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

На правах рукописи

САВИНА Юлия Владимировна

# КВАДРАТНО-ПИРАМИДАЛЬНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА: СИНТЕЗ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: кандидат химических наук Иванов Антон Андреевич

Новосибирск - 2023

Список сокращений4				
Be	ведение	2	6	
1.	Обзој	р литературы	12	
1	.1. Tp	реугольные кластерные комплексы {МзQ7}	13	
	1.1.1.	Полимерные соединения	14	
	1.1.2.	Реакции вырезания кластерного ядра	17	
	1.1.3.	Химические свойства	21	
	1.1.4.	Физико-химические свойства и перспективы применения	25	
1	.2. Te	траэдрические кластерные комплексы {M4Q4}	25	
	1.2.1.	Полимерные соединения	26	
	1.2.2.	Молекулярные комплексы	27	
1	l.3. Or	ктаэдрические кластерные комплексы {M <sub>6</sub> Q <sub>8</sub> }	31	
	1.3.1.	Полимерные соединения. Фазы Шевреля	32	
	1.3.2.	Методы синтеза октаэдрических кластерных комплексов молибден	на и	
	вольфр	рама	34	
	1.3.3.	Перспективы применения октаэдрических кластерных комплексов	42	
1	.4. Пя	ітиядерные галогенидные кластерные комплексы {М5Х8}	44	
	1.4.1.	Кластерные комплексы молибдена	45	
	1.4.2.	Кластерные комплексы вольфрама	47	
1	l.5. 3a	ключение	49	
2.	Эксп	ериментальная часть	50	
3.	Резул	<b>ьтаты и их обсуждение</b>	61	
3	3.1. По	олучение и характеризация пятиядерных кластерных комплексов	61	
	3.1.1.	Получение пятиядерных кластерных комплексов молибдена	62	
	3.1.2.	Получение пятиядерных кластерных комплексов вольфрама	87	
	<i>3.1.3</i> .	Сравнительный анализ кристаллических структур	92	

# Оглавление

3.1.4	Заключение. Другие пути развития химии пятиядерных кластерных					
комплексов						
3.2. I	еакционная способность пятиядерных кластерных комплексов					
3.2.1	Модификация мостиковых лигандов96					
3.2.2	Замещение терминальных лигандов104					
3.2.3	Модификация терминальных лигандов 113					
3.2.4	Сравнительный анализ кристаллических структур 116					
3.2.5	Заключение					
3.3.	Физико-химические свойства пятиядерных кластерных комплексов 119					
3.3.1	Магнитные свойства пятиядерных кластерных комплексов молибдена 119					
3.3.2	Окислительно-восстановительные свойства 121					
3.3.3	Поглощение в УФ, видимой и ближней ИК областях 126					
3.3.4	Заключение					
Заключение130						
Основные результаты и выводы131						
Благодарности						
Список литературы 134						
Приложение						

# Список сокращений

- 3,5-Ме2рzH 3,5-диметилпиразол
- 3-МерzH 3-метилпиразол
- Асас ацетилацетонат
- а апикальный
- Ви бутил
- bs базальный
- DFT density functional theory, теория функционала плотности
- Dmpe 1,2-бис(диметилфосфино)этан
- Dppe 1,2-бис(дифенилфосфино)этан
- Dtp диэтилдитиофосфат
- ESI-MS масс-спектрометрия с использованием ионизации распылением в электрическом поле
- Et этил
- H<sub>3</sub>NTA нитрилотриуксусная кислота
- ITO indium tin oxide, оксид индия-олова
- Ме-метил
- Ph фенил
- Рір пиперидин
- PPN<sup>+</sup> бис(трифенилфосфин)иминий
- Pr пропил
- Ру пиридин
- Pyrr пирролидин
- РzH пиразол
- 4-Br-pzH 4-бромпиразол
- t терминальный

Тbp – *трет*-бутилпиридин

- АЭС-ИСП атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой
- ВЗМО высшая занятная молекулярная орбиталь
- ДМСО или DMSO диметилсульфоксид
- ДМФА или DMF N,N-диметилформамид
- ИК инфракрасный
- КСЭ кластерные скелетные электроны
- НСМО низшая свободная молекулярная орбиталь
- РСА рентгеноструктурный анализ
- РФА рентгенофазовый анализ
- РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ТГ или ТГА термогравиметрический анализ
- ЦВА циклическая вольтамперометрия
- ЭПР электронный парамагнитный резонанс
- ЭСП электронные спектры поглощения
- ЭДРС энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ЯМР ядерный магнитный резонанс

# Введение

#### Актуальность работы

Халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама известны с 60-х гг. прошлого века. К настоящему времени этот класс насчитывает большое количество соединений различной нуклеарности, состава и строения. Развитие химии данных соединений позволило перейти от первоначально полученных полимеров к растворимым соединениям. Наиболее многочисленными и изученными среди них являются кластерные комплексы, содержащие кластерные ядра { $M_3Q_7$ }, { $M_3Q_4$ }, и { $M_6Q_8$ } (Q = O, S, Se, Te), однако также описаны в литературе и соединения на основе { $Mo_2Q_4$ }, { $Mo_4Q_4$ }, { $Mo_9Q_{11}$ }, { $Mo_{12}Q_{14}$ }, и { $Mo_{15}Q_{17}$ }.

В последние несколько десятилетий кластерные комплексы рассматриваются как компоненты для создания функциональных материалов с заданными свойствами. Так, например, высокая концентрация тяжёлых элементов в кластерном ядре придает таким соединениям высокую рентгеновскую контрастность, что совместно с водорастворимостью и стабильностью в водной среде позволяет рассматривать их в качестве рентгеноконтрастных агентов. С другой стороны, способность к окислительно-восстановительным превращениям, а также каталитическая активность в различных реакциях стимулирует разработку катализаторов на основе кластерных комплексов.

Как известно, на свойства кластерных комплексов влияет как металлокластер (его состав и геометрия), так и лигандное окружение: внутренние халькогенидные лиганды и внешние лиганды различной природы (органической или неорганической). Таким образом, металлокластерные комплексы обладают значительным преимуществом, например, над моноядерными комплексами, поскольку предоставляют больше путей для модификации состава и строения, что открывает возможности получения соединений с заданными свойствами.

Следовательно, получение новых типов кластерных комплексов, изучение их химических превращений, физико-химических свойств и нахождение закономерностей «строение – свойства» являются актуальными направлениями исследований. Систематическое исследование кластерных соединений позволит в дальнейшем разработать новые функциональные материалы для таких областей как биология и медицина, катализ и др.

#### Степень разработанности темы исследования

На данный момент химия халькогенидных металлокластерных комплексов обширна и разнообразна. За более чем 60 лет было получено большое количество соединений, а их реакционная способность и физико-химические свойства были всесторонне изучены. Несмотря на это, в химии халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама всё ещё есть неисследованные области. Так, например, описанные в литературе соединения содержат металлокластеры

различной нуклеарности: двух-, трех-, четырех-, шестиядерные, а также образованные большим количеством атомов металла. В свою очередь, пятиядерные комплексы до начала данной работы описаны не были.

В последнее время значительное число работ посвящено получению новых кластерных комплексов при варьировании внешнего лигандного окружения. При этом заметно меньше работ посвящено изменению лигандного окружения кластерного комплекса путём химической модификации уже координированных лигандов.

*Цель работы* заключается в получении новых пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, их всесторонней характеризации, изучении их реакционной способности и физико-химических свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие заdaчи:

• разработать и оптимизировать методы синтеза, а также установить состав и строение пятиядерных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с различными халькогенами в кластерном ядре  $\{M_5Q_5\}$  (M = Mo, W; Q = S, Se);

• изучить реакционную способность пятиядерных кластерных комплексов в реакциях замещения или модификации органических лигандов и охарактеризовать полученные продукты;

• изучить физико-химические свойства кластерных комплексов (окислительновосстановительные свойства, поглощение в УФ, видимой и ближней ИК областях, магнитные свойства) и влияние состава комплексов (металл, халькоген, модификация лигандного окружения) на наблюдаемые свойства.

### Научная новизна работы

В результате выполнения диссертационной работы впервые был открыт и охарактеризован новый тип кластерных соединений – пятиядерные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама [ $\{M_5Q_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5\}^{n+}$  (M = Mo, Q = S, Se, n = 1, 2; M = W, Q = S, Se, n = 2). Предложены методы синтеза, позволяющие получать кластерные комплексы в индивидуальном виде. Для селенидных кластерных комплексов разработан метод синтеза, включающий две стадии: 1) замещение внутренних галогенидных лигандов в  $M_6X_{12}$  (M = Mo, X = Br; M = W, X = Cl) на халькогенидные с образованием аморфных комплексов неизвестного строения; 2) вовлечение полученных соединений в реакцию с расплавом пиразола. Для сульфидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама разработан одностадийный метод синтеза, в котором расплав пиразола выступает как в роли источника лигандов, так и в роли реакционной среды, что позволяет проводить одновременное замещение как внутренних, так и терминальных лигандов, без использования дополнительных растворителей. При подробном

изучении системы Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>/Na<sub>2</sub>S/S/pzH, используемой для синтеза пятиядерных кластерных комплексов молибдена, обнаружено образование октаэдрических халькогалогенидных кластерных комплексов  $[{Mo_6S_2Br_6}(pzH)_6]^{2+}$ . Показано, что в системе Mo\_6Br\_12/Na\_2S/Se/pzH происходит образование смеси смешаннохалькогенидных кластерных комплексов [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5-</sub>  $_{x}Se_{x}(\mu-pz)_{4}(pzH)_{5}|^{2+}$ , где x = 0, 1, 2, 3, 4, 5. На примере сульфидного кластера молибдена продемонстрирована модификация лигадного окружения: і) селективное бромирование по четвертому положению как мостиковых пиразолатных, так и терминальных пиразольных лигандов; іі) селективное замещение апикального пиразольного лиганда на галогенид-анионы, даже в случае присутствия в системе других молекул, которые могут потенциально выступать в роли лигандов. Изучены окислительно-восстановительные свойства всех полученных пятиядерных кластерных комплексов и их производных. Продемонстрировано, что кластерные  $[{M_5Q_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]^{2+}$ способны комплексы претерпевать последовательных два одноэлектронных восстановления с образованием форм  $[{M_5Q_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]^+$  и  $[{M_5Q_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]^+$  $pz_{4}(pzH)_{5}^{0}$ , при этом значения потенциалов переходов в большей степени зависят от атома металла, чем от атома халькогена в кластерном ядре. Показано, что для пятиядерных комплексов характерно поглощение в ближней ИК области, при этом диапазон и интенсивность поглощения зависят как от состава кластерного комплекса, так и от его зарядового состояния. Таким образом, показано, что можно как целенаправленно получать соединения с желаемыми оптическими свойствами, так и «переключать» поглощение, изменяя зарядовое состояние кластерного комплекса.

#### Теоретическая и практическая значимость работы

В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, электрохимических свойствах, и реакционной способности новых пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама. Полученные соединения содержат металлокластер M<sub>5</sub>, ранее известный только для галогенидных комплексов молибдена вольфрама. Впервые продемонстрировано И электрофильное замещение в бидентатно координированном пиразолатном лиганде. Изучены окислительно-восстановительные свойства соединений, в том числе при модификации лигандов. Показана возможность изменения поглощения кластерных комплексов в УФ, видимой и ближней ИК областях в зависимости от их зарядового состояния и лигандного окружения. Полученные знания послужат основой для дальнейшего исследования данного класса соединений и разработки функциональных материалов на их основе. Данные по кристаллическим структурам новых соединений, полученных в рамках настоящего исследования, депонированы в банках структурных данных и являются общедоступными.

#### Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя разработку методов синтеза, получение и выделение новых пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, получение их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа и приготовление образцов для аналитических процедур, а также изучение физико-химических свойств полученных соединений. Для достоверной характеризации полученных соединений использовались физико-химические методы анализа: ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, электронная спектроскопия поглощения, электронная спектроскопия диффузного отражения, рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгенофазовый анализ (РФА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>77</sup>Se, термогравиметрический анализ (ТГА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электроспрей масс-спектрометрия (ESI-MS). Магнитные свойства соединений изучались с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и магнетохимических измерений. Для изучения электронного строения соединений использовались квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT). Окислительновосстановительные свойства изучали с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА).

#### Положения, выносимые на защиту:

• методы получения пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама  $[{M_5Q_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]^{n+}$  (M = Mo, Q = S, Se, n = 1, 2; M = W, Q = S, Se, n = 2);

• методы модификации лигандного окружения пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена: замещение апикального лиганда, бромирование мостиковых пиразолатных лигандов, одновременное бромирование мостиковых пиразолатных лигандов и терминальных пиразольных лигандов;

• результаты характеризации всех полученных соединений набором физикохимических методов анализа, в том числе результаты исследования кристаллических структур полученных соединений и результаты изучения соединений методом ЯМРспектроскопии;

• результаты изучения окислительно-восстановительных свойств полученных соединений;

• результаты изучения магнитных свойств парамагнитных кластерных комплексов;

• результаты изучения поглощения кластерных комплексов в УФ, видимой и ближней ИК областях.

# Личный вклад автора

Автор диссертационной работы принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментальной части работы и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Диссертантом были лично выполнены синтезы всех указанных в экспериментальной части соединений. Анализ спектров ЯМР соединений проводился лично диссертантом или совместно с к.х.н. Ельцовым И.В. (НГУ) и научным руководителем. Данные электроспрей масс-спектрометрии предоставлены к.ф.-м.н. Яньшоле В.В. (МТЦ СО РАН), анализ данных проводился диссертантом самостоятельно. Обсуждение результатов и анализ данных по квантово-химическим расчетам был выполнен совместно с к.х.н. Гайфулиным Я.М. (ИНХ СО РАН). Дифракционные исследования монокристаллов, а также расшифровка полученных данных проводились при непосредственном участии диссертанта. Анализ данных РФЭС проводился совместно с к.ф.-м.н. Асановым И.П. (ИНХ СО РАН) и к.х.н. Ивановой М.Н. (ИНХ СО РАН). Запись кривых ЦВА и анализ полученных данных проводили совместно с научным руководителем. Эксперименты по измерению магнитной восприимчивости кластерных комплексов были выполнены к.ф.-м.н. Сыроквашиным М.М. (ИНХ СО РАН). Спектры ЭПР соединений были записаны к.ф.-м.н. Комаровских А.Ю. (ИНХ СО РАН). Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

#### Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях международного и всероссийского уровня: 57-ая Международная научная студенческая конференции «МНСК-2019» (Новосибирск, 2019), V Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019 (Новосибирск, 2019), XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, 2020), VI Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 2022), IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022).

# Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в международных и российских журналах, которые входят в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы 5 докладов.

#### Степень достоверности результатов исследований

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, а также согласованности экспериментальных данных, полученных различными методами. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых международных журналах и представлены на международных и российских конференциях, что говорит о значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

### 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» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

# Объем и структура работы

Диссертация изложена на 148 страницах, основной текст работы содержит 79 рисунков и 6 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (146 источников) и приложения.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе». Кроме того, работа была поддержана грантом Президента РФ МК-87.2022.1.3 и грантом РНФ № 19-73-20109.

# 1. Обзор литературы

Химия элементов 6 группы Периодической системы химических элементов (Cr, Mo, W) по праву может считаться одной из наиболее богатых. Для молибдена и вольфрама, во многом проявляющих аналогию, наблюдается несколько устойчивых степеней окисления, что обуславливает разнообразную химию этих элементов. При этом для элементов в высшей степени окисления +6 характерно образование соединений с кислородом — полиоксомолибдатов и полиоксовольфраматов, в промежуточных же степенях окисления (+2, +3, +4, +5) — образование кластерных соединений. Оба класса соединений многочисленны, и в силу своих физико-химических свойств, возможности разнообразной модификации и интереснейших химических превращений вызывают не угасающий интерес уже на протяжении нескольких десятилетий. Данная работа направлена на расширение кластерной химии молибдена и вольфрама.

Термин «кластер» (англ. cluster – гроздь, рой, скопление) был введен в 1964 году американским ученым-химиком Франком Альбертом Коттоном для обозначения веществ, содержащих остов из атомов металлов, соединенных ковалентными связями металл – металл [1]. При этом остов из атомов металла принято называть *металлокластером*, а фрагмент, образуемый металлокластером с координированными мостиковыми (внутренними) лигандами – *кластерным ядром*. Координационная сфера металла дополнена внешними (терминальными) лигандами. Одним из базовых понятий в кластерной химии также является число *кластерных скелетных электронов* (**КСЭ**) – электронов, участвующих в образовании связей металл – металл, их количество определяется электронной конфигурацией атомов металла в кластерном соединении.

В отличие от галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, которые представлены в основном октаэдрическими комплексами, халькогенидные кластеры представлены соединениями различной нуклеарности и строения. При этом ряд возможных металлокластеров начинается с соединений, содержащих только два атома металла – биядерных кластерных комплексов. Затем следуют комплексы, содержащие три, четыре и шесть атомов металла – самые представительные группы халькогенидных кластерных комплексов. В то время как трёхъядерные кластеры содержат треугольный металлокластер, в четырёх- и шестиядерных комплексах металлокластер уже может иметь различное строение. Кластеры более высокой нуклеарности представлены в основном соединениями молибдена и содержат девять, двенадцать или пятнадцать атомов металла. Самые распространённые типы халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама представлены на рисунке 1.

12



**Рисунок 1.** Некоторые типы халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама. *Атом металла – зелёный, внутренние лиганды – жёлтый, внешние лиганды – голубой.* 

Поскольку в данной работе были получены первые пятиядерные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама, и, следовательно, в литературе до настоящего момента соединения такого типа описаны не были, литературный обзор посвящен халькогенидным кластерам молибдена и вольфрама различной нуклеарности. При этом наибольший акцент сделан на способах получения соединений. Также глава 1.4. посвящена пятиядерным галогенидным кластерам, как единственным представителям, имеющим схожее строение с соединениями, полученными в данной работе.

# 1.1. Треугольные кластерные комплексы {МзQ7}

Треугольные кластеры молибдена и вольфрама представлены двумя классами соединений, тесно связанными между собой – это комплексы, содержащие кластерные ядра {M<sub>3</sub>Q<sub>7</sub>} и {M<sub>3</sub>Q<sub>4</sub>}.

Кластеры типа { $M_3Q_7$ } содержат металлокластер, образованный тремя атомами металла, лежащими в вершинах практически правильного треугольника. К металлокластеру координирован один халькогенидный лиганд по  $\mu_3$ -типу, располагающийся над центром треугольника, и три мостиковых дихалькогенидных лиганда. Дихалькогенидные лиганды координированы по  $\mu_2$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -типу, таким образом, что один из атомов халькогена (экваториальный,  $Q_{eq}$ ) лежит практически в плоскости треугольника, а второй (аксиальный,  $Q_{ax}$ ) – под ней, в транс-положении к  $\mu_3$ -лиганду (*рисунок 2*, а). Кластерное ядро {M<sub>3</sub>Q<sub>4</sub>} можно получить путем удаления экваториальных атомов халькогена в {M<sub>3</sub>Q<sub>7</sub>} (*рисунок 2*, б).



**Рисунок 2.** Строение кластерных ядер  $\{M_3Q_7\}$  (а) и  $\{M_3Q_4\}$  (б). M – зелёный, Q – жёлтый.

Вследствие этого кластеры {M<sub>3</sub>Q<sub>7</sub>} также называют "халькоген-насыщенными", а кластеры {M<sub>3</sub>Q<sub>4</sub>} в противоположность – "халькоген-ненасыщенными".

Молекулярные кластеры с ядром  $\{M_3Q_7\}$  имеют свои полимерные предшественники – халькогалогениды состава  $M_3Q_7X_4$ , получаемые высокотемпературным ампульным синтезом. Именно в халькогалогенидах молибдена  $Mo_3Q_7X_4$  впервые была обнаружена группа  $\{M_3Q_7\}$ , и по сей день они используются как исходные соединения в синтезе новых треугольных кластерных комплексов. Кластеры с ядром  $\{M_3Q_4\}$  таких полимерных предшественников не имеют. Впервые группа  $M_3Q_4$  была обнаружена в комплексе [ $\{Mo_3S_4\}(\eta_5-C_5H_5)]^+$ , полученном по реакции [ $Mo(\eta_5-C_5H_5)(CO)_3CI$ ] с [ $Sn(CH_3)_3$ ]2S [2].

### 1.1.1. Полимерные соединения

Первые соединения, содержащие кластерное ядро { $M_3Q_7$ }, были получены в 1968 году. В статье [3] авторы описывают получение халькохлоридов молибдена состава  $Mo_3S_7Cl_4$  и  $Mo_3Se_7Cl_4$  при взаимодействии элементарных серы или селена с  $MoCl_3$ . Реакции трихлорида молибдена с халькогенами проводили в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температуре 450°C для серы и 400°C для селена в течение 20 – 24 часов. При этом соотношение  $MoCl_3:Q$  в исходной смеси варьировали от 1:10 до 1:30. После завершения реакции ампулы вскрывали, а избыток непрореагировавшего халькогена и летучих побочных продуктов реакции удаляли в вакууме при 300 – 350°C. Примечательно, что для всех соотношений реагентов конечный продукт имел один и тот же состав –  $Mo_3Q_7Cl_4$  (строение описано далее).

Позже, взаимодействием галогенида молибдена (Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub> или MoBr<sub>3</sub>, и Mo<sub>6</sub>I<sub>12</sub> или MoI<sub>3</sub>) с серой или селеном также были получены халькобромиды Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Br<sub>4</sub> и Mo<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>Br<sub>4</sub> [3] и халькоиодиды Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>I<sub>4</sub> и Mo<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>I<sub>4</sub> [4].

Среди шести трёхъядерных халькогалогенидов состава  $Mo_3Q_7X_4$  (Q = S, Se; X = Cl, Br, I) структурное исследование проведено только для  $Mo_3S_7Cl_4$  [5], однако одинаковый состав, общность методов синтеза, закономерное изменение термических свойств, а также ИК-спектров в ряду этих соединений позволяют предположить подобие их строения. Фрагмент структуры  $Mo_3S_7Cl_4$  представлен на рис. 3. Два атома хлора у одного из атомов молибдена являются терминальными, в то время как оставшиеся четыре служат мостиками и связывают кластерные фрагменты в бесконечные зигзагообразные цепи.



**Рисунок 3.** Фрагмент структуры Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>. *Мо – тёмно-синий, S – жёлтый, Cl – зелёный.* 

По прошествии двух десятилетий от открытия треугольных кластеров молибдена  $\{Mo_3Q_7\}$ их химия была уже достаточно разработана, в это же время сведения об аналогичных соединениях вольфрама были весьма обрывочны и ограничивались только сообщениями о синтезе двух соединений. Так в 1989 году, две группы учёных независимо друг от друга получили первые кластеры вольфрама с ядром  $\{W_3S_7\}$ . Группой американских учёных был получен комплекс  $W_3S_7Br_4$  [6]. Соединение получали при взаимодействии простых веществ, взятых в стехиометрических количествах, в запаянной вакуумированной ампуле при температуре 425°C в течении 48 часов, с последующим медленным охлаждением. Красные кристаллы  $W_3S_7Br_4$ , полученные в ходе синтеза, изоструктурны  $Mo_3S_7Cl_4$ .

Соединение состава W<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub> было получено группой японских учёных [7]. Ранее эта группа разработала метод синтеза октаэдрического кластера [{Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>}(PEt<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] путём восстановительной димеризации двух треугольных кластеров, в качестве исходного кластерного соединения при этом использовали Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>. Чтобы по аналогичной методике получить

октаэдрические кластеры вольфрама, был предложен также и метод синтеза W<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>. Соединение получали реакцией W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> и элементарной серы при 300°C в течение 20 часов в запаянной ампуле. Побочные продукты затем удаляли при нагревании при пониженном давлении. В этом случае соединение было охарактеризовано лишь с помощью элементного анализа.

Однако вскоре ситуация изменилась с появлением работ российских учёных. В работе [8] были систематизированы и расширены методы получения сульфидных кластеров вольфрама. Авторы также получали W<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Br<sub>4</sub> из простых веществ, как и в работе [6], но уже при более низкой температуре - 300°C. Помимо этого был предложен метод синтеза этого соединения из WS<sub>3</sub> по реакции:

$$3WS_3 + 3Br_2 = W_3S_7Br_4 + S_2Br_2.$$
 (1)

Оба метода синтеза позволяют получить соединения с высоким выходом (97% для синтеза из простых веществ). Кроме того, в работе был предложен метод синтеза W<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub> — соединение получали при взаимодействии WS<sub>3</sub> и PCl<sub>5</sub>. Выход продукта составил 84%. Помимо получения полимерных соединений, авторы опробовали на полученных кластерах вольфрама методики вырезания кластерного ядра, уже известные для кластеров молибдена, и получили несколько молекулярных комплексов.

Вслед за получением сульфидных кластеров вольфрама последовало и получение селенидных аналогов. В работе [9] авторы получали  $W_3Se_7Br_4$  при нагревании простых веществ, взятых в стехиометрических количествах. Как отмечается в статье, продукт этой реакции содержит некоторое количество примесей, вследствие низкой реакционной способности вольфрама и селена по сравнению с молибденом и серой соответственно, и получить  $W_3Se_7Br_4$  в индивидуальном виде затруднительно. Однако наличие примесей, не является помехой для проведения дальнейших превращений, что делает получаемое таким образом соединение удобным источником кластерных ядер { $W_3Se_7$ }<sup>4+</sup>.

Что же касается теллуридных кластеров молибдена и вольфрама, то они были получены последними в ряду { $M_3Q_7$ }, и соединения, содержащие кластерное ядро { $M_3Te_7$ }, являются самыми малочисленными среди кластеров { $M_3Q_7$ }. Мо<sub>3</sub>Te<sub>7</sub>I<sub>4</sub> получают из простых веществ при температуре 380°C [10]. Попытки получить аналогичным образом вольфрамовый кластерный комплекс не увенчались успехом, и в настоящее время  $W_3Te_7Br_4$  получают, используя WTe<sub>2</sub>, по следующей реакции [11]

$$3WTe_2 + Te + 2Br_2 = "W_3Te_7Br_4".$$
 (2)

Таким образом, для всех треугольных халькоген-насыщенных кластеров молибдена и вольфрама были получены полимерные предшественники – халькогалогениды состава {M<sub>3</sub>Q<sub>7</sub>}X<sub>4</sub>. По причине нерастворимости этих соединений и низкой реакционной способности, вследствие полимерного строения, их химия не развивалась долгие годы. Однако с нахождением метода вырезания кластерного ядра, эти соединения стали надёжными исходными соединениями для синтеза треугольных кластеров молибдена и вольфрама.

# 1.1.2. Реакции вырезания кластерного ядра Взаимодействие с фосфинами и солями тетрафенилфосфония

В 1984 году была опубликована работа, в которой авторы сообщают о первом случае вырезания кластерного ядра в соединениях  $Mo_3S_7X_4$  (X = Cl, Br) и получении таким образом растворимых комплексов [12]. Соединения Мо<sub>3</sub>S<sub>7</sub>X<sub>4</sub> нагревали в ацетонитриле в запаянной ампуле в присутствии PPh<sub>3</sub> при 80°С в течение 10 часов. В результате получали жёлто-зелёные вещества, растворимые в ацетонитриле, хлористом метилене, этиловом спирте и слабо растворимые в бензоле и ацетоне. Соединения были охарактеризованы различными методами, однако РСА не был проведён. Авторы предположили, что в ходе реакции происходит разрыв связи молибден-мостиковый атом галогена, в результате мостиковые лиганды становятся освободившиеся координационные терминальными, а места занимают молекулы трифенилфосфина, с образованием соединений «Мо<sub>3</sub>S<sub>7</sub>X<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>». Однако, необходимо обратить внимание на некоторые важные детали. Во-первых, авторы наблюдали образование сульфида трифенилфосфина в ходе реакции. Во-вторых, полученные соединения были окрашены в жёлтозелёный цвет, в то время как большинство комплексов {Мо<sub>3</sub>Q<sub>7</sub>} имеют красный цвет.

В настоящее время, когда известны особенности химического поведения кластеров  $\{Mo_3Q_7\}$  (Q = S, Se), можно предположить, что в ходе реакции происходило элиминирование атомов серы с образованием комплексов  $\{Mo_3Q_4\}$ . Позднее в работах [6, 13, 14] такое превращение было осуществлено, и при взаимодействии  $Mo_3S_7X_4$  (X = Cl, Br) или  $W_3S_7Br_4$  с различными фосфинами (PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, dmpe) были получены комплексы, содержащие фрагмент [ $\{M_3S_4\}L_3$ ], где L = PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, dmpe.

Впоследствии способы вырезания кластерного ядра, при котором фрагмент { $Mo_3Q_7$ } сохраняется, были найдены. В работе [15] авторы установили методом дифференциального термического анализа, что соединения  $Mo_3S_7X_4$  (X = Cl, Br) взаимодействуют с солями PPh<sub>4</sub>X при температуре плавления этих солей (уравнение реакции 3). Для получения соединений (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[{ $Mo_3S_7$ }X<sub>6</sub>] соответствующий кластер  $Mo_3S_7X_4$  и соль PPh<sub>4</sub>X нагревали в токе аргона при температуре 280-290°C в течении 5 часов. Полученный плав измельчали, промывали этанолом и

экстрагировали ацетонитрилом. Затем высаживали эфиром. Выходы комплексов  $(PPh_4)_2[\{Mo_3S_7\}X_6]$  составили 75% и 38% для X = Cl и X = Br соответственно. Более низкий выход комплекса  $(PPh_4)_2[\{Mo_3S_7\}Br_6]$  авторы связывают с низкой термической стабильностью соединения  $Mo_3S_7Br_4$ , и частичным его разложением до  $MoS_2$ .

$$Mo_{3}S_{7}X_{4} + 2PPh_{4}X = (PPh_{4})_{2}[\{Mo_{3}S_{7}\}X_{6}]$$
(3)

Аналогичным образом получают (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[{Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>}Cl<sub>6</sub>]и (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[{W<sub>3</sub>S<sub>7</sub>}Br<sub>6</sub>] [8, 16]. В отличие от трифенилфосфина, соли тетрафенилфосфония не вступают в реакцию с дихалькогенидными лигандами кластерного ядра и в таких реакциях кластерное ядро сохраняется. А образующиеся соли [{M<sub>3</sub>S<sub>7</sub>}X<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> вследствие своего молекулярного строения растворимы в таких органических растворителях, как ацетонитрил, ацетон, ДМФА (N,N-диметилформамид), ДМСО (диметилсульфоксид).

Как отмечают авторы, этот метод не подходит для получения солей других органических катионов (например, тетраэтиламмония) вследствие их более низких температур плавления или разложения. Так, для получения солей  $(Et_4N)_2[\{M_3S_7\}X_6]$  (X=Cl, Br), соединения  $M_3S_7X_4$  кипятят в концентрированных кислотах (HCl или HBr, соответственно) в присутствии Et<sub>4</sub>NX. Либо получают опосредовано из (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[{Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>}(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·2H<sub>2</sub>O [17].

# Взаимодействие с полисульфидом аммония

Другим способом вырезания кластерного ядра является взаимодействие с полисульфидом аммония. В работе [18] было показано, что при взаимодействии комплекса  $Mo_3S_7Cl_4$  с раствором NH<sub>4</sub>S<sub>x</sub> при 90°C в течении 6 часов происходит разрыв связей Mo-Cl и замещение атомов хлора на дисульфидную группу S<sub>2</sub><sup>2-</sup> с образованием кластерного комплекса (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[{Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>}(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·2H<sub>2</sub>O. Полученное соединение содержит кластерный анион [{Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>}(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, в котором в роли как мостиковых, так и терминальных лигандов выступает S<sub>2</sub><sup>2-</sup> (*рисунок 4*). Выход продукта составляет 92%.



**Рисунок 4.** Строение кластерного аниона [{Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>}(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. *Мо – тёмно-синий, S – жёлтый.* 

Впервые этот кластерный комплекс был получен несколькими годами ранее и с использованием другого метода синтеза. В работе [19] авторы описывают синтез  $(NH_4)_2[\{Mo_3S_7\}(S_2)_3]\cdot 0,5H_2O$ . Кластерный комплекс был получен при добавлении полисульфида аммония к раствору  $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$  и  $NH_2OH\cdot HCl$  в воде с последующим нагреванием до 40 – 50°C в течение одного часа. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и снова нагревали до 90°C в течение четырёх часов. В результате из раствора выпадали тёмно-красные кристаллы  $(NH_4)_2[\{Mo_3S_7\}(S_2)_3]\cdot 0,5H_2O$ . Структура полученного соединения была определена методом PCA [20]. Таким образом, данный метод синтеза является интересным примером сборки кластерного ядра в растворе, без использования высокотемпературного ампульного синтеза.

Последующие исследования с применением изотопов показали [21], что реакции Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Br<sub>4</sub> с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> протекают по механизму элиминирования-присоединения атома серы в экваториальной позиции, то есть через стадию образования кластерного ядра {Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>}.

Таким образом, при взаимодействии  $Mo_3S_7Br_4$  с  $(NH_4)_2S_x$  происходят два процесса: а) замещение хлоридных лигандов на  $S_2^{2-}$  и б) элиминирование-присоединение экваториального атома серы в составе лиганда  $\mu$ -S<sub>2</sub>. Вследствие чего, формально кластерное ядро { $Mo_3S_7$ } сохраняется.

Комплексы вольфрама в аналогичных реакциях ведут себя по-другому. В работе [8] авторы добавляли раствор  $(NH_4)_2S_x ext{ K} ext{ W}_3S_7Br_4$  и выдерживали полученную смесь при комнатной температуре в течение недели без перемешивания. В результате получали чёрный кристалличный осадок, который отделяли от раствора и промывали. По данным PCA (кристаллы были отобраны из реакционной смеси) продуктом реакции является комплекс

 $(NH_4)(H)(H_2O)_3[\{W_3S_4\}(S_4)_3(NH_3)_3]$ . Полученное соединение содержит кластерное ядро  $\{W_3S_4\}$ , таким образом, в случае комплексов вольфрама в реакциях с  $(NH_4)_2S_x$  происходит отщепление лабильных экваториальных атомов серы и кластерное ядро  $\{W_3S_7\}$  не сохраняется, что в целом объясняется меньшей стабильностью кластеров  $\{W_3Q_7\}$  и тенденцией к элиминированию атома халькогена с образованием  $\{W_3Q_4\}$ . В роли терминальных лигандов выступают группы  $S_4^{2-}$ , бидентатно координированные к атомам молибдена. Выход продукта составляет 90%.

# Метод механохимической активации

Новаторскими также стали работы новосибирских учёных, объединившие химию кластеров и механохимию — два направления, успешно развивающиеся в Сибири [22, 23]. Первой в этом ряду работ стала статья [9], в которой авторы описывают получение соединений  $(Et_4N)_2[\{M_3Q_7\}Br_6]$  (M = Mo, Q = Se; M = W, Q = S, Se) путём механохимического синтеза. Механохимическую активацию проводили в вибрационной мельнице в течение 3-4 часов, помещая туда равные количества  $\{M_3Q_7\}Br_4$  и  $Et_4NBr$ . Затем продукт реакции экстрагировали горячим ацетонитрилом и высаживали из раствора диэтиловым эфиром. Выходы полученных соединений при этом составляют 50-60% для  $(Et_4N)_2[\{W_3S_7\}Br_6], 20-25\%$  для  $(Et_4N)_2[\{W_3Se_7\}Br_6]$  и 30% для  $(Et_4N)_2[\{Mo_3Se_7\}Br_6]$ . Как отмечают авторы, реакционная способность полимерных  $M_3Q_7X_4$  значительно повышается в условиях механохимической активации, что позволяет проводить реакции вырезания кластерного ядра в более мягких условиях, при этом получая более высокие выходы продуктов реакций.

Позже ряд механохимических синтезов был расширен. Так, например, с хорошим выходом можно получать оксалатные комплексы  $[\{M_3Q_7\}(C_2O_4)_3]^{2-}$  (M = Mo, Q = S, Se; M = W, Q = S) (*рисунок 5*, a) [11]. Механохимическую активацию проводили в вибрационной мельнице в течение 15 часов, помещая туда  $M_3Q_7Br_4$  и  $K_2C_2O_4$  в мольном соотношении 1:3,5. Затем продукт реакции экстрагировали водой. Кристаллы состава  $K_2[\{M_3Q_7\}(C_2O_4)_3]\cdot 0,5KBr\cdot nH_2O$  (M = Mo, Q = S, n = 3; M = Mo, Q = Se, n = 4; M = W, Q = S, n = 5) получали при охлаждении водных растворов до 5°C. Однако, данный метод не позволяет в чистом виде получить кластерный комплекс  $[\{W_3Se_7\}(C_2O_4)_3]^{2-}$ , поскольку в водных растворах это соединение легко теряет селен, переходя в  $[\{W_3Se_4\}(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$ , что сопровождается изменением цвета раствора с красного на зелёный. Аналогичную трансформацию претерпевает и сульфидный вольфрамовый кластер, однако скорость этого процесса значительно ниже, в то время как кластеры молибдена стабильны и не теряют халькоген.

Ацетилацетонатные комплексы  $[{Mo_3Q_7}(acac)_3]^+$  (Q = S, Se) (*рисунок* 5, б) были получены в работе [24] (уравнение реакции 4). Механическую активацию проводили в течение

15 часов, затем продукт реакции экстрагировали ацетоном. Последующая перекристаллизация из смеси бензол-гексан дала кристаллы состава [{Mo<sub>3</sub>Q<sub>7</sub>}(acac)<sub>3</sub>]Br·2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

$$Mo_3Q_7Br_4 + 3 Na(acac) \rightarrow [\{Mo_3Q_7\}(acac)_3]Br + 3 NaBr$$
(4)

Выходы продуктов [ $\{Mo_3Q_7\}(acac)_3$ ]Br·2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> составляют 14% и 3% для Q = S и Q = Se, соответственно. Как отмечают авторы, низкие выходы компенсируются как простотой получения исходных кластерных комплексов, так и легкостью проведения механохимической активации.



**Рисунок 5**. Строение кластерных комплексов  $[{M_3Q_7}(C_2O_4)_3]^{2-}$  и  $[{Mo_3Q_7}(acac)_3]^+$ . M/Mo - зелёный, Q - жёлтый, O - красный, C - серый, H - черный.

# 1.1.3. Химические свойства

Характерные химические свойства комплексов  $M_3Q_7$  определяются их строением. Два атома халькогена в составе лиганда  $\mu$ - $Q_2^{2^-}$  геометрически не эквивалентны и обладают различной реакционной способностью. Так, было показано, что атомы в экваториальном положение более лабильны в реакциях замещения и элиминирования.

