423–429.

75. Simon, A., von Schnering, H.-G., Schäfer, H. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. LXIX K₄Nb₆Cl₁₈ Darstellung, Eigenschaften und Struktur // Z. Anogr. Allg. Chem. . – 1968. – V. 361. – N. 5–6. – P. 235–248.

76. Preetz W., Harder K. Trennung und Charakterisierung der metallgemischten Cluster $[(Nb_nTa_{6-n})Cl^i{}_{12}]^{2+}$, n = 0-6 // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1991. – V. 597. – P. 163–172.

77. Magliocchi C., Xie X.B., Hughbanks T. A cyanide-bridged chain of Mo₆Se₈ clusters: A product of cyanide-melt cluster synthesis // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39. – N. 22. – P. 5000–5001.

78. Saito T., Yamamoto N., Yamagata T., Imoto H. Synthesis of $[Mo_6S_8(PEt_3)_6]$ by reductive dimerization of a trinuclear molybdenum chloro sulfido cluster complex coordinated with triethylphosphine and methanol - a molecular-model for superconducting Chevrel phases // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – V. 110. – N. 5. – P. 1646–1647.

79. Saito, T., Yamamoto, N., Nagase, T., Tsuboi, T., Kobayashi, K., Yamagata, T., Imoto, H., Unoura, K. Molecular models of the superconducting chevrel phases: syntheses and structures of $[Mo_6X_8(PEt_3)_6]$ and $[PPN][Mo_6X_8(PEt_3)_6]$ (X = S, Se; PPN = $(Ph_3P)_2N$) // Inorg. Chem. – 1990. – V. 29. – N. 4. – P. 764–770.

80. Saito T., Yoshikawa A., Yamagata T., Imoto H., Unoura K. Synthesis, structure, and electronic-properties of octakis(μ_3 -sulfido)hexakis(triethylphosphine)hexatungsten as a tungsten analog of the molecular-model for superconducting chevrel phases // Inorg. Chem. – 1989. – V. 28. – N. 18. – P. 3588–3592.

81. Muravieva, V. K., Gayfulin, Y. M., Lemoine, P., Naumov, N. G., Cordier, S. Stabilization of interpenetrating cluster-based frameworks promoted by N–H···X hydrogen bonds: synthesis, structures and properties of $\{[Cd(NH_3)_4]_3[Re_3Mo_3Se_8(CN)_6]\}X$ (X = Cl, Br and I) // CrystEngComm. – 2018. – V. 20. – N. 29. – P. 4164–4172.

82. Muravieva, V. K., Lemoine, P., Cordier, S., Naumov, N. G. Crystal Structure of Layered Cyano-Bridged Coordination Polymers [M(NH₃)₆]₄[{M(NH₃)₂} {Re₃Mo₃Se₈(CN)₆}₂]·15H₂O (M = Co, Ni) // J. Struct. Chem. – 2019. – V. 60. – N. 1. – P. 99–105.

83. Kirakci, K., Kubát, P., Dušek, M., Fejfarová, K., Šícha, V., Mosinger, J., Lang, K. A Highly Luminescent Hexanuclear Molybdenum Cluster – A Promising Candidate toward Photoactive Materials // Eur. J. Inorg. Chem. – 2012. – V. 2012. – N. 19. – P. 3107–3111.

84. Costuas, K., Garreau, A., Bulou, A., Fontaine, B., Cuny, J., Gautier, R., Mortier, M., Molard, Y., Duvail, J.-L., Faulques, E., Cordier, S. Combined theoretical and time-resolved photoluminescence investigations of $[Mo_6Br^i_8Br^a_6]^{2-}$ metal cluster units: evidence of dual emission // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17. – N. 43. – P. 28574–28585.

85. Evtushok, D. V., Melnikov, A. R., Vorotnikova, N. A., Vorotnikov, Y. A., Ryadun, A. A., Kuratieva, N. V., Kozyr, K. V., Obedinskaya, N. R., Kretov, E. I., Novozhilov, I. N., Mironov, Y. V., Stass, D. V., Efremova, O. A., Shestopalov, M. A. A comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – N. 35. – P. 11738–11747.

86. Ivanov, A. A., Konovalov, D. I., Pozmogova, T. N., Solovieva, A. O., Melnikov, A. R., Brylev, K. A., Kuratieva, N. V., Yanshole, V. V., Kirakci, K., Lang, K., Cheltygmasheva, S. N., Kitamura, N., Shestopalova, L. V., Mironov, Y. V., Shestopalov, M. A. Water-soluble Re₆ -clusters with aromatic phosphine ligands – from synthesis to potential biomedical applications // Inorg. Chem. Front. – 2019. – V. 6. – N. 4. – P. 882–892.