Впервые элиминирование одного из атомов халькогена в комплексах  $M_3Q_7$  было обнаружено на примере  $(NH_4)_2[\{Mo_3S_7\}(S_2)_3]$  в 1980 году. В работе [25] авторы обнаружили, что реакция  $(NH_4)_2[\{Mo_3S_7\}(S_2)_3]$  с КСN приводит к образованию двух продуктов: кластерного комплекса  $K_5[\{Mo_3S_4\}(CN)_9]$ ·ЗКСN·4H<sub>2</sub>O и KSCN. При этом строение полученного кластерного комплекса было подтверждено PCA. Таким образом, отщепление одного из атомов халькогена приводит к образованию другого типа кластерного ядра –  $\{Mo_3S_4\}$ . В реакциях  $(NH_4)_2[\{Mo_3S_7\}(S_2)_3]$  с Na<sub>2</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S) и нитрилотриуксусной кислотой (H<sub>3</sub>NTA) были получены кластерные комплексы [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>]<sup>2–</sup> [26] и [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(HNTA)<sub>3</sub>]<sup>2–</sup> [27] соответственно.

Однако, какой именно из атомов халькогена элиминируется в этих реакциях, удалось установить только с появлением работ советских учёных. Впервые было ЭТО продемонстрировано в работе [21] при использовании реакций с изотопом <sup>34</sup>S. Авторами было показано, что в реакциях  $Mo_3^{34}S_7Br_4$  с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> происходит образование комплекса [{Mo<sub>3</sub>( $\mu_3$ - $^{34}S_{\mu}^{34}S_{ax}S_{eq}^{34}S_{ax}S_{eq}^{34}S_{x}$  происходит образование комплекса  $[{Mo_3(\mu_3-S)(\mu-S_{ax}^{34}S_{eq})_3}({}^{34}S_2)_3]^{2-}$  (*рисунок 6*). Таким образом, происходит замещение экваториального атома серы по механизму элиминирования-присоединения. В дальнейшем большая реакционная способность экваториального атома халькогена была подтверждена и в других исследованиях.

$$Mo_{3}^{34}S_{7}Br_{4} \xrightarrow[H_{2}O]{} [\{Mo_{3}(\mu_{3}-S)(\mu^{-34}S_{ax}S_{eq})_{4}\}(S_{2})_{3}]^{2-}$$
$$Mo_{3}S_{7}Br_{4} \xrightarrow[H_{2}O]{} [\{Mo_{3}(\mu_{3}-S)(\mu^{-}S_{ax}^{-34}S_{eq})_{4}\}(^{34}S_{2})_{3}]^{2-}$$

Рисунок 6. Схемы протекания реакций с использованием изотопов серы

#### Элиминирование атомов халькогена

Элиминирование экваториального атома халькогена в кластерных комплексах {M<sub>3</sub>Q<sub>7</sub>} протекает под действием нуклеофилов, таких как цианид-ион или фосфины (PPh<sub>3</sub>, 1,2бис(дифенилфосфино)этан (**dppe**), 1,2-бис(диметилфосфино)этан (**dmpe**)), в результате образуются комплексы с кластерным ядром {M<sub>3</sub>Q<sub>4</sub>}.

Так, в работе [17] было показано, что сульфид трифенилфосфина, образующийся в реакции (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[{Mo<sub>3</sub>( $\mu_3$ -<sup>34</sup>S)( $\mu$ -<sup>34</sup>S<sub>ax</sub><sup>32</sup>S<sub>eq</sub>)<sub>3</sub>}Br<sub>6</sub>], содержит более 80% изотопа <sup>32</sup>S. В работе [28] на примере смешанно-халькогенидного комплекса  $[{Mo_3(\mu_3-S)(\mu-S_{ax}Se_{eq})_3}(H_2O)_9]^{4+}$  было показано, что в реакции с PPh<sub>3</sub> происходит элиминирование атомов селена с образованием  $[{Mo_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3}(H_2O)_9]^{4+}$ , в реакции с CN<sup>-</sup> происходит также замещение внешних лигандов с образованием [ $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3\}(CN)_9\}^5$ . Аналогично в реакциях полимерных соединений  $M_3S_7X_4$  (M = Mo, W; X = Cl, Br) с dтре или dppe в ацетонитриле происходит вырезание кластерного ядра  ${M_{3}S_{4}}$ с образованием комплексов  $[{M_3S_4}X_3(dmpe)_3]^+$ или  $[{M_3S_4}X_3(dppe)_3]^+$ , соответственно [29].

# Замещение внутренних лигандов

Замещение атомов халькогена в экваториальном положении позволяет получать смешанно-халькогенидные комплексы. Так, авторами работы [30] было показано, что треугольные комплексы молибдена и вольфрама  $A_2[\{M_3S_7\}X_6]$  (для  $M = Mo: X = Cl, Br; A = Et_4N^+$ , PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>, PPN<sup>+</sup> (**PPN**<sup>+</sup>– бис(трифенилфосфин)иминий), PPh<sub>3</sub>Et<sup>+</sup>; для  $M = W: X = Cl, Br; A = PPh_4^+$ , PPN<sup>+</sup>) вступают в реакцию с SePPh<sub>3</sub> при нагревании в ацетонитриле. В результате взаимодействия образуются комплексы состава  $A_2[\{M_3S_4Se_3\}X_6]$  и SPPh<sub>3</sub> по реакции:

$$A_{2}[\{M_{3}S_{7}\}X_{6}] + 3 SePPh_{3} = 3 SPPh_{3} + A_{2}[\{M_{3}S_{4}Se_{3}\}X_{6}]$$
(5)

Структура одного из полученных соединений, а именно (PPh<sub>3</sub>Et)<sub>2</sub>[{Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>}Cl<sub>6</sub>], была определена методом PCA. В анионе [{Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>}Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> атомы селена занимают экваториальное положение в лиганде  $\mu$ -SSe (*рисунок 7*). При этом, как отмечают авторы, протекающая реакция необратима, и нагревание комплексов A<sub>2</sub>[{M<sub>3</sub>S<sub>7</sub>}X<sub>6</sub>] с избытком SPPh<sub>3</sub> не приводит к обратному замещению. Авторы также исследовали взаимодействие с элементарным селеном: *a*) растворов комплексов [{M<sub>3</sub>S<sub>7</sub>}X<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> при нагревании и *б*) растворов комплексов {M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>}<sup>4+</sup>, получаемых при взаимодействии [{M<sub>3</sub>S<sub>7</sub>}X<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> с PPh<sub>3</sub>. В обоих случаях получить продукты, содержащие лиганд  $\mu$ -SSe не удалось.



**Рисунок 7.** Строение кластерного аниона [ $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu-S_{ax}Se_{eq})_3\}Cl_3\}^{2-}$ . *Мо – тёмно-синий, S – жёлтый, Se – оранжевый, Cl – зелёный.* 

Аналогично реакция протекает с селеноцианатом калия, KSeCN. В работе [31] авторы получали кластерный комплекс  $(Et_4N)_2[\{Mo_3S_4Se_3\}(NCS)_6]$  по реакции  $(Et_4N)_2[\{Mo_3S_7\}X_6]$  (X = Cl, Br) с KSeCN в ацетонитриле (уравнение реакции 6). Реакция протекает без нагревания и позволяет получить продукт с выходом ~ 70%. Добавление избытка KSCN приводит к полному замещению внешних галогенидных лигандов на SCN<sup>-</sup>:

$$[\{Mo_3S_7\}X_6]^{2^-} + 3 \text{ SeCN}^- + 3 \text{ SCN}^- = [\{Mo_3S_4Se_3\}(NCS)_6]^{2^-} + 6 X^-.$$
(6)

Взаимодействие  $(Et_4N)_2[\{Mo_3^{34}S_7\}Cl_6]$  с KSCN приводит к изотопному обмену с образованием  $(Et_4N)_2[\{Mo_3(\mu_3-{}^{34}S)(\mu-{}^{34}S_{ax}{}^{32}S_{eq})_3\}(NCS)_6]$  как при комнатной температуре, так и при нагревании. Другая ситуация наблюдается для комплексов вольфрама: комплекс  $[\{W_3S_7\}(NCS)_6]^{2-}$  можно получить лишь при комнатной температуре, поскольку при нагревании происходит элиминирование халькогена (уравнение реакции 7).

$$(Et_4N)_2[\{W_3S_7\}Br_6] + 9 KSCN + 3 Et_4NBr = (Et_4N)_5[\{W_3S_4\}(SCN)_9] + 3 S + 9 KBr.$$
(7)

Позже было показано, что можно добиться и полного замещения атомов халькогена в кластерном ядре { $Mo_3Q_7$ }. В работе [11] авторы установили, что конечным продуктом в реакциях  $Mo_3S_7Br_4$ ,  $Mo_3Te_7I_4$  и  $W_3Te_7Br_4$  с расплавом KNCSe при 200 – 220°C являются кластерные комплексы [{ $M_3Se_7$ }(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (M = Mo, W). Аналогично вышеописанным реакциям в растворе, при взаимодействии с расплавом KNCSe образования комплексов с внешним лигандом NCSe<sup>-</sup> не происходит. Изучение реакционной смеси методом масс-спектрометрии позволило также обнаружить промежуточные продукты – комплексы неполного замещения. [{ $Mo_3Te_4Se_3$ }(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> – в реакции с  $Mo_3Te_7I_4$ , [{ $Mo_3S4Se_3$ }(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [{ $Mo_3Se_6$ }(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> – в реакции с  $Mo_3Te_7I_4$ , [{ $Mo_3S4Se_3$ }(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [{ $W_3Te_2Se_5$ }(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> – в случае реакции с  $Mo_3Te_7Br_4$ . Исходя из этого авторы заключают, что замещение внутренних лигандов в кластерном ядре { $M_3Q_7$ } протекает ступенчато через последовательное образование { $Mo_3Q_4Q'_3$ } и { $Mo_3QQ'_6$ }. Таким образом, относительная лабильность атомов халькогена в трёх разных позициях в ядрах { $Mo_3(\mu_3-Q)(\mu-Q_{akc}Q_{3\kappaB})_3$ }<sup>4+</sup> убывает в ряду  $Q_{3\kappaB} > Q_{akc} > \mu_3-Q$  (*рисунок 8*).



Рисунок 8. Последовательность замещения внутренних лигандов в кластерном ядре {Мо<sub>3</sub>Q<sub>7</sub>}.

Замещение атомов теллура на серу было продемонстрировано для кластерных комплексов  $[{M_3Te_7}(dtp)_3]^+$  (M = Mo, W; **dtp** - диэтилдитиофосфат) [32]. В реакциях кластерных комплексов  $[{M_3Te_7}(dtp)_3]^+$  с S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> происходит образование смеси смешанно-халькогенидных комплексов,

которые можно описать общей формулой [ $\{M_3 Te_{7-x}S_x\}(dtp)_3\}^+$ , где x = 0 – 5 в случае молибдена, и x = 0 – 4 в случае вольфрама.

# Замещение внешних лигандов

В ходе многочисленных исследований были получены комплексы с внешними N-, P- и Sдонорными лигандами. Соединения получают как при вырезании кластерного ядра из полимеров  $M_3Q_7X_4$  при взаимодействии с расплавом [16, 33], раствором лиганда [34] или при механохимическом воздействии, так и путём замещения галогенидных лигандов в молекулярных комплексах [{ $M_3Q_7$ } $X_6$ ]<sup>2-</sup>. Так, например, соединение состава [{ $Mo_3Se_7$ }(phen)<sub>3</sub>]Br<sub>4</sub> было получено реакцией Mo<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>Br<sub>4</sub> и o-phen·H<sub>2</sub>O (**o-phen** – 1,10-фенантролин) при нагревании до 230 – 250°C в течение пяти часов [16]. A (Et<sub>4</sub>N)[{ $Mo_3S_7$ }Br<sub>5</sub>(NH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] получали при кипячении (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[{ $Mo_3S_7$ }Br<sub>6</sub>] с анилином в ацетонитриле в течение получаса [35].

### 1.1.4. Физико-химические свойства и перспективы применения

Кластерные комплексы  $\{M_3Q_7\}^{4+}$  способны к необратимому восстановлению (уравнение реакции 8), в ходе которого происходит элиминирование атомов халькогена с образованием кластерных комплексов  $\{M_3Q_4\}$ :

$${M_3Q_7}^{4+} + 6 e^- = {M_3Q_4}^{4+} + 3 Q^{2-}.$$
 (8)

Добиться обратимого восстановления можно при введении электроактивных лигандов, например, 1,10-фенантролина [33]. При введении таких лигандов как дитиолаты или диселенолаты, комплексы {Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>} приобретают способность к окислению [36]. Образующиеся при этом комплексы проявляют интересные магнитные свойства [37, 38].

Оксалатные комплексы вольфрама  $[{W_3S_7}(C_2O_4)_3]^{2-}$ , как было продемонстрировано в работе [39], могут выступать в роли строительных блоков и образовывать координационные полимеры с ионами лантаноидов.

Кроме магнитных свойств, кластерные комплексы  $\{M_3Q_7\}$  и  $\{M_3Q_4\}$  могут проявлять люминесценцию, выступать в роли оптических ограничителей лазерного излучения и проявлять каталитическую активность в различных реакциях. Всё разнообразие перспектив применения треугольных халькогенидных кластерных комплексов в различных областях рассмотрено в обзоре [36].

# 1.2. Тетраэдрические кластерные комплексы {М4Q4}

Тетраэдрические кластерные комплексы являются самой многочисленной группой четырёхъядерных комплексов. Кластеры {М4Q4} содержат металлокластер, образованный четырьмя атомами металла, лежащими в вершинах тетраэдра. К каждой треугольной грани тетраэдра координирован один халькогенидный лиганд по µ3-типу, располагающийся над

центром треугольника (*рисунок 9*). Таким образом, кластерное ядро  $\{M_4Q_4\}$  можно представить, как два правильных тетраэдра  $M_4$  и  $Q_4$  вложенных друг в друга, при этом атомы металла и халькогена образуют искажённую кубановую структуру, в которой атомы металла смещены из вершин к центру. Кубановые кластерные комплексы топологически и зачастую генетически связаны с треугольными комплексами  $\{M_3Q_4\}$ .



**Рисунок 9.** Строение кластерного ядра М<sub>4</sub>Q<sub>4</sub>. *М* – зелёный, *Q* – жёлтый.

Для молибдена известны полимерные соединения  $Mo_4S_4X_4$  (X = CI, Br, I) и  $MMo_4Q_8$  (M = Al, Ga, Q = S; M = Ga, Q = Se), содержащие кластерное ядро  $Mo_4Q_4$ . Однако в отличие от полимерных соединений, содержащих треугольные ( $M_3Q_7X_4$ ) и октаэдрические ( $Mo_6Q_8$ ) кластеры, для  $Mo_4S_4X_4$  и  $MMo_4Q_8$  методы вырезания кластерного ядра не разработаны, и эти соединения не используются для синтеза молекулярных тетраэдрических кластеров.

#### 1.2.1. Полимерные соединения

В 1975 году французскими учёными были синтезированы новые тройные халькогениды молибдена состава  $MMo_4S_8$  (M = Al, Ga), GaMo\_4Se\_8 и двойные халькогалогениды состава  $Mo_4S_4X_4$  (X = CI, Br, I) [40], тогда же было определено их строение [40, 41]. Халькогениды  $Mo_4S_4X_4$  получали по реакции  $MoX_2$ , Mo и S (уравнение реакции 9), а тройные халькогениды  $MMo_4S_8$  (M = Al, Ga) и GaMo\_4Se\_8 получали прямым синтезом из простых веществ. Реакции проводили в запаянных вакуумированных ампулах при температуре 1000°C в течение 24 часов.

$$2 \operatorname{MoX}_2 + 2 \operatorname{Mo} + 4 \operatorname{S} \to \operatorname{Mo}_4 \operatorname{S}_4 \operatorname{X}_4 \tag{9}$$

Кластерные фрагменты в структуре связаны посредством атомов галогена. К каждому атому молибдена координировано по три мостиковых атома галогена, при этом каждый атом

галогена связывает вместе три кластерных фрагмента (*рисунок 10*). Таким образом, кристаллохимическую формулу Мо<sub>4</sub>S<sub>4</sub>X<sub>4</sub> можно записать как [{Mo<sub>4</sub>S<sub>4</sub>}X<sub>12/3</sub>]∞.



**Рисунок 10.** Фрагмент структуры Мо<sub>4</sub>S<sub>4</sub>X<sub>4</sub>. *Мо – тёмно-синий, S – жёлтый,* X *– голубой*.

Аналогичные соединения вольфрама неизвестны [42]. На данный момент методы вырезания кластерного ядра из полимерных соединений, содержащих {Mo<sub>4</sub>Q<sub>4</sub>}, в литературе не описаны, поэтому эти соединения не используются для синтеза молекулярных комплексов.

#### 1.2.2. Молекулярные комплексы

Основным методом синтеза халькогенидных тетраэдрических кластеров молибдена является синтез в растворах. В качестве исходных соединений используют моноядерные карбонилы, галогениды или халькогениды молибдена. Также тетраэдрические комплексы получают конденсацией биядерных комплексов или присоединением моноядерного фрагмента к треугольному кластеру. Высокотемпературные ампульные синтезы используются только для получения цианидных комплексов [{M<sub>4</sub>Q<sub>4</sub>}(CN)<sub>12</sub>]<sup>n+</sup>.

# Высокотемпературный ампульный синтез

Данный метод синтеза позволяет получать полный ряд соединений  $[{M_4Q_4}(CN)_{12}]^{n+}$  (M = Mo, W; Q = S, Se, Te), при этом выходы продуктов варьируются от 14 до 88%. Первое сообщение о синтезе цианидных кубановых комплексов методом высокотемпературного ампульного синтеза появилось в 1998 году. В работе [43] авторы получали комплексы  $K_7[{Mo_4Te_4}(CN)_{12}] \cdot 11H_2O$  и  $K_6[{W_4Te_4}(CN)_{12}] \cdot 5H_2O$  при взаимодействии Mo<sub>3</sub>Te<sub>7</sub>I<sub>4</sub> или WTe<sub>2</sub> с KCN при температуре 450°C в течении двух дней в запаянных кварцевых ампулах. Продукт экстрагировали водой, затем раствор упаривали, и в результате получали красно-коричневые

кристаллы соединений. Выходы составляют 83 и 88% для  $K_7[{Mo_4Te_4}(CN)_{12}] \cdot 11H_2O$  и  $K_6[{W_4Te_4}(CN)_{12}] \cdot 5H_2O$  соответственно. Строение обоих соединений было подтверждено методом PCA (*рисунок 11*).



**Рисунок 11.** Строение кластерного аниона [{M<sub>4</sub>S<sub>4</sub>}(CN)<sub>12</sub>]<sup>n</sup>. *М* – зелёный, *О* – жёлтый, *С* – серый, *N* – синий.

В дальнейшем ряд высокотемпературных синтезов был расширен. В работе [44] авторы получили аналогичным методом также кластерные комплексы  $[{W_4S_4}(CN)_{12}]^{6-}$  и  $[{W_4Se_4}(CN)_{12}]^{6-}$ , используя в качестве исходных соединений  $W_3S_7Br_4$  и  $W_3Se_7Br_4$ . Выходы соединений несколько ниже, чем для теллуридных аналогов и составляют 22 и 14% для серы и селена соответственно. При этом одним из побочных продуктов являются дихалькогениды  $WQ_2$  (Q = S, Se). Таким образом, в этих работах, было продемонстрировано, что продукты взаимодействия полимерных соединений  $M_3Q_7X_4$  с CN<sup>-</sup> зависят от условий проведения реакций: в то время как, при взаимодействии  $M_3Q_7Br_4$  (M = Mo, W; Q = S, Se) с водным раствором CN<sup>-</sup> происходит элиминирование атомов халькогена с образованием [ ${M_3Q_4}(CN)_9$ ]<sup>5-</sup> или образование [ ${M_3Te_7}(CN)_6$ ]<sup>2-</sup> (M = Mo, W) в случае  $Mo_3Te_7I_4$  и  $W_3Te_7Br_4$ , то высокотемпературные реакции приводят к пересборке кластерного ядра с образованием [ ${M_4Q_4}(CN)_{12}$ ]<sup>n+</sup> (*рисунок 12*).



Рисунок 12. Схема реакций М<sub>3</sub>Q<sub>7</sub>X<sub>4</sub> с CN<sup>-</sup>.

Интересно также, что реакция WTe<sub>2</sub> с KSCN при температуре 450 °C приводит к образованию комплекса  $[{W_4S_4}(CN)_{12}]^{6-}$ , при этом образования в этой реакции смешаннохалькогенидных комплексов обнаружено не было.

Ряд цианидных кластеров  $[\{M_4Q_4\}(CN)_{12}]^{6-}$  (M = Mo, W; Q = S, Se, Te), получаемых высокотемпературным ампульным синтезом, был завершён получением комплексов  $[\{Mo_4S_4\}(CN)_{12}]^{6-}$  и  $[\{Mo_4Se_4\}(CN)_{12}]^{6-}$  [45]. Соединения (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[ $\{Mo_4Q_4\}(CN)_{12}]\cdot 6H_2O$  также были получены в реакциях соответствующего халькогалогенида  $M_3Q_7Br_4$  с KCN при температуре 430°C, выходы составляют 20 и 18 % для Q = S и Se соответственно.

В работах [44, 45] также были изучены окислительно-восстановительные свойства комплексов [ $\{M_4Q_4\}(CN)_{12}\}^{6-}$  (M = Mo, W; Q = S, Se, Te). В комплексах [ $\{M_4Q_4\}(CN)_{12}\}^{6-}$  на связи М–М (8 связей в тетраэдре M<sub>4</sub>) приходится 10 КСЭ, то есть они являются электронодефицитными. Было показано, что для всех соединений [ $\{M_4Q_4\}(CN)_{12}\}^{6-}$  характерно наличие двух обратимых (в некоторых случаях квази-обратимых) восстановлений с образованием форм [ $\{M_4Q_4\}(CN)_{12}\}^{7-}$  (11 КСЭ) и [ $\{M_4Q_4\}(CN)_{12}\}^{8-}$  (12 КСЭ). При этом потенциалы переходов достаточно сильно зависят от атома халькогена в кластерном ядре, и уменьшаются в ряду S–Se–Te для обоих металлов, таким образом, стабильность электронодефицитных форм [ $\{M_4Q_4\}(CN)_{12}\}^{6-}$  увеличивается в ряду S–Se–Te (таблица 1). Также значения потенциалов для кластеров вольфрама значительно ниже, чем таковых для молибдена, что также соотносится с большей стабильностью высоких степеней окисления вольфрама по сравнению с молибденом.

Значения потенциалов	окисления кла	астерных н	сомплексов	$[{M_4Q_4}(CN)_{12}]^6$	относительно
	стандартно	го водород	ного электр	ода.	

Кластерный комплекс	$E_{1/2} ([{M_4Q_4}(CN)_{12}]^{6-/7-}), B$	$E_{1/2}$ ([{M <sub>4</sub> Q <sub>4</sub> }(CN) <sub>12</sub> ] <sup>7-/8-</sup> ), B				
$[{Mo_4S_4}(CN)_{12}]^{6-}$	1,18	0,23				
$[{Mo4Se4}(CN)_{12}]^{6-}$	1,03	0,18				
$[{Mo_4Te_4}(CN)_{12}]^{6-}$	0,81	- 0,03				
$[{W_4S_4}(CN)_{12}]^{6-}$	0,77	- 0,30				
$[{W_4Se_4}(CN)_{12}]^{6-}$	0,69	- 0,34				
$[{W_4Te_4}(CN)_{12}]^{6-1}$	0,56	- 0,40				

#### Синтез из моноядерных фрагментов

Авторы работы [46] получали аквакатион  $[{Mo_4S_4}(H_2O)_{12}]^{4+}$  реакцией Mo(CO)<sub>6</sub> и Na<sub>2</sub>S. Для этого Mo(CO)<sub>6</sub> и Na<sub>2</sub>S перемешивали при кипячении в 100 мл уксусного ангидрида в течение 10 часов в атмосфере азота. После остывания раствор фильтровали, к фильтрату добавляли 500 мл воды и оставляли на ночь. В результате в растворе образовывались катионы  $[{Mo_3S_4}(H_2O)_9]^{4+}$ и  $[{Mo_4S_4}(H_2O)_{12}]^{5+}$ , которые были разделены хроматографически.

#### Конденсация биядерных комплексов

Взаимодействием димера  $[{Mo(\eta^5-C_5H_4Pr^i)(\mu-Cl)_2}]_2$  (CsH4Pr<sup>i</sup> = изопропилциклопентадиенил) с гидросульфидом лития был получен кубановый комплекс  $[{Mo(\eta-C_5H_4Pr^i)(\mu_3-S)}_4]^+$  [47]. Окисленные формы комплекса  $[{Mo(\eta-C_5H_4Pr^i)(\mu_3-S)}_4]^+$  и  $[{Mo(\eta-C_5H_4Pr^i)(\mu_3-S)}_4]^{2+}$  также были получены взаимодействием  $[{Mo(\eta-C_5H_4Pr^i)(\mu-Cl)_2}_2]$  с разбавленной кислотой и иодом, соответственно.

Путем электрохимического восстановления  $Na_2[\{Mo_2S_2O_2\}(cyst)_2]\cdot 3H_2O$  (**cyst** =  $(O_2CCH(NH_2)CH_2S)^{2-})$  в 2 M растворе HCl был получен аквакатион  $[\{Mo_4S_4\}(H_2O)_{12}]^{5+}$  [48]. При добавлении этилендиаминтетраацетата натрия к раствору аквакатиона выпадает в осадок  $Na_3[\{Mo_4S_4\}(edta)_2]$ . При добавлении водного раствора аммиака к  $[\{Mo_4S_4\}(H_2O)_{12}]^{5+}$  в 2M растворе HCl через несколько дней из раствора выпадают кристаллы  $[\{Mo_4S_4\}(NH_3)_{12}]Cl_4\cdot 7H_2O$  [49], которые при растворении в воде снова дают  $[\{Mo_4S_4\}(H_2O)_{12}]^{5+}$ .

#### Присоединение моноядерного фрагмента к треугольному кластеру

Впервые этот метод синтеза кубановых кластеров молибдена был описан в статье [50]. Кластерные комплексы [ $\{Mo_4S_4\}(R_2PS_2)_6$ ] (R = Et, Pr) были получены взаимодействием треугольного кластера [ $\{Mo_3S_4\}(R_2PS_2)_4$ ], гексакарбонила молибдена Mo(CO)<sub>6</sub> и R<sub>2</sub>P(S)S<sub>2</sub>P(S)R<sub>2</sub>, взятых в эквимолярных количествах (уравнение реакции 10).

$$[\{Mo_3S_4\}(R_2PS_2)_4] + Mo(CO)_6 + R_2P(S)S_2P(S)R_2 \rightarrow [\{Mo_4S_4\}(R_2PS_2)_6] + 6CO$$
(10)

Также известен единственный пример синтеза кубанового кластерного комплекса из  $Mo_6Br_{12}$  [51]. Как отмечают авторы, процедура синтеза чрезвычайно проста:  $Mo_6Br_{12}$  и  $Cs_2S_3$  нагревали в воде до 60 – 80°С при перемешивании в течение одного часа. В результате образовывался тёмно-красный осадок, а раствор приобретал тёмно-красный цвет. Затем раствор фильтровали и охлаждали до 5°С, в результате чего из раствора выпадали чёрные кристаллы  $Cs_6[Mo_4S_{23,6}]$ . Кристаллы отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали. Структура кристаллов содержит кластерные анионы [ $\{Mo_4S_4\}(S_3)_{(6-x)}(S_4)_x$ ]<sup>6-</sup> (x = 0 – 6). Кластерный анион состоит из фрагмента  $\{Mo_4S_4\}$  и шести лигандов  $S_n^{2-}$  (n = 3, 4), которые координированы к шести рёбрам тетраэдра  $Mo_4$ . Соотношение лигандов  $S_3^{2-}$  к  $S_4^{2-}$  в структуре равно 0,73:0,27, что даёт усреднённый состав аниона [ $\{Mo_4S_4\}(S_3)_{4,38}(S_4)_{1,62}$ ]<sup>6-</sup>.

# 1.3. Октаэдрические кластерные комплексы {М6Q8}

В октаэдрических кластерных комплексах металлокластер представлен шестью атомами металла, лежащими в вершинах октаэдра. Восемь атомов халькогена координированы по  $\mu_3$ -типу к каждой треугольной грани октаэдра, образуя кластерное ядро Mo<sub>6</sub>Q<sub>8</sub> (Q = S, Se, Te) (*рисунок 13*). Первые соединения, содержащие такую группировку, Mo<sub>6</sub>Q<sub>8</sub> и M<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>, были получены для молибдена и имели полимерное строение. Они впоследствии получили название фаз Шевреля и стали широко известны среди исследователей разных областей, благодаря своим сверхпроводящим свойствам.



**Рисунок 13.** Строение кластерного ядра М<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>. *М* – зелёный, *Q* – жёлтый.

Если исходить из предположения, что атомы металла в кластере связаны классическими связями металл – металл, с числом КСЭ = 24, то атомы металла в таком случае должны иметь электронную конфигурацию  $d^4$ , как это реализуется в октаэдрических галогенидных кластерах молибдена и вольфрама {M<sub>6</sub>X<sub>8</sub>}<sup>4+</sup> (X= Cl, Br, I) или халькогенидных кластерах рения {Re<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>}<sup>2+</sup> (Q = S, Se, Te). Однако большинство полученных халькогенидных октаэдрических комплексов молибдена и вольфрама содержат 20 КСЭ – именно такая форма является самой распространённой и наиболее устойчивой. При такой конфигурации кластерные комплексы имеют смешанные формальные степени окисления металла – 2 металла 2+ и 4 металла 3+. И хотя соединения проявляют окислительно-восстановительные свойства, речь идёт только об одноэлектронных переходах с образованием 19-электронных или 21-электронных форм.

Среди внешних лигандов наиболее распространены N- и P-донорные нейтральные лиганды, дающие в комбинации вместе с незаряженным кластерным ядром нейтральные комплексы [{M<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>}L<sub>6</sub>].

# 1.3.1. Полимерные соединения. Фазы Шевреля

Первые октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы молибдена  $Mo_6Se_8$  и  $Mo_6Te_8$  были синтезированы в 1966 году советскими учёными. При исследовании разложения диселенида и дителлурида молибдена в вакууме было установлено существование низших халькогенидов состава  $Mo_3Se_4$  и  $Mo_3Te_4$  (соединениям была приписана формула, исходя соотношения элементов) соответственно [52, 53]. Затем этими же учёными был разработан метод синтеза  $Mo_3Se_4$  и  $Mo_3Te_4$  из соответствующего дихалькогенида и металлического молибдена (уравнение реакции 11), а также метод синтеза из простых веществ (уравнение реакции 12) [54].

$$2\text{MoQ}_2 + \text{Mo} \rightarrow \text{Mo}_3\text{Q}_4 \tag{11}$$

$$3Mo + 4Q \rightarrow Mo_3Q_4 \tag{12}$$

Исходные вещества, взятые в стехиометрических количествах, помещали в кварцевую ампулу. Ампулу вакуумировали, запаивали и выдерживали при температуре 1260°С (Q = Se) или 860°С (Q = Te) в течение нескольких часов. Впоследствии Mo<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> и Mo<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> стали родоначальниками широкого ряда тройных соединений с общей формулой  $M_xMo_6Q_8$ , где M – катионы переходных и непереходных одно-, двух- и трёхвалентных металлов, Q – S, Se, Te [55]. Тройные халькогениды  $M_xMo_6Q_8$  получили в литературе название фазы Шевреля и активно исследовались в 80-90 годы XX века в связи с их сверхпроводящими свойствами.

Несмотря на то, что впервые халькогенидные кластеры молибдена Мо<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> и Мо<sub>6</sub>Te<sub>8</sub> были синтезированы ещё в 1966 году, их структура была неизвестна вплоть до 1972 года. В 1973 году

была опубликована работа, в которой методом РСА было определено строение  $Mo_3Se_4$  [56]. Авторами было установлено, что структура содержит кластерные группировки  $Mo_6Se_8$ , аналогичные тем, что уже были известны для галогенидов молибдена  $Mo_6X_{12}$  [57]. Кластерный фрагмент  $Mo_6Se_8$  устроен следующим образом: шесть атомов молибдена образуют искаженный октаэдр симметрии  $D_{3d}$ , а восемь атомов селена образуют искаженный куб симметрии  $D_{3d}$ ; при этом октаэдр  $Mo_6$  вписан в куб  $Se_8$  так, что атомы селена находятся над треугольными гранями октаэдра и являются  $\mu_3$ -мостиковыми лигандами. В структуре  $Mo_6Se_8$  кластерные группировки укладываются таким образом, что атомы селена одного фрагмента координированы к атомам молибдена соседнего фрагмента (*рисунок 14*). Однако важной особенностью соединений структурного типа  $Mo_6Se_8$ , в отличии от, например, галогенидов  $Mo_6X_{12}$ , является наличие связей металл – металл между кластерными фрагментами, что обеспечивает металлический характер проводимости этих соединений [58]. Другой особенностью соединений  $Mo_6Q_8$  является наличие свободных каналов, при заполнении которых атомами различных металлов можно получить широкий ряд соединений состава  $M_xMo_6Q_8$ .



**Рисунок 14.** Фрагмент структуры Мо<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>. *Мо – тёмно-синий, Se – оранжевый. Пунктиром выделены взаимодействия Мо – Мо.* 

В 1970 году было установлено, что Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> и Mo<sub>6</sub>Te<sub>8</sub> изоструктурны, однако получить кристаллы, пригодные для PCA, и определить структуру Mo<sub>6</sub>Te<sub>8</sub> удалось только в 1998 году [59]. Несмотря на то, что для систем Mo – Se и Mo – Te были известны низшие халькогениды состава Mo<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> и Mo<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, а также были известны методы синтеза этих соединений из простых веществ, долгое время не удавалось получить подобное соединение в системе Mo – S, используя такой же

подход. Попытки получить Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> из простых веществ при температуре 1000°C приводили к смеси Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Mo.

Позже сульфид Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> всё-таки был получен путём удаления небольших катионов  $M^{2+}$  (M = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Mg, Cd, Zn) из структуры  $M_xMo_3S_4$ . Фазы  $M_xMo_3S_4$  подвергали воздействию разбавленной соляной кислоты, при этом катион  $M^{2+}$  переходил в раствор, а в не растворившемся осадке оставалась фаза  $Mo_3S_4$  [60]. Как выяснилось  $Mo_3S_4$  является метастабильной фазой в системе Mo – S и разлагается при температуре выше 470°C с образованием  $Mo_2S_3$  и Mo (уравнение реакции 13), что объясняет невозможность получения  $Mo_3S_4$  из простых веществ.

$$3 \operatorname{Mo}_3 S_4 \to 4 \operatorname{Mo}_2 S_3 + \operatorname{Mo}$$
(13)

Используя вышеописанный метод, авторы также получили монокристаллы Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> из монокристалла NiMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. Структура кристаллов Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> была определена методом PCA.

Химия кластерных соединений вольфрама часто развивается как бы по стопам химии молибдена: зачастую для получения новых кластерных комплексов вольфрама адаптируют уже известные для молибдена методики, таким образом получая вольфрамовые аналоги кластеров молибдена. Однако, когда речь идёт об октаэдрических халькогенидных кластерах, мы сталкиваемся с ярким исключением из этого правила — вольфрамовых аналогов фаз Шевреля к настоящему моменту так и не получено.

# 1.3.2. Методы синтеза октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама

#### 1.3.2.1. Первые работы

Первые халькогенидные октаэдрические кластеры молибдена и вольфрама были получены в 1988-1990 гг. группой японских учёных во главе с Taro Saito. Результаты этой работы опубликованы в трёх статьях.

Первая статья, опубликованная в 1988 году, содержит описание метода синтеза и кристаллической структуры кластерного комплекса [ $\{Mo_6S_8\}(PEt_3)_6$ ] [61]. Соединение было получено восстановительной димеризацией трёхъядерных кластеров (*рисунок 15*). Исходный кластерный комплекс состава [ $\{Mo_3S_4\}Cl_4(PEt_3)_4(MeOH)$ ] и металлический магний, используемый в качестве восстановителя, перемешивали в тетрагидрофуране в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение суток. В результате реакции образовывались тёмнофиолетовые кристаллы [ $\{Mo_6S_8\}(PEt_3)_6$ ] с 30% выходом. Структура полученного соединения была определена методом РСА. Рентгеноструктурный анализ показал, что металлокластер Мо6

представляет собой практически правильный октаэдр, в отличие от  $Mo_6S_8$ , где кластерное ядро вытянуто вдоль одной из осей  $C_3$ . Связи Mo - Mo в молекулярном комплексе (2,664 и 2,662 Å, перпендикулярно и вдоль оси C3 соответственно) практически равны и значительно короче, чем в  $Mo_6S_8$  (2,698 и 2,862 Å) [60]. Методом ЦВА было установлено, что кластерный комплекс [ $\{Mo_6S_8\}(PEt_3)_6$ ] может претерпевать обратимое одноэлектронное восстановление и окисление, и были получены значения потенциалов этих процессов, которые были уточнены в последующих работах.



**Рисунок 15**. Схема образования кластерного ядра {Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>} при димеризации двух кластерных ядер {Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>}. *Мо – тёмно-синий, S – жёлтый. Внешние лиганды не показаны*.

Вторая статья, опубликованная годом позднее, содержит описание синтеза и характеризацию вольфрамового кластера [{W<sub>6</sub>S<sub>8</sub>}(PEt<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] [7]. Для получения этого соединения авторы использовали ту же методику, лишь с незначительными изменениями. Отличие заключается в том, что на тот момент не был известен исходный комплекс W<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>, и авторами был осуществлён так же и его синтез. W<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub> получали реакцией W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> и элементарной серы при нагревании до 300°С в течение 20 часов в запаянной ампуле, как было описано выше. Затем W<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub> растворяли в толуоле в присутствии триэтилфосфина, получая зелёный раствор промежуточного продукта неизвестного состава и строения, которое вводили в реакцию с магнием в течение 48 часов. В результате коричневые кристаллы [{W<sub>6</sub>S<sub>8</sub>}(PEt<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] были получены с выходом 10%. Столь низкий выход реакции авторы связывают именно с недостаточной характеризацией промежуточных продуктов. Аналогично молибденовому аналогу кластер  $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]$  может претерпевать обратимое одноэлектронное восстановление и окисление, переходя в  $[{W_6S_8}(PEt_3)_6]^-$  и  $[{W_6S_8}(PEt_3)_6]^+$  соответственно, потенциалы полуволн переходов составляют -1,83 и -0,46 В относительно Fc/Fc<sup>+</sup> в хлористом метилене. В статье также представлены обновленные данные электрохимических исследований для кластера [{Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>}(PEt<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]: потенциалы полуволн составили -1,51 и -0,24 В. Таким образом, значения потенциалов для вольфрама сдвинуты в область меньших значений на 0,32 и 0,22 В, по сравнению с молибденом.

Третья статья содержит синтез трёх новых соединений - селенидного кластера  $[\{Mo_6Se_8\}(PEt_3)_6]$  и продуктов восстановления сульфидного и селенидного кластеров  $[PPN][\{Mo_6Se_8\}(PEt_3)_6]$  и  $[PPN][\{Mo_6Se_8\}(PEt_3)_6]$ , а также описание кристаллических структур и окислительно-восстановительных свойств в этих соединений [62]. В работе представлена оптимизированная методика синтеза сульфидного комплекса, где в качестве исходного соединения (вместо кластера с триэтилфосфиновыми и метанольными лигандами  $[\{Mo_3S4\}Cl_4(PEt_3)_4(MeOH)]$ ) использовали продукт реакции  $Mo_3S_7Cl_4$  с  $PEt_3$ , обозначенный как « $[\{Mo_3S4\}Cl_4(PEt_3)_5]$ ». Селенидный кластер получали аналогично, выход синих кристаллов  $[\{Mo_6Se_8\}(PEt_3)_6]$  составил 21%. Также была предположена схема синтеза (уравнения реакций 14 – 15).

$$Mo_3Q_7Cl_4 + 8 PEt_3 \rightarrow \ll [\{Mo_3Q_4\}Cl_4(PEt_3)_5] \gg + 3 QPEt_3$$
(14)

$$2 \ll [\{Mo_3Q_4\}Cl_4(PEt_3)_5] + 4 Mg \rightarrow [\{Mo_6Q_8\}(PEt_3)_6] + 4 MgCl_2 + 4 PEt_3$$
(15)

Результаты ЦВА показали, что кластер [{ $Mo_6Se_8$ }(PEt\_3)\_6], как и его сульфидный аналог, может претерпевать обратимые одноэлектронные восстановление и окисление. Потенциалы этих процессов при переходе от серы к селену не изменяются и составляют -1,50 и -0,23 В относительно Fc/Fc<sup>+</sup> в хлористом метилене. Также авторы провели восстановление комплексов амальгамой натрия и выделили восстановленные формы в виде солей [PPN][{ $Mo_6Q_8$ }(PEt\_3)\_6] (Q = S, Se). В отличие от нейтральных кластеров, устойчивых на воздухе, восстановленные формы легко окисляются кислородом воздуха.

#### 1.3.2.2. Замещение внутренних лигандов в галогенидах молибдена и вольфрама

Существует пласт работ, посвящённых замещению  $\mu_3$ -мостиковых лигандов в галогенидных кластерах молибдена и вольфрама на атомы халькогена. Эти работы можно поделить на два класса — с использованием высокотемпературных и низкотемпературных синтезов. Первый заключается в проведении реакций в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах при высоких (выше 900°C) температурах. В этом случае в качестве исходного соединения используют Mo<sub>6</sub>X<sub>12</sub> (X = Cl, Br, I), который вводят в реакцию с халькогенами (S, Se, Te) в присутствии Мо (или Мо и CsX) [63–66]. Низкотемпературные синтезы проводят в растворах. В роли исходных соединений здесь также выступают Mo<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> (или W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>), а в качестве источника халькогена NaHS, NaHSe, NaHTe (или Na<sub>2</sub>Se в случае вольфрама) [67–71].

Однако вне зависимости от используемых соотношений реагентов, даже в присутствии большого избытка халькогена, все эти реакции приводят к продуктам неполного замещения — смешаннолигандным кластерам, содержащим в кластерном ядре как атомы халькогена, так и атомы галогена. Подробно эти соединения описаны в обзорах [72, 73].
Однако в 1994 году группе американских учёных во главе с R. E. McCarley всё-таки удалось разработать метод полного замещения внутренних лигандов в галогенидах молибдена и вольфрама, что открыло новую главу в химии халькогенидных октаэдрических кластеров. В первой из серии статей авторы описывают метод получения и свойства трёх новых молекулярных комплексов с общей формулой [{Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>}L<sub>6</sub>], где L – N-донорные органические лиганды (пиридин (**py**), пиперидин (**pip**) и пирролидин (**pyrr**)) [74]. В этой работе так же в качестве исходного кластерного соединения использовали Мо<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>, а в качестве источника серы использовался гидросульфид натрия. Однако, только благодаря добавлению акцептора протонов OBu<sup>-</sup> удалось добиться полного замещения внутренних лигандов. Синтез соединений проводили в несколько стадий. При этом все манипуляции выполнялись в инертной атмосфере с использованием техники Шлёнка. На первой стадии Mo<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>, NaSH и NaOBu в молярных соотношениях 1:12:6 загружали в колбу. Затем добавляли н-бутанол и пиридин и кипятили с обратным холодильником в течение 2-4 дней. Полученный тёмно-коричневый осадок отделяли от раствора, промывали метанолом, чтобы отделить от образовавшегося NaCl, и сушили под вакуумом. В результате получали промежуточный продукт, которому была приписана формула Na<sub>2x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8+x</sub>(py)<sub>v</sub> (1). Соединение (1) рентгеноаморфно и нерастворимо в некоординирующих растворителях, поэтому для его характеризации использовали только ИК-спектроскопию, РФЭС и элементный анализ. Авторы называют это соединение pyridine-deficient compound, поскольку низкое содержание углерода и азота, а также слабые сигналы колебаний пиридина в ИК-спектре, говорят о том, что на одну кластерную единицу приходится в среднем меньше шести координированных молекул пиридина, и значение у в формуле соединения  $\approx 2$ . Соединение (1) далее использовали для получения серии кластерных комплексов. Важным замечанием будет то, что все нижеописанные соединения были получены только в виде небольшого количества кристаллов, и выход продуктов реакций авторы не указывают.

Чтобы получить [{Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>}(py)<sub>6</sub>], соединение (1) кипятили в пиридине в течение 1-2 дней. В результате получали тёмно-коричневый осадок и коричневатый раствор. Осадок отделяли, а раствор концентрировали и помещали в холодильник. Спустя несколько дней из раствора были получены кристаллы [{Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>}(py)<sub>6</sub>].

Для синтеза комплексов с пиперидином и пирролидином состава [{Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>}(pip)<sub>6</sub>]·7(pip) и [{Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>}(pyrr)<sub>6</sub>]·(pyrr), соответственно, сначала получали промежуточный продукт состава [{Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>}(PrNH<sub>2</sub>)<sub>6-x</sub>] (2) путем экстракции соединения (1) 1-пропиламином. Затем (2) кипятили с обратным холодильником в течение одного дня в пиперидине или пирролидине. Соединение (2) практически полностью растворялось, после чего растворы фильтровали и упаривали. В результате получали красные осадки продуктов. Кристаллы [{Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>}(pip)<sub>6</sub>]·7(pip) и [{Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>}(pyrr)<sub>6</sub>]·(pyrr) получали упариванием соответствующих растворов.

Затем этот коллектив авторов переключил своё внимание на получение кластерных комплексов вольфрама, и были последовательно получены сульфидный кластер [ $\{W_6S_8\}(py)_6$ ], и первые селенидные и теллуридные октаэдрические кластеры вольфрама — [ $\{W_6Se_8\}(py)_6$ ]·6py, [ $\{W_6Se_8\}(pip)_6$ ]·8pip, [ $\{W_6Te_8\}(py)_6$ ], [ $\{W_6Te_8\}(pip)_6$ ]·6pip, [ $Na(py)_6$ ][ $\{W_6Te_8\}(py)_6$ ].

Для получения [ $\{W_6S_8\}(py)_6$ ] использовалась методика синтеза, описанная для молибдена: W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>, NaSH и NaOBu, взятые в мольных соотношениях 1:12:6, кипятили в пиридине в течении двух дней [75]. Следует отметить, что в этом случае авторы отказались от использования какихлибо дополнительных растворителей, и пиридин здесь выступает и как растворитель с высокой температурой кипения, позволяющий добиться необходимой температуры синтеза, и как подходящий терминальный лиганд. Также, в отличие от молибдена, желаемый продукт получается уже на первой стадии (уравнение реакции 16), без каких-либо промежуточных продуктов, и с выходом, близким к количественному.

$$W_6Cl_{12} + 8 \text{ NaSH} + 4 \text{ NaOBu} + 6 \text{ py} = [\{W_6S_8\}(\text{py})_6] + 12 \text{ NaCI} + 4 \text{ BuOH} + 2 \text{ H}_2$$
 (16)

Однако [ $\{W_6S_8\}(py)_6$ ] нерастворим в каких либо органических растворителях, поэтому для его характеризации использовали только ИК-спектроскопию и элементный анализ. Небольшое количество кристаллов, пригодных для РСА, получали при нагревании вещества в пиридине в течение пяти дней при температуре 200°С с последующим медленным охлаждением.

Соединения [{ $W_6Se_8$ }(ру)\_6]·6ру и [{ $W_6Se_8$ }(рір)\_6]·8рір получали при кипячении  $W_6Cl_{12}$  и Na<sub>2</sub>Se, взятых в мольном отношении 1:8, в пиридине и пиперидине соответственно в течении 3-4 дней [76]. В отличие от сульфидного кластера [{ $W_6S_8$ }(ру)\_6], селенидные аналоги обладают лучшей растворимостью, поэтому вещества выделяли из полученных в ходе реакции растворов. Использование селенида натрия в качестве источника селена приводит к полному замещению внутренних лигандов без использования каких-либо дополнительных реактивов. Однако авторы ожидали, что в этом случае не будет происходить окисление вольфрама, как это происходило с NaSH, и реакция будет протекать следующим образом:

$$W_6Cl_{12} + 8 Na_2Se + 6 L = Na_4[\{W_6Se_8\}L_6] + 12 NaCl (16)$$

т.е. с образованием 24-электронного кластерного комплекса [{W<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>}L<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. Тем не менее, в реакции образуется всё-таки 20-электронный кластер, что авторы объясняют диспропорционированием вольфрама (уравнение реакции 17).

$$Na_{4}[\{W_{6}Se_{8}\}L_{6}] = 3 [\{W_{6}Se_{8}\}(L)_{6}] + 6 W + 8 Na_{2}Se$$
(17)

Возможность замещения внешних лигандов также была изучена. Было установлено, что пиперидин можно с лёгкостью заменить на пиридин (уравнение реакции 18). Обратная же реакция не протекает. Такая же тенденция наблюдалась и для комплексов молибдена, поэтому авторы делают вывод, что молекулы пиридина в этих соединениях связаны с кластерным ядром сильнее, чем молекулы пиперидина.

$$[\{W_6Se_8\}(pip)_6] + 6 py = [\{W_6Se_8\}(py)_6] + 6 pip$$
(18)

Синтез первых теллуридных комплексов вольфрама описан в статьях [77] и [78]. Соединения [{W<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>}(py)<sub>6</sub>] и [{W<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>}(pip)<sub>6</sub>] получали по методике, описанной для селеновых кластеров. Однако в этом случае авторы использовали смесь Na<sub>2</sub>Te и 2 Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>. Реакция протекает следующим образом:

$$W_6Cl_{12} + 4 Na_2Te + 2 Na_2Te_2 + 6 L = [\{W_6Te_8\}L_6] + 12 NaCl$$
 (19)

После протекания реакции кластерный комплекс [{W<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>}(pip)<sub>6</sub>] находится в растворе, из которого впоследствии и были получены кристаллы состава [ $\{W_6 Te_8\}(pip)_6\}$  брір, пригодные для PCA. В случае  $[W_6Te_8(py)_6]$ , вещество оказалось нерастворимо ни в пиридине, ни в каких-либо других растворителях, поэтому кристаллы его получить не удалось. Однако, если в синтезе использовать не смесь Na<sub>2</sub>Te и 2 Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>, а только Na<sub>2</sub>Te, то происходит образование восстановленного 21-электронного кластерного комплекса [{W<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>}(py)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, который, в свою очередь, растворим И кристаллизуется ИЗ реакционного раствора В виде  $[Na(py)_6][{W_6Te_8}(py)_6]$  · py<sub>6</sub>. Наличие неспаренного электрона было подтверждено методом ЭПР. Измерение магнитной восприимчивости показало наличие магнитного момента равного 0,48 µВ, что сильно меньше ожидаемого значения для 21e<sup>-</sup> кластера — 1,73 µВ. Причины такого поведения установить не удалось. Авторы предполагают, что катион  $[Na(py)_6]^+$  может терять слабо связанные молекулы пиридина, и образующееся в результате вещество Na[{W<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>}L<sub>6</sub>] затем диспропорционирует с образованием 20-электронного кластера по следующей схеме:

$$16 \operatorname{Na}[\{W_6 \operatorname{Te}_8\}L_6] = 15 [\{W_6 \operatorname{Te}_8\}L_6] + 6 \operatorname{W} + 8 \operatorname{Na}_2 \operatorname{Te}$$
(20)

В свою очередь, [{W<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>}(PEt<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] получали кипячением [{W<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>}(pip)<sub>6</sub>] в толуоле в присутствии триэтилфосфина.

Параллельно с группой *R. Е. McCarley* с октаэдрическими халькогенидными кластерами молибдена и вольфрама начала работать группа других американских учёных под руководством *F. J. DiSalvo*. Однако, работы этой группы в большинстве своём посвящены только синтезу сульфидных кластеров, к тому же описанные методики синтеза представляют собой лишь оптимизацию подхода, разработанного *R. Е. McCarley*. Например, в статье 1995 года [79] авторы

получают кластерный комплекс с *трет*-бутилпиридином (**tbp**) [{W<sub>6</sub>S<sub>8</sub>}(tbp)<sub>6</sub>] по следующей реакции:

$$W_6Cl_{12} + 8 \text{ KSH} + 4 \text{ KOBu} + 6 \text{ tbp} = [\{W_6S_8\}(\text{tbp})_6] + 12 \text{ KCl} + 4 \text{ BuOH} + 2 \text{ H}_2$$
 (21)

Отличие от метода *R. Е. McCarley* заключалось в использовании растворителя (ДМФА). Выход продукта в этом случае составляет 36,9%. В поисках причин столь невысокого выхода авторы выяснили, что большую роль здесь играет чистота исходных реагентов, а именно  $W_6Cl_{12}$ и KSH. Оба соединения чувствительны к наличию воды. Однако при синтезе  $W_6Cl_{12}$ , последняя стадия которого заключается в отжиге (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[{ $W_6Cl_8$ }Cl<sub>6</sub>], происходит неполное удаление воды, особенно при больших загрузках. К тому же в ИК-спектрах KSH были обнаружены колебания OH<sup>-</sup> группы. Замена  $W_6Cl_{12}$  на более устойчивую соль (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[{ $W_6Cl_8$ }Cl<sub>6</sub>], а также тщательный контроль чистоты KSH, удаление, насколько это возможно, любых следов воды и повышение температуры синтеза позволили увеличить выход продукта до 71% [80].

Именно кластерные комплексы с *трет*-бутилпиридином, в первую очередь  $[\{W_6S_8\}(tbp)_6]$ , а затем и  $[\{Mo_6S_8\}(tbp)_6]$ , стали для этой группы авторов своего рода ключевыми соединениями. То, что оба этих соединения можно синтезировать с достаточно высокими выходами, а также то, что *трет*-бутилпиридин является довольно лабильным лигандом, позволило авторам использовать эти соединения для синтеза впечатляющего количества новых кластерных комплексов с различными лигандами. В числе этих лигандов есть С-донорные (CN [81, 82], t-BuNC [83]), N-донорные (н-бутиламин [84], морфолин, метиламин, *трет*-бутиламин [83, 85], 4,4'-бипиридин [86]) и Р-донорные (триэтилфосфин [80, 85], трициклогексилфосфин [84], три-н-бутилфосфин, трифенилфосфин [83], 1,2-бис(дифенилфосфино)этан [86]).

Подводя небольшой итог к этому разделу, можно отметить, что, хотя химия кластеров вольфрама и развивается по стопам молибдена, октаэдрических халькогенидных кластеров вольфрама было получено в разы больше. Такую особенность можно связать со следующими факторами:

1) По всей видимости, реакции замещения внутренних лигандов в галогенидах вольфрама проходят легче, чем в галогенидах молибдена (одно из возможных объяснений этому заключается в том, что в ходе таких реакций обязательно происходит окисление атомов металла в металлокластере, а потенциалы окисления вольфрама  $W^{2+} \rightarrow W^{3+}$  значительно меньше, чем молибдена);

 Заинтересованность учёных именно в кластерах вольфрама: долгое время кластеры [{M<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>}L<sub>6</sub>] воспринимали как прекурсоры для получения фаз Шевреля. Поэтому невозможность получить вольфрамовые аналоги фаз Шевреля высокотемпературным синтезом явилась толчком к поиску других путей синтеза, например, через удаление внешних лигандов в кластерах [{W<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>}L<sub>6</sub>] при относительно низких температурах.

Независимо от металла в кластерном ядре, среди всех кластеров более исследованы сульфидные кластеры, хотя бы по той причине, что NaHS более удобен в обращении и прост в получении, чем Na<sub>2</sub>Se, Na<sub>2</sub>Te или Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>. Поэтому до недавнего времени в литературе был описан всего один пример полного замещения внутренних лигандов в галогениде молибдена на селен, с последующим получением кластера [ {Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>} (PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O [87]. Результаты, полученные в этой работе, оказались очень важны для поиска подходов к синтезу в данной диссертационной работе.

Синтез конечного продукта проводили в два этапа. На первом этапе получали промежуточный продукт состава  $K_x[\{Mo_6Se_8\}Br_6]$  (x = 6, 7). Для этого сначала проводили восстановление селена борогидридом калия в воде в токе аргона, затем в раствор добавляли  $Mo_6Br_{12}$ , нагревали при перемешивании до полного растворения осадка и кипятили в течение двух часов. Реакционную смесь остужали до комнатной температуры и оставляли на ночь. В результате из раствора выпадал чёрный аморфный осадок, не растворимый в воде и доступных органических растворителях. Осадок промывали водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Главное отличие от ранее описанных синтезов здесь заключается в том, что в качестве растворителя используется вода, в то время как обычно её пытаются удалить, насколько это возможно. Во-вторых, авторы используют HSe<sup>-</sup>, полученный *in situ*, что позволяет отказаться от дополнительных стадий выделения селенида или диселенида и значительно упрощает синтез. Третье отличие заключается в том, что после получения  $K_x[\{Mo_6Se_8\}Br_6]$  все последующие манипуляции проводились уже без использования инертной атмосферы и техники Шлёнка.

На этапе замещения внешних лигандов, K<sub>x</sub>[{Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>}Br<sub>6</sub>] и трифенилфосфин нагревали в запаянной ампуле при температуре 200°С в течение 12 часов. Содержимое ампулы затем растворяли в хлористом метилене, раствор отфильтровывали, кластерный комплекс высаживали из раствора диэтиловым эфиром. В результате был получен молекулярный комплекс [{Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>}(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O, строение которого было установлено методом PCA.

#### 1.3.2.3. Реакции вырезания кластерного ядра

Помимо замещения внутренних лигандов в галогенидах металлов и димеризации трёхъядерных кластеров, ещё одним методом синтеза халькогенидных октаэдрических кластеров является вырезание кластерного ядра из двойных или же тройных халькогенидов.

Впервые реакция вырезания кластерного ядра Mo<sub>6</sub>Q<sub>8</sub> была описана в работе [88]. Авторы установили, что взаимодействие Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> с KCN при 650°C приводит к образованию водорастворимого кластерного комплекса  $K_7[\{Mo_6Se_8\}(CN)_6]\cdot 8H_2O$ . Кроме того было показано, что при нахождении водного раствора комплекса на воздухе в течение 12 часов кластерный анион  $[\{Mo_6Se_8\}(CN)_6]^{7-}$  окисляется до  $[\{Mo_6Se_8\}(CN)_6]^{6-}$ , при этом цвет раствора меняется с синего на коричневый. Окисленная форма была выделена в виде соли  $(Me_4N)_4K_2[\{Mo_6Se_8\}(CN)_6]\cdot 10H_2O$ . Позже реакцией ZnMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> с расплавом KCN при 600°C был получен аналогичный сульфидный комплекс  $K_7[\{Mo_6S_8\}(CN)_6]\cdot 8H_2O[89]$ .

# 1.3.3. Перспективы применения октаэдрических кластерных комплексов

Полученные в конце XX - начале XXI века халькогенидные октаэдрические кластеры молибдена и вольфрама, рассматривались учёными в первую очередь как возможные предшественники для получения фаз Шевреля и их вольфрамовых аналогов, как строительные блоки для координационных полимеров, и совсем небольшое количество статей посвящено их возможным каталитическим свойствам.

В одной из первых работ в данном направлении группа *R. Е. McCarley* получала аморфные соединения состава  $Na_{2x}{Mo_6S_8}S_x \cdot y(MeOH)$  (x = 1,0–1,05, y = 4–5) и  $Na_{2,1}{W_6S_8}S_{1,05} \cdot 5,4MeOH$  и исследовала их разложение при нагревании в вакууме [90]. Авторы установили, что при нагревании соединений молибдена при температурах ниже 500°C происходит удаление координированных молекул метанола, последующее нагревание при температурах вплоть до 900°C проводит к диспропорционированию молибдена с образованием  $MoS_2$  и кристалличной фазы Шевреля состава  $NaMo_6S_8$ , что было подтверждено РФА. Исходя из предположения, что после удаления метанола стартовое соединение имеет состав  $Na_2Mo_6S_9$ , авторы предполагают, что реакция протекает следующим образом:

$$9 \text{ Na}_2 \text{Mo}_6 \text{S}_9 = 8 \text{ Na} \text{Mo}_6 \text{S}_8 + 6 \text{ Mo} \text{S}_2 + 5 \text{ Na}_2 \text{S}.$$
(22)

В случае же соединения вольфрама  $Na_{2,1}{W_6S_8}S_{1,05} \cdot 5,4$ MeOH нагревание при 130°C в вакууме в течение 3 дней приводит лишь к частичному удалению метанола, кластерное ядро при этом сохраняется. Однако дальнейшее нагревание при относительно невысокой температуре 300°C уже приводит к разрушению кластерного ядра и диспропорционированию вольфрама с образованием W и WS<sub>2</sub>. При нагревании в токе H<sub>2</sub> при 200°C также происходит образование W и WS<sub>2</sub>. Таким образом, вольфрамовые аналоги фаз Шевреля не удаётся получить даже при достаточно низких температурах.

Кроме того, эта группа исследовала термическое разложение кластеров  $\{Mo_6S_8\}L_6$  (L = пропиламин, пирролидин и пиперидин) [91]. Авторы установили, что при температурах ниже 500°C происходит неполное удаление органических лигандов (или продуктов их разложения), и,

хотя кластерное ядро по всей видимости сохраняется, полученные продукты являются рентгеноаморфными, что затрудняет их последующее изучение.

Группа *F. J. DiSalvo* получила несколько координационных полимеров состава  $[M^{(II)}(H_2O)_4]_3[\{W_6S_8\}(CN)_6]\cdot xH_2O$  ( $x \approx 23$ ; M = Mn, Fe, Co) и K\_2[Zn(H\_2O)\_2]\_2[\{W\_6S\_8\}(CN)\_6]\cdot 26H\_2O [82]. Однако все соединения оказались нестабильны на воздухе и начинают терять кристаллизационные молекулы воды уже при комнатной температуре. К тому же все полученные соединения являются диэлектриками и не проявляют каких-либо других интересных физических свойств.

Так и не найдя возможных перспектив применения, халькогенидные октаэдрические комплексы были забыты на долгое время – на протяжении более десяти лет не появлялось публикаций, посвящённых синтезу новых соединений данного типа. Однако в последние несколько лет химия этих соединений получила новый виток своего развития, благодаря работам учёных из Института неорганической химии им. А.В. Николаева.

Так, в 2020 году была опубликована статья, в которой описан синтез нового комплекса вольфрама [ $\{W_6S_8\}(P(C_2H_4CN)_3)_6$ ] [92]. Соединение получали по оптимизированной методике DiSalvo в одну стадию без использования инертной атмосферы. Авторы отмечают, что при использовании мольного соотношения реагентов (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>]/KHS/KOtBu/P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN)<sub>3</sub> равного 1:8:4:12 происходит неполное замещение как внутренних, так и внешних лигандов. Варьируя соотношение реагентов и условия реакции, авторы пришли к оптимальным условиям синтеза: реагенты, взятые в соотношении (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>]/NaHS/KOtBu/P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN)<sub>3</sub>, равном 1:16:8:20, растворяли в ДМФА и нагревали в виале с закручивающейся крышкой при температуре 100 °C в течение 72 часов. Затем раствор фильтровали и высаживали полученный комплекс этанолом. Осадок промывали ацетонитрилом и водой. Выход соединения составляет 54%. Комплекс устойчив на воздухе и растворим в ДМФА и ДМСО. Кроме того, использование *трис*-(2-цианоэтил)фосфина в качестве внешнего лиганда позволяет проводить модификацию кластерного комплекса, например, посредством гидролиза нитрильных групп.

Годом позже вышла статья, в которой авторы описывают синтез двух молибденовых кластерных комплексов с внешними фосфиновыми лигандами [{ $Mo_6Q_8$ }(Ph<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOH)<sub>6</sub>] (Q = S, Se) [93]. Благодаря наличию свободных карбоксильных групп, эти соединения можно перевести в анионные водорастворимые формы с помощью NaOH. Вместе с давно известными цианидными комплексами [{ $Mo_6Se_8$ }(CN)<sub>6</sub>]<sup>7-/6-</sup> и [{ $W_6S_8$ }(CN)<sub>6</sub>]<sup>6-</sup> полученные натриевые соли являются единственными водорастворимыми соединениями в этом классе, известными на данный момент.

Более того, разработка методов синтеза водорастворимых кластерных комплексов, позволила впервые изучить их биологическую активность. Так в 2022 году эта же группа авторов получила аналогичные вольфрамовые кластеры [ $\{W_6Q_8\}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6$ ] (Q = S, Se) и их натриевые соли состава Na<sub>6</sub>[ $\{W_6Q_8\}(PPh_2CH_2CH_2COO)_6$ ] [94]. В отличие от молибденовых аналогов, в этом случае авторам удалось определить модель кристаллической структуры как для обоих нейтральных соединений, так для одной из натриевых солей, а именно Na<sub>6</sub>[ $\{W_6S_8\}(PPh_2CH_2COO)_6$ ]·7,5H<sub>2</sub>O·Me<sub>2</sub>CO. Помимо того, что натриевые соли кластеров растворимы в воде, они также стабильны в культуральной среде – при растворении соединений в культуральной среде не наблюдается каких-либо изменений в электронных спектрах поглощения по прошествии 72 часов. Цитотоксичность соединений исследовали на клетках линии Hep-2. В результате было установлено, что комплекс Na<sub>6</sub>[ $W_6S_8(PPh_2CH_2CH_2COO)_6$ ] является одним из наименее цитотоксичных октаэдрических кластеров, исследованных к тому времени, что открывает перспективы для дальнейшего исследования на мелких лабораторных животных в качестве рентгеноконтрастного агента.

Таким образом, на основании опубликованных на данный момент работ, можно ожидать, что химия октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов будет развиваться и в дальнейшем.

#### 1.4. Пятиядерные галогенидные кластерные комплексы {М<sub>5</sub>Х<sub>8</sub>}

В то время как среди халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама до настоящей работы не было известно пятиядерных комплексов, пятиядерные *галогенидные* комплексы известны уже достаточно давно.

Пятиядерные галогенидные комплексы молибдена и вольфрама в основном представлены соединениями, содержащими группу [ $\{M_5X_8\}X_5$ ] (*рисунок 16*, а). Кластерное ядро  $\{M_5X_8\}$  можно получить из ядра  $\{M_6X_8\}$  путём удаления одного из атомов молибдена. При этом октаэдр  $M_6$  превращается в квадратную пирамиду  $M_5$ , а четыре из восьми  $\mu_3$ -мостиковых лигандов становятся  $\mu$ -мостиковыми (*рисунок 16*, б). Таким образом, в кластерном ядре  $M_5X_8$  четыре атома галогена координированы к треугольным граням пирамиды  $M_5$ , а оставшиеся четыре – к рёбрам у её основания. Дополнительно к каждому атому металла координирован один терминальный лиганд.



Рисунок 16. А) строение кластерной группы [ $\{M_5X_8\}X_5$ ], б) сравнение строения кластерных ядер  $\{M_6X_8\}$  и  $\{M_5X_8\}$ .

М – зелёный, Х – светло-зелёный.

# 1.4.1. Кластерные комплексы молибдена

Первый описанный в литературе пятиядерный кластерный комплекс молибдена был получен в 1975 году. Авторами работы [95] при изучении процессов образования кластерных групп Мо<sub>6</sub>, например [{Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>}Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, из мономерных фрагментов был так же получен кластерный комплекс [{Mo<sub>5</sub>Cl<sub>8</sub>}Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>.

В качестве исходного соединения использовали К<sub>3</sub>MoCl<sub>6</sub>, реакцию проводили в течение двух часов при температуре 306°С в ионной жидкости, состоящей из AlCl<sub>3</sub>, KCl и BiCl<sub>3</sub>, взятых в мольном отношении 63:32:5, соответственно. После окончания реакции к полученному тёмному гомогенному плаву добавляли соляную кислоту и отделяли [{Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>}Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> сначала в виде  $(H_3O)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6] \cdot 6H_2O$ , а затем при добавлении 8-оксихинолина (oxine) в виде (oxineH)<sub>2</sub>[{Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>}Cl<sub>6</sub>]. Оставшийся в растворе соляной кислоты анион [{Mo<sub>5</sub>Cl<sub>8</sub>}Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> высаживали добавлением Bu4NCl. Полученный осадок затем перерастворяли в хлористом эфиром. Полученное метилене И высаживали петролейным соединение состава (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[{Mo<sub>5</sub>Cl<sub>8</sub>}Cl<sub>5</sub>] устойчиво на воздухе, растворимо в этиловом спирте, хлористом метилене и ацетоне. Исходя из заряда аниона  $[{Mo_5Cl_8}Cl_5]^{2-}$ , кластерный комплекс содержит 19 КСЭ и является парамагнитным.

Несколько лет спустя, в 1986 году уже другая группа ученых, используя вышеописанную методику, получила аналогичный бромидный кластер состава  $(Bu_4N)_2[\{Mo_5Br_8\}Br_5]$  [96]. В качестве исходного соединения авторы так же использовали K<sub>3</sub>MoCl<sub>6</sub>, заменив систему AlCl<sub>3</sub>/KCl/BiCl<sub>3</sub> на AlBr<sub>3</sub>/KBr/BiBr<sub>3</sub>. Помимо этого, авторы провели окисление и восстановление кластерных комплексов  $(Bu_4N)_2[\{Mo_5X_8\}X_5]$  (X = Cl, Br), выделив соответственно формы  $(Bu_4N)[\{Mo_5X_8\}X_5]$  (18 КСЭ) и  $(Bu_4N)_3[\{Mo_5X_8\}X_5]$  (20 КСЭ). Восстановление проводили следующим образом: исходный кластерный комплекс  $(Bu_4N)_2[\{Mo_5X_8\}X_5]$  растворяли в дегазированном хлористом метилене и перемешивали с избытком Bu<sub>4</sub>NX и цинком в течении 24

часов. Раствор затем фильтровали и получали кристаллы  $(Bu_4N)_3[\{Mo_5X_8\}X_5]$  наслаиванием петролейного эфира. Растворы обоих соединений и кристаллы  $(Bu_4N)_3[\{Mo_5Br_8\}Br_5]$  неустойчивы на воздухе, в то время как кристаллы  $(Bu_4N)_3[\{Mo_5Cl_8\}Cl_5]$  разлагаются медленно (в течении нескольких дней). Для получения окисленных форм в качестве окислителя использовали  $Cl_2$  (или  $Br_2$  в случае X = Br), реакции проводили в хлористом метилене. Кристаллы  $(Bu_4N)[\{Mo_5X_8\}X_5]$  получали наслаиванием петролейного эфира.

Окислительно-восстановительные свойства кластерных комплексов (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[{Mo<sub>5</sub>X<sub>8</sub>}X<sub>5</sub>] (X = Cl, Br) исследовали методом циклической вольтамперометрии в хлористом метилене. Результаты ЦВА показали, что оба кластера способны к обратимому одноэлектронному окислению и восстановлению. Потенциалы полуволн окисления и восстановления для [{Mo<sub>5</sub>Cl<sub>8</sub>}Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> равны  $E_{1/2} = 0,49$  В и  $E_{1/2} = -0,36$  В соответственно, а для [{Mo<sub>5</sub>Br<sub>8</sub>}Br<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> –  $E_{1/2} = 0,41$  В и  $E_{1/2} = -0,33$  В относительно хлорсеребряного электрода.

Для парамагнитных (19 КСЭ) кластерных комплексов (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[{Mo<sub>5</sub>X<sub>8</sub>}X<sub>5</sub>] были записаны спектры ЭПР. В случае хлоридного комплекса форма спектра указывает на аксиальную симметрию g-тензора с  $g_{\perp} = 1,96$  и  $g_{\parallel} = 2,00$ . В случае бромидного кластерного комплекса (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[{Mo<sub>5</sub>Br<sub>8</sub>}Br<sub>5</sub>] изотропный g-фактор равен 2,01. Магнитные моменты составляют 1,7 и 1,6  $\mu_B$  для (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[{Mo<sub>5</sub>Cl<sub>8</sub>}Cl<sub>5</sub>] и (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[{Mo<sub>5</sub>Br<sub>8</sub>}Br<sub>5</sub>] соответственно.

Не так давно, в 2021 году, ряд пятиядерных кластерных комплексов молибдена также пополнился иодидным комплексом (Bu4N)[{Mo<sub>5</sub>OI<sub>8</sub>}I<sub>5</sub>] [97]. Синтез соединения проводили следующим образом: на первом этапе Mo, I<sub>2</sub> и LiI загружали в стеклянную ампулу, ампулу вакуумировали и выдерживали при температуре 400°C в течение 48 часов; к полученному плаву добавляли Bu4NI и нагревали при температуре 150°C в течение 24 часов. В результате последующих экстракций и перекристаллизации получали (Bu4N)[{Mo<sub>5</sub>OI<sub>8</sub>}I<sub>5</sub>]·THF с выходом 27%. В ходе синтеза также происходит образование октаэдрического кластерного комплекса (Bu4N)<sub>2</sub>[{Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}I<sub>6</sub>], который отделяли при промывании ацетонитрилом. Авторы предполагают, что образование оксоиодидного кластера [{Mo<sub>5</sub>OI<sub>8</sub>}I<sub>5</sub>]<sup>-</sup> происходит в результате окисления [{Mo<sub>5</sub>I<sub>8</sub>}I<sub>5</sub>]<sup>2</sup>·кислородом воздуха во время экстракции.

В отличие от ранее полученных пятиядерных комплексов это соединение отличается наличием  $\mu$ 4-мостикового атома кислорода, координированного к основанию квадратной пирамиды Mo<sub>5</sub> (*рисунок 17*). Таким образом металлокластер M<sub>5</sub> вместе с  $\mu$ 3- и  $\mu$ 4-лигандами образует фрагмент {M<sub>5</sub>X<sub>5</sub>}, который можно обнаружить лишь в нескольких соединениях: гетерометаллических кластерных комплексах [{Mo<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>}(PEt<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>] [98] и [{Mo<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>S<sub>5</sub>}(PEt<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(Cl<sub>4</sub>-cat)<sub>2</sub>] (Cl<sub>4</sub>-cat – тетрахлорокатехолат) [99] и комплексе вольфрама [{W<sub>5</sub>(C)I<sub>8</sub>}I<sub>5</sub>]<sup>-</sup> [100].



Рисунок 17. Строение кластерной группы [{Mo<sub>5</sub>OI<sub>8</sub>}I<sub>5</sub>]. *Мо – тёмно-синий, I – фиолетовый, О - красный.* 

### 1.4.2. Кластерные комплексы вольфрама

Пятиядерные кластерные комплексы вольфрама также известны. В 1995 году авторы работы [100], исследуя реакцию между гексакарбонилом вольфрама W(CO)<sub>6</sub> и иодом, установили, что в ходе взаимодействия происходит образование иодидных кластеров вольфрама различной нуклеарности, причем нуклеарность кластерного комплекса прямо зависит от температуры проведения реакции. Так, при 140°C образуется кластерная группировка [W<sub>3</sub>I<sub>9</sub>]<sup>-</sup>, при 165 °C – [W<sub>4</sub>I<sub>11</sub>]<sup>-</sup>, дальнейшее нагревание до 200 °C приводит к образованию пятиядерного кластерного комплекса [W<sub>5</sub>I<sub>13</sub>]<sup>-</sup>. Процесс увеличения числа атомов вольфрама в кластерном ядре завершается образованием октаэдрического кластера [W<sub>6</sub>I<sub>14</sub>]<sup>2–</sup> при 550°C. Исходя из обнаруженной температурной зависимости и подобия строения всех полученных соединений, авторы статьи предполагают, что образование октаэдрических кластеров происходит через последовательное образование сначала трёхъядерных, затем четырёх- и пятиядерных кластерных комплексов по следующему пути: [W<sub>3</sub>I<sub>9</sub>]<sup>-</sup>  $\rightarrow$  [W<sub>4</sub>I<sub>11</sub>]<sup>-</sup>  $\rightarrow$  [W<sub>6</sub>I<sub>14</sub>]<sup>2–</sup> (*pucyнок 18*).



Рисунок 18. Предполагаемый процесс формирования кластерной группы [W<sub>6</sub>I<sub>14</sub>]<sup>2-</sup>

Методом ЦВА в ацетонитриле было показано, что кластерный анион  $[{W_5I_8}I_5]^-$  может претерпевать два последовательных обратимых одноэлектронных восстановления, превращаясь соответственно в  $[{W_5I_8}I_5]^{2-}$  и  $[{W_5I_8}I_5]^{3-}$ . Потенциалы полуволн первого и второго восстановлений составляют соответственно  $E_{1/2} = 0,05$  В и  $E_{1/2} = -0,54$  В относительно хлорсеребряного электрода. Дианион был выделен в виде соли  $(Pr_4N)_2[{W_5I_8}I_5]$  путём восстановления ( $Pr_4N)[{W_5I_8}I_5]$  цинком в хлористом метилене в присутствии избытка  $Pr_4NI$ . Авторам работы также удалось провести замещение терминальных лигандов в комплексе  $(Pr_4N)_2[{W_5I_8}I_5]$  по реакции с  $Ag(CF_3SO_3)$  в хлористом метилене и получить  $(Pr_4N)_2[{W_5I_8}]_5]$  с выходом 51%.