87. Nguyen, N. T. K., Renaud, A., Dierre, B., Bouteille, B., Wilmet, M., Dubernet, M., Ohashi, N., Grasset, F., Uchikoshi, T. Extended Study on Electrophoretic Deposition Process of Inorganic Octahedral Metal Clusters: Advanced Multifunctional Transparent Nanocomposite Thin Films // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2018. – V. 91. – N. 12. – P. 1763– 1774.

88. Holgado, M., García-Santamaría, F., Blanco, A., Ibisate, M., Cintas, A., Míguez, H., Serna, C. J., Molpeceres, C., Requena, J., Mifsud, A., Meseguer, F., López, C.

Electrophoretic Deposition To Control Artificial Opal Growth // Langmuir. – 1999. – V. 15. – N. 14. – P. 4701–4704.

89. Cho, J., Konopka, K., Rożniatowski, K., García-Lecina, E., Shaffer, M. S. P., Boccaccini,
A. R. Characterisation of carbon nanotube films deposited by electrophoretic deposition //
Carbon N. Y. - 2009. - V. 47. - N. 1. - P. 58–67.

90. Wu, Z.-S., Pei, S., Ren, W., Tang, D., Gao, L., Liu, B., Li, F., Liu, C., Cheng, H.-M. Field Emission of Single-Layer Graphene Films Prepared by Electrophoretic Deposition // Adv. Mater. – 2009. – V. 21. – N. 17. – P. 1756–1760.

91. Zhu, H., Liu, H., Zhitomirsky, I., Zhu, S. Preparation of metal–organic framework films by electrophoretic deposition method // Mater. Lett. – 2015. – V. 142. – P. 19–22.

92. Hod, I., Bury, W., Karlin, D. M., Deria, P., Kung, C.-W., Katz, M. J., So, M., Klahr, B., Jin, D., Chung, Y.-W., Odom, T. W., Farha, O. K., Hupp, J. T. Directed Growth of Electroactive Metal-Organic Framework Thin Films Using Electrophoretic Deposition // Adv. Mater. – 2014. – V. 26. – N. 36. – P. 6295–6300.

93. Streich, C., Koenen, S., Lelle, M., Peneva, K., Barcikowski, S. Influence of ligands in metal nanoparticle electrophoresis for the fabrication of biofunctional coatings // Appl. Surf. Sci. – 2015. – V. 348. – P. 92–99.

94. Liu, J., Wu, Z., Li, T., Zhou, D., Zhang, K., Sheng, Y., Cui, J., Zhang, H., Yang, B. Electrophoretic deposition of fluorescent Cu and Au sheets for light-emitting diodes // Nanoscale. – 2016. – V. 8. – N. 1. – P. 395–402.

95. Nguyen, T. K. N., Grasset, F., Dierre, B., Matsunaga, C., Cordier, S., Lemoine, P., Ohashi, N., Uchikoshi, T. Fabrication of Transparent Thin Film of Octahedral Molybdenum Metal Clusters by Electrophoretic Deposition // ECS J. Solid State Sci. Technol. – 2016. – V. 5. – N. 10. – P. R178–R186.

96. Nguyen, T., Dierre, B., Grasset, F., Dumait, N., Cordier, S., Lemoine, P., Renaud, A., Fudouzi, H., Ohashi, N., Uchikoshi, T. Electrophoretic Coating of Octahedral Molybdenum Metal Clusters for UV/NIR Light Screening // Coatings. – 2017. – V. 7. – N. 8. – P. 114.

97. Thi Kim Nguyen, N., Dubernet, M., Matsui, Y., Wilmet, M., Shirahata, N., Rydzek, G., Dumait, N., Amela-Cortes, M., Renaud, A., Cordier, S., Molard, Y., Grasset, F., Uchikoshi, T. Transparent functional nanocomposite films based on octahedral metal clusters: synthesis

by electrophoretic deposition process and characterization // R. Soc. Open Sci. – 2019. – V. 6. – N. 3. – P. 181647.

98. He, J., Lindström, H., Hagfeldt, A., Lindquist, S.-E. Dye-Sensitized Nanostructured p-Type Nickel Oxide Film as a Photocathode for a Solar Cell // J. Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103. – N. 42. – P. 8940–8943.

99. Kirakci, K., Demel, J., Hynek, J., Zelenka, J., Rumlová, M., Ruml, T., Lang, K. Phosphinate Apical Ligands: A Route to a Water-Stable Octahedral Molybdenum Cluster Complex // Inorg. Chem. – 2019. – V. 58. – N. 24. – P. 16546–16552.

100. Kirakci, K., Zelenka, J., Rumlová, M., Cvačka, J., Ruml, T., Lang, K. Cationic octahedral molybdenum cluster complexes functionalized with mitochondria-targeting ligands: photodynamic anticancer and antibacterial activities // Biomater. Sci. – 2019. – V. 7. – N. 4. – P. 1386–1392.

101. Lebastard, C., Wilmet, M., Cordier, S., Comby-Zerbino, C., MacAleese, L., Dugourd, P., Hara, T., Ohashi, N., Uchikoshi, T., Grasset, F. Controlling the Deposition Process of Nanoarchitectonic Nanocomposites Based on $\{Nb_{6-x}Ta_xX^i_{12}\}^{n+}$ Octahedral Cluster-Based Building Blocks ($X^i = Cl$, Br; $0 \le x \le 6$, n = 2, 3, 4) for UV-NIR Blockers Coating Applications // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – N. 12. – P. 2052.

102. Sheldrick, G. M. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallogr A Found Adv. – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3–8.

103. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with *SHELXL* // Acta Crystallogr. C Struct. Chem. – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3–8.

104. Long, J. R., McCarty, L. S., Holm, R. H. A Solid-State Route to Molecular Clusters: Access to the Solution Chemistry of $[Re_6Q_8]^{2+}$ (Q = S, Se) Core-Containing Clusters via Dimensional Reduction // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118. – N. 19. – P. 4603–4616.

105. Lappi, T. I., Gaifulin, Y. M., Yanshole, V. V., Cordier, S., Naumov, N. G. Evidences of the non-stoichiometry and control of the composition of the cluster-based solid solution $K_6[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_5]$ (x=2.75–3.63) // J. Solid State Chem. – 2023. – V. 319. – 123785.

106. Lappi, T. I., Gayfulin, Y. M., Renaud, A., Prestipino, C., Lemoine, P., Yanshole, V. V., Muravieva, V. K., Cordier, S., Naumov, N. G. From K₆[Re_{6-x}Mo_xS₈(CN)₅] Solid Solution to Individual Cluster Complexes: Separation and Investigation of $[Re_4Mo_2S_8(CN)_6]^{n-}$ and $[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]^{n-}$ Heterometallic Clusters // Molecules. – 2023. – V. 28. – N. 15. – 5875.

107. Gabriel, J.-C. P., Boubekeur, K., Uriel, S., Batail, P. Chemistry of Hexanuclear Rhenium Chalcohalide Clusters // Chem. Rev. – 2001. – V. 101. – N. 7. – P. 2037–2066.

108. Muravieva, V. K., Gayfulin, Y. M., Lappi, T. I., Dorcet, V., Sukhikh, T. S., Lemoine, P., Ryzhikov, M. R., Mironov, Y. V., Cordier, S., Naumov, N. G. Apical Cyanide Ligand Substitution in Heterometallic Clusters $[Re_3Mo_3Q_8(CN)_6]^{n-}$ (Q = S, Se) // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019. – N. 22. – P. 2685–2690.

109. Lappi, T., Cordier, S., Gayfulin, Y., Ababou-Girard, S., Grasset, F., Uchikoshi, T., Naumov, N. G., Renaud, A. Nanoarchitectonics of Metal Atom Cluster-Based Building Blocks Applied to the Engineering of Photoelectrodes for Solar Cells // Solar RRL. -2023. - V. 7. - N. 6. -2201037.

110. Gray, T. G., Rudzinski, C. M., Meyer, E. E., Holm, R. H., Nocera, D. G. Spectroscopic and Photophysical Properties of Hexanuclear Rhenium(III) Chalcogenide Clusters // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125. – N. 16. – P. 4755–4770.

111. Laing, C. C., Shen, J., Chica, D. G., Cuthriell, S. A., Schaller, R. D., Wolverton, C., Kanatzidis, M. G. Photoluminescent $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{I}_2$ (Q = S, Se) Semiconducting Cluster Compounds // Chem. Mater. – 2021. – V. 33. – N. 14. – P. 5780–5789.

112. Lu, H., Tournet, J., Dastafkan, K., Liu, Y., Ng, Y. H., Karuturi, S. K., Zhao, C., Yin, Z. Noble-Metal-Free Multicomponent Nanointegration for Sustainable Energy Conversion // Chem. Rev. – 2021. – V. 121. – N. 17. – P. 10271–10366.

113. Sahoo, D. P., Nayak, S., Reddy, K. H., Martha, S., Parida, K. Fabrication of a $Co(OH)_2/ZnCr$ LDH "p–n" Heterojunction Photocatalyst with Enhanced Separation of Charge Carriers for Efficient Visible-Light-Driven H₂ and O₂ Evolution // Inorg. Chem. – 2018. – V. 57. – N. 7. – P. 3840–3854.