Авторы работы [101] описывают широкий ряд иодидов вольфрама, содержащих кластерные фрагменты различной нуклеарности (от 3 до 6). Пятиядерные комплексы в этом ряду представлены шестью соединениями различного состава  $W_5I_{11}$ ,  $W_5I_{12}$ ,  $W_5I_{13+x}$  (0 < x ≤ 3),  $W_5I_{15}$ ,  $W_5I_{16}$  и  $W_{15}I_{47}$  образующими слоистые, цепочечные или островные структуры.

Помимо иодидных кластерных комплексов вольфрама, известно также одно соединение, содержащее ядро W<sub>5</sub>Br<sub>8</sub>. Авторы работы [102] обнаружили, что при восстановлении WBr<sub>6</sub> элементарной сурьмой образуется несколько различных продуктов, один из которых – пятиядерный кластерный комплекс W<sub>5</sub>Br<sub>12</sub>·SbBr<sub>3</sub>. Реакцию WBr<sub>6</sub> и Sb проводили в запаянной вакуумированной кварцевой ампуле при температуре 250°C в течение 72 часов. Наряду с

основной фазой состава  $W_4Br_{10}$ , в результате реакции образуются также кристаллы  $WBr_4$ ,  $WBr_5$ и тёмно-зелёные кристаллы  $W_5Br_{12}$ ·SbBr<sub>3</sub>, структура которых была определена методом PCA. В структуре  $W_5Br_{12}$ ·SbBr<sub>3</sub> кластерные фрагменты [ $W_5Br_{13}$ ] связаны в бесконечные цепи [( $W_5Br^i_8$ )Br<sup>a</sup><sub>3</sub>Br<sup>a-a</sup><sub>2/2</sub>], расположенные вдоль оси *у*. Цепи укладываются параллельно друг другу, образуя слои параллельные плоскости *ху*, при этом два кластерных слоя чередуются с одним слоем молекул SbBr<sub>3</sub>.

Таким образом, на данный момент химия пятиядерных галогенидных кластеров развита недостаточно и ограничивается практически только методами синтеза соединений. Однако, как утверждают авторы работы [97], эти соединения представляют интерес как потенциальные предшественники гетерометаллических октаэдрических кластеров  $\{M_5M'X_8\}^{4+}$  (M' = гетероатом).

#### 1.5. Заключение

Подводя итог всему вышесказанному, можно заключить, что химия халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама обширна и разнообразна. Этот класс соединений включает в себя как полимерные соединения, так и молекулярные комплексы. Нахождение методов перевода полимерных соединений стало прорывом в этой области и позволило изучать их реакционную способность и химические свойства, а также открыло возможности исследования модификации кластерных комплексов в растворах.

За более чем 60 лет было получено большое количество соединений, содержащих кластерные ядра различного строения и состава. Однако, пятиядерные кластерные комплексы среди них представлены не были.

В то же время, как известно, многие свойства данного класса соединений определяются в первую очередь строением кластерного ядра – его составом, геометрией и электронным строением. Поэтому важным направлением развития химии кластерных комплексов является получение новых типов соединений, что имеет ценность как для фундаментальной науки, так и в будущем может послужить решению прикладных задач.

# 2. Экспериментальная часть

# 2.1. Исходные реагенты и измерительные приборы

**Исходные реагенты.** Мо<sub>6</sub>Br<sub>12</sub> получали из простых веществ в вакуумированной запаянной кварцевой ампуле по методике, описанной в статье [103]. W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> получали термолизом кислоты (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>] [104], которая была получена при кипячении в соляной кислоте продукта реакции WCl<sub>6</sub> с висмутом [105]. (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>14</sub>] получали по методике, описанной в работе [106]. Все остальные реактивы и растворители были коммерчески доступны, относились к классу квалификации ч.д.а. и использовались без дополнительной очистки.

**Осушка Na<sub>2</sub>S.** Коммерчески доступный сульфид натрия содержит около 40% воды (Na<sub>2</sub>S·3H<sub>2</sub>O). Для осушки соединение нагревали в вакууме до 200°С за 90 минут, и выдерживали при этой температуре в течение 120 минут. Согласно ТГА, полученный продукт содержит не более 5% воды.

Рентгеноструктурный анализ. Анализ проводили на дифрактометрах Bruker Nonius X8 Арех ССD или Bruker Apex DUO, оснащенных графитовым монохроматором (MoK<sub>a</sub>,  $\lambda = 0,71073$ Å). Для решения и уточнения моделей кристаллических структур были использованы пакеты программного обеспечения: SHELXT [107], SHELXL [108], OLEX2 GUI [109]. Параметры атомных смещений для неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода располагались геометрически. Структуры депонированые в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC) №№: 2219811 ([MosSes]<sup>+</sup>), 2219812 ([MosSes]<sup>2+</sup>), 2277467 ([MosSs]<sup>+</sup>), 2277468 ([MosSs][Mo6I14]), 2277 469 ([MosSsBr<sup>a</sup>]·2,5H2O·0,5DMF), 2277466 ([MosSs(Br-pz)]·CH<sub>3</sub>CN·Et<sub>2</sub>O), 2277470 ([MosSs(Brpz)Br<sup>a</sup>]·1,25H<sub>2</sub>O·2DMSO). Основные кристаллографические параметры для всех полученных кристаллических структур приведены в Приложении в Таблице П1.

Рентгенофазовый анализ. Порошковые дифрактограммы регистрировали на автоматическом дифрактометре Philips PW 1830/1710 (CuK<sub> $\alpha$ </sub>-излучение,  $\lambda = 1,5406$  Å, графитовый монохроматор и внутренний кремниевый стандарт). Расчет теоретической дифрактограммы осуществлялся при помощи бесплатного программного обеспечения Mercury (CCDC).

Элементный анализ. Соотношение тяжелых элементов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) с помощью настольного сканирующего микроскопа Hitachi TM3000 TableTop SEM на оборудовании Bruker QUANTAX 70 EDS. Содержание легких элементов (С, H, N, S) определяли на приборах MICRO cube analyzer и EuroVector EA3000.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Измерения проводились на рентгенофотоэлектронном спектрометре FLEXPS (Specs, Германия) с энергоанализатором электронов Phoibos 150 и DLD детектором электронов. Возбуждение спектров проводилось монохроматизированным излучением Al K<sub>α</sub>. Энергия пропускания анализатора 25 эВ. Вакуум в системе ~ $10^{-10}$  мбар. Для нейтрализации подзарядки образцов использовалась пушка медленных электронов с энергией 3 эВ. Калибровка энергии электронов проводилась относительно линии C1s = 285,0 эВ от атомов углерода в углеводородной группировке. Разложение линий на компоненты проводилось в программе CasaXPS.

**Инфракрасная спектроскопия.** ИК-спектры были записаны для образцов в виде таблеток с бромидом калия в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> на Фурье-спектрометре VERTEX 80.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Регистрация спектров ЯМР проводилась для растворов кластерных комплексов в метаноле- d4 или ДМСО-d6 на спектрометре Bruker Avance III 500 с рабочей частотой 500,03 МГц для ядер <sup>1</sup>H, 125,73 МГц для ядер <sup>13</sup>C, 95,36 МГц для ядер <sup>77</sup>Se и 50,67 МГц для ядер <sup>15</sup>N. В качестве стандарта были использованы сигналы группы CHD<sub>2</sub> растворителя. Для растворов в метаноле-d4  $\delta$  = 3,31 м.д. для остаточных протонов в спектре <sup>1</sup>H-ЯМР и  $\delta$  = 49,00 м.д. для спектров <sup>13</sup>C-ЯМР; для растворов в ДМСО-d6  $\delta$  = 2,50 м.д. для остаточных протонов в спектре <sup>1</sup>H-ЯМР и  $\delta$  = 39,50 м.д. для спектров <sup>13</sup>C-ЯМР. Спектры на ядрах <sup>77</sup>Se и <sup>15</sup>N записаны относительно внешних стандартов 1М раствора SeO<sub>2</sub> в D<sub>2</sub>O ( $\delta$ (<sup>77</sup>Se) = 1282 м.д.) и формамида ( $\delta$ (<sup>15</sup>N) = 112,5 м.д.) соответственно. Определение строения и отнесение сигналов в спектрах ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C проводилось на основании гетероядерных <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMBC и <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HSQC двумерных корреляций.

**Масс-спектрометрия.** Электроспрей-ионизационную масс-спектрометрию проводили на масс-спектрометре сверхвысокого разрешения Maxis 4G (Bruker Daltonics, Germany) в отрицательной области в диапазоне 500–4000 m/z.

**Термогравиметрический анализ.** Анализ был выполнен на приборе TG 209 F1 Iris (NETZSCH) в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью нагрева 10°С/мин до 850°С.

Оптическая спектроскопия. Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали для растворов соединений в соответствующем растворителе на спектрометре Agilent Cary 60 UV/Vis или Shimadzu UV-vis-near-IR 3101 PC. Спектры диффузного отражения образцов регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре Shimadzu UV-vis-near-IR 3101 PC, оснащенном интегрирующей сферой. Спектры были переведены в шкалу Кубелки–Мунка.

Электрохимические измерения. Кривые циклической вольтамперометрии были получены на вольтамперометрическом анализаторе Elins P-20X8 по трехэлектродной схеме со стеклоуглеродным (СУ) рабочим электродом, вспомогательным Pt электродом и электродом сравнения Ag/AgCl/3,5 M KCl. Исследования проводились для  $5 \cdot 10^{-4}$  M растворов кластерных комплексов в 0,1 M Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> в ацетонитриле или хлористом метилене в атмосфере аргона для удаления растворенного кислорода.

Спектроэлектрохимический эксперимент. ЭСП записывали на спектрометре Agilent Cary 60 UV/Vis. Исследования проводили для 2·10<sup>-4</sup> М растворов кластерных комплексов в хлористом метилене, содержащем также Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> в концентрации 0,1 М. Электроды помещали в кювету с раствором кластерного комплекса, находящуюся в спектрометре. Запись спектров проводили каждые 30 секунд, при постоянном значении потенциала.

**Измерение магнитных свойств.** Исследования спектров ЭПР проводили при комнатной температуре на спектрометре E109 (Varian) на частоте 9,5 ГГц. Для калибровки поля в спектрометре ЭПР использовали 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (g = 2,0036). Магнитную восприимчивость в зависимости от температуры измерялись методом Фарадея при 7,3 кЭ в интервале температур 80–300–80 К. При проведении измерений образец помещался в гелиевую атмосферу при давлении 10 Торр. Стабилизация температуры контролировалась ПИД-регулятором Delta DTB9696. Данные записывались с помощью кварцевых микровесов и прецизионного цифрового вольтметра Keysight 34465A.

Квантово-химические расчеты. Расчеты методом теории электронной плотности (density functional theory – DFT) осуществлялись в программном пакете ADF2017 [110]. Параметры геометрии были оптимизированы с использованием функционала плотности с поправкой на дисперсию VWN + S12g [111–113] и полноэлектронного базиса TZP [114]. Рассчитанные ИК-спектры для кластеров с оптимизированной геометрией не содержали мнимых частот. Расчет электронной структуры, энергий связывания и молекулярных орбиталей для кластеров с оптимизированной геометрией не содержали мнимых частот. Расчет электронной структуры, энергий связывания и молекулярных орбиталей для кластеров с оптимизированной геометрией осуществлялся с использованием гибридного функционала S12h и полноэлектронного базиса TZP. Скалярные релятивистские эффекты учитывались с помощью метода ZORA (zero-order regular approximation) [115–117]. Расчет g-тензора для кластера [ $\{Mo_5(\mu_3-Se)_4(\mu_4-Se)(\mu-p_2)_4\}(pzH)_5$ ]<sup>+</sup> с открытой электронной оболочкой проводили с учетом спин-орбитальных релятивистских эффектов методом unrestricted ZORA [115–117]. Порядок связи рассчитывали методом Nalewajski–Mrozek [118–120]. Эти расчеты осуществлялись в программном пакете ADF2021 [110] с использованием гибридного функционала B3LYP [121] и полноэлектронного базиса TZP [114] для всех атомов. В спинорбитальных расчетах использовалась коллинеарная аппроксимация спиновой плотности.

Структуры кластеров [ $\{Mo_5(\mu_3-Se)_4(\mu_4-Se)(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]<sup>2+</sup> и [ $\{Mo_5(\mu_3-Se)_4(\mu_4-Se)(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]<sup>+</sup> для этих расчетов были взяты из структурных данных и не оптимизировались, за исключением атомов Н апикальных пиразолатных лигандов, позиции которых были получены с использованием GGA функционала BP86 [122, 123] и полноэлектронного базиса TZP для всех атомов [114]. Учет скалярных релятивистских эффектов производился методом ZORA [115].

# 2.2. Методы синтеза кластерных комплексов

#### Синтез «NaMo6Se8Br4».

Для синтеза соединения оптимизировали методику, описанную в работе. Селен (300 мг, 3,80 ммоль) восстанавливали NaBH<sub>4</sub> (290 мг, 7,6 ммоль) в дегазированной воде (100 мл) в токе аргона. Затем к раствору добавляли Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub> (500 мг, 0,33 ммоль), кипятили реакционную смесь в течение 2 часов и оставляли стоять на ночь. Выпавший чёрный осадок отделяли от раствора, промывали водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, затем сушили на воздухе. Полученный продукт не растворим в воде и доступных органических растворителях. Выход составляет ~500 мг. По данным ЭДРС соотношение Mo:Se:Br:Na составляет 6:8,2:4,4:0,8. По данным АЭС-ИСП Mo/Na 6,7 ± 0,5, Se/Mo 1,35 ± 0,02.

# Синтез [{Mo5Se5(µ-pz)4}(pzH)5]Br·4pzH ([Mo5Se5]<sup>+</sup>).

«NaMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>» (50 мг) и пиразол (150 мг) перемешивали и загружали в стеклянную ампулу, после чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 200 °C в течение 48 часов. Затем ампулу медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов (7,5 °C/ч). Реакционную смесь промывали диэтиловым эфиром и отбирали кристаллы соединения (чёрные блоки) вручную. Монокристаллы соединения, пригодные для PCA, также были отобраны вручную из реакционной смеси. Выход: 20 мг (37% при расчёте на Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>). Для  $C_{39}H_{48}BrMo_5N_{26}Se_5$  рассчитано: С 25,5; Н 2,6; N 19,8. Найдено: С 25,5; Н 2,8; N 19,8. По данным ЭДРС соотношение Mo:Se:Br составило 5:4,8:1,2. По данным ИК-спектроскопии (KBr) соединение содержит все колебания, характерные для координированного пиразола (рисунок П1). По данным ТГА соединение стабильно до 100 °C, при нагревании до  $\sim$ 180 °C происходит отщепление молекул пиразола с последующим разложением кластерного комплекса (рисунок П2).

# Синтез [{MosSes(µ-pz)4}(pzH)5]Br2·2H2O ([MosSe5]<sup>2+</sup>).

«NaMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>» (200 мг) и пиразол (200 мг) перемешивали и загружали в стеклянную ампулу, после чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 200 °C

в течение 48 часов. Затем ампулу медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов (7,5 °С/ч). Реакционную смесь промывали диэтиловым эфиром и растворяли в 75 мл ацетонитрила, при этом кластерный комплекс окисляется кислородом воздуха ([{MosSes(µ $pz_{4}(pzH)_{5}^{+} \rightarrow [\{Mo_{5}Se_{5}(\mu-pz)_{4}\}(pzH)_{5}]^{2+}\}$ . Раствор отделяли от осадка и упаривали досуха. Затем осадок растворяли в хлористом метилене, раствор фильтровали и упаривали. Продукт высаживали диэтиловым эфиром. Выход: 66 мг (30% при расчёте на Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>). Для С27Н36Вr2М05N18Se5 рассчитано: С 19,3; Н 2,2; N 15,0. Найдено: С 19,6; Н 2,3; N 14,9. По данным ЭДРС соотношение Мо:Se:Br составляет 5:4,7:2,2. По данным ИК-спектроскопии (КBr, см<sup>-1</sup>) соединение содержит все колебания, характерные для координированного пиразола (рисунок П1). По данным ТГА в диапазоне температур от 25 до 120 °С происходит потеря массы ~1,9%, что примерно соответствует двум молекулам воды (рассчитанное значение 2,1%). При дальнейшем нагревании не происходит потери массы вплоть до 195°С, что говорит о стабильности комплекса (рисунок ПЗ). <sup>1</sup>Н ЯМР (500 МГц, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  5,79 (t, 1H, J = 2,41 Гц, H4pzH<sup>ap</sup>), 6,26 (t, 4H, J = 2,06 Γц, H4-pz), 6,36 (d, 1H, J = 2,13 Γц, H3-pzH<sup>ap</sup>), 6,85 (t, 4H, J = 2,35 Γц, H4-pzH<sup>bs</sup>), 7,10 (d, 1H, J = 2,35 Γμ, H5-pzH<sup>ap</sup>), 7,53 (d, 8H, J = 2,01 Γμ, H3-, H5-pz), 8,26 (d, 4H, J = 2,35 Γμ, H5-pzH<sup>bs</sup>), 8,67 (d, 4H, J = 1,84 Γμ, H3-pzH<sup>bs</sup>). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, CD<sub>3</sub>OD) δ 107,12 (C4pzH<sup>ap</sup>), 108,38 (C4-pzH<sup>bs</sup>), 110,06 (C4-pz), 133,11 (C5-pzH<sup>ap</sup>), 133,96 (C5-pzH<sup>bs</sup>), 140,83 (C3-, C5pz), 148,62 (C3-pzH<sup>ap</sup>), 149,11 (C3-pzH<sup>bs</sup>). <sup>77</sup>Se ЯМР (95 МГц, CD<sub>3</sub>OD, относительно SeO<sub>2</sub>) δ 1022 (щ-Se), 1880 (щ3-Se). <sup>15</sup>N ЯМР (51 МГц, CD3OD, относительно HCONH2) δ 214 (NH-pzH<sup>bs</sup>), 216 (NH-pzH<sup>ap</sup>), 236 (N-pzH<sup>bs</sup>), 256 (N-pz). ESI-MS (ацетонитрил), m/z (+): 1563,3398  $({Mo_5Se_5(pz)_4(pzH)_5Br}^{1+}),$ 1483,4160  $({Mo_5Se_5(pz)_4(pzH)_5}^{1+}),$ 1536,3234  $({Mo_5Se_5(pz)_4(pzH)_4(CH_3CN)Br}^{1+}),$ 1415,3801  $({Mo_5Se_5(pz)_4(pzH)_4}^{1+}),$ 1494,2979  $({Mo_5Se_5(pz)_4(pzH)_4(CH_3CN)}^{1+}),$  $({Mo_5Se_5(pz)_4(pzH)_4Br}^{1+}),$ 1456,4056 707,6890  $({Mo_5Se_5(pz)_4(pzH)_4}^{2+}),$  $({Mo_5Se_5(pz)_4(pzH)_5}^{2+}),$ 741,7084 716,6967  $({Mo_5Se_5(pz)_4(pzH)_4(H_2O)}^{2+}),$  $({Mo_5Se_5(pz)_4(pzH)_3}^{2+}),$ 673,6717 694,1852  $({Mo_5Se_5(pz)_4(pzH)_3(CH_3CN)}^{2+})$ . Монокристаллы соединения, пригодные для PCA, были получены медленным упариванием раствора кластерного комплекса в ацетоне.

# Синтез [{Mo5S5(µ-pz)4}(pzH)5]Br·pzH·H2O ([Mo5S5]<sup>+</sup>).

Мо<sub>6</sub>Br<sub>12</sub> (100 мг, 0,065 ммоль), Na<sub>2</sub>S (30 мг, 0,384 ммоль), S<sub>8</sub> (7 мг, 0,027 ммоль) и пиразол (200 мг, 2,938 ммоль) перемешивали, измельчали в ступке и загружали в стеклянную ампулу. После чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 200 °C в течение 48 часов. Затем ампулу медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов (7,5 °C/ч). Реакционную смесь промывали диэтиловым эфиром и отбирали кристаллы соединения

(чёрные блоки) вручную. Монокристаллы соединения пригодные для PCA также были отобраны вручную из реакционной смеси. Выход: 30 мг (33% при расчёте на Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>). Для  $C_{30}H_{38}BrMo_5N_{20}OS_5$  рассчитано: C 25,5; H 2,7; N 19,8; S 11,3. Найдено: C 25,6; H 2,6; N 19,4; S 11,6. По данным ЭДРС соотношение Mo:S:Br составило 5:4,9:0,9. По данным ИК-спектроскопии (KBr, см<sup>-1</sup>) соединение содержит все колебания, характерные для координированного пиразола (рисунок П4). По данным ТГА в диапазоне температур от 25 до 160 °C происходит потеря массы ~1,6%, что примерно соответствует одной молекуле воды (рассчитанное значение 1,3%). При дальнейшем нагревании не происходит потери массы вплоть до 200°C, что говорит о стабильности комплекса.

# Синтез [{Mo5S5(µ-pz)4}(pzH)5]Br2·2H2O ([Mo5S5]<sup>2+</sup>).

Мо<sub>6</sub>Br<sub>12</sub> (200 мг, 0,130 ммоль), Na<sub>2</sub>S (61 мг, 0,782 ммоль), S<sub>8</sub> (15 мг, 0,058 ммоль) и пиразол (178 мг, 2,615 ммоль) перемешивали, измельчали в ступке и загружали в стеклянную ампулу. После чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 200 °С в течение 48 часов. Затем ампулу медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов (7,5 °С/ч). Реакционную смесь промывали диэтиловым эфиром и растворяли в 200 мл ацетонитрила, при этом кластерный комплекс окисляется кислородом воздуха ([ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5\}^+ \rightarrow$  $[{Mo_5S_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]^{2+})$ . Раствор отделяли от осадка и упаривали досуха. Затем осадок растворяли в 100 мл хлористого метилена, раствор фильтровали и упаривали. Продукт высаживали диэтиловым эфиром. Выход: 125 мг (66% при расчёте на Мо<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>). Для С<sub>27</sub>Н<sub>36</sub>Вr<sub>2</sub>Мо<sub>5</sub>N<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>5</sub> рассчитано: С 22,4; Н 2,5; N 17,5; S 11,1. Найдено: С 22,4; Н 2,4; N 17,5; S 11,0. По данным ЭДРС соотношение Mo:S:Br составляет 5:5,2:2,3. По данным ИК-спектроскопии  $(KBr, cm^{-1})$  соединение содержит все колебания, характерные для координированного пиразола (рисунок П4). По данным ТГА в диапазоне температур от 25 до 110 °С происходит потеря массы  $\sim$ 3,1%, что примерно соответствует двум молекулам воды (рассчитанное значение 2,5%). При дальнейшем нагревании не происходит потери массы вплоть до 160°С, что говорит о стабильности комплекса. <sup>1</sup>Н ЯМР (500 МГц, CD<sub>3</sub>OD) δ 5,84 (t, 1H, J = 2,35 Гц, H4-pzH<sup>a</sup>), 6,26 (d, 1H, J = 1,98 Гц, H3-pzH<sup>a</sup>), 6,34 (t, 4H, J = 1,90 Гц, H4-pz), 6,90 (t, 4H, J = 2,30 Гц, H4-pzH<sup>bs</sup>), 7,16 (d, 1H, J = 2,27 Гц, H5-pzH<sup>a</sup>), 7,67 (d, 8H, J = 1,98 Гц, H3-, H5-pz), 8,32 (d, 4H, J = 2,27 Гц, H5pzH<sup>bs</sup>), 8,75 (d, 4H, J = 1,86 Γц, H3-pzH<sup>bs</sup>). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, CD<sub>3</sub>OD) δ 105,85 (C4-pzH<sup>a</sup>), 106,94 (C4-pzH<sup>bs</sup>), 108,76 (C4-pz), 132,11 (C5-pzH<sup>a</sup>), 132,74 (C5-pzH<sup>bs</sup>), 138,95 (C3-, C5-pz), 145,40 (C3pzH<sup>a</sup>), 146,50 (C3-pzH<sup>bs</sup>). <sup>15</sup>N ЯМР (51 МГц, CD<sub>3</sub>OD, относительно HCONH<sub>2</sub>) δ 211,4 (NH-pzH<sup>bs</sup> and NH-pzH<sup>a</sup>), 220,4 (N-pzH<sup>a</sup>), 237,5 (N-pzH<sup>bs</sup>), 257,1 (N-pz). ESI-MS (ацетонитрил), m/z (+): 1328,6111 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>5</sub>Br}<sup>1+</sup>), 1301,5928 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)Br}<sup>1+</sup>), 1260,5739  $({Mo_5S_5(pz)_4(pzH)_4Br}^{1+}),$ 1249,6910  $({Mo_5S_5(pz)_4(pzH)_5}^{1+}),$ 1222,6822

 $({Mo_5S_5(pz)_4(pzH)_4(CH_3CN)}^{1+}),$  1181,6564  $({Mo_5S_5(pz)_4(pzH)_4}^{1+}),$  624,8470  $({Mo_5S_5(pz)_4(pzH)_5}^{2+}),$  590,8262  $({Mo_5S_5(pz)_4(pzH)_4}^{2+}).$  Кристаллы соединения  $[{Mo_5S_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5][Mo_6I_{14}] \cdot 4CH_3CN$  (**[MosSs][Mo\_6I\_{14}]**), пригодные для PCA, были получены встречной диффузией ацетонитрильных растворов  $[{Mo_5S_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]Br_2 \cdot 2H_2O$  и  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_{14}]$  в H-образной трубке.

# Синтез [Mo<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>(pzH)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>/SO<sub>3</sub>.

Мо<sub>6</sub>Br<sub>12</sub> (100 мг, 0,065 ммоль), S<sub>8</sub> (10 мг, 0,041 ммоль) и пиразол (100 мг, 1,469 ммоль) перемешивали и загружали в стеклянную ампулу. Добавляли 10 мкл (0,56 ммоль) воды, после чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 150 °C в течение 48 часов. Затем ампулу медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов (7,5 °C/ч). По окончании синтеза в ампуле содержится небольшое количество оранжевых кристаллов [Mo<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>(pzH)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>/SO<sub>3</sub>. Для проведения PCA и элементного анализа кристаллы были отобраны вручную. Вследствие низкого качества кристаллов определить строение аниона (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> или SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) не удалось. По данным ЭДРС соотношение Mo:Br:S составляет 6:6,5:3,5.

# Синтез [Mo6S2Br6(pzH)6]Br2.

Мо<sub>6</sub>Вг<sub>12</sub> (200 мг, 0,130 ммоль), Na<sub>2</sub>S (61 мг, 0,782 ммоль) и пиразол (178 мг, 2,615 ммоль) перемешивали, измельчали в ступке и загружали в стеклянную ампулу. После чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 200 °C в течение 48 часов. Затем ампулу медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов (7,5 °C/ч). По окончании синтеза в ампуле содержится небольшое количество оранжевых кристаллов [Mo<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>(pzH)<sub>6</sub>]Br<sub>2</sub>. Для проведения PCA и элементного анализа кристаллы были отобраны вручную. По данным ЭДРС соотношение Mo:Br:S составляет 6:7,9:2,3.

### Синтез «NaW6Se10Cl2».

Селен (83 мг, 1,051 ммоль) восстанавливали NaBH<sub>4</sub> (50 мг, 1,322 ммоль) в метилцеллозольве (20 мл) в токе аргона. Затем к раствору добавляли W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> (200 мг, 0,131 ммоль), кипятили реакционную смесь в течение 2 часов и оставляли на ночь. Выпавший чёрный осадок отделяли от раствора, промывали водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, затем сушили на воздухе. Полученный продукт не растворим в воде и основных органических растворителях. Выход составляет ~120 мг. По данным ЭДРС соотношение W:Se:Cl:Na составляет 6:10,5:1,6:1,0.

# Синтез [{W5S5(µ-pz)4}(pzH)5]Cl2([W5S5]<sup>2+</sup>).

W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> (200 мг, 0,131 ммоль), NaHS (44 мг, 0,785 ммоль), S<sub>8</sub> (17 мг, 0,066 ммоль) и пиразол (178 мг, 2,615 ммоль) перемешивали, измельчали в ступке и загружали в стеклянную ампулу. После чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 200 °С в течение 48 часов. Затем ампулу медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов (7,5 °С/ч). Реакционную смесь промывали диэтиловым эфиром и растворяли в 200 мл хлористого метилена. Раствор фильтровали и упаривали. Затем продукт высаживали и промывали диэтиловым эфиром. Выход: 110 мг (46 % при расчёте на W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>). Для C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>W<sub>5</sub>N<sub>18</sub>S<sub>5</sub> рассчитано: С 18,4; Н 1,8; N 14,3; S 9,1. Найдено: С 18,2; Н 1,7; N 14,3; S 9,2. По данным ЭДРС соотношение W:S:Cl составляет 5:5,1:2,2. <sup>1</sup>Н ЯМР (500 МГц, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  5,87 (t, 1H, J = 2,42 Гц, H4-pzH<sup>a</sup>), 6,25 (t, 4H, J = 2,08 Γμ, H4-pz), 6,32 (d, 1H, J = 1,99 Γμ, H3-pzH<sup>a</sup>), 6,88 (t, 4H, J = 2,38 Γμ, H4-pzH<sup>bs</sup>), 7,11 (d, 1H, J = 2,16 Γμ, H5-pzH<sup>a</sup>), 7,71 (d, 8H, J = 2,12 Γμ, H3-, H5-pz), 8,29 (d, 4H, J = 2,13 Гц, H5-pzH<sup>bs</sup>), 8,78 (d, 4H, J = 1,80 Гц, H3-pzH<sup>bs</sup>). ESI-MS (ацетонитрил), m/z (+): 1722,8809  $(\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_5Cl\}^{1+}), 1686,9063 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(pz)\}^{1+}), 1654,8411 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4Cl\}^{1+}), 1686,9063 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(pz)\}^{1+}), 1654,8411 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4Cl\}^{1+}), 1686,9063 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(pz)\}^{1+}), 1654,8411 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4Cl\}^{1+}), 1686,9063 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(pz)\}^{1+}), 1654,8411 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4Cl\}^{1+}), 1686,9063 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(pz)\}^{1+}), 1686,9063 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(pz)\}^{1+}), 1654,8411 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4Cl\}^{1+}), 1686,9063 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(pz)\}^{1+}), 1654,8411 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4Cl\}^{1+}), 1686,9063 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(pz)\}^{1+}), 1654,8411 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4Cl\}^{1+}), 1654,8411 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4Cl\}^{1+}), 1686,9063 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(pz)\}^{1+}), 1654,8411 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4Cl\}^{1+}), 1686,9063 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(pz)\}^{1+}), 1686,9063 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(pz))^{1+}), 1686,9063 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(pz))^{1+}), 1686,9063 (\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(pzH)_4(pzH)_5(pzH)_4(pzH)_4(pzH)_4(pzH)_4(pzH)_4(pzH)_5(pzH)_4(pzH)_5(p$  $(\{W_5S_5(pz)_4(pzH)_4(H_2O)\}^{1+}),$ 843,9554 1638,8646  $({W_5S_5(pz)_4(pzH)_5}^{2+}),$ 809,9363  $({W_5S_5(pz)_4(pzH)_4}^{2+})$ . Кристаллы соединения  $[{W_5S_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5][Mo_6I_{14}] \cdot 4CH_3CN$ , пригодные для PCA, были получены встречной диффузией ацетонитрильных растворов [{W<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µpz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>14</sub>] в Н-образной трубке.

# Синтез [{W<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub> ([W<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>).

«NaW<sub>6</sub>Se<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>» (100 мг) и пиразол (100 мг) перемешивали и загружали в стеклянную ампулу, после чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 200 °С в течение 48 часов. Затем ампулу медленно охлаждали до комнатной температуры в течении 24 часов (7,5 °С/ч). Реакционную смесь промывали диэтиловым эфиром Реакционную смесь промывали диэтиловым эфиром и растворяли в 100 мл хлористого метилена. Раствор фильтровали и упаривали. Затем продукт высаживали и промывали диэтиловым эфиром. Выход: 13 мг (10 % при расчёте на W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>). Для C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>W<sub>5</sub>N<sub>18</sub>S<sub>5</sub> рассчитано: С 18,4; Н 1,8; N 14,3; S 9.1. Найдено: С 18.2; Н 1.7; N 14.3; S 9.2. По данным ЭДРС соотношение W:S:Cl составляет 5:5,1:2,2. <sup>1</sup>Η ЯМР (500 МГц, CD<sub>3</sub>OD) δ 5,89 (t, 1H, J = 2,43 Γц, H4-pzH<sup>a</sup>), 6,17 (t, 4H, J = 2,14 Γц, H4-pz), 6,46 (d, 1H, J = 2,25  $\Gamma_{II}$ , H3-pzH<sup>a</sup>), 6,84 (t, 4H, J = 2,41  $\Gamma_{II}$ , H4-pzH<sup>bs</sup>), 7,09 (d, 1H, J = 2,50 Гц, H5-pzH<sup>a</sup>), 7,60 (d, 8H, J = 2,18 Гц, H3-, H5-pz), 8,25 (d, 4H, J = 2,45 Гц, H5-pzH<sup>bs</sup>), 8,75 (d, 4H, J = 1,90 Гц, H3-pzH<sup>bs</sup>). ESI-MS (ацетонитрил), m/z (+): 1958,6115 ({ $W_5Se_5(pz)_4(pzH)_5Cl$ }<sup>1+</sup>), 1922,6351  $({W_5Se_5(pz)_4(pzH)_4(pz)}^{1+}), 1889,6435$  $({W_5Se_5(pz)_4(pzH)_3(pz)Cl}^{1+}),$ 970,8152  $(\{W_5Se_5(pz)_4(pzH)_5(H_2O)\}^{2+}),$ 961.8227  $({W_5Se_5(pz)_4(pzH)_5}^{2+}),$ 936,8021  $(\{W_5Se_5(pz)_4(pzH)_4(H_2O)\}^{2+}), 927,8006 (\{W_5Se_5(pz)_4(pzH)_4\}^{2+}).$ 

# Синтез [{Mo5S5(µ-4-Br-pz)4}(pzH)5]Br2 ([Mo5S5(µ-Br-pz)]<sup>2+</sup>).

К раствору кластерного комплекса [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (200 мг, 0,138 ммоль) в 100 мл хлористого метилена добавляли 20 мл 0,1М раствора Br<sub>2</sub> в хлористом метилене. Спустя 10 минут раствор упаривали на роторном испарителе. Продукт высаживали диэтиловым эфиром, и промывали до тех пор, пока эфир не перестанет окрашиваться. Выход: 171 мг (72% при расчёте на [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(u-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Для C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>6</sub>Mo<sub>5</sub>N<sub>18</sub>S<sub>5</sub> рассчитано: С 18,8; Н 1,6; N 14,6; S 9,3. Найдено: С 18,6; Н 1,7; N 14,4; S 9,2. По данным ЭДРС соотношение Mo:S:Br составляет 5:5,1:6,1. По данным ИК-спектроскопии (КВг, см<sup>-1</sup>) соединение содержит все колебания, характерные для координированного пиразола (рисунок П4). По данным ТГА соединение стабильно до 140 °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (500 МГц, CD<sub>3</sub>OD) δ 5,86 (t, 1H, J = 2,1 Гц, H4-pzH<sup>a</sup>), 6,21 (br,s, 1H,  $J = 2,06 \Gamma \mu$ , H3-pzH<sup>a</sup>), 6,93 (t, 4H,  $J = 2,2 \Gamma \mu$ , H4-pzH<sup>bs</sup>), 7,18 (d, 1H,  $J = 2,16 \Gamma \mu$ , H5-pzH<sup>a</sup>), 7,89 (s, 8H, H3-, H5-pz), 8,35 (d, 4H, J = 2,30 Гц, H5-pzH<sup>bs</sup>), 8,78 (d, 4H, J = 1,60 Гц, H3-pzH<sup>bs</sup>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 MΓц, CD<sub>3</sub>OD) δ 98,26 (C4-pz), 107,42 (C4-pzH<sup>a</sup>), 108,69 (C4-pzH<sup>bs</sup>), 133,74 (C5-pzH<sup>a</sup>), 134,63 (C5-pzH<sup>bs</sup>), 141,34 (C3-, C5-pz), 148,20 (C3-pzH<sup>bs</sup>). ESI-MS (хлористый метилен), m/z (+):  $1644,2265 \quad ({Mo_5S_5(4-Br-pz)_4(pzH)_5Br}^{1+}), \quad 1565,3101 \quad ({Mo_5S_5(4-Br-pz)_4(pzH)_5}^{1+}), \quad 782,6539$ ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>5</sub>}<sup>2+</sup>), 748,1327 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>}<sup>2+</sup>). Монокристаллы состава  $[{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4}(pzH)_5]Br_2 \cdot CH_3CN \cdot Et_2O$  ([Mo\_5S\_5(Br-pz)] · CH\_3CN · Et\_2O), пригодные для РСА, были получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в ацетонитриле.

# Синтез [{Mo5S5(µ-pz)4}(pzH)4Br]Br ([Mo5S5Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup>).

К 5 мл раствора кластерного комплекса [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (100 мг, 0,069 ммоль) в метаноле добавляли 42 мкл (0,348 ммоль) концентрированной бромистоводородной кислоты (46%). Реакционную смесь нагревали (температура на плите 80 °C) при перемешивании в течение 24 часов, в результате продукт реакции выпадает в осадок. Осадок отделяли от раствора, промывали небольшим количеством метанола, затем хлористым метиленом. Затем раствора и промывали диэтиловым эфиром. Выход: 55 мг (59% при расчёте на [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Для C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>N<sub>16</sub>S<sub>5</sub> рассчитано: C 21,5; H 2,1; N 16,7; S 12,0. Найдено: C 21,6; H 2,3; N 16,9; S 11,8. По данным ЭДРС соотношение Mo:S:Br составляет 5:5,0:2,1. По данным ИК-спектроскопии (KBr, см<sup>-1</sup>) соединение содержит все колебания, характерные для координированного пиразола (рисунок П4). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, ДМСО)  $\delta$  6,24 (t, 1H, J = 2,02 Гц, H4-pzH<sup>bs</sup>), 7,71 (d, 2H, J = 2,04 Гц, H3-, H5-pz), 8,59 (t, 1H, J = 1,75 Гц, H5-pzH<sup>bs</sup>), 8,68 (td, 1H, J<sub>1</sub> = 2,05 Гц, J<sub>2</sub> = 0,60 Гц, H3-pzH<sup>bs</sup>), 13,82 (br s, 1H, NH-pzH<sup>bs</sup>). <sup>13</sup>C ЯМР

(126 МГц, ДМСО) δ 106,93 (С4-рzH<sup>bs</sup>), 108,21 (С4-рz), 133,25 (С5-рzH<sup>bs</sup>), 138,81 (С3-, С5-рz), 146,20 (C3-pzH<sup>bs</sup>). <sup>15</sup>N ЯМР (51 МГц, ДМСО, относительно НСОNH<sub>2</sub>) δ 215,9 (NH-pzH<sup>bs</sup>), 240,5 (N-pzH<sup>bs</sup>), 258,9 (N-pz). ESI-MS (метанол), m/z (+): 1260,5692 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>Br}<sup>1+</sup>), 1260,5692  $({[Mo_5S_5(pz)_4(pzH)_4]_2Br(CH_3O)}^{2+}),$  $({[Mo_5S_5(pz)_4(pzH)_4Br]_2}^{2+}),$ 1236,1217 1212,6760  $({Mo_5S_5(pz)_4(pzH)_4(CH_3O)}^{1+}),$  $({Mo_5S_5(pz)_4(pzH)_3Br}^{1+}),$ 1192,5229 599.8332  $({Mo_5S_5(pz)_4(pzH)_4(H_2O)}^{2+}), 590,8263 ({Mo_5S_5(pz)_4(pzH)_4}^{2+}), 556,8154 ({Mo_5S_5(pz)_4(pzH)_3}^{2+}).$  $[{Mo_5S_5(\mu-pz)_4}(pzH)_4Br]Br \cdot 2,5H_2O \cdot 0,5DMF$ Монокристаллы состава ([MosSsBr<sup>a</sup>]·2,5H<sub>2</sub>O·0,5DMF), пригодные для PCA, были получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в смеси ДМФА:метанол (90:10 об. %).