БЛАГОДАРНОСТИ

Диссертант искренне благодарит научных руководителей д.х.н. Наумова Николая Геннадьевича и Ph.D. Cordier Stephan, а также к.х.н. Гайфулина Я.М., Муравьеву В.К. и Adele Renaud за поддержку, советы, направление в ходе выполняемой работы и помощи в работе над текстом диссертационной работы. Автор выражает благодарность коллективу синтеза кластерных соединений, к.ф.-м.н. Яншоле B.B. лаборатории за массспектроскопический анализ, к.х.н. Сухих Т. С. и Pierric Lemoine за проведение рентгеноструктурных исследований, Carmelo Prestipino за проведение EXAFS-измерений, Троицкой И.Б. за проведение элементного CHNS анализа, Soraya Ababou-Girard за данные РФЭС для кластерных соединений и пленок. Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по характеризации кластерных комплексов и материалов на их основе. Особую благодарность автор выражает посольству Франции за предоставление стипендии Вернадского для обучения в двойной русско-французской аспирантуре.

приложение

	-	-
	5	6
Эмпирическая формула	$C_{70}H_{148}Mo_{2,13}N_{10}O_2Re_{3,87}S_8$	C ₆ H ₁₆ K ₅ Mo _{3,06} N ₆ O ₈ Re _{2,94} S ₈
Молекулярная масса	2343,31	1593,39
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, P21/c	Кубическая, <i>Fm</i> 3m
<i>a</i> , Å	13,784(2)	15,296(3)
b, Å	17,069(3)	15,296(3)
<i>c</i> , Å	20,812(4)	15,296(3)
α, °	90	90
β, °	102,107(5)	90
γ, ^ο	90	90
<i>V</i> , Å ³	4787,7(14)	3579(2)
<i>Z</i> , Объем, Å ³	2	4
$ ho_{ m выч},$ г/см 3	1,625	2,957
μ , mm ⁻¹	5,358	12,036
Диапазон θ , °	1,925 - 27,547	3,768 - 27,386
Предельные	$-17 \le h \le 17$	$-19 \le h \le 8$
индексы	$0 \le k \le 22$	$-19 \le k \le 8$
Миллера	$0 \le l \le 26$	$-12 \le l \le 16$
Число изм. /		
нез.	10988 / 10988	2000 / 249
рефлексов		
Набл.		
рефлексы (І>	6548	209
2σ(I))		
$R_{\rm int}$	0,082	0,0630
GoF	0,999	1,194
$R_1 / wR_2(I >$	$R_1 = 0,0429$	$R_1 = 0,0336$
$2\sigma(I))$	$wR_2 = 0,1039$	$wR_2 = 0,0953$
R_1 / wR_1 (все	$R_1 = 0,1051$	$R_1 = 0,0399$
данные)	$wR_2 = 0,1302$	$wR_2 = 0,0992$
$\Delta ho_{ m max}/\Delta ho_{ m min}$ (e·Å ³)	1,139/1,635	1,167/2,842

Таблица П1. Основные кристаллографические характеристики полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов

	8	9	10
Эмпирическая формула	$C_{30}H_{30}N_6S_8Re_{3,35}Mo_{2,65}$	$C_{30}H_{30}N_6S_8Re_{3,76}Mo_{2,24}$	$C_{30}H_{30}N_6S_8Re_{2,94}Mo_{3,06}$
Молекулярная масса	1615,78	1646,10	1572,08
Сингония, пр. гр.	Триклинная, <i>Р</i> Г	Триклинная, <i>Р</i> Г	Триклинная, <i>Р</i> Г
<i>a</i> , Å	9,3458(4)	9,3333(2)	9,3362(8)
b, Å	10,5903(4)	10,5520(2)	10,5758(8)
$c, \mathrm{\AA}$	11,8441(5)	11,8701(2)	11,8771(9)
α, °	114,43(1)	114,4530(10)	114,524(2)
β, °	90,74(1)	91,1010(10)	91,007(3)
γ, ⁰	109,19(1)	108,9960(10)	109,100(3)
<i>V</i> , Å ³	992,72(7)	989,99(3)	992,01(14)
Z, Объем, Å ³	1	1	1
$ ho_{ m выч},$ г/см 3	2,69117	2,761	2,632
μ , MM ⁻¹	11,599	12,589	10,324
Диапазон θ , °	2,23 - 26,39	2,232 - 30,519	2,346 - 29,571
Предельные	$-11 \le h \le 9$	$-12 \le h \le 13$	$-12 \le h \le 12$
индексы	$-12 \le k \le 14$	$-15 \le k \le 15$	$-14 \le k \le 14$
Миллера	$-14 \le 1 \le 14$	$-16 \le 1 \le 16$	$-16 \le l \le 14$
Число изм. / нез. рефлексов	10546/4061	15876/5996	15390/5504
Набл. рефлексы (I> 2 <i>σ</i> (I))	3616	5314	5133
$R_{\rm int}$	0,022	0,0297	0,0273
GoF	1,04	0,870	1,061
$\frac{R_1 / wR_2(I>}{2\sigma(I))}$	$R_1 = 0,0195$ $wR_2 = 0,0401$	$R_1 = 0,0270$ $wR_2 = 0,0563$	$R_1 = 0,0217$ $wR_2 = 0,0479$
R_1 / wR_1 (BCe	$R_1 = 0,0240$	$R_1 = 0,0321$	$R_1 = 0,0239$
данные)	$wR_2 = 0,0417$	$wR_2 = 0,0591$	$wR_2 = 0,0487$
$\Delta ho_{ m max}/\Delta ho_{ m min}$ (e·Å ³)	0,84/0,65	1,034/-1,052	1,102/-1,064

Таблица П1. Основные кристаллографические характеристики полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов

	11	12	13	
Эмпирическая формула	C ₄₂ H ₅₄ N ₆ S ₈ Mo _{3,44} Re _{2,56}	$C_{42}H_{54}N_6S_8Mo_{1,9}Re_{4,1}$	$C_{42}H_{54}N_6S_8Mo_{3,1}Re_{2,9}$	
Молекулярная масса	1745,81	1976,45	1871,98	
Сингония, пр. гр.	Тетрагональная, <i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	Тетрагональная, <i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	Тетрагональная, <i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	
a, Å	14,2868(2)	14,2615(4)	14,2677(11)	
b, Å	14,2868(2)	14,2615(4)	14,2677(11)	
<i>c</i> , Å	24,4236(8)	24,4091(10)	24,4726(4)	
α, ^o	90	90	90	
β, °	90	90	90	
γ, ^ο	90	90	90	
<i>V</i> , Å ³	4985,2(2)	4964,6(3)	4981,82(10)	
Z, Объем, Å ³	4	4	4	
$ ho_{ m выч},$ г/см 3	2,326	2,644	2,496	
μ , MM ⁻¹	8,36	11,130	8,573	
Диапазон θ , °	2,62 - 28,68	2,620 - 31,537	1,652 - 29,569	
Предельные	$-8 \le h \le 19$	$-20 \le h \le 20$	$-19 \le h \le 19$	
индексы	$-18 \le k \le 7$	$-20 \le k \le 20$	$-19 \le k \le 18$	
Миллера	$-30 \le l \le 20$	$-35 \le 1 \le 35$	$-22 \le 1 \le 33$	
Число изм. /				
нез.	6112/3043	120067/4138	16298/3480	
рефлексов				
Набл.				
рефлексы (І>	2304	2933	2374	
$2\sigma(I))$				
R _{int}	0,017	0,0761	0,0445	
GoF	1,081	1,073	1,057	
$R_1 / wR_2(I >$	$R_1 = 0,0226$	$R_1 = 0,0207$	$R_1 = 0,0250$	
$2\sigma(I)$	$wR_2 = 0,0484$	$wR_2 = 0,0410$	$wR_2 = 0,0696$	
R_1 / wR_1 (BCe	$R_1 = 0,0337$	$R_1 = 0,0405$	$R_1 = 0,0446$	
данные)	$wR_2 = 0,0514$	$wR_2 = 0,0438$	$wR_2 = 0,0944$	
$\Delta \rho_{\rm max} / \Delta \rho_{\rm min}$ (e·Å ³)	1,21/-0,86	0,676/-0,800	1,296/-1,406	

Таблица П1. Основные кристаллографические характеристики полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов

	14	15	16	
Эмпирическая формула	C ₅₄ H ₇₈ N ₆ S ₈ Re _{3,40} Mo _{2,60}	$C_{56}H_{81}N_6S_8Re_{3,90}Mo_{2,10}$	$C_{56}H_{81}N_6S_8Re_{3,08}Mo_{2,92}$	
Молекулярная масса	1950,22	1959,94	1880,30	
Сингония, пр. гр.	Тетрагональная, P4 ₂ /n	Триклинная, <i>Р</i> Г	Триклинная, <i>Р</i> Г	
<i>a</i> , Å	26,7637(4)	14,3716(4)	14,3459(11)	
b, Å	26,7637(4)	15,5898(4)	15,5318(13)	
$c, \mathrm{\AA}$	9,3973(3)	18,3061(5)	18,3357(14)	
α, °	90	105,3240(10)	105,271(3)	
β, °	90	104,1010(10)	103,906(3)	
γ, ^ο	90	100,1840(10)	100,383(3)	
<i>V</i> , Å ³	6731,25(3)	3706,73(17)	3694,1(5)	
<i>Z</i> , Объем, Å ³	4	2	2	
$ ho_{ m выч},$ г/см 3	1,924	1,756	1,690	
μ , mm ⁻¹	6,85	6,945	5,759	
Диапазон θ , °	0,761 - 25,691	1,402 - 30,583	1,514 - 29,610	
Предельные	$-32 \le h \le 32$	$-20 \le h \le 18$	$-19 \le h \le 19$	
индексы	$-32 \le k \le 31$	$-22 \le k \le 22$	$-19 \le k \le 21$	
Миллера	- 11 ≤ 1 ≤ 11	$-25 \le l \le 26$	$-25 \le 1 \le 25$	
Число изм. /				
нез.	54716/ 6401	67577/21215	61170/20685	
рефлексов				
Набл.				
рефлексы (І>	5615	18101	14960	
2 <i>σ</i> (I))				
R _{int}	0,061	0,0375	0,0543	
GoF	1,118	1,076	1,061	
$R_1 / wR_2(I > $	$R_1 = 0,0424$	$R_1 = 0,0336$	$R_1 = 0,0436$	
$2\sigma(I)$	$wR_2 = 0,0884$	$wR_2 = 0,0859$	$wR_2 = 0,1145$	
R_1 / wR_1 (все	$R_1 = 0,0528$	$R_1 = 0,0430$	$R_1 = 0,0682$	
данные)	$wR_2 = 0,0925$	$wR_2 = 0,0931$	$wR_2 = 0,1281$	
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}}$ (e·Å ³)	1,34/-1,19	2,940/-1,881	1,662/-1,410	

Таблица П1. Основные кристаллографические характеристики полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов

	модель цис-{Re4Mo2}	модель транс-{Re4Mo2}
Интервал уточнения, Å-1	2,9–17,8 (Re) 3–19 (Mo)	2,9–17,8 (Re) 3–19 (Mo)
R-factor k ² (Mo)	0,00531	0,00760
R-factor k ² (Re)	0,02759	0,02355
e ₀ (Mo)	4,6(1,0)	4,2(1,1)
S_0^2 (Mo)	0,94(7)	1,01(7)
e ₀ (Re)	8,8(8)	6,8(8)
S_0^2 (Re)	0,90(7)	0,90(7)
$\sigma^{2}_{Mo-C}, Å^{2}$	0,001(2)	0,0005(2)
σ^2_{Mo-S} , Å ²	0,0026(5)	0,0024(1)
σ^2_{Mo-Mo} , Å ²	0,005(3)	_
$\sigma^2_{Mo-Re}, Å^2$	0,0017(2)	0,0024(2)
$\sigma^{2}_{\text{Re-C}}, \text{\AA}^{2}$	0,001(2)	0,0005(2)
$\sigma^2_{\text{Re-S}}, \text{\AA}^2$	0,00254(6)	0,00254(6)
$\sigma^{2}_{\text{Re-Re}}, \text{\AA}^{2}$	0,0027(4)	0,0021(3)
R _{Mo-C} , Å	2,13(3)	2,18(3)
R _{Mo-S}	2,419(5)	2,420(7)
R _{Mo-Mo}	2,80(3)	_
R _{Mo-Re}	2,644(3)	2,644(3)
R _{Re-C}	2,20(5)	2,13(2)
R _{Re-S}	2,413(5)	2,413(5)
R _{Re-Re}	2,593(4)	2,592(4)
N(Mo) _{Mo}	1	_
N(Mo) _{Re}	3	4
N(Mo)s	4	4
N(Mo) _C	1	1
N(Re) _{Mo}	2	2
N(Re) _{Re}	2	2
N(Re)s	4	4
N(Re) _C	1	1