# Синтез [{Mo5S5(µ-4-Br-pz)4}(pzH)4Br]Br ([Mo5S5(µ-Br-pz)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup>).

К 5 мл раствора кластерного комплекса [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-4-Br-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub> (100 мг, 0,058 ммоль) в метаноле добавляли 35 мкл (0,290 ммоль) концентрированной бромистоводородной кислоты (46%). Реакционную смесь нагревали (температура на плите 80 °C) при перемешивании в течение 24 часов, в результате продукт реакции выпадал в осадок. Осадок отделяли от раствора, промывали небольшим количеством метанола, затем хлористым метиленом. Затем растворяли в 5 мл ДМФА и отделяли раствор от осадка. Кластерный комплекс высаживали из раствора и промывали диэтиловым эфиром. Выход: 78 мг (81% при расчёте на [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-4-Brpz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub>). Для C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>6</sub>Mo<sub>5</sub>N<sub>16</sub>S<sub>5</sub> рассчитано: С 17,4; Н 1,5; N 13,5; S 9,7. Найдено: С 17,6; Н 1,6; N 13,3; S 9,7. По данным ЭДРС соотношение Mo:S:Br составляет 5:5,2:6,1. По данным ИКспектроскопии (KBr, см<sup>-1</sup>) соединение содержит все колебания, характерные для координированного пиразола (рисунок П4). <sup>1</sup>Н ЯМР (500 МГц, ДМСО) 7,01 (br.s, 1H, H4-pzH<sup>bs</sup>), 8,08 (br.s, 2H, H3-, H5-pz), 8,66 (br.s, 1H, H5-pzH<sup>bs</sup>), 8,77 (br.s, 1H, H3-pzH<sup>bs</sup>), 13,91 (br.s, 1H, NHpzH<sup>bs</sup>). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, ДМСО) δ 94,93 (C4-pz), 107,19 (C4-pzH<sup>bs</sup>), 133,62 (C5-pzH<sup>bs</sup>), 138,81 (C3-, C5-pz), 146,20 (C3-pzH<sup>bs</sup>). <sup>15</sup>N ЯМР (51 МГц, ДМСО, относительно НСОΝН<sub>2</sub>) δ 215,9 (NHpzH<sup>bs</sup>), 240,5 (N-pzH<sup>bs</sup>), 258,9 (N-pz). ESI-MS (метанол), m/z (+): 1576,1998 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br $pz)_4(pzH)_4Br\}^{1+}),$ 1576,1876  $(\{[Mo_5S_5(4-Br-pz)_4(pzH)_4Br]_2\}^{2+}), 1551,7522$ ({[Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br $pz)_4(pzH)_4]_2(CH_3O)Br\}^{2+}$ , 1528,3044 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>O)}<sup>1+</sup>), 1497,2807 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>O)}<sup>1+</sup>), 1497,2807 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>O)}<sup>1+</sup>), 1497,2807 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>O)}<sup>1+</sup>), 1497,2807 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>O)}<sup>1+</sup>), 1497,2807 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>O)}<sup>1+</sup>), 1497,2807 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>O)}<sup>1+</sup>), 1528,3044 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>O)}<sup>1+</sup>), 1497,2807 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>(PzH)<sub>4</sub>(PzH)<sub>4</sub>), 1497,2807 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>), 1497,2807 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>), 1497,2807 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>), 1497,2807 ({  $pz)_4(pzH)_4\}^{1+}),$ 764,6495  $({Mo_5S_5(4-Br-pz)_4(pzH)_4(CH_3O)}^{2+}),$ 757,6440 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Brpz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)}<sup>2+</sup>), 748,6399 ({Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(4-Br-pz)<sub>4</sub>(pzH)<sub>4</sub>}<sup>2+</sup>). Монокристаллы состава [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-4-Br-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>4</sub>Br]Br·1,25H<sub>2</sub>O·2DMSO ([MosS<sub>5</sub>(Br-pz)Br<sup>a</sup>]·1,25H<sub>2</sub>O·2DMSO), пригодные для РСА, были получены диффузией паров этилацетата в раствор кластера в ДМСО.

# Синтез [{Mo5S5(µ-4-Br-pz)4}(4-Br-pzH)4Br]Br ([Mo5S5(µ-Br-pz)(Br-pzH)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup>).

К 5 мл раствора кластерного комплекса [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (100 мг, 0,069 ммоль) в ДМФА добавляли 114 мкл (2,215 ммоль) Вг2. Реакционную смесь перемешивали без нагревания в течение 48 часов. Кластерный комплекс высаживали из раствора диэтиловым эфиром и промывали до тех пор, пока эфир не перестанет окрашиваться. Выход: 125 мг (92% при расчёте на [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Для C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>N<sub>16</sub>S<sub>5</sub> рассчитано: С 14,6; Н 1,0; N 11,4; S 8,1. Найдено: С 14,6; Н 1,1; N 11,5; S 8,2. По данным ЭДРС соотношение Mo:S:Br составляет 5:5,1:10,4. <sup>1</sup>Н ЯМР (500 МГц, CD<sub>3</sub>OD) δ 7,91 (s, 8H, H3-, H5-pz), 8,49 (s, 4H, H5-pzH<sup>bs</sup>), 8,90 4H. H3-pzH<sup>bs</sup>). Монокристаллы  $[{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4}(4-Br-$ (s. состава pzH)<sub>4</sub>Br]Br·Et<sub>2</sub>O·5DMF, пригодные для PCA, были получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор кластера в ДМФА.

# 3. Результаты и их обсуждение

# 3.1. Получение и характеризация пятиядерных кластерных комплексов

В данной работе получена серия пятиядерных кластерных комплексов молибдена и вольфрама  $[{M_5Q_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]^{n+}$  (M = Mo, Q = S, Se, n = 1, 2; M = W, Q = S, Se, n = 2) ({M\_5Q\_5}). Первыми среди них были синтезированы селенидные кластеры молибдена [{Mo<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>(µ $pz_{4}(pzH)_{5}^{n+}$  (n = 1, 2). Для получения соединения использовали распространённый в химии кластеров рения метод взаимодействия исходного кластерного комплекса с расплавом органического соединения. В качестве исходного кластерного соединения использовали кластерный комплекс "KMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>", который в литературе описан как "K<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>" (x = 6, 7) (формула соединения была уточнена в ходе данной диссертационной работы) и реагирует с расплавом трифенилфосфина с образованием соединения [{Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>}(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] [87]. Аналогичным образом, вводя "KMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>" в реакцию с расплавом пиразола, мы ожидали образования октаэдрического кластерного комплекса [{Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>}(pzH)<sub>6</sub>]. Поэтому на первых этапах работы образование пятиядерных кластеров казалось, скорее исключением, чем правилом. Однако позже была показана возможность получения также пятиядерных сульфидных кластеров молибдена [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]<sup>n+</sup> (n = 1, 2) и пятиядерных кластеров вольфрама [ $\{W_5Q_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ] pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> (Q = S, Se), и были разработаны методы целенаправленного синтеза этих соединений. При этом для получения всех кластерных комплексов в качестве исходного соединения, использовали октаэдрические кластеры M<sub>6</sub>X<sub>12</sub> (Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub> или W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>). Таким образом, на данный момент можно утверждать о некоторой тенденции — образовании не октаэдрических, а квадратно-пирамидальных кластеров для халькогенидов молибдена и вольфрама с пиразолом, и выделить их как отдельную группу соединений, объединённых как общим строением, так и химическими свойствами, что и было показано в данной работе.

Стоит отметить, что нуклеарность, равная пяти, встречается крайне редко для кластеров молибдена и вольфрама, и до настоящей работы такие соединения были представлены лишь галогенидными кластерными комплексами  $\{M_5X_8\}$  (M = Mo, X = Cl, Br; M = W, X = Br, I)  $\{M_5YX_8\}$  (M = Mo, X = I, Y = O; M = W, X = I, Y = C) *(см. раздел 1.5.)*. Помимо этого, другой отличительной особенностью полученных соединений является наличие органических лигандов трёх типов – как терминальных (базальные и апикальный), так и мостиковых, в роли которых выступают молекулы пиразола и пиразолат-лиганды соответственно.

# 3.1.1. Получение пятиядерных кластерных комплексов молибдена Селенидные кластерные комплексы [{MosSes(µ-pz)4}(pzH)5]Br·4pzH

#### Описание синтеза

В качестве отправной точки для синтеза халькогенидных комплексов молибдена с пиразолом была выбрана методика, описанная в работе [87], авторы которой получили кластерный комплекс [{Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>}(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>].

Синтез соединения авторы проводили в две стадии. В качестве исходного кластерного соединения использовали Мо<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>. На первой стадии проводили замещение внутренних галогенидных лигандов на атомы халькогена. Поскольку соединения Se<sup>2-</sup>, например Na<sub>2</sub>Se, труднодоступны и неустойчивы, в качестве источника халькогена использовали КНSe, получаемый *in situ* при взаимодействии Se и KBH<sub>4</sub>, взятых в мольном соотношении **1 : 3,4** в воде. Селен при этом сначала, растворяется, давая красный раствор полиселенидов, который затем обесцвечивается, что говорит об образовании HSe<sup>-</sup>. Все манипуляции проводили в атмосфере аргона. К полученному раствору добавляли Мо<sub>6</sub>Br<sub>12</sub> и кипятили в течение двух часов. В ходе синтеза  $Mo_6Br_{12}$  сначала растворяется, а затем, по мере образования, из раствора выпадает осадок продукта реакции. Продукт реакции представляет собой рентгеноаморфный порошок чёрного цвета, нерастворимый в воде и основных органических растворителях, который, по всей видимости, является смесью различных веществ. Одним из компонентов, как предполагают авторы работы [87], является соединение с возможной формулой « $K_x$ Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>6</sub>», где (x = 6 или 7), однако выделить его в чистом виде или получить монокристаллы не удалось. Таким образом, подтвердить строение продукта, образующегося на первой стадии синтеза, можно лишь косвенно. При введении «К<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>6</sub>» в реакцию с расплавом трифенилфосфина происходит образование нейтрального октаэдрического кластерного комплекса [{Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>}(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]. Что подтверждает как сохранение октаэдрического металлокластера Мо<sub>6</sub>, так и замещение внутренних лигандов на первой стадии синтеза.

Мы повторили синтез соединения «K<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>6</sub>», и полученное вещество ввели в реакцию с пиразолом в запаянной ампуле [124]. Синтез проводили при температуре 200°С в течение 48 часов, с последующим медленным охлаждением. После проведения реакции ампула содержит избыток непрореагировавшего пиразола, черный рентгеноаморфный порошок, а также два вида кристаллов: красные и чёрные. Вторые составляют большую часть содержимого ампулы.

### Побочный продукт реакции. Соединение [МовО18(pzH)6(µ-pz)6]·2pzH

По результатам РСА было установлено, что красные кристаллы представляют собой уже известное соединение  $[Mo^{V_6}Mo^{VI}_2O_{18}(pzH)_6(\mu-pz)_6]\cdot 2pzH$ , которое можно отнести к классу гибридных полиоксометаллатов. Строение соединения представлено на *рисунке 19*. Данный комплекс содержит атомы молибдена в двух степенях окисления: +5 и +6. Атомы молибдена (V) образуют три биядерных кластерных фрагмента  $Mo^{V_2}O_4$ , в которых атомы металла связаны как непосредственной связью металл-металл, так и мостиковыми атомами кислорода. Каждый из двух атомов молибдена (VI), координирован тремя атомами кислорода и тремя пиразолатными лигандами, которые в свою очередь связывают между собой биядерные фрагменты. Таким образом, данную структуру можно описать как «бочонок», стенки которого образованы фрагментами  $Mo^{V_2}O_4$ , а основания атомами молибдена (VI).



**Рисунок 19.** А) строение фрагмента Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, б) связывание атомов Mo (VI) и фрагментов Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, в) строение [Mo<sup>V</sup><sub>6</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>2</sub>O<sub>18</sub>(pzH)<sub>6</sub>(µ-pz)<sub>6</sub>].

Мо (V) – тёмно-синий, Мо (VI) – жёлтый, О – красный, С – серый, N – синий. Атомы водорода не показаны.

# Строение кластерного комплекса [{Mo<sub>5</sub>(µ<sub>3</sub>-Se)<sub>4</sub>(µ<sub>4</sub>-Se)(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>

Строение кристаллов второго типа (чёрные блоки) также было установлено методом PCA. По данным PCA полученное соединение представляет собой ранее неизвестный кластерный комплекс состава [ $\{Mo^{III}_5(\mu_3-Se)_4(\mu_4-Se)(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]Вг·4pzH ([**MosSes**]<sup>+</sup>). Полученное в результате реакции с пиразолом соединение содержит кластерный катион [ $\{Mo_5(\mu_3-Se)_4(\mu_4-Se)(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]<sup>+</sup>, строение которого представлено на *рисунке 20*.



**Рисунок 20.** Строение кластерного катиона  $[{Mo_5(\mu_3-Se)_4(\mu_4-Se)(\mu-pz)_4}(pzH)_5]^+$ . *Мо- фиолетовый, Se – оранжевый, C – серый, N – синий. Атомы водорода не показаны.* 

Металлокластер образован пятью атомами молибдена, лежащими в вершинах квадратной пирамиды. Четыре атома селена, координированных по  $\mu_3$ -типу, располагаются над каждой треугольной гранью пирамиды, в то время как один атом селена, координированный по  $\mu_4$ -типу, располагается над основанием пирамиды. Также четыре пиразолатных мостиковых лиганда координированы к атомам молибдена в основании пирамиды, давая таким образом кластерное ядро {Mo<sub>5</sub>( $\mu_3$ -Se)<sub>4</sub>( $\mu_4$ -Se)( $\mu$ -pz)<sub>4</sub>}<sup>+</sup>. Дополнительно к каждому атому молибдена координирована одна молекула пиразола. Четыре из этих лигандов, координированные к атомам в основании пирамиды, обозначим как *базальные* (**pzH<sup>bs</sup>**, от англ. basal, лежащий в основании), а один, координированный к вершине пирамиды, как *апикальный* (**pzH<sup>a</sup>**, от англ. apical).

Таким образом, переходя от частного случая к общему, можно получить семейство соединений с общей формулой [ $\{M_5(\mu_3-Q)_4(\mu_4-Q)(\mu-p_2)_4\}(p_2H)_5$ ]<sup>n+</sup>, где M = Mo, W, a Q = S, Se, Te. Также этот ряд можно расширить за счет других органических лигандов, путём как получения кластеров с лигандами азольного ряда, так и модификации уже известных кластеров, тогда общая формула будет выглядеть следующим образом [ $\{M_5(\mu_3-Q)_4(\mu_4-Q)(L')_4\}L_5$ ]<sup>n+</sup>.

По строению кластерного ядра полученные нами пятиядерные комплексы схожи с октаэдрическими кластерами, например, содержащими ядро  $\{Mo_6(\mu_3-Se)_8\}^0$ , хотя это может быть и не очевидно на первый взгляд. Так в пятиядерных кластерах также можно обнаружить октаэдрический фрагмент, однако в этом случае одной из вершин искаженного октаэдра выступает µ4-атом селена, в то время как роль недостающих четырёх µ3-лигандов играют

мостиковые пиразолаты. Сравнивая полученные нами комплексы  $\{M_5Q_5\}$  с известными галогенидными комплексами  $\{M_5X_8\}$ , можно отметить другое сходство – в соединениях обоих типов присутствуют четыре мостиковых лиганда, координированных к основанию пирамиды  $M_5$ :  $\mu$ -X в случае галогенидных комплексов и  $\mu$ -pz в случае халькогенидных комплексов (*рисунок 21*).



Рисунок 21. Сравнение строения кластерных комплексов {M<sub>5</sub>Q<sub>5</sub>} с {M<sub>5</sub>X<sub>8</sub>} и {M<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>}. *М* - зелёный, *Q* – оранжевый, *X* – светло-зелёный, *N* – синий, *C* – серый. Атомы водорода не показаны.

# Описание кристаллической структуры

Соединение [{ $Mo_5Se_5pz_4$ }(pzH)<sub>5</sub>]Br·4pzH кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа симметрии *P* 4/n. Мостиковые пиразолатные лиганды в кластерном катионе располагаются под углом 45,0° к основанию пирамиды Mo<sub>5</sub>, в то время как базальные лиганды практически параллельны основанию пирамиды (отклонение около 7,9°) (*Рисунок 22*, а). Апикальная молекула пиразола разупорядочена по четырём позициям (за счёт вращения вокруг связи Mo-N) таким образом, что атом азота в первом положении и атом углерода в третьем положении неразличимы (*Рисунок 22, б*).



**Рисунок 22.** А) Строение кластерного катиона, б) разупорядочение апикальной молекулы пиразола.

Мо- фиолетовый, С – серый, N – синий, С/N – зелёный. Атомы водорода не показаны.

Упаковка кластерных катионов реализуется за счёт N-H…N водородных связей (N…N = 2,829 Å) и C-H… $\pi$  взаимодействий (C-H…пиразол = 2,612 Å) между терминальными пиразольными лигандами и сольватными молекулами пиразола, в результате чего образуются бесконечные слои (*рисунок 23, а*). Также сольватные молекулы пиразола образуют водородные связи N-H…Br с бромид-анионами (N…Br = 3,568 Å), связывая соседние слои в трёхмерную структуру (*рисунок 23, б*).



Рисунок 23. Кристаллическая структура [MosSes]<sup>+</sup>.

Кристаллы соединения можно отобрать вручную из реакционной смеси для проведения различных анализов (элементный анализ, РФА, ТГА, ЭПР-спектроскопия и др.). По данным РФА дифрактограмма кристаллов, отобранных из плава, совпадает с теоретической для [{Mo<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>(pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br·4pzH (*рисунок 24*), что подтверждает фазовую чистоту продукта, а проведенный химический анализ подтверждает состав соединения.



**Рисунок 24.** Порошковая дифрактограмма кристаллов, отобранных из реакционной смеси (зелёная), в сравнении с теоретической (жёлтая) для [MosSes]<sup>+</sup>.

При этом отбор кристаллов вручную является самым простым и действенным способом выделения вещества в чистом виде, поскольку при попытках экстракции комплекса различными органическими растворителями (соединение хорошо растворимо в ДМСО, ДМФА, ацетонитриле, метаноле, этаноле и ацетоне) происходит окисление кластерного катиона  $[{Mo^{III}_5Se_5(μ-pz)_4}(pzH)_5]^+$  κислородом воздуха с образованием  $[{Mo^{III}_4Mo^{IV}Se_5(μ-pz)_4}(pzH)_5]^{2+}$ . Такой переход наиболее быстро протекает при экстракции соединения из реакционной смеси. При растворении отобранных кристаллов [MosSes]<sup>+</sup>, то есть соединения в чистом виде, окисление также происходит, однако гораздо медленнее, и этот процесс можно наблюдать по изменению в ЭСП в течении времени (рисунок 25). На представленных спектрах видно, как с течением кластерный  $[{Mo^{III}_5Se_5\mu-pz_4}(pzH)_5]^+$ времени растворах комплекс переходит В В  $[{Mo^{III}_{4}Mo^{IV}Se_{5}pz_{4}}(pzH)_{5}]^{2+}.$ 



Рисунок 25. ЭСП комплекса [Mo<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>]<sup>+</sup> в ацетонитриле в зависимости от времени.

### [Mo5Se5pz4pzH5]Br2·2H2O

### Описание синтеза

Реакционную смесь, полученную в результате взаимодействия «K<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>6</sub>» и пиразола, промывали диэтиловым эфиром от избытка пиразола. Затем экстрагировали кластерный комплекс [MosSes]<sup>+</sup> ацетонитрилом. Помимо кластерного комплекса в ацетонитриле также растворяется некоторое количество KBr, что обеспечивает наличие необходимых анионов Br<sup>-</sup>. В результате кластер [{Mo<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>(pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> практически мгновенно окисляется переходя в форму [{Mo<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>(pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>. Раствор затем фильтровали и упаривали досуха. Осадок затем экстрагировали хлористым метиленом, фильтровали и упаривали, получая кластерный комплекс состава [Mo<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>pz<sub>4</sub>pzH<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ([MosSes]<sup>2+</sup>).

# Описание кристаллической структуры

Кристаллы соединения, пригодные для PCA, были получены при медленном упаривании раствора кластерного комплекса в ацетоне. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа симметрии C 222<sub>1</sub>. Помимо кластерного катиона и двух бромид-анионов в структуре также присутствуют сольватные молекулы воды. Апикальный лиганд в этом случае также разупорядочен, однако уже по двум положениям вследствие незначительного отклонения пиразольного кольца относительно связи Мо-N (*рисунок 26*).



Рисунок 26. Разупорядочение апикального лиганда в структуре [MosSes]<sup>2+</sup>.

Упаковка кластерных катионов осуществляется за счёт слабых N-H…Br и C-H…Br водородных взаимодействий (расстояния N…Br и C…Br составляют 3,267-3,280 и 3,775 Å, соответственно) между пиразольными лигандами кластерных катионов и бромид-анионами, в результате чего образуются бесконечные цепочки (*рисунок 27*, а). Между собой цепочки связаны N/C-H…Br водородными связями (N/C…Br = 3,353/3,706 Å), образующимися между апикальными лигандами кластеров одной цепочки и бромид-анионами соседней цепи (*рисунок* 27, б). Молекулы воды разупорядочены и располагаются в свободных полостях. Согласно данным РФА, дифрактограмма полученного соединения совпадает с теоретической, полученной из PCA, что подтверждает фазовую чистоту.



Рисунок 27. Водородные связи в кристаллической структуре [MosSes]<sup>2+</sup>. Мо- фиолетовый, Br – голубой, C – серый, N – синий, H – зелёный. Лиганды, не участвующие в связывании, не показаны.

# Характеризация соединения в растворе

Благодаря растворимости кластерного комплекса [MosSes]<sup>2+</sup> в воде и различных органических растворителях (ДМСО, ДМФА, ацетонитрил, метанол, этанол, ацетон, хлористый метилен) нам также удалось охарактеризовать соединение такими методами как спектроскопия ЯМР и масс-спектрометрия, что дополнительно подтверждает его состав и строение.

Исследование соединения методом спектроскопии ЯМР было проведено на различных ядрах – <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>77</sup>Se. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр соединения содержит восемь сигналов, относящихся к трём различным типам лигандов (выделены различными цветами): мостиковым пиразолатным лигандам и двум видам терминальных лигандов – базальным и апикальному (*рисунок 28*). Мостиковые пиразолатные лиганды дают два сигнала с относительными интегральными интенсивностями 4 (H4<sup>br</sup>, br = bridging, мостиковый) и 8 (H3<sup>br</sup> и H5<sup>br</sup>), расположенные на 6,26 и 7,53 м.д., соответственно, и их положение практически не отличается от положения сигналов свободного пиразола (6,33 и 7,61 м.д.). В то время как на положение сигнала с относительной интенсивностью 4, относящиеся к базальным молекулам пиразола сдвинуты в сторону слабого поля (H4<sup>bs</sup> c 6,33 на 6,85 м.д. и H3<sup>bs</sup> и H5<sup>bs</sup> c 7,61 на 8,67 и 8,26 м.д. соответственно, bs = basal,

базальный). Противоположная ситуация наблюдается в случае апикальной молекулы пиразола, сигналы от которой сдвинуты в сторону сильного поля. Три сигнала с относительной интенсивностью 1, располагаются соответственно на 5,79 (H4<sup>a</sup>, a = apical, апикальный), 6,36 (H3<sup>a</sup>) и 7,10 м.д. (H5<sup>a</sup>). Противоположное смещение сигналов, с одной стороны, является следствием различного химического окружения лигандов, а с другой стороны, может указывать на их *различную реакционную способность*. И это предположение впоследствии было подтверждено при изучении реакционной способности сульфидных кластерных комплексов (см. раздел 3.2.2.).



**Рисунок 28.** <sup>1</sup>Н ЯМР-спектр [**Мо**5**Se**5]<sup>2+</sup> в метаноле-d<sub>4</sub>.

Такой набор сигналов в <sup>1</sup>Н ЯМР-спектрах является характеристичными для семейства кластерных комплексов  $\{M_5Q_5\}$  – это значит, что при переходе к другим кластерным ядрам, в спектре наблюдаются лишь незначительные изменения в положениях сигналов. Более того <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопия в случае наших соединений является незаменимым методом, позволяющим как оценить чистоту полученного продукта, так и отследить протекание каких-либо реакций, и проанализировать образующиеся в результате продукты.

Дополнительно кластерный комплекс [MosSes]<sup>2+</sup> был охарактеризован с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>77</sup>Se (*рисунок 29*). В широком спектральном диапазоне были найдены лишь два сигнала на 1022 и 1880 м.д., что соотносится со строением кластерного комплекса, в котором присутствуют два вида атомов селена. Исходя из относительной интенсивности сигналов, сигнал на 1022 м.д. мы отнесли к µ4-лиганду, а сигнал на 1880 м.д. к µ3-

лигандам. ЯМР-спектроскопия на ядрах <sup>77</sup>Se требует достаточно высокой концентрации исследуемого соединения, а также проведения исследования в широком диапазоне химических сдвигов, что порой затруднительно реализовать на практике, поэтому этот метод характеризации применяется достаточно редко в химии кластерных соединений. Однако известно несколько примеров. Так, в треугольных кластерах молибдена, где сигналы µ<sub>3</sub>-атомов селена в <sup>77</sup>Se ЯМР-спектрах находятся на 1356, 700, или 666 м.д. в комплексах  $[Mo^{IV}_3(µ_3-Se)(µ-O)_3(acac)_3(py)_3]PF_6$  [125],  $(Bu_4N)_2[Mo^{IV}_3(µ_3-Se)(µ-Se_2)_3Br_6]$  [38] и  $K_2[Mo^{IV}_3(µ_3-Se)(µ-Se_2)_3(C_2O_4)_3]$  [126], соответственно. Более близкий к нашему соединению (по строению и заряду атомов металла) случай это октаэдрический кластерный комплекс  $[{W^{II}_2W^{III}_4(µ_3-Se)^i_8}(Ph_2PC_2H_4COOH)^t_6]$  [94], в котором сигнал µ<sub>3</sub>-Se обнаруживается на 1018 м.д.



**Рисунок 29.** Фрагменты <sup>77</sup>Se ЯМР-спектра [**MosSes**]<sup>2+</sup> в метаноле-d<sub>4</sub>.

В масс-спектрах соединения присутствуют как формы с зарядом 2+, так и 1+ (*рисунок 30*), однако все они относятся к кластерному комплексу [**MosSes**]<sup>2+</sup>. Наиболее интенсивный сигнал соответствует форме {[{ $MosSes(pz)_4$ }(pzH)\_5]Br}<sup>+</sup>. Остальные сигналы, с меньшей интенсивностью, соответствуют различным формам соединения, которые могут образовываться в процессе ионизации.



Рисунок 30. Фрагменты ESI-MS спектра  $[Mo_5Se_5]^{2+}$  в ацетонитриле.

#### Оптимизация метода синтеза

Как отмечалось ранее, синтез кластерных комплексов [**MosSes**]<sup>**n**+</sup> осуществляется в две стадии: на первой стадии проводится замещение внутренних лигандов в исходном галогенидном кластере, с образованием промежуточного продукта. Второй этап заключается в проведении реакции с пиразолом. На первых этапах выполнения данной работы, мы проводили синтез промежуточного продукта, «K<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>6</sub>», как описано в статье [87]. Полученное вещество вводили в реакцию с пиразолом при 200°C в течение 48 часов. Затем экстрагировали кластерный комплекс [**MosSes**]<sup>2+</sup> из смеси продуктов сначала ацетонитрилом, а затем хлористым метиленом. При проведении синтеза таким образом, выход конечного продукта составлял не более 25%, что является достаточно невысоким показателем. Поэтому нами были предприняты попытки оптимизации метода синтеза с целью повышения выхода продукта.

Поскольку синтез проводится в две стадии, варьировать условия можно на каждой из них. *Синтез исходного соединения* 

Уже на первых этапах работы было обнаружено, что состав промежуточного продукта не соответствует формуле, предлагаемой в оригинальной статье (« $K_xMo_6Se_8Br_6$ », где x = 6, 7). Так как по полученным нами данным элементного анализа содержание как калия, так и брома несколько ниже, и состав продукта таким образом можно записать как « $KMo_6Se_8Br_4$ ». Позже KBH4 был заменён на NaBH4, что, однако, не повлияло на протекание реакции и в результате аналогично происходило образование «NaMo\_6Se\_8Br\_4».

Также мы отказались от использования избытка NaBH<sub>4</sub> (в оригинальной работе Se:KBH<sub>4</sub> = 1:3,4), поскольку избыток этого непрореагировавшего соединения может пагубно влиять на выход продукта реакции. Соотношение реагентов Se:NaBH<sub>4</sub> = 1:2 обеспечивает полное восстановление селена до селенида, что сопровождается обесцвечиванием раствора [127].
Нерастворимость и рентгеноаморфность получаемого продукта ограничивает ряд методов, доступных для его характеризации. Поэтому с целью получить какой-либо растворимый продукт, в реакции замещения внутренних лигандов, мы варьировали некоторые параметры реакции, такие как используемый растворитель или исходное кластерное соединение.

В качестве альтернативных растворителей использовали этанол и метилцеллозольв, а в качестве альтернативных исходных кластерных соединений использовали Cs<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>] и (TBA)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>]. Однако независимо от используемых условий, в качестве продукта реакции каждый раз мы получали «NaMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>».

Также эту реакцию проводили в присутствии пиразола, который мог бы выступить внешним лигандом, с целью заместить одновременно и внутренние, и внешние лиганды и получить растворимый продукт. Однако и в этом случае получали чёрный нерастворимый продукт состава «NaMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>», не содержащий органических лигандов, что было подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Таким образом, наши попытки получить на этой стадии соединение с известным строением оказались безуспешны, поэтому в качестве исходного соединения для получения селенидных кластеров [MosSes]<sup>n+</sup> мы продолжили использовать «NaMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>». Стоит отметить, что такая ситуация достаточно распространена в химии октаэдрических халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама (см. раздел 1.3.2.), большинство из которых были получены в две стадии с использованием промежуточного продукта неизвестного строения, для характеризации которого зачастую использовался лишь элементный анализ.

Взаимодействие с пиразолом

В реакции с пиразолом варьировали такие параметры как температура, время синтеза и соотношение реагентов. Как показали эксперименты, изначально выбранные условия синтеза (200°С, 48 часов) являются наилучшими. Уменьшение температуры синтеза (150°С, 180°С) никак не сказывается на выходе продукта реакции. В то время как уменьшение (24 часа) или увеличение (120 часов) времени синтеза приводит к меньшим выходам. Соотношение реагентов «NaMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>»:pzH равное 1:1 по массе является достаточным для получения пятиядерного кластерного комплекса, в то время как соотношение 1:3 позволяет получить кристаллы [MosSes]<sup>+</sup>, пригодные для РСА.

Таким образом проведённая оптимизация метода синтеза позволила увеличить выход комплекса [MosSes]<sup>2+</sup> лишь до 33%.

#### Исследование состава методом РФЭС

Химическое состояние элементов в исследуемых соединениях было изучено с использованием РФЭС. Обзорные спектры РФЭС подтверждают содержание Mo, Se, Br, C, O и

73

Na в исходном соединении «NaMo6Se8Br4». Область Mo3d может быть представлена как суперпозиция двух групп линий Mo3d<sub>5/2-3/2</sub>, относящихся к двум типам неэквивалентных атомов молибдена с приблизительно равным содержанием (энергии связи 229,2–232,4 и 232,8–236,0 эВ, соответственно) (рисунок 31, а). Первый тип может быть отнесён как к молибдену в степени окисления +2, так и +3 согласно литературным данным, что также сильно зависит от лигандного окружения — галогенидного или халькогенидного. Второй тип можно отнести к атомам Mo<sup>6+</sup>, предположительно в составе MoO<sub>3</sub>, что может указывать на частичный гидролиз Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub> в ходе синтеза в воде, или на частичное окисление поверхности образца под действием кислорода воздуха. Разрушение Мо<sub>6</sub>Br<sub>12</sub> на стадии замещения внутренних лигандов также может объяснить низкий выход, около 30%, пятиядерного комплекса, а также [{Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>}(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (выход 33%). Область Br3d представляет собой суперпозицию двух дублетов Br3d<sub>5/2-3/2</sub> (69,9-70,9 эВ) и Br3d<sub>5/2-</sub> 3/2 (68,2-69,3 эВ), которые могут быть отнесены к внешним лигандам, в то время как дублет на 70,7–71,8 эВ, относящийся к внутренним бромидным µ3-лигандам, присутствующий в спектре исходного Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>, отсутствует, что указывает на полное замещение внутренних лигандов на селен. Анализ области Se3d не позволяет сделать однозначные выводы о типе координации селенидных лигандов - дублет Se3d<sub>5/2-3/2</sub> (54,1-55,0 эВ) может быть отнесён к µ<sub>3</sub>-лигандам, в то время как дублет Se3d<sub>5/2-3/2</sub> (55,3-56,1 eV) может быть отнесён как к Se $_{2}^{2-}$ , так и к мостиковым селенидным лигандам.



Рисунок 31. РФЭС спектры а) «NaMo6Se8Br4», б) [Mo5Se5]<sup>2+</sup>, в) [Mo5Se5]<sup>2+</sup>.

Анализ спектров новых пятиядерных комплексов даёт больше информации (*рисунок 31*, б и в). Так, в области Mo3d в спектре комплекса [MosSes]<sup>+</sup> присутствует один основной дублет  $Mo3d_{5/2-3/2}$  (228,9–232,1 эВ), в то время как в спектре кластера [MosSes]<sup>2+</sup> присутствует два дублета (энергии связи 229,3–232,4 и 230,7–233,9 эВ), интенсивности которых относятся как 4:1 соответственно. Таким образом, дублет в спектре кластера [MosSes]<sup>+</sup> и более интенсивный сигнал в спектре кластера [MosSes]<sup>2+</sup> можно отнести к атомам  $Mo^{3+}$ , в то время как новый сигнал в спектре кластера [MosSes]<sup>2+</sup> относится к атомам  $Mo^{4+}$ , что подтверждает окисление кластерного

ядра. Полученные значения энергий связи хорошо соотносятся с ранее опубликованными данными для различных халькогенидных кластеров (таблица 2). Кроме того, область Mo3d содержит сигналы низкой интенсивности (233,3–236,4 and 232,1–235,2 эВ для [MosSes]<sup>+</sup> и [MosSes]<sup>2+</sup> соответственно), относящиеся к Mo<sup>6+</sup>. По-видимому, это является следствием неизбежного окисления поверхностных атомов молибдена при проведении РФЭС эксперимента.

Таблица 2.

Coorrespondence	Mo 3d5/2-3/2 (%),		
Соединение	Отнесение	ссылка	
«NoMosSooPro»	229,2–232,4 (54%), Mo <sup>2+/3+</sup>		
«INAIVIU6Se8DF4»	232,8–236,0 (46%), Mo <sup>6+</sup>		
	228,9–232,1 (95%), Mo <sup>3+</sup>		
[M05Se5] <sup>2+</sup>	231,7–234,8 (4%), Mo <sup>4+</sup>		
	233,3–236,4 (1%), Mo <sup>6+</sup>		
[M05Se5] <sup>2+</sup>	229,3–232,4 (78%), Mo <sup>3+</sup>		
	230,7–233,9 (20%), Mo <sup>4+</sup>		
	232,1–235,2 (2%), Mo <sup>6+</sup>		
Mo <sub>6</sub> Br <sub>12</sub>	229,5–232,5 (100%), Mo <sup>2+</sup>	[128]	
	228,5–231,7 (71%), Mo <sup>2+</sup>		
Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	229,2–234,4 (24%), Mo <sup>3+</sup>	[129]	
	233,3–236,5 (5%), Mo <sup>6+</sup>		
$[{Mo_6Se_8}(PEt_3)_6]$	227,8–230,8, Mo <sup>2+</sup> and Mo <sup>3+</sup>	[62]	
$K_{2}[\{Mo_{3}S_{4}\}(Hnta)_{3}]$	230,1–233,3 (100%), Mo <sup>4+</sup>	[130]	
(NH4)2[M03S13]	229,0–232,5 (100%), Mo <sup>4+</sup>	[131]	
Ma Sa	228,7–231,4, Mo <sup>4+</sup>	[132]	
111030013	232,1–235,0, Mo <sup>6+</sup>		

Энергии связи (эВ) Мо 3d<sub>5/2-3/2</sub> электронов.

Область Se3d в спектрах обоих комплексов содержит по две группы дублетов Se3d<sub>5/2-3/2</sub> (53,8–54,7 / 54,7–55,6 эВ и 54,1–55,0 / 54,9–55,8 для [MosSes]<sup>+</sup> и [MosSes]<sup>2+</sup> соответственно) с соотношением интенсивностей 4:1, относящихся к  $\mu_3$ - и  $\mu_4$ -атомам селена соответственно. Незначительное различие в энергиях связи для кластеров [MosSes]<sup>+</sup> и [MosSes]<sup>2+</sup> указывает на влияние заряда кластерного ядра на зарядовое состояние атомов селена. Таким образом, полученные результаты дополнительно подтверждают зарядовое состояние атомов в полученных соединениях.