Таблица П2. Конечные параметры уточнения спектров EXAFS

	модель ос-{Re3M03}	модель гран-{Re3Mo3}
Интервал уточнения, Å ⁻¹	2,9–17,8 (Re) 3–19 (Mo)	2,9–17,8 (Re) 3–19 (Mo)
R-factor k ² (Mo)	0,00760	0,00760
R-factor k ² (Re)	0,02355	0,02355
e ₀ (Mo)	0,08(9)	0,8(9)
S_0^2 (Mo)	1,33(1)	0,91(1)
$e_0(Re)$	6,8(9)	5,8(9)
S_0^2 (Re)	0,88(6)	0,88(6)
σ^2 Mo-C, Å ²	0,00100	0,00100
σ^2_{Mo-S} , Å ²	0,00618	0,0036(1)
σ^2_{Mo-Mo} , Å ²	0,00100	0,0026(8)
σ^2_{Mo-Re} , Å ²	0,00423	0,0020(5)
$\sigma^{2}_{\text{Re-C}}$, Å ²	0,00100	0,00100
$\sigma^2_{\text{Re-S}}$, Å ²	0,00211	0,0023(5)
$\sigma^2_{\text{Re-Re}}$, Å ²	0,00072	0,0015(5)
R _{Mo-C} , Å	2,12979	2,17(7)
R _{Mo-S}	2,45741	2,45(1)
R _{Mo-Mo}	2,74105	2,75(2)
R _{Mo-Re}	2,64192	2,630(6)
R _{Re-C}	2,12463	2,11(3)
R _{Re-S}	2,41011	2,407(6)
R _{Re-Re}	2,61254	2,608(4)
N(Mo) _{Mo}	1,333	2
N(Mo) _{Re}	2,667	2
N(Mo)s	4	4
N(Mo)c	1	1
N(Re) _{Mo}	2,667	2
N(Re) _{Re}	1,333	2
N(Re) _s	4	4
N(Re) _C	1	1





Рисунок П1. Порошковые дифрактограммы соединений (1) (*слева*) и (2) (*справа*), полученных при $T_1 = 1000 \text{ M} T_2 = 700 \text{ °C}.$



Рисунок П2. Порошковые дифрактограммы соединений (3) (слева) и (5) (справа).



Рисунок ПЗ. Порошковая дифрактограмма соединения (6).



Рисунок П4. Порошковые дифрактограммы соединений (9) (слева) и (15) (справа). ИК-спектры для полученных соединений



Рисунок П5. ИК-спектры для соединений (1) (слева) и (2) (справа).



Рисунок Пб. ИК-спектры для соединений (4) (слева) и (5) (справа).



Рисунок П7. ИК-спектры для соединений (6) (слева) и (7) (справа).



Рисунок П8. ИК-спектры для соединений (8-10).



Рисунок П9. ИК-спектры для соединений (11-13).



Рисунок П10. ИК-спектры для соединений (14-16).



Рисунок П11. Фотографии СЭМ для ReS₂ (*слева*) и MoS₂ (*справа*), полученных при температуре 1000 °C.



Рисунок П12. Фотографии ПЭМ для ReS₂ (*сверху*) и MoS₂ (*снизу*), полученных при температуре 600 °C (а, б) и 800 °C (в, г).



Рисунок II13. Изотопные распределения кластерных аддуктов представленных в растворе CH₃CN солей (Ph₄P)₄[{Re_{6-x}Mo_xS₈}(CN)₆] приготовленных при различных T₁ (800, 1000°C) и T₂ (700, 850 °C) (*сверху*), Рассчитанные изотопные распределения для соответствующих аддуктов (*снизу*), Сигналы соответствуют аддуктам: {(Ph₄P)[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]*H₂O}²⁻ (m/z_{pacu}= 808,75 Да), {(Ph₄P)[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₅]}²⁻ (m/z_{pacu}= 831,27 Да), {H₂[{Re₂Mo₄S₈}(CN)₄]*H₂O*CH₃CN}²⁻ (m/z_{pacu}= 1220,39 Да) слева направо, соответственно).



Рисунок П14. Порошковые дифрактограммы для { Re_6Q_8 }@FTO и (Bu_4N)4[{ Re_6Q_8 }Cl₆] (Q = S (*слева*) и Se (*справа*)).



Рисунок II15. Раман спектры для { Re_6Q_8 }@FTO, T-{ Re_6Q_8 }@FTO и (Bu_4N)₃[{ Re_6Q_8 }Cl₆] (Q = S (a) и Se (б)).



Рисунок П16. ЭСП $(Bu_4N)_3[{Re_6Q_8}Cl_6]$ (Q = S, Se).



Рисунок II17. РФЭС спектры для пиков соответствующих a), б) Cl 2p, в), г) Re 4f и д), е) C 1s, Re 4d и Cl 2s для кластерного комплекса $(Bu_4N)_3[\{Re_6Q_8\}Cl_6], \{Re_6Q_8\}@FTO и T-\{Re_6Q_8\}@FTO (Q = S для a), в) и д)$ спектров и Q = Se для б), г) и е) спектров), Интенсивность для спектров РФЭС была нормализована.