#### Квантово-химические расчёты

Для установления электронного строения полученных кластерных комплексов были проведены квантово-химические расчеты. Кластерное ядро  $\{Mo_5Se_5(\mu-pz)_4\}^+$  в соединении  $[MosSes]^+$  имеет идеализированную точечную группу симметрии  $C_{4v}$ . Наличие апикального лиганда понижает симметрию кластерного катиона до C<sub>1</sub>. Однако вследствие разупорядочения апикального лиганда, соединения  $[MosSes]^+$  и  $[MosSes]^{2+}$  кристаллизуются в тетрагональной и ромбической ПГС соответственно, при этом оси симметрии 4-го и 2-го порядка, проходят через апикальные атомы Мо и µ4-Se. Геометрия кластерного катиона была оптимизирована в группе симметрии C<sub>1</sub>. Рассчитанные длины связей Мо–Мо составили 2,867(5) Å для атомов в основании пирамиды и 2,668(1) Å для боковых рёбер пирамиды. Таким образом, расстояния  $Mo^{bs}$ – $Mo^{a}$  значительно короче, чем  $Mo^{bs}$ – $Mo^{bs}$ . Полученные значения хорошо соотносятся с экспериментальными данными. Учитывая, что типичная длина двухэлектронной ковалентной связи между атомами Мо близка к 2,67–2,68 Å, можно предположить, что связи  $Mo^{bs}$ – $Mo^{a}$  имеют порядок связи, близкий к 1, в то время как более длинные связи  $Mo^{bs}$ – $Mo^{bs}$  имеют порядок около 0,75.

Одноэлектронное окисление кластерного катиона с образованием [ $\{Mo_5Se_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]<sup>2+</sup> приводит к удлинению связей в основании пирамиды ( $Mo^{bs}-Mo^{bs}$ ) и укорочению её боковых рёбер ( $Mo^{bs}-Mo^a$ ), однако оба эффекта весьма незначительны. Отклонение рассчитанных длин связей от их среднего значения весьма невелико, что указывает на то, что реальная симметрия кластерного ядра { $Mo_5Se_5(pz)_4$ } близка к идеализированной симметрии C<sub>4v</sub>.

В электронной структуре кластерного катиона [{ $Mo_5Se_5(\mu-pz)_4$ }(pzH)\_5]<sup>2+</sup> наблюдается набор граничных орбиталей, состоящих в основном из d-орбиталей атомов Mo со значительным вкладом атомных орбиталей внутренних лигандов. Характерной особенностью электронной структуры является наличие близко расположенных низшей занятой молекулярной орбитали (**HCMO**) и HCMO+1, отделенных от высшей занятой молекулярной орбитали (**B3MO**) и HCMO+2 более широкими энергетическими щелями (*pucyнок 32, a*). Разница энергий составляет 2,039 эВ для B3MO–HCMO, 0,544 эВ для HCMO–HCMO+1 и 1,378 эВ для HCMO+1–HCMO+2. ВЗМО и B3MO–1 являются связывающими по отношению к взаимодействиям Mo–Mo и Mo–Se, а также взаимодействиям Mo–N<sub> $\mu-pz</sub>. <math>\mu_4$ -атом селена образует двухцентровые связи с каждым из атомов Mo в основании, в то время как  $\mu_3$ -лиганды склонны к образованию трёхцентровых связей Se–Mo–Se. HCMO в комплексе [**MosSes**]<sup>2+</sup> (B3MO для кластера [**MosSes**]<sup>+</sup>) локализована в основании пирамиды Mo<sub>5</sub> и имеет связывающий характер в отношении связей Mo–Mo, что хорошо согласуется с укорочением связей Mo<sup>bs</sup>–Mo<sup>bs</sup> при восстановлении кластерного комплекса (*pucyнок 32, 6*).</sub>



Рисунок 32. А) расположение энергетических уровней для [MosSes]<sup>2+</sup>, б) граничные орбитали.

#### Сульфидные кластерные комплексы

Получение нового необычного типа кластерных комплексов побудило нас к расширению ряда пятиядерных кластеров путём получения в первую очередь пятиядерных сульфидных кластеров молибдена [133]. При проведении первых экспериментов по синтезу сульфидных кластерных комплексов молибдена с пиразолом (пятиядерные или октаэдрические) за основу была взята методика, описанная в работе [85]. Авторы этой работы получали кластерный комплекс Мо<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(4-tbp)<sub>6</sub> в ДМФА по реакции:

$$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6] + 8 KSH + 4 KOt-Bu + 6 tbp = [\{Mo_6S_8\}(tbp)_6] + 12 KCl + 2 Bu_4NCl + 4 t-BuOH + 2 H_2.$$
(23)

Заменив в этой методике 4-*трет*-бутилпиридин на пиразол и выделив продукт реакции, мы установили с использованием метода масс-спектрометрии, что основным продуктом данной реакции является пятиядерный кластерный комплекс  $[{Mo_5S_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]^{2+}$ , а не октаэдрический  $[{Mo_6S_8}(pzH)_6]$ , как можно было бы ожидать. Таким образом, системы с пиразолом тяготеют к образованию именно пятиядерных халькогенидных кластеров, а не октаэдрических, что и было продемонстрировано нами в дальнейшем.

77

#### Разработка метода синтеза

Несмотря на то, что в реакции  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6] + 8$  KSH + 4 KOt-Bu + 6 pzH происходит образование комплекса  $[\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5]^{2+}$ , ряд факторов делает такой метод синтеза неудобным для получения пятиядерных кластеров. Среди которых самым важным является образование побочных продуктов (например  $[\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_4Cl]^+$  вследствие замещения одного из внешних лигандов) и, как следствие, низкий выход целевого соединения. Поэтому было необходимо найти оптимальный метод синтеза, позволяющий быстро и легко получать кластерные комплексы  $[\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5]^{2+}$  с высоким выходом.

Для оптимизации метода синтеза мы варьировали исходный кластерный комплекс  $((Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6], (Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}I_6], Mo_6Br_{12})$  и растворитель реакции (этанол, метилцеллозольв), однако во всех случаях происходило лишь образование чёрных рентгеноаморфных осадков, нерастворимых в основных органических растворителях. Состав осадков был изучен с помощью элементного анализа, который показал, что соотношение элементов Mo:S:X составляет 6:7-10:1 (X = Cl, Br, I), в то же время при использовании CHN анализа и ИК-спектроскопии было установлено, что пиразол в этих соединениях отсутствует. Исходя из этого мы предположили, что в таких реакциях происходит замещение внутренних лигандов, с образованием нерастворимого продукта, аналогично тому, как это происходит на первой стадии синтеза селенидных пятиядерных комплексов. Поэтому, по аналогии с синидными кластерами, мы ввели полученные в ходе синтеза в растворе осадки в реакцию с пиразолом при 200°C в течение 48 часов. В результате таких реакций в некоторых ампулах были обнаружены кристаллы чёрного цвета, которые по данным PCA содержат желаемый кластер [ $Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5]^+$ .

Таким образом, можно сделать вывод, что при проведении реакции в растворе происходит замещение только внутренних лигандов, в то время как координации внешних органических лигандов не происходит. Однако при дальнейшем взаимодействии с пиразолом в запаянной ампуле в отсутствии растворителей происходит формирование пятиядерного кластерного комплекса. Это наблюдение подтолкнуло нас к тому, чтобы объединить две стадии синтеза в одну, и одновременно проводить замещение как внутренних, так и внешних лигандов, используя расплав пиразола как реакционную среду и источник органических лигандов.

При подборе условий синтеза мы руководствовались следующими положениями:

1) в качестве исходного кластерного соединения выступает октаэдрический галогенидный кластерный комплекс молибдена;

2) при образовании пятиядерного кластера должно происходить окисление атомов молибдена, что требует наличия окислителя в системе;

 также для замещения галогенидных лигандов на атомы серы, необходимо наличие сульфид-ионов S<sup>2-</sup>;

4) в ходе синтеза происходит элиминирование одного из атомов молибдена в исходном кластерном комплексе;

5) расплав пиразола выступает одновременно в роли реакционной среды и источника органических лигандов.

Согласно литературным данным, при синтезе октаэдрических халькогенидных комплексов молибдена и вольфрама из галогенидных комплексов, где так же происходит окисление атомов металла, в качестве окислителя использовались  $H^+$  или полихалькогениды  $Q_x^{2-}$ . Мы в роли окислителя использовали элементарную серу (которая в присутствии  $S^{2-}$  может образовывать полисульфиды  $S_n^{2-}$ ).

При поиске наилучших условий синтеза варьировали такие параметры как исходный кластерный комплекс (Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>, Cs<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>]), содержание источника сульфид ионов (Na<sub>2</sub>S или NaHS в различных соотношениях от 5 до 12 на 1 кластер), содержание элементарной серы (от 2 до 5 на 1 кластер), а также температура проведения синтеза (100, 150, 200°С). Мольное соотношение пиразол : исходный кластерный комплекс в каждом случае составляло 20 : 1. Реакции проводили в запаянных стеклянных ампулах. Таким образом было проведено большое количество экспериментов и установлено, что практически во всех случаях происходит образование пятиядерного кластерного комплекса, однако выходы реакций в большинстве случаев не превышали 10%. Наилучшего результата удалось добиться при использовании  $Mo_6Br_{12}$  в качестве исходного кластерного комплекса, осушенного  $Na_2S$  в качестве источника  $S^{2-}$ и S в качестве окислителя и проведении реакции при 200°С в течении 48 часов. Реагенты брали в мольном соотношении  $Mo_6Br_{12}$  :  $Na_2S$  : S : pzH = 1 : 6 : 3,5 : 20. Аналогично селенидному пятиядерному кластеру в ходе синтеза в ампуле происходит образование кластерного комплекса с зарядом 1+. При медленном охлаждении реакционной смеси были получены кристаллы соединения [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]Br·pzH·H<sub>2</sub>O ([MosS<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), пригодные для PCA. Соединение не изоструктурно полученному ранее селенидному кластерному комплексу состава  $[{Mo_5Se_5pz_4}(pzH)_5]Br \cdot 4pzH$ , и помимо кластерного катиона и бромид-аниона содержит также по одной сольватной молекуле пиразола и воды.

Для проведения различных анализов кристаллы [MosSs]<sup>+</sup> могут быть вручную отобраны из реакционной смеси. Однако для более полного выделения пятиядерного кластерного комплекса из смеси, мы экстрагировали соединение ацетонитрилом. Аналогично селенидному кластеру, при растворении соединения происходит одноэлектронное окисление кластерного

катиона кислородом воздуха. Ацетонитрильный раствор затем отфильтровывали от нерастворимых продуктов реакции и упаривали. Последующая экстракция хлористым метиленом позволяет в чистом виде выделить кластерный комплекс состава [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O с выходом около 60%.

После протекания реакции, помимо целевого продукта, в ампуле содержится избыток непрореагировавшего пиразола, NaBr, а также чёрный рентгеноаморфный порошок, не растворяющийся в ацетонитриле и других растворителях. По данным ЭДРС последний содержит молибден и серу в соотношении 1:2, из чего мы делаем вывод, что это соединение может быть дисульфидом молибдена MoS<sub>2</sub>, который образуется при окислении молибдена и отщеплении одной из вершин исходного октаэдра Mo<sub>6</sub>. Таким образом, зная основные продукты взаимодействия, можно предложить следующее уравнение реакции:

# $2 \text{ Mo}^{II}_{6}\text{Br}_{12} + 12 \text{ Na}_{2}\text{S} + 7 \text{ S} + 18 \text{ pzH} = 2 [\{\text{Mo}^{III}_{5}\text{S}_{5}(\mu-\text{pz})_{4}\}(\text{pzH})_{5}]\text{Br} + 2 \text{ Mo}^{IV}\text{S}_{2} + 22 \text{ Na}\text{Br} + 2 \text{ Na}\text{HS} + 3 \text{ H}_{2}\text{S}.$ (24)

#### Подробное изучение системы

Мы решили не ограничиваться только оптимизацией метода синтеза пятиядерного кластера, но и изучить эту систему подробнее, а именно установить, какие продукты будут образовываться при удалении одного или двух реагентов из системы Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>, Na<sub>2</sub>S, S, pzH.

В самом простом случае, при взаимодействии только  $Mo_6Br_{12}$  и pzH при 200°С, после протекания реакции в ампуле можно обнаружить, помимо непрореагировавших веществ, которые составляют большую часть содержимого, также небольшое количество красных кристаллов  $[Mo_8(pz)_6O_{18}(pzH)_6]\cdot 2pzH$ . Это соединение, представляющее собой гибридный полиоксометаллат и содержащее как атомы молибдена (V), так и (VI), образуется и при синтезе селенидного пятиядерного кластера  $[\{Mo_5Se_5(pz)_4\}(pzH)_5]Br\cdot 4pzH$ . В данном случае мы предполагаем, что в присутствии кислорода воздуха и воды при высокой температуре синтеза, может происходить окисление части  $Mo_6Br_{12}$ , что приводит к взаимодействию с пиразолом и образованию  $[Mo_8(pz)_6O_{18}(pzH)_6]\cdot 2pzH$ . Сам  $Mo_6Br_{12}$ , в отсутствии каких-либо других реагентов, с пиразолом не реагирует.

В системе, содержащей Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>, S и pzH также происходит только образование  $[Mo_8(pz)_6O_{18}(pzH)_6]$ ·2pzH. Однако, при добавлении небольшого количества воды, то есть в реакции Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub> + S + pzH + H<sub>2</sub>O, происходит образование небольшого количества оранжевых не люминесцирующих кристаллов. По данным PCA полученные кристаллы представляют собой соединение [{Mo<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>}(pzH)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>/SO<sub>3</sub> (определить, какой анион, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> или SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, содержится в соединении, не удалось). Это соединение содержит *октаэдрический* кластерный катион

 $[{Mo_6S_2Br_6}(pzH)_6]^{2+}(рисунок 33),$  в котором два из восьми внутренних бромидных лигандов заменены на серу, а роль внешних лигандов выполняют молекулы пиразола. Атомы серы в кластерном ядре расположены статистически по всем позициям внутренних лигандов, т.е. соединение представляет собой смесь изомеров. Кристаллы соединения нерастворимы в большинстве растворителей, что не позволяет выделить его в чистом виде и охарактеризовать. Элементный анализ был проведён для кристаллов, отобранных вручную, и показал соотношение элементов Mo : Br : S равное 6:6,5:3,5, что подтверждает встраивание атомов серы в кластерное ядро. Степень окисления молибдена при этом не изменяется. Помимо этого, в данных условиях, по-видимому, происходит диспропорционирование элементарной серы на сульфид-анион и сульфат-анион (или сульфит-анион), которые впоследствии выступают в роли внутренних лигандов и противоиона, соответственно.



**Рисунок 33.** Строение кластерного катиона [{*Mo*<sub>6</sub>*S*<sub>2</sub>*Br*<sub>6</sub>}(*pzH*)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. *Мо- синий, S/Br – жёлтый, С – серый, N – голубой. Атомы водорода не показаны.* 

В другом случае, при взаимодействии  $Mo_6Br_{12}$  и pzH с  $Na_2S$  (в мольном соотношении 1:20:6 соответственно) также происходит образование оранжевых кристаллов, однако немного другого состава [ $\{Mo_6S_2Br_6\}(pzH)_6$ ]Br<sub>2</sub>. По данным PCA соединение содержит тот же смешаннолигандный октаэдрический кластерный катион [ $\{Mo_6S_2Br_6\}(pzH)_6$ ]<sup>2+</sup> и два бромиданиона. Вследствие нерастворимости это соединение было охарактеризовано лишь методом ЭДРС, который показал соотношение элементов Mo : Br : S равное 6 : 7,9 : 2,3.

Таким образом, было показано, что для получения пятиядерного кластера [MosSs]<sup>+</sup> необходимо одновременное присутствие как S<sup>2-</sup>, так и S<sup>0</sup>. При отсутствии одного из реагентов реакция либо не идёт, либо идёт с образованием октаэдрического кластерного комплекса. Чтобы дополнительно проиллюстрировать то, что в реакции образования пятиядерного кластера сера

выступает не только как окислитель, был проведён следующий эксперимент: в обычном синтезе сульфидного кластера элементарная сера была заменена на селен, после протекания реакции, продукт зеленого цвета был выделен и проанализирован с помощью масс-спектрометрии (*рисунок 34*). В результате в масс-спектрах был обнаружен набор форм различного состава, которые можно описать общей формулой {[{ $Mo_5S_{5-x}Se_x(pz)_4$ }(pzH)<sub>5</sub>]Br}<sup>+</sup> (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5), что говорит об образовании набора смешаннохалькогенидных кластеров [{ $Mo_5S_{5-x}Se_x(pz)_4$ }(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub>, в ядре которых присутствуют как атомы серы, так и селена.





#### [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br·pzH·H<sub>2</sub>O

#### Описание кристаллической структуры

Кристаллы кластерного комплекса [**MosSs**]<sup>+</sup>, пригодные для PCA, были отобраны из реакционной смеси. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа симметрии *P*ссп, и содержит катионный кластерный комплекс [ $\{Mo_5(\mu_3-S)_4(\mu_4-S)(\mu_{pz})_4\}(pzH)_5$ ]<sup>+</sup>, бромид-анион и кристаллизационные молекулы воды и пиразола. Апикальная молекула пиразола разупорядочена по четырём позициям (заселенность позиций 0,067, 0,067, 0,433 и 0,433) вследствие вращения вокруг связи Мо-N. Бромид-анион и молекула воды имеют заселённость 0,5 и занимают близкие позиции. Атом водорода N-H группы сольватной молекулы пиразола также имеет заселённость позиции равную 0,5. Базальные лиганды кластерного катиона связаны с бромид-анионом или молекулой воды посредством N-H…Br/O водородных связей (расстояния N…Br/O составляют 2,91–3,42 Å). Бромид-анион или сольватная молекула воды в свою очередь образуют водородные связи с сольватной молекулой пиразола Br/O…H-N или O-H…N (расстояния Br/O…N составляют 2,93–3,32 Å), в результате чего образуются бесконечные цепочки вдоль оси *a (рисунок 35*).



**Рисунок 35.** Водородные связи, участвующие в образование бесконечных цепочек в кристаллической структуре [MosSs]<sup>+</sup>.

Мо – синий, С – серый, N – голубой, Br – красный, О – оранжевый, Н – зелёный. Атомы серы, и атомы водорода, не участвующие в связывании, не показаны.

Благодаря  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиям между базальными лигандами кластеров (расстояние между центрами 3,54 Å), принадлежащих соседним цепочкам, цепи связываются в бесконечные слои параллельные плоскости *ab* (*рисунок 36*). Наконец, С-Н···· $\pi$  взаимодействия между С-Н группами апикальных лигандов кластеров одного слоя и  $\pi$ -системой пиразолатных лигандов кластеров соседнего слоя (расстояния между центром пиразолатного лиганда и атомом водорода 2,82–2,91 Å) связывают слои в трёхмерную структуру (*рисунок 37*).



Рисунок 36. Образование слоёв в кристаллической структуре [Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. Мо – синий, С – серый, N – голубой, Br – красный, О – оранжевый, H – зелёный. Атомы серы, и атомы водорода, не участвующие в связывании, не показаны.



Рисунок 37. Взаимодействия между слоями в кристаллической структуре [Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. Мо – синий, С – серый, N – голубой, Br – красный, О – оранжевый, Н – зелёный. Атомы серы, и атомы водорода, не участвующие в связывании, не показаны.

При этом порошковая дифрактограмма кристаллов, отобранных из реакционной смеси, хорошо согласуется с теоретической дифрактограммой для [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]Br·pzH·H<sub>2</sub>O, что подтверждает фазовую чистоту (*рисунок 38*).



Рисунок 38. Порошковая дифрактограмма кристаллов, отобранных из реакционной смеси (зелёная), в сравнении с теоретической (жёлтая) для [MosSs]<sup>+</sup>.

#### $[{Mo_5S_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]Br_2 \cdot 2H_2O$

#### Описание синтеза

Для выделения полученного кластерного комплекса из реакционной смеси соединение экстрагировали ацетонитрилом, в ходе этого происходит его окисление кислородом воздуха. В результате упаривания раствора в ацетонитриле, и последующей экстракции хлористым метиленом получали кластерный комплекс состава [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ([Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>) с выходом около 60%.

#### Описание кристаллической структуры

В отличие от селенидного кластерного комплекса, нам не удалось получить кристаллы соединения [MosSs]<sup>2+</sup>, пригодные для PCA. Однако нам удалось закристаллизовать кластерный комплекс с кластерным анионом [ $\{Mo_6I_8\}I_6\}^{2-}$ , и получить монокристаллы соединения [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ][Mo<sub>6</sub>I<sub>14</sub>]·4CH<sub>3</sub>CN. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа *C* 2/с. Апикальная молекула пиразола разупорядочена по двум позициям с заселённостями позиций 0,5 вследствие свободного вращения лиганда вокруг связи Мо-N. Кластерные катионы и две из четырёх сольватных молекул ацетонитрила упаковываются в слои параллельные плоскости *ab*. Между ними располагаются слои образованные кластерными анионами [ $\{Mo_6I_8\}I_6\}^{2-}$  и двумя оставшимися молекулами ацетонитрила. Базальные лиганды кластерных катионов образуют N-H…N водородные связи (расстояния N…N составляют 2,94–3,31 Å) с молекулами ацетонитрила соседнего «анионного» слоя.



Рисунок 39. Кристаллическая структура [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>][Mo<sub>6</sub>I<sub>14</sub>]·4CH<sub>3</sub>CN. Мо – синий, С – серый, N – голубой, I – фиолетовый, CH<sub>3</sub>CN – оранжевый. Атомы водорода не показаны.

#### Характеризация в растворе

Соединение также было охарактеризовано методами ЯМР-спектроскопии и массспектрометрии. <sup>1</sup>Н ЯМР-спектр соединения типичен для полученного нами семейства соединений и содержит все группы сигналов, относящиеся к кластерному комплексу – сигналы мостиковых пиразолатных лигандов, базальных и апикального пиразольных лигандов (*рисунок* 40). Положения сигналов в спектре очень близки к таковым в спектре селенидного кластера. Для протонов пиразолатной группы наблюдается небольшой сдвиг ( $\Delta$ ~0,1 м.д.) в сторону слабого поля относительно свободного пиразола, сигналы от протонов базальных лигандов сильнее смещены в сторону слабого поля ( $\Delta$ ~0,6 и 0,7 м.д. для Н4 и Н5 соответственно), при этом наибольший сдвиг наблюдается для сигнала протона Н3 ( $\Delta$ ~1,2 м.д.), который располагается ближе всего к координированному атому. Сигналы протонов апикального лиганда, напротив, смещены в сторону сильного поля ( $\Delta$ ~0,4 м.д. для Н7 и Н8), и наибольший сдвиг также наблюдается для сигнала протона ближайшего к донорному атому ( $\Delta$ ~1,3 м.д. для Н6).





Помимо того, состав кластерного комплекса был подтверждён методом массспектрометрии: в спектре соединения присутствуют как формы с зарядом 2+, так и 1+, однако все они относятся к кластерному комплексу [MosSs]<sup>2+</sup>. Наиболее интенсивный сигнал соответствует форме {[{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br}<sup>+</sup>. Остальные сигналы меньшей интенсивности также соответствуют различным формам соединения, которые могут образовываться в процессе ионизации (*рисунок 41*).



Рисунок 41. Фрагмент ESI-MS-спектра [MosSs]<sup>2+</sup>(чёрный) в ацетонитриле и рассчитанные формы (цветные).

#### 3.1.2. Получение пятиядерных кластерных комплексов вольфрама

После получения пятиядерных кластеров молибдена, логичным продолжением этой работы стало расширение этого ряда соединений также на вольфрам. В ходе выполнения работы выяснилось, что подход к синтезу пятиядерных кластеров в большей степени зависит от атома халькогена в ядре, нежели от металла. Другими словами, для получения сульфидного кластера вольфрама мы использовали одностадийный ампульный синтез, аналогичный синтезу сульфидных кластеров молибдена, а для синтеза селенидного кластера вольфрама – двухстадийный метод синтеза, схожий с методом получения селенидных кластеров молибдена. Такое разделение следует из различий в химических свойствах используемых халькогенов и особенностей работы с их соединениями, поскольку соединения  $S^{2-}$  доступны и устойчивы на воздухе, в то время как  $Se^{2-}$  получают *in situ* с использованием инертной атмосферы. Первым среди пятиядерных кластеров вольфрама нами был получен [ $\{W_5Se_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]Cl<sub>2</sub> в то время как получение [ $\{W_5Se_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]Cl<sub>2</sub> является наименьшим.

## Методы синтеза пятиядерных кластеров вольфрама [{W<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>

После нахождения удобного одностадийного метода синтеза кластеров [MosSs]<sup>n+</sup> было решено адаптировать эту методику для получения кластеров вольфрама. На первых этапах использовали те же реагенты в тех же соотношениях, что и для синтеза кластеров молибдена: Na<sub>2</sub>S, S и pzH в отношении 6 : 3,5 : 20 соответственно на один моль исходного кластерного комплекса W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>. Синтез проводили при температуре 200°C в течение 48 часов. В результате такого синтеза действительно образуется пятиядерный кластерный комплекс состава [{W<sub>5</sub>S<sub>5</sub>( $\mu$ pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub> ([W<sub>5</sub>S<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>), однако выход продукта не превышает 25%.

Для оптимизации методики синтеза варьировали как соотношения реагентов, так и исходный кластерных комплекс, в качестве которого были опробованы W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>, W<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>, Cs<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>], Cs<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>I<sub>14</sub>], (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>] и (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>]. Из всех вышеперечисленных соединений наиболее подходящим оказался W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> – помимо того, что этот кластерный комплекс наиболее прост в получении, его использование обеспечивает наибольший выход пятиядерного продукта. При использовании других соединений из перечисленного выше ряда выход продукта значительно ниже, а в случае иодидных кластеров реакция вовсе не протекает. Добиться более высокого выхода продукта всё же удалось, заменив Na<sub>2</sub>S на NaHS. Кроме того, в ходе работы мы обнаружили и другое важное отличие в химии вольфрамовых кластеров: в случае пятиядерных комплексов молибдена в результате ампульного синтеза мы получали соединения, содержащие кластерный катион с зарядом 1+ -  $[{Mo^{III}_5Q_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]^+$  (Q = S, Se), который затем при растворении окислялся кислородом воздуха, переходя в форму 2+ ([{Mo<sup>III</sup><sub>4</sub>Mo<sup>IV</sup><sub>5</sub>Q<sub>5</sub>(µ $pz_{4}(pzH)_{5}^{2+}$ ; в случае же кластеров вольфрама (как сульфидных так и селенидных) во время синтеза сразу образуются комплексы с зарядом катиона  $2+ ([{W^{III}_4 W^{IV}_5 Q_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]^{2+}),$ причина такого поведения системы была найдена позже при изучении окислительновосстановительных свойств пятиядерных кластеров вольфрама. Этот фактор мы также учитывали при оптимизации синтеза, поскольку в этом случае требуется отношение реагентов W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>:S равное 1:4.

Учитывая всё вышеперечисленное, синтез кластерного комплекса [W<sub>5</sub>S<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> проводили следующим образом: исходные реагенты W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>, NaHS, S и pzH в мольном отношении 1:6:4:20 загружали в ампулу, ампулу запаивали и нагревали при температуре 200°C в течение 48 часов. Затем кластерный комплекс экстрагировали хлористым метиленом, раствор фильтровали и упаривали. В результате получали чистый продукт состава [W<sub>5</sub>S<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> с выходом около 46%. Растворы соединения окрашены в насыщенный синий цвет.

После протекания синтеза, помимо целевого продукта, в ампуле содержится также избыток пиразола и чёрный рентгеноаморфный нерастворимый порошок. Для последнего был проведён элементный анализ, который показал соотношение элементов W:S равное 1:2. Из чего мы сделали вывод, что это соединение – дисульфид вольфрама WS<sub>2</sub>, который образуется вследствие удаления одной из вершин исходного октаэдра W<sub>6</sub>, аналогично тому, как при синтезе кластеров молибдена образуется MoS<sub>2</sub>.

Таким образом, мы предполагаем, что реакция протекает следующим образом:

$$W^{II}_{6}Cl_{12} + 6 \text{ NaHS} + 4 \text{ S} + 9 \text{ pzH} = [W^{III}_{4}W^{IV}S_{5}(\mu-\text{pz})_{4}(\text{pzH})_{5}]Cl_{2} + W^{IV}S_{2} + 6 \text{ NaCl} + 4 \text{ HCl} + 3$$
$$H_{2}S. \qquad (25)$$

Получить кристаллы соединения при медленном охлаждении реакционной смеси, как это было сделано для молибдена, не удалось. Несмотря на это, соединение было охарактеризовано набором физико-химических методов анализа, а монокристаллы, содержащие кластерный катион  $[\{W_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5]^{2+}$ , состава  $[\{W_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5][Mo_6I_{14}] \cdot 4CH_3CN$  были получены при кристаллизации с анионом  $[Mo_6I_{14}]^{2-}$ .

#### [{W5Se5(µ-pz)4}(pzH)5]Cl2

В начале данной работы, после получения первого пятиядерных комплексов  $[Mo_5Se_5]^{n+}$ , нами были предприняты первые попытки получить аналогичный комплекс вольфрама, заменив  $Mo_6Br_{12}$  на  $W_6Cl_{12}$  и повторив остальные этапы синтеза, однако они не увенчались успехом. Так, на первом этапе синтеза, замещении внутренних лигандов, HSe<sup>-</sup> получали *in situ* при взаимодействии NaBH<sub>4</sub> и селена *в воде*, затем добавляли в раствор  $W_6Cl_{12}$  и кипятили в течение 2 часов. Аналогично тому, как протекает реакция в случае молибдена, в результате этого выпадал чёрный аморфный осадок. Полученный осадок мы ввели в реакцию с пиразолом, однако не получили в этом случае каких-либо растворимых продуктов. Замена исходного кластерного комплекса на другие галогенидные кластеры вольфрама, например,  $W_6Br_{12}$  или  $Cs_2[W_6Br_{14}]$  никак не повлияла на ход синтеза.

Таким образом, простое переложение методики не привело нас к необходимому результату. Простым решением данной проблемы стала замена растворителя, используемого на первой стадии. В качестве растворителя был выбран метилцеллозольв, как удобный безводный высококипящий растворитель. Реакцию в метилцеллозольве также проводили в инертной атмосфере. Согласно работе [127] для получения Se<sup>2-</sup> использовали Se и NaBH<sub>4</sub> в мольном соотношении 1:1. После растворения селена и обесцвечивания раствора в колбу добавляли W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> и кипятили в течение 2 часов. В результате реакции, проведённой таким образом, также получили черный рентгеноаморфный осадок состава «NaW<sub>6</sub>Se<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>». Однако в этом случае при введении промежуточного продукта в реакцию с пиразолом нам удалось получить желаемый кластер [{ $W_5Se_5(\mu-pz)_4$ }(pzH)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub> ([ $W_5Se_5$ ]<sup>2+</sup>). Аналогично сульфидному кластеру [ $W_5S_5$ ]<sup>2+</sup>, в результате синтеза происходит образование кластерного катиона с зарядом 2+: [{ $W_5Se_5(\mu-pz)_4$ }(pzH)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>. Из реакционной смеси соединение выделяли аналогично сульфидному кластеру вольфрама. Выход соединения составил около 10%.

К сожалению, на данный момент нам не удалось выяснить причину столь низкого выхода кластерного комплекса  $[W_5Ses]^{2+}$ , равно как и найти способ оптимизации методики синтеза соединения. На данный момент не удалось и получить кристаллы соединения, пригодные для PCA, и, таким образом,  $[W_5Ses]^{2+}$  пока остаётся единственным, структурно не охарактеризованным комплексом в ряду {MsQs}. Тем не менее, для полученного, хотя и в небольшом количестве, кластерного комплекса была проведена характеризация различными физико-химическими методами анализа, что подтвердило его состав и строение, а также были изучены окислительно-восстановительные свойства.

## Характеризация пятиядерных кластерных комплексов вольфрама Описание кристаллической структуры кластерного комплекса [W5S5]<sup>2+</sup>

К сожалению, получить пригодные для PCA кристаллы  $[W_5S_5]^{2+}$  при медленном охлаждении реакционной смеси не удалось. Несмотря на это, нам удалось закристаллизовать кластерный комплекс с кластерным анионом  $[{Mo_6I_8}I_6]^{2-}$ , и получить монокристаллы соединения  $[{W_5S_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5][Mo_6I_{14}] \cdot 4CH_3CN$ . Соединение изоструктурно ранее полученному для молибдена  $[{Mo_5S_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5][Mo_6I_{14}] \cdot 4CH_3CN$ .

Апикальная молекула пиразола в структуре разупорядочена по двум позициям с заселённостями 0,5 вследствие свободного вращения лиганда вокруг связи W-N. Кластерные катионы и две из четырёх сольватных молекул ацетонитрила упаковываются в слои параллельные плоскости *ab*. Между ними располагаются слои, образованные кластерными анионами  $[{Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}I<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>$  и двумя оставшимися молекулами ацетонитрила. Базальные лиганды кластерных катионов образуют N-H…N водородные связи (расстояния N…N составляют 2,95–3,28 Å) с молекулами ацетонитрила соседнего «анионного» слоя.

#### Характеризация кластерных комплексов вольфрама в растворе

Соединения  $[W_5S_5]^{2+}$  и  $[W_5Se_5]^{2+}$  были охарактеризованы методом <sup>1</sup>Н ЯМРспектроскопии (*рисунок 42*). В спектрах обоих соединений присутствует характеристичный набор сигналов, в котором сохраняются все сигналы, присущие пятиядерным кластерным комплексам. Положение сигналов, их мультиплетность и относительные интенсивности соотносятся со спектрами ранее полученных кластеров молибдена. Наибольшее отличие (до 0,2 м.д.) от кластеров молибдена заключается в положении сигналов мостикового пиразолатного лиганда (сигналы H1 и H2) и одного из сигналов апикального пиразольного лиганда (H6).



Рисунок 42. <sup>1</sup>Н ЯМР-спектры соединений  $[W_5S_5]^{2+}$  и  $[W_5Se_5]^{2+}$  в метаноле-d<sub>4</sub>.

Полученные соединения были охарактеризованы и методом масс-спектрометрии (*рисунок* 43, *рисунок* 44). В спектрах обоих соединений основные сигналы соответствуют формам  $\{W_5Q_5(\mu-pz)_4(pzH)_5\}^{2+}, \{W_5Q_5(\mu-pz)_4(pzH)_5Cl\}^+$  и  $\{W_5Q_5(\mu-pz)_4(pzH)_5(pz)\}^+$ . В то время как присутствующие сигналы меньшей интенсивности соответствуют формам, образующимся во время ионизации, например, содержащим меньшее число внешних лигандов.



Рисунок 43. Фрагмент ESI-MS-спектра  $[W_5S_5]^{2+}$ (чёрный) в ацетонитриле.



Рисунок 44. Фрагмент ESI-MS-спектра [Мо<sub>5</sub>S<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>(чёрный) в ацетонитриле.

#### 3.1.3. Сравнительный анализ кристаллических структур

Полученная серия кристаллических структур кластерных комплексов  $\{MsQs\}$  позволяет изучить влияние состава и заряда кластерного ядра на структуру пятиядерных кластеров. Основные длины связей в кластерных катионах приведены в таблице 3. Как видно из представленных данных, при переходе от селенидных кластеров молибдена к сульфидным, происходит уменьшение как всех длин связей Мо–Мо в пирамиде Мо<sub>5</sub>, так и длин связей молибден–халькоген, что весьма закономерно и наблюдается также для других халькогенидных кластерных комплексов [93]. При этом для сульфидных кластеров при переходе от молибдена к вольфраму длины всех связей в кластерном катионе практически не изменяются, что также типично для галогенидных и халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама.

Для кластеров молибдена также наблюдается аналогичное поведение при окислении кластерного катиона: переход  $1+ \rightarrow 2+$  приводит к увеличению длин связей  $Mo^{bs}-Mo^{bs}$  в основании пирамиды  $Mo_5$  и укорочению боковых рёбер  $Mo^{bs}-Mo^{a}$ , то есть «уплощению» пирамиды  $Mo_5$ , что объясняется электронным строением полученных соединений.

Соединение	M <sup>bs</sup> –M <sup>bs</sup>	M <sup>bs</sup> –M <sup>a</sup>	М–µз-Q	М-µ4-Q
	(среднее)	(среднее)	(среднее)	(среднее)
[Mo5Se5] <sup>+</sup>	2,8398(2)	2,6823(3)	2,5572(2)	2,5329(3)
[MosSes] <sup>2+</sup>	2 865(1)	2,660(1)-2,674(1)	2,499(1)-	2,547(1)-2,550(1)
	2,005(1)	(2,667)	2,5712(8) (2,5326)	(2,548)
[M05S5] <sup>+</sup>	2,7980(3)-	2,6384(4)-	2,3982(8)-	2,4235(6)-
	2,8010(4) (2,8000)	2,6459(4) (2,6422)	2,4395(8) (2,4187)	2,4318(6) (2,4277)
[M05S5][M06I14]	2,8136(6)-	2,6288(6)-	2,378(1)-2,452(1)	2,430(1)-2,439(1)
	2,8249(6) (2,8193)	2,6322(6) (2,6305)	(2,417)	(2,434)
[W5S5][M06I14]	2,8083(9)-	2 6381(4)-	2391(2) - 2470(2)	2451(2)-2460(1)
	2,8232(5)	2,0301(7)	$(2,3)^{1}(2)^{2},770(2)$	(2,455)
	(2,8158)	2,0423(3) (2,0402)	(2,418)	(2,455)

Основные длины связей в кластерных катионах [M<sub>5</sub>Q<sub>5</sub>]<sup>n+</sup>.

	M–N <sup>µ-pz</sup>	M <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup>	M <sup>a</sup> –N <sup>pzH</sup>
	(среднее)	(среднее)	(среднее)
[M05Se5] <sup>+</sup>	2,184(2)–2,194(2) (2,189)	2,217(2)	2,239(4)
[Mo5Se5] <sup>2+</sup>	2,164(8)–2,209(7) (2,179)	2,214(7)–2,230(7) (2,222)	2,25(1)
[M05S5] <sup>+</sup>	2,183(3)–2,194(2) (2,186)	2,207(3)–2,210(3) (2,209)	2,199(4)
[M05S5][M06I14]	2,155(4)–2,177(4) (2,165)	2,189(4)–2,198(4) (2,194)	2,197(6)
[W5S5][M06I14]	2,155(6)–2,164(6) (2,1604)	2,181(5)–2,190(5) (2,186)	2,195(8)

# 3.1.4. Заключение. Другие пути развития химии пятиядерных кластерных комплексов

Таким образом, нами был получен и детально охарактеризован ряд пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов { $M_5Q_5$ }, где M = Mo, W; Q = S, Se. Селенидные кластеры [{ $Mo_5Se_5(\mu-pz)_4$ }(pzH)\_5]<sup>1+/2+</sup> и [{ $W_5Se_5(\mu-pz)_4$ }(pzH)\_5]<sup>2+</sup> получали путём двухстадийного синтеза: на первой стадии замещали внутренние лиганды в октаэдрических кластерах Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub> и W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>

соответственно, получая аморфные продукты состава «NaMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>» и «NaW<sub>6</sub>Se<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>», на второй стадии полученные продукты вводили в реакцию с пиразолом. Для синтеза сульфидных кластеров [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]<sup>1+/2+</sup> и [{W<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> был разработан одностадийный ампульный метод синтеза, суть которого заключается в одновременном замещении как внутренних, так и внешних лигандов в системах Mo<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>/Na<sub>2</sub>S/S/pzH или W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>/NaHS/S/pzH с использованием расплава пиразола в качестве реакционной среды.

Нами также были предприняты попытки адаптировать одностадийный метод синтеза для получения селенидных и теллуридных кластеров. Для этого в ампулу загружали исходный кластерный комплекс  $Mo_6Br_{12}$ ,  $K_2Se$  ( $K_2Te$ ), Se (Te) и pzH в мольном соотношении 1:6:3,5:20 (аналогичные реакции проводили и для  $W_6Cl_{12}$ , используя соотношение реагентов 1:6:4:20). Так как селениды и теллуриды щелочных металлов неустойчивы на воздухе, манипуляции с реагентами проводили в инертной атмосфере. Ампулы вакуумировали, запаивали и нагревали при температуре 200°C в течение 48 часов. Действительно, такой метод синтеза может привести к образованию пятиядерных кластеров, однако только в случае селена и с выходами, не превышающими 10%. В системах с теллуром какие-либо растворимые продукты получены не были. Теллуридные кластерные комплексы не удалось получить и с использованием двухстадийного метода синтеза.

Кроме того, нами были предприняты попытки расширить семейство пятиядерных кластерных комплексов, при получении соединений с другими органическими лигандами. В этом качестве рассматривались производные пиразола (4-нитро-пиразол, 3-метилпиразол (**3-МерzH**), 3,5-диметилпиразол (**3,5-Ме2рzH**) и триазолы (1,2,3-триазол и 1,2,4-триазол) – все эти соединения содержат два соседних атома азота в гетероцикле, а значит могут выступать в роли мостиковых лигандов в кластерном ядре. При этом выделить и охарактеризовать продукты реакции удалось лишь в случае 3-метилпиразола и 3,5-диметилпиразола. Методом масс-спектрометрии было показано, что эти лиганды также способны образовывать кластерные ядра {Mo<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>(µ-3.-Mepz)<sub>4</sub>} и {Mo<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>(µ-3,5-Me2pz)<sub>4</sub>}. Однако, в системе с 3-метилпиразолом происходит образование смеси трудно идентифицируемых соединений, из которой нам не удалось выделить индивидуальные соединения. В то время как кластерные комплексы с 3,5-диметилпиразолом, по всей видимости, не устойчивы из-за стерических факторов и склонны к замещению внешних лигандов (*pucyнок 45*).

Таким образом, была показана возможность получения пятиядерных кластерных комплексов {MsQs} с другими лигандами – производными пиразола. Однако, вследствие низких выходов продуктов, неустойчивости соединений, сложностей подбора условий синтеза и

выделения необходимых продуктов на настоящий момент химия пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама ограничена соединениями с пиразолом.



Рисунок 45. Фрагменты ESI-MS-спектров продуктов реакции «Na<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>» с а) 3метилпиразолом и б) 3,5-диметилпиразолом в ацетонитриле (чёрные) и рассчитанные формы (цветные).

#### 3.2. Реакционная способность пятиядерных кластерных комплексов

Помимо получения различных пятиядерных кластеров {M5Q5}, нас интересовали также изучение их реакционной способности и физико-химических свойств.

Говоря о реакционной способности кластерных соединений в целом, стоит отметить, что число методов замещения внешних лигандов для получения новых соединений невелико и ограничивается несколькими подходами:

- использование легко уходящей группы или лиганда, например, 4-*трет*-бутилпиридина;
- использование избытка лиганда;
- взаимодействие с солями серебра для замещения галогенидных лигандов.

Теоретически подходящим методом в случае наших соединений является использование избытка лиганда. Однако, реакции замещения внешних пиразольных лигандов на различные другие N- или P-донорные лиганды при перемешивании в растворе, нагревании или взаимодействии с расплавом про-лиганда либо не протекают, либо приводят к смеси продуктов.

Несмотря на это, нам удалось разработать методы модификации лигандного окружения. Все превращения будут описаны на примере сульфидного кластера молибдена [**MosSs**]<sup>2+</sup>, однако,

вследствие общности строения и свойств аналогичные превращения можно провести и для других кластеров семейства {М5Q5}.

#### 3.2.1. Модификация мостиковых лигандов

В ходе работы мы изучали поведение кластерных комплексов в реакциях с различными соединениями, в числе которых был бром, который изначально мы рассматривали как мягкий удобный окислитель.

В случае селенидного кластера [**MosSes**]<sup>2+</sup> сигналом о протекании реакции с бромом являлось изменение цвета раствора кластерного комплекса с зелёного на коричневый. В случае же сульфидного кластера [**MosSs**]<sup>2+</sup> цвет растворов меняется незначительно. Однако выделив продукт реакции и записав его <sup>1</sup>Н ЯМР-спектр, мы обнаружили различия в спектрах продукта и исходного кластерного комплекса, что говорит о протекании реакции. В спектре продукта реакции отсутствовал один из сигналов, относящихся к мостиковым пиразолатным лигандам, в то время как мультиплетность сигнала от соседнего протона поменялась с дублета на синглет. При этом мультиплетность и интенсивности остальных сигналов остались неизменными (*рисунок 46*).



Рисунок 46. Фрагменты <sup>1</sup>Н ЯМР-спектров комплекса [МоѕSѕ]<sup>2+</sup> (жёлтый) и продукта реакции [МоѕSѕ]<sup>2+</sup> с бромом (голубой) в метаноле-d<sub>4</sub>.

Из чего мы сделали предположение, что в результате реакции происходит селективное электрофильное бромирование мостиковых пиразолатных лигандов с образованием кластера [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-4-Br-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub> (уравнение реакции 26), которое впоследствии было подтверждено рядом анализов, включающим PCA и ESI-MS.

$$[Mo_5S_5pz_4pzH_5]Br_2 + 4 Br_2 = [\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(pzH)_5]Br_2 + 4 HBr$$
(26)

#### [{Mo5S5(µ-4-Br-pz)4}(pzH)5]Br2

#### Описание синтеза

Синтез проводили следующим образом: исходный кластерный [MosSs]<sup>2+</sup> растворяли в хлористом метилене, к раствору кластера добавляли заранее приготовленный раствор Br<sub>2</sub> в хлористом метилене; спустя десять минут раствор упаривали на роторном испарителе. Продукт высаживали диэтиловым эфиром из концентрированного раствора и промывали до тех пор, пока эфир перестанет окрашиваться. Выход продукта составляет 72%.

Бромированный кластерный комплекс [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-4-Br-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub> ([Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(Br-pz)]<sup>2+</sup>) в отличие от исходного соединения, не растворяется в воде, однако растворяется в ряде органических растворителей (хлористый метилен, ацетон, ацетонитрил, метанол, этанол, ДМФА, ДМСО и другие), что позволило охарактеризовать его в растворе, а также изучить его окислительно-восстановительные свойства.

#### Описание кристаллической структуры

Монокристаллы соединения состава [{ $Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4$ }(pzH)\_5]Br<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CN·Et<sub>2</sub>O ([**MosSs(Br-pz)**]·CH<sub>3</sub>CN·Et<sub>2</sub>O), пригодные для PCA, были получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в ацетонитриле. Соединение [**MosSs(Br-pz**)]·CH<sub>3</sub>CN·Et<sub>2</sub>O кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа *P* 2<sub>1</sub>/n. Строение кластерного катиона [{ $Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4$ }(pzH)\_5]<sup>2+</sup> отличается от [{ $Mo_5S_5(\mu-pz)_4$ }(pzH)\_5] наличием атомов брома в четвёртом положении пиразолатных лигандов. Апикальная молекула пиразола в структуре разупорядочена по двум положениям (с заселённостями 0,5), которые реализуются за счёт свободного вращения лиганда вокруг связи Mo-N (*pucyнок 47*).



**Рисунок 47.** Строение кластерного катиона [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-4-Br-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>. *Мо – синий, S – жёлтый, C – серый, N – голубой, Br – красный, H – зелёный, C/N – фиолетовый.* 

В структуре кластерные катионы связываются в бесконечные цепочки вдоль оси *b* (*рисунок 48*) посредством образования водородных связей бромид-анионами: два соседних базальных пиразольных лиганда одного кластера образуют N-H…Br водородные связи (расстояния N…Br 3,23 Å) с бромид-анионом, который в свою очередь образует третью C-H…Br водородную связь с соседним кластерным катионом.



Рисунок 48. Водородные связи, участвующие в образование бесконечных цепочек в кристаллической структуре [MosS5(Br-pz)]·CH<sub>3</sub>CN·Et<sub>2</sub>O. *Мо – синий, С – серый, N – голубой, Br – красный, Н – зелёный. Лиганды и атомы, не* 

– синии, С – серыи, IV – голуоои, Br – красныи, II – зеленыи. Лиганоы и атомы, не участвующие в связывании, не показаны.

Связывание цепочек между собой осуществляется также за счёт водородных связей: апикальные лиганды кластеров одной цепочки образуют C-H/N-H····Br водородные связи (расстояния C/N···Br 3,41 Å) с бромид-анионами соседней цепочки, формируя таким образом слои параллельные плоскости *ab* (*рисунок 49*). Таким образом, каждый бромид-анион в структуре образует водородные связи с тремя кластерными катионами.



Рисунок 49. Образование слоев в структуре [MosSs(Br-pz)]·CH<sub>3</sub>CN·Et<sub>2</sub>O. Мо – синий, С – серый, N – голубой, Br – красный, H – зелёный. Лиганды и атомы, не участвующие в связывании, не показаны.

Из-за такой организации структуры атомы брома в составе пиразолатных лигандов направлены как бы наружу слоя, вследствие чего какие-либо взаимодействия между слоями отсутствуют. Сольватные молекулы ацетонитрила занимают свободное пространство внутри слоя, в то время как молекулы диэтилового эфира располагаются между слоями.



Рисунок 50. Упаковка слеёв в структуре [MosSs(Br-pz)]·CH<sub>3</sub>CN·Et<sub>2</sub>O. Мо – синий, С – серый, N – голубой, Br – красный. Атомы водорода не показаны.

99

#### Характеризация в растворе

Вследствие замещения протона в четвёртом положении мостикового пиразолатного лиганда (H2) на атом брома, сигнал этого протона отсутствует в <sup>1</sup>Н ЯМР-спектре соединения. Это приводит и к изменению мультиплетности сигнала соседнего с ним протона (H1) с дублета на синглет, а также к смещению положения сигнала на ~0,2 м.д. в сторону слабого поля (*рисунок 51*).



**Рисунок 51.** Фрагменты <sup>1</sup>Н ЯМР-спектров комплексов [**MosSs**]<sup>2+</sup> (жёлтый) и [**MosSs(Br-pz**)]<sup>2+</sup> (голубой) в метаноле-d<sub>4</sub>.

В масс-спектре соединения сигналы с наибольшей интенсивностью соответствуют формам {[ $\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(pzH)_5$ ]}<sup>+</sup> и {[ $\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(pzH)_5$ ]}<sup>2+</sup>, что дополнительно подтверждает состав соединения (*рисунок 52*).



Рисунок 52. Фрагмент ESI-MS-спектра [Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(Br-pz)]<sup>2+</sup> (чёрный) в ацетонитриле и рассчитанные формы (цветные).

#### Взаимодействие с другими галогенами

Получив положительный результат в реакции с бромом, мы решили также изучить взаимодействие пятиядерных кластерных комплексов с другими галогенами, а именно с хлором и иодом.

Для проведения реакции с хлором, получали раствор хлора в хлористом метилене, пропуская газообразный Cl<sub>2</sub> (получаемый действием концентрированной соляной кислоты на перманганат калия) через растворитель. К раствору кластера ([ $\{Mo_5Se_5(pz)_4\}(pzH)_5$ ]Br<sub>2</sub> или [ $\{Mo_5S_5(pz)_4\}(pzH)_5$ ]Cl<sub>2</sub>) в хлористом метилене добавляли раствор Cl<sub>2</sub>. Спустя десять минут продукт реакции высаживали гексаном. Согласно данным <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии спектр соединения содержит множество трудно идентифицируемых сигналов, т.е. продукт представляет собой смесь различных форм кластерных комплексов.

Более интересный результат мы получили при анализе масс-спектров продуктов реакций. В первом случае, в реакции с  $[{Mo_5Se_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]Br_2$  с хлором, в масс-спектрах были обнаружены только формы состава  $[{Mo_5Se_5(\mu-4-Br-pz)_x(\mu-pz)_{4-x}}(pzH)_5]^{2+}$ , где x = 0-4 (*рисунок 53*). По-видимому, в этом случае происходит окисление внешнесферного бромид-аниона хлором до брома, который затем взаимодействует с кластерным комплексом. При этом изначальное соотношение кластерный катион : бромид-анион составляет 1:2, что недостаточно для бромирования всех пиразолатных лигандов в кластерном ядре и приводит к смеси продуктов. Формы, содержащие хлор, обнаружены не были.



Рисунок 53. Фрагмент ESI-MS-спектра продукта реакции [{Mo<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub> с хлором (чёрный) и рассчитанные формы (цветные).

В случае взаимодействия хлора с кластером [{ $Mo_5S_5(\mu-pz)_4$ }(pzH)\_5]Cl<sub>2</sub>, содержащим хлорид-анион, в масс-спектре продукта реакции также был обнаружен набор форм. Исходя из предположения, что происходит замещение только одного из протонов пиразолатных или пиразольных лигандов, смесь продуктов реакции можно описать общей формулой [{ $Mo_5S_5(\mu-4-Cl-pz)_x(\mu-pz)_{4-x}$ }(Cl-pzH)\_y(pzH)\_{5-y}]<sup>2+</sup>, где x = 0-4, y = 0-5 (*рисунок 54*). Таким образом мы предполагаем, что в реакции с хлором, происходит как хлорирование мостиковых пиразолатных, так и терминальных пиразольных лигандов. Однако, выделить отдельно продукты с определенным количеством хлорированных лигандов или комплексы с полностью хлорированными мостиковыми и терминальными лигандами нам не удалось вне зависимости от условий реакции и соотношения реагентов.



**Рисунок 54.** Фрагмент ESI-MS-спектра продукта реакции [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(μ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub> с хлором (чёрный) и рассчитанные формы (цветные).

Реакции с иодом проводили аналогично реакциям с бромом. Продукты анализировали методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В этом случае реакции и вовсе не протекают – как ЯМР- так и масс-спектры продуктов не отличаются от спектров исходных соединений. Увеличение времени реакции и используемого избытка иода, также не привело к положительному результату.

#### Сравнительный анализ результатов галогенирования лигандного окружения

Анализ литературы показывает, что галогенирование как пиразола, так и его производных в первую очередь идет по четвёртому положению цикла (*рисунок 55*).



Рисунок 55. Схема протекания реакций пиразола с галогенами.

Продукты дизамещения получают при использовании более высокой температуры или с использованием катализаторов. В роли растворителей реакции используют как органические растворители, так и воду. В случае хлорирования и бромирования, в качестве галогенирующего агента может выступать простое вещество, хлор и бром соответственно. В то время как для иодирования используют системы I<sub>2</sub>/NaI/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и другие [134, 135]. Так же для галогенирования успешно используют соответствующие N-галосукцинимиды [136, 137].

В литературе также известны примеры галогенирования координированного пиразола. Например, в работе [138] авторы описывают нитрование, сульфирование и бромирование пиразольного лиганда в комплексе  $[Co(NH_3)_5(pzH)]^{3+}$ . Во всех случаях происходит замещение протона в четвёртом положении пиразольного кольца. Как отмечают авторы работы, электрофильное замещение в координированном пиразоле протекает намного в более мягких условиях, чем это требуется для некоординированного пиразола. Для нитрования, сульфирования (*рисунок 56*) и бромирования использовали соответственно нитрующую смесь (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), олеум и раствор Br<sub>2</sub> в воде. Все реакции проводили при комнатной температуре, в то время как для нитрования и сульфирования некоординированного пиразола требуется длительное нагревание.



**Рисунок 56.** Строение катиона [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(4-SO<sub>3</sub>-pz)]<sup>2+</sup>. Со – синий, N – голубой, С – серый, S – жёлтый, О – красный. Атомы водорода не показаны.

Авторы работы пришли к выводу, что координация пиразола повышает его реакционную способность к электрофильному замещению. При этом фрагмент  $[Co(NH_3)_5(pzH)]^{3+}$  выполняет сразу две роли: во-первых, предотвращает образование пиразолил-катиона  $(pzH_2^+)$  в кислой среде, что препятствовало бы электрофильной атаке, во-вторых, донирует электронную плотность на ароматическое кольцо, что повышает реакционную способность лиганда. Таким образом, наблюдаемое бромирование пиразолатных лигандов в четвертом положении в пятиядерных кластерах является вполне закономерным фактом. Однако, в данном случае можно было бы также ожидать и бромирование внешних пиразол-лигандов. Дальнейшие исследования позволили нам объяснить получаемые результаты.

#### 3.2.2. Замещение терминальных лигандов

Изучая возможность замещения терминальных пиразольных лигандов, в первую очередь рассматривали замещение на лиганды фосфинового ряда (PPh<sub>3</sub>, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), различные азолы (1,2,3-триазол, 1,2,4-триазол, имидазол) а также органические карбоновые кислоты.

Реакции проводили как в различных растворителях (метилен, ацетонитрил), так и в расплаве про-лиганда. Продукты реакции выделяли и анализировали различными методами. В случае проведения реакций с фосфиновыми лигандами в растворе ЯМР-спектр продукта реакции не отличался от спектра исходного кластера. В случае проведения реакции с расплавом пролиганда, получали смесь различных продуктов, из которой не удавалось выделить какое-либо индивидуальное соединение. Например, в масс-спектре продукта взаимодействия [MosSes]<sup>2+</sup> с расплавом трифенилфосфина можно обнаружить как формы с одним, так и двумя трифенилфосфиновыми лигандами, так и формы, содержащие оксид трифенилфосфина (*рисунок* 57).



**Рисунок 57.** Фрагмент ESI-MS-спектра продукта реакции [**MosSes**]<sup>2+</sup> с трифенилфосфином в ацетонитриле.

Аналогичные реакции также проводили в метаноле. В этом случае в ЯМР-спектрах продукта реакций наблюдали появление сигналов от новой формы, незначительно смещённых в сторону слабого поля относительно сигналов исходного комплекса, также присутствующих в спектре. При этом мы обнаружили, что наиболее сильно этот эффект проявился в случае взаимодействия с уксусной кислотой (*рисунок 58*).



**Рисунок 58.** Фрагмент <sup>1</sup>Н ЯМР-спектра продуктов взаимодействия [**MosSs**]<sup>2+</sup> с уксусной кислотой в метаноле-d<sub>4</sub>.

Анализ ЯМР-спектра показывает, что в результате реакции происходит дублирование всех сигналов исходного кластерного комплекса, кроме сигналов, относящихся к апикальному пиразольному лиганду. Таким образом, мы пришли к выводу, что образующаяся новая форма представляет собой продукт замещения апикального лиганда. Стоит отметить, что подобное дублирование сигналов мы наблюдали также при длительном стоянии растворов кластерных комплексов в дейтерометаноле, однако в этом случае интегральная интенсивность новых сигналов не превышала 10% от исходных сигналов (*рисунок 59*). Помимо появления сигналов от новой кластерной формы, можно заметить также рост относительной интенсивности сигналов,

относящихся к свободному пиразолу, что дополнительно свидетельствует о замещении одного из лигандов и высвобождении пиразола.



Рисунок 59.  $\Phi$ рагментs <sup>1</sup>Н ЯМР-спектров комплекса [Mo<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> в метаноле-d<sub>4</sub>.

Проведение дополнительных экспериментов, показало, что замещение апикальной молекулы пиразола происходит в случаях добавления кислот к раствору кластерного комплекса в метаноле (как органических – муравьиная, уксусная, так и неорганических – ортофосфорная, бромистоводородная кислоты).

При этом самый интересный результат мы наблюдали при взаимодействии с HBr, поскольку в этом случае в ЯМР-спектре продукта присутствовали сигналы лишь замещённого кластерного комплекса.



**Рисунок 60.** Фрагменты <sup>1</sup>Н ЯМР-спектров комплекса [**MosSs**]<sup>2+</sup> и продукта взаимодействия с НВг в метаноле-d<sub>4</sub>.

Рассматривая изначально две версии: координация  $CH_3O^-$  или  $Br^-$  (с образованием [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_4(OCH_3)^a$ ]Br или [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_4Br^a$ ]Br соответственно), мы впоследствии остановились на второй, поскольку по результатам ЭДРС, в продукте реакции сохраняется соотношение Mo:Br = 5:2, а в ЯМР спектре продукта отсутствуют сигналы, которые можно отнести к координированной метокси-группе.

Последующая характеризация соединения (масс-спектроскопия, PCA) только подтвердила это предположение. Таким образом можно сделать следующие выводы:

- при стоянии растворов пятиядерных кластерных комплексов происходит переход галогенидионов из внешней ионной сферы во внутреннюю по реакции:

$$[\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5]Br_2 = [\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_4Br^a]Br + pzH$$
(27)

- в таких растворителях как метанол, ДМФА, ДМСО, реакция протекает быстрее, чем в ацетоне, ацетонитриле, хлористом метилене, например при перемешивании в ДМСО в течении 48 часов кластерный комплекс [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]Вг<sub>2</sub> полностью переходит в [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_4$ ]Вг;

- добавление кислот ускоряет протекание реакции;

- добавление HBr позволяет сместить равновесие в сторону продуктов реакции [{ $Mo_5S_5(\mu - pz)_4$ }(pzH)\_5]<sup>2+</sup> + Br<sup>-</sup> = [{ $Mo_5S_5(\mu - pz)_4$ }(pzH)\_4Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup> + pzH ;

- апикальная молекула пиразола в пятиядерных кластерах является более лабильным лигандом, чем базальные;

- координация галогенид-иона является более предпочтительной, даже в случае присутствия в системе других молекул, которые могут потенциально выступать в роли лигандов.

#### [{Mo5S5(µ-pz)4}(pzH)4Br<sup>a</sup>]Br

#### Описание синтеза

Синтез проводили следующим образом: кластерный комплекс [{ $Mo_5S_5(\mu-pz)_4$ }(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub> растворяли в метаноле, к раствору добавляли концентрированную бромистоводородную кислоту в мольном соотношении [{ $Mo_5S_5(\mu-pz)_4$ }(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub> : HBr = 1:5, реакционную смесь перемешивали в течении 24 часов при нагревании. [{ $Mo_5S_5(\mu-pz)_4$ }(pzH)\_4Br<sup>a</sup>]Br ([ $Mo^5S^5Br^a$ ]<sup>+</sup>) обладает меньшей растворимостью в метаноле по сравнению с исходным кластером и выпадает в осадок. Осадок отделяли от раствора и промывали небольшим количеством метанола и хлористого метилена, затем перерастворяли в небольшом количестве ДМФА и высаживали диэтиловым эфиром. Выход соединения составляет 59%.

#### Описание кристаллической структуры

Монокристаллы соединения, пригодные для РСА, были получены диффузией диэтилового эфира в раствор комплекса в смеси ДМФА:метанол (90:10 об.%). Соединение  $[{Mo_5S_5(\mu-pz)_4}(pzH)_4Br^a]Br\cdot2,5H_2O\cdot0,5DMF$  ([MosSsBr<sup>a</sup>]·2,5H<sub>2</sub>O·0,5DMF) кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии *C* 2. Помимо кластерного катиона, структура также содержит бромид-анион и сольватные молекулы воды и ДМФА. Бромид-аниона и одна молекула воды разупорядочены по двум положениям с заселённостями 0,5 и занимают близкие позиции. Кластерные катионы связываются в цепочки вдоль оси *a* и *c* посредством водородных связей.



Рисунок 61. Цепочки в структуре [MosSsBr<sup>a</sup>]·2,5H2O·0,5DMF вдоль оси *a* (а) и *c* (б). *Мо – синий, С – серый, N – голубой, Br – красный, Н – зелёный. Атомы серы и атомы водорода, не участвующие в связывании, не показаны.* 

Внутри цепочек фрагменты связываются N-H···O/Br (расстояния N···O/Br составляют 2,89–2,96 Å/3,28–3,47 Å), C-H···Br (расстояния C···Br составляют 3,35 Å) и O-H···Br (расстояния O···Br составляют 3,38–3,42 Å) водородными связями между базальными пиразольными лигандами и бромид-анионами или сольватными молекулами воды. Цепочки вдоль оси *а* послойно чередуются с цепочками вдоль оси *c*, между собой «слои» связываются  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействиями между базальными пиразольными пиразольными лигандами (расстояния между центрами 3,67–3,79 Å) и пиразолатными лигандами (расстояния между центрами 3,45 Å). Сольватные молекулы ДМФА (заселённость позиции 0,5) и воды (заселённость позиции 0,25 и 0,5) располагаются в свободном пространстве между кластерами.
## Характеризация в растворе

В <sup>1</sup>Н ЯМР-спектре соединения отсутствуют сигналы, относящиеся к апикальной молекуле пиразола, в то время как остальные сигналы сохраняются. При этом замещение апикального пиразола на бром приводит к незначительному смещению всех оставшихся сигналов кластерного комплекса в сторону сильного поля (*рисунок 62*).



Рисунок 62. Фрагменты <sup>1</sup>Н ЯМР-спектров комплексов [Мо<sub>5</sub>S<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> (жёлтый) и [Мо<sub>5</sub>S<sub>5</sub>Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup> (оранжевый) в метаноле-d<sub>4</sub>.

В масс-спектре соединения основной сигнал соответствует форме [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_4Br$ ]<sup>+</sup>. При этом в спектре не обнаружено форм, содержащих пять терминальных пиразольных лигандов (*рисунок 63*).



Рисунок 63. Фрагмент ESI-MS-спектра [MosSsBr<sup>a</sup>]<sup>+</sup> (чёрный) в ацетонитриле и расчитанные формы (цветные).

#### Последовательное проведение модификации лигандного окружения

Описанные выше реакции можно провести последовательно. Так при введении бромированного кластерного комплекса в реакцию с бромистоводородной кислотой можно получить кластерный комплекс [ $\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(pzH)_4Br^a$ ]Br ([MosSs(Br-pz)Br<sup>a</sup>]) (*рисунок* 64). Это соединение также было охарактеризовано рядом физико-химических методов анализа.



**Рисунок 64.** Строение кластерного катиона [ $\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(pzH)_4Br^a$ ]<sup>+</sup>. *Мо – синий, S – жёлтый, C – серый, N – голубой, Br – красный, H – зелёный.* 

# [{Mo5S5(µ-4-Br-pz)4}(pzH)4Br<sup>a</sup>]Br

#### Описание кристаллической структуры

Монокристаллы соединения пригодные для РСА были получены диффузией этилацетата раствор кластерного комплекса ДМСО. Соединение  $[{Mo_5S_5(\mu-4-Br-$ В В pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>4</sub>Br<sup>a</sup>]Br·1,25H<sub>2</sub>O·2DMSO ([Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(Br-pz)Br<sup>a</sup>]·1,25H<sub>2</sub>O·2DMSO) кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии *P* 2<sub>1</sub>/m. В структуре присутствуют два кристаллографически независимых бромид-аниона, каждый из которых разупорядочен по трём позициям с заселённостями 0,125, 0,0625 и 0,0625, что суммарно даёт соотношение один бромид-анион на кластерный катион. Кластерные катионы связываются в цепочки вдоль оси а посредством С-Н····Br водородных связей (расстояния С···Br составляют 3,23–3,40 Å) между пиразолатными лигандами одного кластерного комплекса, бромид-анионом и базальным пиразолом другого кластера (рисунок 65).



Рисунок 65. Цепочки в структуре [MosS5(Br-pz)Br<sup>a</sup>]·1,25H<sub>2</sub>O·2DMSO. Мо – синий, С – серый, N – голубой, Br – красный, Н – зелёный. Атомы серы и атомы водорода, не участвующие в связывании, не показаны.

Между собой цепочки связаны слабыми С-Н····Br-С водородными связями (расстояния С····Br составляют 3,87 Å) между пиразолатными лигандами кластеров, принадлежащих соседним цепочкам (*рисунок 66*).



Рисунок 66. Образование трёхмерной структуры в [MosS5(Br-pz)Br<sup>a</sup>]·1,25H<sub>2</sub>O·2DMSO. Мо – синий, С – серый, N – голубой, Br – красный, H – зелёный. Атомы серы и атомы водорода, не участвующие в связывании, не показаны.

Базальные пиразольные лиганды образуют два типа водородных связей: N-H…O водородные связи с сольватными молекулами ДМСО (расстояния N…O составляют 2,86–2,91 Å) и C-H…Br связи (расстояния C…Br составляют 3,21 Å) с бромид-анионами, не участвующими в формировании цепочек. Сольватные молекулы воды располагаются в свободном пространстве между цепочками.

# Характеризация в растворе

Соединение также было охарактеризовано методами ЯМР-спектроскопии и массспектрометрии. В <sup>1</sup>Н ЯМР-спектре отсутствуют сигналы, относящиеся как к протонам апикального лиганда, так и к протону в четвёртом положении мостикового пиразолатного лиганда, что подтверждает их замещение на бромид-ион и атомы брома (*рисунок 67*).



**Рисунок 67.** Фрагменты <sup>1</sup>Н ЯМР-спектров комплексов [**MosSs**]<sup>2+</sup> (жёлтый) в метаноле-d<sub>4</sub> и [**MosSs(Br-pz)Br<sup>a</sup>**]<sup>+</sup> (синий) в ДМСО-d<sub>6</sub>.

Масс-спектр содержит набор форм, относящихся к полученному соединению. При этом наиболее интенсивный сигнал соответствует форме состава {[ $\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(pzH)_4Br^a$ ]}<sup>+</sup> (*рисунок 68*).



Рисунок 68. Фрагмент ESI-MS-спектра [MosSs(Br-pz)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup> (чёрный) в ацетонитриле и рассчитанные формы (цветные).

#### 3.2.3. Модификация терминальных лигандов

В данной работе также был найден метод бромирования терминальных пиразольных лигандов [139]. Как выяснилось, при замене растворителя в реакции бромирования комплекса [**MosSs**]<sup>2+</sup> с хлористого метилена на ДМФА происходит бромирование не только мостиковых пиразолатных лигандов, но и терминальных пиразольных, сопровождающееся замещением апикального пиразола на бромид-ион с образованием комплекса [{MosSs(µ-4-Br-pz)4}(4-Br-pzH)4Br<sup>a</sup>]Br ([**MosSs(Br-pz)(Br-pzH)Br<sup>a</sup>]**<sup>+</sup>) (*рисунок 69*). Согласно данным <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии, бромирование терминальных лигандов происходит аналогично мостиковым лигандам – по четвёртому положению пиразольного кольца, являющемуся самым предпочтительным.



**Рисунок 69.** Строение кластерного катиона [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-4-Br-pz)<sub>4</sub>}(4-Br-pzH)<sub>4</sub>Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup>. *Мо – синий, S – жёлтый, C – серый, N – голубой, Br – красный, H – зелёный.* 

На данный момент последовательность превращений в реакции достоверно не известна. Однако, предполагая, что сначала протекает бромирование пиразолатных лигандов, мы можем предположить следующую схему реакций:

1.  $[{Mo_5S_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]Br_2 + 4 Br_2 \rightarrow [{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4}(pzH)_5]Br_2 + 4 HBr$ 

2.a)  $[\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(pzH)_5]Br_2 + 4Br_2 \rightarrow [\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(4-Br-pzH)_5]Br_2 + 4HBr_2.6)$   $[\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(pzH)_5]Br_2 \rightarrow [\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(pzH)_4Br^a]Br + pzH_2.6)$ 

 $\begin{aligned} 3.a) [\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(4-Br-pzH)_5]Br_2 &\to [\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(4-Br-pzH)_4Br^a]Br + 4-Br-pzH \\ 3.6) [\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(pzH)_4Br^a]Br + 4Br_2 &\to [\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(4-Br-pzH)_4Br^a]Br + 4HBr. \end{aligned}$ 

Образующаяся в ходе бромирования бромистоводородная кислота может ускорять замещение апикального лиганда, которое происходит в растворах в ДМФА. В зависимости от того, какая из реакций протекает быстрее – бромирование терминальных лигандов или замещение апикального лиганда, реакция может протекать по двум сценариям: с образованием на второй стадии  $[{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4}(4-Br-pzH)_5]Br_2$  (a) или  $[{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4}(pzH)_4Br^a]Br$  (б).

# [{Mo5S5(µ-4-Br-pz)4}(4-Br-pzH)4Br<sup>a</sup>]Br

#### Описание синтеза

Кластерный комплекс [MosSs]<sup>2+</sup> растворяли в небольшом количестве ДМФА, к раствору добавляли Br<sub>2</sub>. Реакционную смесь перемешивали в течении 48 часов, затем продукт реакции высаживали диэтиловым эфиром и промывали до тех пор, пока эфир не перестал окрашиваться. Выход продукта составляет 48%.

#### Описание кристаллической структуры

Кристаллы соединения были получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в ДМФА. Соединение [ $\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(4-Br-pzH)_4Br^a$ ]Br·5DMF·Et<sub>2</sub>O ([**MosSs(Br-pz)(Br-pzH)Br**<sup>a</sup>]·5DMF·Et<sub>2</sub>O) кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа симметрии *P* 4/n. Каждый бромид-анион в структуре образует четыре С-H…Br водородные связи (расстояния С…Br составляют 3,70 Å) с пиразольными лигандами четырёх различных кластерных катионов, образуя таким образом бесконечные слои параллельные плоскости *ab* (*pucyнок* 70). При этом внутри слоя кластерные катионы организованы таким образом, что атомы брома, принадлежащие пиразолатным лигандам, направлены как бы наружу слоя.



Рисунок 70. Образование слоёв в структуре [MosS<sub>5</sub>(Br-pz)(Br-pzH)Br<sup>a</sup>]·5DMF·Et<sub>2</sub>O. Мо – синий, S – жёлтый, C – серый, N – голубой, Br – красный, H – зелёный.

Молекулы ДМФА связываются с двумя соседними пиразольными лигандами одного кластерного катиона посредством С-Н/N-Н····О водородных связей (расстояния С/N···O составляют 3,44/2,70 Å), таким образом, на один кластерный катион приходится четыре молекулы ДМФА. Слои плотно упакованы, и какие-либо значимые взаимодействия между ними отсутствуют. Оставшиеся сольватные молекулы ДМФА и диэтилового эфира располагаются в свободном пространстве между кластерными комплексами.

# Характеризация в растворе

Соединение также было охарактеризовано методам ЯМР-спектроскопии (*рисунок 71*). В <sup>1</sup>Н ЯМР спектре отсутствуют сигналы, относящиеся как к протонам апикального лиганда, так и к протонам в четвёртом положении мостиковых и базальных лигандов, что подтверждает их замещение на бромид-ион и атомы брома соответственно.



**Рисунок 71.** Фрагменты <sup>1</sup>Н ЯМР-спектров комплексов [**MosSs**]<sup>2+</sup> (зелёный) и [**MosSs**(**Br-pz**)(**BrpzH**)**Br**<sup>a</sup>]<sup>+</sup> (чёрный) в метаноле-d<sub>4</sub>.

#### Анализ получаемых результатов

В литературе отсутствуют данные о сравнительных скоростях галогенирования координированных пиразольных лигандов (по  $\eta_1$  и по  $\eta_2$ -типу). Однако в работах [140, 141] авторы изучали скорости иодирования пиразола и его аниона и пришли к выводу, что иодирование пиразолат-аниона происходит быстрее, чем в случае нейтральной молекулы. Таким образом, депротонирование пиразола приводит к увеличению отрицательного заряда на атоме углерода в четвертом положении, что способствует протеканию реакции. Также авторы отмечают, что координация пиразола к металлу увеличивает кислотные свойства пиразола, что может привести к его депротонированию в растворе. Полученные данные указывают на то, что депротонированный координированный лиганд (сравнение экспериментов при нейтральном и слабощелочном pH) наиболее активен в реакциях галогенирования. В нашей работе мы наблюдаем аналогичную ситуацию: при взаимодействии кластерных комплексов с бромом в первую очередь происходит бромирование пиразолатных лигандов, которые в какой-то степени аналогичны координированному депротонированному лиганду, что позволяет выделить продукт  $[{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4}(pzH)_5]Br_2$ . При этом в таком неполярном растворителе как хлористый метилен, депротонирование внешних пиразольных лигандов не происходит, из-за чего их реакционная способность сильно ниже. В то время как замена растворителя на полярный ДМФА (в котором, по-видимому, кислотно-основные свойства внешних лигандов более выражены) и увеличение времени реакции приводит бромированию как пиразолатных, так и внешних пиразольных лигандов, с образованием [ $\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(4-Br-pzH)_4Br^a$ ]Br.

#### 3.2.4. Сравнительный анализ кристаллических структур

Полученная серия кристаллических структур позволяет изучить влияние модификации лигандного окружения на строение пятиядерных кластеров. Основные длины связей в

кластерных катионах приведены в таблице 4. Бромирование пиразолатных лигандов ([MosSs]<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  [MosSs(Br-pz)]<sup>2+</sup>) практически не влияет на расстояния в кластерном комплексе. Замещение апикального лиганда на атом брома в обоих случаях ([MosSs]<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  [MosSs(Br-pz)]<sup>2+</sup> и [MosSs(Br-pz)]<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  [MosSs(Br-pz)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup>) приводит к укорочению длин связей в основании пирамиды Mo<sub>5</sub>, однако в случае бромированных комплексов ([MosSs(Br-pz)]<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  [MosSs(Br-pz)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup>) это сопровождается также удлинением боковых рёбер пирамиды и связей Mo<sup>bs</sup>–N<sup>µ-pz</sup>. Таким образом длины связей в металлокластере соединения [MosSs(Br-pz)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup>, схожи с таковыми в восстановленном комплексе [MosSs]<sup>+</sup>. Бромирование внешних лигандов ([MosSs(Br-pz)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup>  $\rightarrow$  [MosSs(Br-pz)(Br-pzH)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup>) также приводит к «уплощению» пирамиды Mo<sub>5</sub>, аналогично тому, как это происходит при окислении кластерного комплекса.

Таблица 4.