Рисунок П18. а) Спектры диффузного отражения, б) Преобразования Кубелки Мунка и графики Тауца для в) прямых и г) непрямых переходов для (Bu₄N)₃[{Re₆Q₈}Cl₆] (Q = S, Se).



Рисунок П19. а) Спектры диффузного отражения, б) Преобразования Кубелки-Мунка и графики Тауца для в) прямых и г) непрямых переходов для $\{\text{Re}_6Q_8\}$ @FTO и T- $\{\text{Re}_6Q_8\}$ @FTO (Q = S, Se).

	$(Bu_4N)_3[{Re_6S_8}Cl_6]$		${Re_6S_8}@FTO$		$(Bu_4N)_3[\{Re_6Se_8\}Cl_6]$		${Re_6Se_8}@FTO$	
	Без	Отжиг	Без	Отжиг	Без	Отжиг	Без	Отжиг
	отжига		отжига		отжига		отжига	
Преобразование	2,11	1,86	2,50	2,21	1,91	1,91	2,26	1,80
Кубелки-Мунка	2,15	2,03			2,15	2,18		
					2,98	2,93		
Графики Тауца	2,11	1,76	2,41	2,13	1,93	1,91	2,20	1,65
(непрямые					2,15	2,51		
переходы)					2,62			
Графики Тауца	3,29	2,63	2,60	2,40	3,55	3,50	2,64	2,08
(прямые								
переходы)								

Таблица ПЗ. Энергетические переходы, измеренные спектроскопическими методами.



Рисунок П20. РФЭС спектры валентной зоны для ${Re_6Q_8}@FTO$ и T- ${Re_6Q_8}@FTO$ (Q = S, Se).



Рисунок П21. а) Пример расчета уровней энергии для (Bu₄N)₃[{Re₆S₈}Cl₆] с использованием б) оптических, в) электрохимических и г) спектроскопических методов характеризации.



Рисунок П22. Поляризационные кривые при переключаемом освещении для P-{Re₆Q₈} (Q = S (a) и Se (б)).

141



Рисунок П23. Графики Мотта-Шоттки для a) P-{Re₆S₈} и б) P-{Re₆Se₈}; в) Уровни энергии для P-{Re₆Q₈} (Q = S, Se).



Рисунок П24. Графики Мотта-Шоттки для а) Т-{Re₆S₈}@FTO и б) Т-{Re₆Se₈}@FTO.



Рисунок II25. Поляризационные кривые при переключаемом освещении для ${Re_6Q_8}@FTO$ и T- ${Re_6Q_8}@FTO$ (Q = S (a) и Se (б)).



Рисунок П26. Фотографии СЭМ с толщиной кластерных слоев для пленок, полученных одновременным осаждением { Re_6S_8 } и { Re_6Se_8 }, взятых в разных соотношениях,



Рисунок П27. Графики Тауца для {Re₆Q₈}@FTO (Q = S, Se) в сравнении с {Re₆S₈}/{Re₆Se₈}@FTO (S/Se = 1:1).



Рисунок П28. Изменения ПРЦ при переключаемом освещении для {Re₆S₈}/{Re₆Se₈}@FTO (S/Se = 1:1) (a) и для T-{Re₆S₈}/{Re₆Se₈}@FTO (S/Se = 1:1) (б).



Рисунок П29. Порошковые дифрактограммы для { $Re_4Mo_2Q_8$ }@FTO и T-{ $Re_4Mo_2Q_8$ }@FTO (Q = S (*слева*) и Se (*слева*)),



Рисунок ПЗО. Раман спектры для ${Re_4Mo_2Q_8}@FTO$, T- ${Re_4Mo_2Q_8}@FTO$ и $(Bu_4N)_4[{Re_4Mo_2Q_8}(CN)_6]$ (Q = S (слева) и Se (справа)).




Рисунок ПЗ1. РФЭС спектры для пиков соответствующих a), б) С 1s и Re 4d в), г) Мо 3p, Se 3p и N 1s д), е) Мо 3d и S 2s для кластерного комплекса (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂Q₈}(CN)₆] и {Re₄Mo₂Q₈}@FTO (Q = S для a), в) и д) спектров и Q = Se для б), г) и е) спектров), Интенсивность для спектров РФЭС была нормализована.



Рисунок П32. РФЭС спектры валентной зоны для ${Re_4Mo_2S_8}@FTO$ (*слева*) и для ${Re_4Mo_2Se_8}@FTO$ (*справа*).



Рисунок ПЗЗ. Хроноамперометрия при -0,4 В при pH = 4 и 5 для T-{Re₄Mo₂S₈}@PMMA@FTO (*сверху*) и для T-{Re₄Mo₂Se₈}@PMMA@FTO (*снизу*).