<b>C</b>	Mo <sup>bs</sup> –Mo <sup>bs</sup>	Mo <sup>bs</sup> –Mo <sup>a</sup>	Mo-µ3-S	Mo-µ4-S	
Соединение	(Среднее)	(Среднее)	(Среднее)	(Среднее)	
[Ma-S-1+	2,7980(3)-2,8010(4)	2,6384(4)-2,6459(4)	2,3982(8)-2,4395(8)	2,4235(6)-2,4318(6)	
[1010535]	(2,8000)	(2,6422)	(2,4187)	(2,4277)	
[Mo-S-12+	2,8136(6)-2,8249(6)	2,6288(6)-2,6322(6)	2,3781(14)-2,4523(12)	2,4296(12)-2,4390(12)	
[110585]2	(2,8193)	(2,6305)	(2,4168)	(2,4343)	
[Mo5S5Br <sup>a</sup> ] <sup>+</sup>	2,7951(17)-2,8217(17)	2,6285(18)-2,6345(18)	2,368(4)-2,479(4)	2,443(4)-2,447(4)	
	(2,8080)	(2,6310)	(2,423)	(2,446)	
[Mo5S5(Br-pz)] <sup>2+</sup>	2,8073(10)-2,8244(10)	2,6185(10)-2,6341(10)	2,363(2)-2,465(2)	2,436(2)-2,449(2)	
	(2,8168)	(2,6269)	(2,402)	(2,441)	
[Mo5S5(Br-pz)Br <sup>a</sup> ] <sup>+</sup>	2,7816(9)-2,7985(17)	2,6468(11)-2,6526(10)	2,387(2)-2,441(3)	2,432(2)-2,436(2)	
	(2,790)	(2,6497)	(2,411)	(2,434)	
[MosSs(Br-nz)(Br-nzH)Br <sup>a</sup> ] <sup>+</sup>	2.8153(7)	2 6286(9)	2,368(2)-2,443(2)	2,438(2)	
	2,0105(7)	2,0200())	(2,395)		
	Mo <sup>bs</sup> –N <sup>µ-pz</sup>	Mo <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup>	Mo <sup>a</sup> –N <sup>pzH</sup>	Mo <sup>a</sup> –Br	
	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>µ-pz</sup> (Среднее)	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее)	Мо <sup>а</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее)	Мо <sup>а</sup> –Br (Среднее)	
[Mo-S-l+	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>µ-pz</sup> (Среднее) 2,183(3)–2,194(2)	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,207(3)–2,210(3)	Мо <sup>а</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее)	Mo <sup>a</sup> –Br (Среднее)	
[M05S5] <sup>+</sup>	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>µ-pz</sup> (Среднее) 2,183(3)–2,194(2) (2,186)	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,207(3)–2,210(3) (2,209)	Мо <sup>а</sup> –N <sup>рzH</sup> (Среднее) 2,199(4)	Мо <sup>а</sup> –Вг (Среднее) –	
[M05S5]+	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>µ-pz</sup> (Среднее) 2,183(3)–2,194(2) (2,186) 2,155(4)–2,177(4)	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,207(3)–2,210(3) (2,209) 2,189(4)–2,198(4)	Мо <sup>а</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,199(4) 2 197(6)	Мо <sup>а</sup> –Вr (Среднее) –	
[M05S5]+ [M05S5] <sup>2+</sup>	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>µ-pz</sup> (Среднее) 2,183(3)–2,194(2) (2,186) 2,155(4)–2,177(4) (2,165)	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,207(3)–2,210(3) (2,209) 2,189(4)–2,198(4) (2,194)	Мо <sup>а</sup> –N <sup>рzH</sup> (Среднее) 2,199(4) 2,197(6)	Мо <sup>а</sup> –Вг (Среднее) –	
[M05S5] <sup>+</sup> [M05S5] <sup>2+</sup> [M05ScBr <sup>a</sup> ] <sup>+</sup>	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>µ-pz</sup> (Среднее) 2,183(3)–2,194(2) (2,186) 2,155(4)–2,177(4) (2,165) 2,145(14)–2,180(15)	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,207(3)–2,210(3) (2,209) 2,189(4)–2,198(4) (2,194) 2,212(12)–2,225(13)	Мо <sup>а</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,199(4) 2,197(6)	Мо <sup>а</sup> –Вr (Среднее) – 2,632(3)–2,640(3)	
[M05S5] <sup>+</sup> [M05S5] <sup>2+</sup> [M05S5Br <sup>a</sup> ] <sup>+</sup>	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>µ-pz</sup> (Среднее) 2,183(3)–2,194(2) (2,186) 2,155(4)–2,177(4) (2,165) 2,145(14)–2,180(15) (2,167)	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,207(3)–2,210(3) (2,209) 2,189(4)–2,198(4) (2,194) 2,212(12)–2,225(13) (2,216)	Мо <sup>а</sup> –N <sup>рzH</sup> (Среднее) 2,199(4) 2,197(6) –	Мо <sup>а</sup> -Вr (Среднее) – 2,632(3)-2,640(3) (2,636)	
[M05S5] <sup>+</sup> [M05S5] <sup>2+</sup> [M05S5Br <sup>a</sup> ] <sup>+</sup> [M05S5(Br-p7)] <sup>2+</sup>	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>µ-pz</sup> (Среднее) 2,183(3)–2,194(2) (2,186) 2,155(4)–2,177(4) (2,165) 2,145(14)–2,180(15) (2,167) 2,149(7)–2,188(7)	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,207(3)–2,210(3) (2,209) 2,189(4)–2,198(4) (2,194) 2,212(12)–2,225(13) (2,216) 2,190(7)–2,209(7)	Мо <sup>а</sup> –N <sup>рzH</sup> (Среднее) 2,199(4) 2,197(6) –	Мо <sup>а</sup> -Вr (Среднее) – 2,632(3)-2,640(3) (2,636)	
[M05S5] <sup>+</sup> [M05S5] <sup>2+</sup> [M05S5Br <sup>a</sup> ] <sup>+</sup> [M05S5(Br-pz)] <sup>2+</sup>	Мо <sup>bs</sup> –№ <sup>+pz</sup> (Среднее) 2,183(3)–2,194(2) (2,186) 2,155(4)–2,177(4) (2,165) 2,145(14)–2,180(15) (2,167) 2,149(7)–2,188(7) (2,175)	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,207(3)–2,210(3) (2,209) 2,189(4)–2,198(4) (2,194) 2,212(12)–2,225(13) (2,216) 2,190(7)–2,209(7) (2,200)	Мо <sup>а</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,199(4) 2,197(6) – 2,236(8)	Мо <sup>а</sup> -Вr (Среднее) – 2,632(3)-2,640(3) (2,636) –	
[M05S5] <sup>+</sup> [M05S5] <sup>2+</sup> [M05S5Br <sup>a</sup> ] <sup>+</sup> [M05S5(Br-pz)] <sup>2+</sup> [M05S5(Br-pz)Br <sup>a</sup> ] <sup>+</sup>	Мо <sup>bs</sup> –№+рz (Среднее) 2,183(3)–2,194(2) (2,186) 2,155(4)–2,177(4) (2,165) 2,145(14)–2,180(15) (2,167) 2,149(7)–2,188(7) (2,175) 2,223(7)	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,207(3)–2,210(3) (2,209) 2,189(4)–2,198(4) (2,194) 2,212(12)–2,225(13) (2,216) 2,190(7)–2,209(7) (2,200) 2,189(6)–2,193(6)	Мо <sup>а</sup> N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,199(4) 2,197(6) - 2,236(8)	Мо <sup>а</sup> -Вг (Среднее) – 2,632(3)-2,640(3) (2,636) – 2,6327(15)	
[Mo5S5] <sup>+</sup> [Mo5S5] <sup>2+</sup> [Mo5S5Br <sup>a</sup> ] <sup>+</sup> [Mo5S5(Br-pz)] <sup>2+</sup> [Mo5S5(Br-pz)Br <sup>a</sup> ] <sup>+</sup>	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>µ-pz</sup> (Среднее) 2,183(3)–2,194(2) (2,186) 2,155(4)–2,177(4) (2,165) 2,145(14)–2,180(15) (2,167) 2,149(7)–2,188(7) (2,175) 2,223(7)	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,207(3)–2,210(3) (2,209) 2,189(4)–2,198(4) (2,194) 2,212(12)–2,225(13) (2,216) 2,190(7)–2,209(7) (2,200) 2,189(6)–2,193(6) (2,191)	Мо <sup>а</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,199(4) 2,197(6) – 2,236(8) –	Мо <sup>а</sup> -Вг (Среднее) – 2,632(3)-2,640(3) (2,636) – 2,6327(15)	
[M05S5] <sup>+</sup> [M05S5] <sup>2+</sup> [M05S5Br <sup>a</sup> ] <sup>+</sup> [M05S5(Br-pz)] <sup>2+</sup> [M05S5(Br-pz)Br <sup>a</sup> ] <sup>+</sup> [M05S5(Br-pz)(Br-nzH)Br <sup>a</sup> ] <sup>+</sup>	Мо <sup>bs</sup> –№-рz (Среднее) 2,183(3)–2,194(2) (2,186) 2,155(4)–2,177(4) (2,165) 2,145(14)–2,180(15) (2,167) 2,149(7)–2,188(7) (2,175) 2,223(7) 2,172(6)–2,181(6)	Мо <sup>bs</sup> –N <sup>pzH</sup> (Среднее) 2,207(3)–2,210(3) (2,209) 2,189(4)–2,198(4) (2,194) 2,212(12)–2,225(13) (2,216) 2,190(7)–2,209(7) (2,200) 2,189(6)–2,193(6) (2,191) 2,194(5)	Мо <sup>а</sup> –N <sup>рzH</sup> (Среднее) 2,199(4) 2,197(6) – 2,236(8) –	Мо <sup>а</sup> -Вг (Среднее) – 2,632(3)-2,640(3) (2,636) – 2,6327(15) 2,565(2)	

Основные длины связей в кластерных катионах полученных соединений.

# 3.2.5. Заключение

Исходя из строения пятиядерных комплексов {M5Q5}, а именно наличия трёх групп различных органических лигандов, можно предположить, что эти лиганды будут

демонстрировать различную реакционную способность, что впоследствии удалось продемонстрировать в нашей работе.

При изучении реакционной способности кластерных комплексов мы установили, что наиболее лабильным в реакциях замещения является апикальный пиразольный лиганд. При этом замещение пиразола на галогенид-анионы является предпочтительным, даже в присутствии других молекул, которые потенциально могут выступать в роли лиганда. Добавление кислот ускоряет протекание данной реакции, и в случае HBr позволяет получить замещённый комплекс с высоким выходом.

В то же время для пиразолатных и базальных пиразольных лигандов характерны реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце. При этом пиразолатные лиганды вступают в реакцию в более «мягких» условиях, что позволяет получить продукт селективного бромирования пиразолатных лигандов.

При изменении условий реакции с бромом можно бромировать все органические лиганды в составе кластерного комплекса, однако в этом случае также происходит замещение апикального лиганда на бромид-ион.

# 3.3. Физико-химические свойства пятиядерных кластерных комплексов

# 3.3.1. Магнитные свойства пятиядерных кластерных комплексов молибдена

Среди полученных в работе соединений присутствуют два парамагнитных кластерных комплекса –  $[{Mo_5Se_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]Br \cdot 4pzH$  ([Mo\_5Se\_5]<sup>+</sup>) и  $[{Mo_5S_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]Br \cdot pzH \cdot H_2O$  ([Mo\_5S\_5]<sup>+</sup>). Оба соединения содержат кластерный катион  $[{Mo_5Q_5(\mu-pz)_4}(pzH)_5]^+$ , из чего следует, что формальные степени окисления всех атомов молибдена равны +3, а число КСЭ, приходящихся на пирамиду Mo<sub>5</sub> равно 15. Таким образом, в соединениях присутствует один неспаренный электрон, обуславливающий магнитные свойства.

Парамагнитные свойства соединений были подтверждены магнитными измерениями и ЭПР-спектроскопией. Магнитная восприимчивость соединений измерялась методом Фарадея. Измерения проводились в два цикла: охлаждение (300–80 K) и нагревание (80–300 K), затем полученные значения усреднялись. Полученная температурная зависимость магнитной восприимчивости для соединений [MosSes]<sup>+</sup> и [MosSs]<sup>+</sup> представлена ниже (*pucyнок 72*). В исследуемом диапазоне температур магнитная восприимчивость соединений подчиняется закону Кюри-Вейса  $\chi(T) = C \cdot (T-\Theta)^{-1}$ . Параметры аппроксимации (С и  $\Theta$ ) составляют  $\Theta = -6(4)$  K, C = 0,39(1) см<sup>3</sup>·K/моль для комплекса [MosSes]<sup>+</sup> и  $\Theta = -48(5)$  K, C = 0,60(1) см<sup>3</sup>·K/моль для комплекса [MosSes]<sup>+</sup> и  $\Theta = -48(5)$  K, C = 0,60(1) см<sup>3</sup>·K/моль для селенидного и -48(5)K для сульфидного комплексов) указывает на то, что при низких температурах в образцах наблюдается антиферромагнитное упорядочение.



Рисунок 72. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для соединений  $[MosSes]^+(a)$  и  $[MosSss]^+(\delta)$ .

Величина эффективного момента составляет 1,78(2) µ<sub>в</sub> и 2,19(3) µ<sub>в</sub> для селенидного и сульфидного кластерных комплексов соответственно.

ЭПР спектры соединений были записаны при 77 и 300 К. При 77 К в спектрах наблюдаются узкие линии, в то время как при 300 К линии уширяются. При этом форма сигнала соответствует частице со спином S = 1/2. В случае селенидного кластерного комплекса g-тензор обладает аксиальной симметрией ( $g_{zz} < g_{xx} = g_{yy}$ ). Главные значения составили  $g_{xx} = g_{yy} = 2,20$  и  $g_{zz} = 1,99$  ( $g_{iso} = 2,13$ ) (*рисунок 73*). Рассчитанная концентрация парамагнитных частиц составляет 93% от теоретически предсказанной исходя из массы образца и молярной массы соединения.



Рисунок 73. Спектры ЭПР соединений  $[MosSes]^+(a)$  и  $[MosSs]^+(\delta)$ .

Главные значения g-тензора для сульфидного кластерного комплекса составляют  $g_{xx} = 2,12, g_{yy} = 2,11, u g_{zz} = 1,99 (g_{iso} = 2,07).$  Вследствие незначительного различия между  $g_{xx}$  и  $g_{yy}$  в этом случае g-тензор обладает ромбической симметрией. Исходя из массы образца и молекулярной массы соединения, на один кластерный комплекс приходится 1,1 неспаренный электрон, что достаточно близко к теоретическому значению. Таким образом при переходе от селена к сере наблюдается незначительное уменьшение значения  $g_{iso}$  (от 2,13 до 2,07).

Для обоих соединений также были выполнены квантово-химические расчеты методом DFT. Рассчитанные значения для селенидного кластера составили  $g_{xx} = 2,22$ ,  $g_{yy} = 2,21$  и  $g_{zz} = 1,96$  ( $g_{iso} = 2,13$ ), а для сульфидного  $g_{xx} = 2,14$ ,  $g_{yy} = 2,12$  и  $g_{zz} = 1,98$  ( $g_{iso} = 2,08$ ), что в обоих случаях согласуется с экспериментальными данными.

До настоящей работы пятиядерные кластерные комплексы молибдена были представлены лишь несколькими галогенидными комплексами  $[{Mo_5X_8}X_5]^{n-}$  (n = 1, 2, 3; X = Cl, Br) и  $[{Mo_5OI_8}I_5]^{-}$ . Среди описанных соединений присутствуют два парамагнитных (19 КСЭ) кластерных комплекса состава  $(Bu_4N)_2[{Mo_5X_8}X_5]$  (X = Cl, Br), которые были исследованы методом ЭПР. Согласно работе [96] в случае бромидного кластерного комплекса

 $(Bu_4N)_2[\{Mo_5Br_8\}Br_5]$  g-фактор равен 2,01. В случае же хлоридного комплекса  $(Bu_4N)_2[\{Mo_5Cl_8\}Cl_5]$  g-тензор обладает аксиальной симметрией с  $g_{\perp} = 1,96$  и  $g_{\parallel} = 2,00$ . Таким образом, наблюдаемая ситуация противоположна нашему случаю, то есть  $g_{zz} > g_{xx} = g_{yy}$ . Различное соотношение компонент может объясняться как различным координационным окружением атомов молибдена, так и природой лигандов.

## 3.3.2. Окислительно-восстановительные свойства

В данной работе были получены как комплексы, содержащие различный металл или атом халькогена в ядре { $M_5Q_5$ } (M = Mo, W; Q = S, Se), так и продукты модификации лигандного окружения на примере кластера [ $M_{05}S_5$ ]<sup>2+</sup>, что позволяет нам отследить влияние разных факторов на окислительно-восстановительные свойства соединений.

# Общая характеристика окислительно-восстановительных свойств пятиядерных кластерных комплексов

Как уже обсуждалось ранее, в главе, посвящённой синтезу комплексов молибдена, для полученных пятиядерных комплексов свойственны окислительно-восстановительные переходы. Так, например, кластерные комплексы молибдена, образующиеся в форме  $[MosQs]^+$  способны окисляться кислородом воздуха, переходя в форму  $[MosQs]^{2+}$ . Подобное поведение не было обнаружено у кластерных комплексов вольфрама, которые сразу образуются в форме  $[WsQs]^{2+}$ . Однако изучение свойств полученных соединений методом ЦВА показало, что всем пятиядерным комплексам присуща одна картина окислительно-восстановительных переходов.

Типичный вид кривой ЦВА представлен ниже (*рисунок 74*). Все комплексы [MosQs]<sup>2+</sup> способны претерпевать два последовательных обратимых одноэлектронных восстановления, переходя соответственно в формы [MosQs]<sup>+</sup> и [MosQs]<sup>0</sup>. Первое восстановление (переход 14КСЭ  $\rightarrow$ 15КСЭ) обратимое для всех комплексов ряда {MsQs}, в то время как второе (переход 15КСЭ  $\rightarrow$ 16КСЭ) – квазиобратимое в случае кластеров молибдена и обратимое в случае кластеров вольфрама. Квазиобратимость второго перехода может быть связана с более низкой растворимостью нейтральной формы [MosQs]<sup>0</sup> и её выпадением в ходе электрохимического эксперимента. С другой стороны, обратимость процесса в случае кластеров вольфрама, возможно, связана с более высокой растворимостью нейтральной формы [WsQs]<sup>0</sup>.



**Рисунок 74.** Типичный вид кривой ЦВА кластерных комплексов [M5Q5]<sup>2+</sup> на примере комплекса [M05Se5]<sup>2+</sup>. Ацетонитрил, скорость развёртки 500 мВ/с, электрод сравнения Ag/AgCl.

## Влияние состава кластерного комплекса на окислительно-восстановительные свойства

На рисунке 75 представлены кривые ЦВА комплексов  $[M_5Q_5]^{2+}$ , значения потенциалов основных переходов представлены в таблице 5. Как видно из представленных данных, потенциалы полуволн обоих окислительно-восстановительных переходов кластеров вольфрама сильно смещены в область меньших значений ( $\Delta$  от 0,38 до 0,54 В) по сравнению с кластерами молибдена. В то же время для комплексов одного металла значения потенциалов меняются незначительно при переходе от серы к селену ( $\Delta$  не превышает 0,09 В). Таким образом окислительно-восстановительные переходы имеют металл-центрированный характер и незначительно зависят от атома халькогена в кластерном ядре.



Рисунок 75. ЦВА кривые [M5Q5]<sup>2+</sup> в ацетонитриле. Скорость развёртки 500 мВ/с, электрод сравнения Ag/AgCl.

Таблица 5.

Соединение	Переход	Ea, B	Ec, B	E1/2, B
[M05S5] <sup>2+</sup>	14 КСЭ → 15 КСЭ, обр	0,17	0,10	0,14
	15 КСЭ → 16 КСЭ, квобр.	-0,53	-0,61	-0,57
[M05Se5] <sup>2+</sup>	14 КСЭ → 15 КСЭ, обр	0,14	0,07	0,11
	15 КСЭ → 16 КСЭ, квобр.	-0,54	-0,60	-0,57
[W5S5] <sup>2+</sup>	14 КСЭ → 15 КСЭ, обр	-0,35	-0,44	-0,40
	15 КСЭ → 16 КСЭ, обр	-0,99	-1,08	-1,04
[W5Se5] <sup>2+</sup>	14 КСЭ → 15 КСЭ, обр	-0,32	-0,40	-0,36
	15 КСЭ → 16 КСЭ, обр	-0,91	-0,99	-0,95

Значение потенциалов восстановления в кластерных комплексах [M5Q5]<sup>2+</sup>отн. Ag/AgCl.

Смещение потенциалов окислительно-восстановительных переходов кластерных комплексов вольфрама в сторону меньших значений по сравнению с аналогичными комплексами молибдена, является общей закономерностью и наблюдалось ранее для треугольных M<sub>3</sub>Q<sub>4</sub> [29, 142, 143], тетраэдрических M<sub>4</sub>Q<sub>4</sub> [44, 45] и октаэдрических M<sub>6</sub>Q<sub>8</sub> [7] комплексов.

123

Такое поведение отражает склонность вольфрама к более высоким степеням окисления. В рамках же нашей работы, более низкие значения потенциалов окисления (в частности перехода  $[M_5Q_5]^+ \rightarrow [M_5Q_5]^{2+}$ ) для кластеров вольфрама, могут являться причиной того, что в ходе ампульного синтеза происходит образование окисленной формы  $[W_5Q_5]^{2+}$ , а не  $[W_5Q_5]^+$ .

# Влияние модификации лигандного окружения на окислительно-восстановительные свойства кластерных комплексов

Окислительно-восстановительные свойства соединений, полученных модификацией кластерного комплекса [MosSs]<sup>2+</sup>, также были изучены методом ЦВА. Кривые ЦВА представлены на рисунке 76. Значения потенциалов основных переходов приведены в таблице 6.



Рисунок 76. ЦВА кривые [MosS5Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup> (a), [MosS5(Br-pz)]<sup>2+</sup> (б), [MosS5(Br-pz)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup> (в), [MosS5(Br-pz)(Br-pzH)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup> (г) в сравнении с [MosS5]<sup>2+</sup> (*зелёная*) в хлористом метилене. Скорость развёртки 100 мВ/с, электрод сравнения Ag/AgCl.

Соединение	Переход	Ea, B	Ec, B	E1/2, B
[M05S5] <sup>2+</sup>	14 КСЭ → 15 КСЭ, обр.	0,22	0,14	0,18
	15 КСЭ → 16 КСЭ, квобр.	-0,46	-0,57	-0,52
	14 КСЭ → 15 КСЭ, обр.	-0,03	-0,12	-0,08
[1010585B1**]*	15 КСЭ → 16 КСЭ, необр.	_	-0,80	_
$[M_{0}-S_{-}(D_{1}, n_{-})]^{2+}$	14 КСЭ → 15 КСЭ, обр.	0,38	0,29	0,33
[WI0555(BI-pZ)]	15 КСЭ → 16 КСЭ, квобр.	-0,34	-0,42	-0,38
[Mo-S-(Dr pr)Dr3]+	14 КСЭ → 15 КСЭ, обр.	0,17	0,09	0,13
[1010555( <b>DI-</b> p2) <b>D</b> I"]	15 КСЭ → 16 КСЭ, квобр.	-0,51	-0,60	-0,56
[Mo5S5(Br-pz)(Br-pzH)Br <sup>a</sup> ]	14 КСЭ → 15 КСЭ, обр.	0,26	0,16	0,21
	15 КСЭ → 16 КСЭ, квобр.	-0,35	-0,47	-0,41

Значения потенциалов восстановления в кластерных комплексах отн. Ag/AgCl.

Как видно из представленных данных, при замене или модификации лигандов, сохраняются окислительно-восстановительные переходы, присущие пятиядерным кластерам – все соединения способны претерпевать два последовательных одноэлектронных восстановления, переходя соответственно в формы, содержащие 15 и 16 КСЭ. Однако модификация лигандного окружения оказывает влияние на значения потенциалов переходов и их обратимость в условиях электрохимического эксперимента.

Бромирование пиразолатных лигандов приводит к увеличению значений потенциалов переходов на ~150 мВ (14КСЭ  $\rightarrow$ 15КСЭ) и ~140 мВ (15КСЭ  $\rightarrow$ 16КСЭ), по сравнению с исходным кластерным комплексом, и не оказывает влияния на обратимость процессов. Замена апикального лиганда на бромид-ион, напротив, приводит к уменьшению значений потенциалов на ~260 мВ, при этом восстановление 15КСЭ  $\rightarrow$ 16КСЭ становится необратимым в условиях проведения эксперимента. Для продукта, полученного последовательной модификацией, наблюдается суперпозиция двух эффектов, приводящая к уменьшению значений потенциалов на ~50 мВ (14КСЭ  $\rightarrow$ 15КСЭ) и ~40 мВ (15КСЭ  $\rightarrow$ 16КСЭ), относительно исходного комплекса [MosSs]<sup>2+</sup>. Бромирование внешних пиразольных лигандов также приводит к увеличению значений потенциалов на ~80 мВ (14КСЭ  $\rightarrow$ 15КСЭ) и ~150 мВ (15КСЭ  $\rightarrow$ 16КСЭ), (относительно комплекса [MosSs(Br-pz)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup>) при этом относительно исходного комплекса значения потенциалов увеличиваются на ~30 мВ (14КСЭ  $\rightarrow$ 15КСЭ) и ~110 мВ (15КСЭ  $\rightarrow$ 16КСЭ).

Таким образом, модификация органических лигандов оказывает большее воздействие на окислительно-восстановительные свойства пятиядерных кластерных комплексов, чем замена атомов халькогена в ядре. Замещение апикального лиганда, по всей видимости, приводит к увеличению электронной плотности на кластерном ядре за счёт донорных свойств бромида, что приводит к уменьшению значений потенциалов, таким образом кластерный комплекс труднее восстанавливается. В свою очередь бромирование мостиковых лигандов, приводит к уменьшению электронной плотности на металлокластере и увеличению значений потенциалов.

# **3.3.3.** Поглощение в УФ, видимой и ближней ИК областях Влияние лигандного окружения на поглощение кластерных комплексов

Для соединений [MosSs]<sup>+</sup>, [MosSs]<sup>2+</sup>, [MosSsBr<sup>a</sup>]<sup>+</sup>, [MosSs(Br-pz)]<sup>2+</sup>, [MosSs(Br-pz)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup>, были записаны электронные спектры поглощения и спектры диффузного отражения в интервале 240-2000 нм (рисунок 77). Все исследуемые соединения поглощают излучение в широком диапазоне длин волн от 200 до 1500 нм. В растворах для всех соединений характерно наличие интенсивной полосы поглощения ( $\varepsilon \sim 5, 5 \cdot 10^4 - 6, 5 \cdot 10^4$  л/моль см) на 400-440 нм. Кроме того, в спектрах соединений присутствуют две полосы поглощения в видимом ( $\epsilon \sim 2,0.10^4 - 3,1.10^4$ л/моль·см на 600-660 нм) и ближнем ИК диапазоне (ε ~ 1,8·10<sup>4</sup>-3,1 ·10<sup>4</sup> л/моль·см на 800-890 нм). Исключением является лишь кластерный комплекс [Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, имеющий 15КСЭ: в спектре соединения отсутствует явная полоса поглощения в ближней ИК-области, однако, в отличие от комплексов с 14 КСЭ, это соединение поглощает излучение во всём исследуемом диапазоне 200 -2000 нм. Переход от [Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>]<sup>+</sup> к [Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> также сопровождается батохромным сдвигом первой полосы поглощения и гипсохромным сдвигом второй полосы поглощения (Д~20 нм). Бромирование пиразолатных лигандов ( $[MosSs]^{2+} \rightarrow [MosSs(Br-pz)]^{2+}$ ) приводит к уширению второй полосы поглощения. Замещение апикального лиганда на бромид-ион приводит к батохромному сдвигу всех полос поглощения – незначительному для первых двух ( $\Delta \sim 10$  нм) и сильному для третьей полосы (Д~80 нм). При этом модификация лигандного окружения практически не влияет на поглощение в области 1000-1500 нм. Таким образом, наибольшее влияние на поглощение соединений в ИК-области оказывает заряд кластерного ядра.



Рисунок 77. Электронные спектры поглощения кластерных комплексов.

Спектры поглощения в твердом теле, напротив, не имеют ярко выраженных полос поглощения (*рисунок 78*). Тем не менее, спектры характеризуются сильным поглощением в УФ-области и менее интенсивным поглощением практически на всём исследуемом диапазоне (до ~1700 нм для [MosSs]<sup>2+</sup>, [MosSsBr<sup>a</sup>]<sup>+</sup>, [MosSs(Br-pz)]<sup>2+</sup>, [MosSs(Br-pz)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup> и до ~2000 нм для [MosSs]<sup>+</sup>. Поскольку согласно квантово-химическим расчетам, не только халькогенидные, но и органические лиганды вносят вклад в орбитали ВЗМО и НСМО комплексов, изменение лигандного окружения влияет на энергию орбиталей и их организацию и, следовательно, влияет на спектры поглощения. Таким образом, простая химическая модификация позволяет адаптировать свойства комплексов к требуемому применению.



Рисунок 78. Спектры диффузного отражения кластерных комплексов.

#### Влияние заряда кластерного ядра на поглощение кластерных комплексов

128

Нами также были проведены спектроэлектрохимические эксперименты, чтобы продемонстрировать возможность быстрого изменения спектра поглощения комплексов путем приложения электрического потенциала (рисунок 79). Для всех соединений был изучен переход от 14 КСЭ к 15 КСЭ, за исключением [MosSsBr<sup>a</sup>]<sup>+</sup>, восстановление которого приводит к осаждению нейтральной, труднорастворимой формы [MosSsBr<sup>a</sup>]<sup>0</sup>, что препятствует записи спектров. Как видно из представленных данных, во всех случаях одноэлектронное восстановление комплекса приводит к исчезновению или уменьшению интенсивности полосы поглощения в ближней ИК-области и сдвигу полосы поглощения в видимой области. Спектр поглощения, полученный при электрохимическом восстановлении комплекса [MosSs]<sup>2+</sup>, хорошо согласуется с приведённым выше спектром  $[MosSs]^+$ , что подтверждает переход от 14 к 15 КСЭ. Спектры поглощения, полученные для двух других комплексов, должны соответствовать восстановленным формам  $[Mo_5S_5(Br-pz)]^+$ ,  $[Mo_5S_5(Br-pz)Br^a]^0$ . Таким образом. для модифицированных кластерных комплексов и для исходного соединения наблюдаются аналогичные тенленции.



Рисунок 79. Электронные спектры поглощения кластерных комплексов в хлористом метилене при приложении электрического потенциала а) [MosSs]<sup>2+</sup>, б) [MosSs(Br-pz)]<sup>2+</sup>, в) [MosSs(Br-pz)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup>. Сравнение первого и последнего спектра а) [MosSs]<sup>2+</sup>, б) [MosSs(Br-pz)]<sup>2+</sup>, в)

[Mo5S5(Br-pz)Br<sup>a</sup>]<sup>+</sup>.

#### 3.3.4. Заключение

Таким образом, в работе были изучены физико-химические свойства пятиядерных кластерных комплексов и их производных и найдены закономерности влияния состава соединений на эти свойства. Общей особенностью всех полученных соединений является способность к обратимым окислительно-восстановительным переходам. Установлено, что для кластеров вольфрама значения потенциалов переходов значительно ниже, чем для кластеров молибдена, что является общей закономерностью. Атом халькогена в кластерном ядре практически не влияет на окислительно-восстановительные свойства соединений. Тем не менее, влиять на положение переходов можно, модифицируя лигандное окружение кластерного комплекса, причём можно добиться как уменьшения, так и увеличения значений потенциалов окислительно-восстановительно-восстановительно окружение кластерного комплекса, причём можно добиться как уменьшения, так и увеличения значений потенциалов окислительно-восстановительно-восстановительно-восстановительно-восстановительно окружение кластерного комплекса, причём можно добиться как уменьшения, так и увеличения значений потенциалов окислительно-восстановительно-восстановительно-восстановительно-восстановительно-восстановительно окружение кластерного комплекса, причём можно добиться как уменьшения, так и увеличения значений потенциалов окислительно-восстанови в восстановительно-восстановительно-восстановительно

Показано, что для пятиядерных комплексов характерно поглощение в ближней ИК области, что выделяет их среди других соединений, поскольку типичным для кластерных комплексов является поглощение излучения в УФ и видимом диапазоне. Однако, в литературе описан ряд кластерных комплексов молибдена, тантала и ниобия, поглощающих в ближней ИК-области [144–146]. Авторы данных работ наносили кластерные комплексы на стёкла, покрытые оксидом индия-олова (ITO). Благодаря ITO такие стёкла обладают проводимостью. При нанесении на поверхность стёкол тонких плёнок кластерных комплексов, как предполагают авторы работ, можно получить системы, поглощающие и преобразующие солнечное излучение в УФ и ИК диапазоне. Возможно, соединения из семейства пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, полученные в данной работе, имеют перспективы в этой области.

В данной работе мы продемонстрировали не только способность пятиядерных кластерных комплексов поглощать излучение в ближней ИК области, но и то, что диапазон и интенсивность поглощения зависят как от состава кластерного комплекса, так и от его зарядового состояния, что позволяет целенаправленно получать соединения с желаемыми оптическими свойствами.

# Заключение

В результате настоящей работы открыто семейство пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама,  $[MsQs]^{n+}$  (M = Mo, Q = S, Se, n = 1, 2; M = W, Q = S, Se, n = 2), содержащих металлокластер M<sub>5</sub> в виде квадратной пирамиды. Для всех соединений были разработаны и оптимизированы методики синтеза, позволяющие получать соединения в индивидуальном виде. Для синтеза селенидных комплексов молибдена использовалась двухстадийная методика. Для синтеза сульфидных кластеров молибдена был разработан одностадийный метод синтеза с использованием расплава пиразола как в роли источника лигандов, так и в роли реакционной среды, что позволило провести одновременное замещение как внутренних, так и терминальных лигандов. Разработанные методы синтеза были адаптированы для получения комплексов вольфрама. Для парамагнитных кластерных комплексов молибдена изучены магнитные свойства. Показана возможность получения пятиядерных кластерных комплексов также с производными пиразола – 3-метилпиразолом и 3,5-диметилпиразолом.

В работе была изучена реакционная способность полученных пятиядерных кластерных комплексов. Продемонстрировано, что органические лиганды в кластерном комплексе различаются по своей реакционной способности. Наиболее лабильным в реакциях замещения является апикальный пиразольный лиганд, в то время как для пиразолатных и базальных пиразольных лигандов характерны реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце.

Изучены окислительно-восстановительные свойства пятиядерных кластерных комплексов и их производных. Для всех соединений показано наличие двух последовательных одноэлектронных восстановлений. Продемонстрирована зависимость потенциалов восстановления этих переходов от металла, халькогена и состава органических лигандов в кластерных комплексах. Для серии сульфидных комплексов молибдена изучены оптические свойства. Показано, что для всех соединений характерно наличие поглощения в ближней ИК области, притом диапазон и интенсивность поглощения зависят как от состава кластерного комплекса, так и от его зарядового состояния, что позволяет целенаправленно получать соединения с желаемыми оптическими свойствами.

Результаты данной работы вносят существенный вклад не только в фундаментальные знания о кластерных комплексах молибдена и вольфрама и расширяют круг известных представителей, но и имеют ценность для дальнейшего поиска возможностей практического применения данных соединений в оптике, катализе и других областях.

# Основные результаты и выводы

- Открыто семейство пятиядерных сульфидных и селенидных кластерных комплексов молибдена [{Mo<sub>5</sub>Q<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>n</sub> (Q = S, Se; n = 1, 2) и вольфрама [{W<sub>5</sub>Q<sub>5</sub>(µpz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub> (Q = S, Se). Разработаны методы синтеза соединений, определена их структура и изучена реакционная способность.
- Показано, что в реакции кластерного комплекса [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub> с HBr происходит селективное замещение апикального пиразольного лиганда на бромид-ион с образованием [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>4</sub>Br]Br.
- 3. Показано, что продукты взаимодействия кластерного комплекса [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O с Br<sub>2</sub> зависят от условий проведения реакции. При проведении реакции в хлористом метилене происходит селективное бромирование мостиковых пиразолатных лигандов с образованием кластерного комплекса [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-4-Br-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br<sub>2</sub>. При проведении реакции в ДМФА происходит селективное бромирование как мостиковых пиразолатных, так и терминальных пиразольных лигандов, с одновременным замещением аксиального пиразольного лиганда на бромид-ион с образованием кластерного комплекса [{Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(µ-4-Br-pz)<sub>4</sub>}(4-Br-pzH)<sub>4</sub>Br]Br.
- 4. Изучены магнитные свойства 15-электронных кластерных комплексов молибдена [{Mo<sub>5</sub>Q<sub>5</sub>(μ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]Br (Q = S, Se). По данным ЭПР значения g-фактора составляют 2,07 и 2,13 для Q = S и Se соответственно. Величина эффективного магнитного момента составляет 1,78(2) μ<sub>B</sub> и 2,19(3) μ<sub>B</sub> для селенидного и сульфидного кластерных комплексов соответственно.
- 5. Методом ЦВА изучены окислительно-восстановительные свойства пятиядерных комплексов [{M<sub>5</sub>Q<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> (M = Mo, W; Q = S, Se). Для всех соединений показано наличие двух последовательных обратимых одноэлектронных восстановлений, соответствующих образованию [{M<sub>5</sub>Q<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> и [{M<sub>5</sub>Q<sub>5</sub>(µ-pz)<sub>4</sub>}(pzH)<sub>5</sub>]. Показано, что значения потенциалов переходов для комплексов вольфрама значительно ниже, чем для комплексов молибдена (смещение от 0,38 до 0,54 B), в то же время от атома халькогена в кластерном ядре значения потенциалов зависят незначительно (смещение не превышает 0,09 B). Показано, что бромирование как мостиковых, так и терминальных органических лигандов приводит к увеличению значений потенциалов переходов (смещение от 0,08 до 0,150 B), в то время как замещение апикального лиганда на бромидион приводит к уменьшению значений потенциалов (смещение от 0,180 до 0,26 B).
- Показано, что для пятиядерных кластерных комплесов характерно поглощение в ближней ИК области (до ~1500 нм), причем диапазон и интенсивность поглощения можно варьировать, изменяя как состав кластерного комплекса, так и его зарядовое состояние.

Бромирование мостиковых лигандов практически не влияет на положения полос поглощения как в видимой, так и в ближней ИК области, а замещение апикального пиразольного лиганда на бромид-ион приводит к батохромному сдвигу полосы в ИК области (Δ~80 нм). В свою очередь, окисление кластерных комплексов приводит к уменьшению поглощения в ИК области и росту поглощения в видимой области.

### Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Иванову Антону Андреевичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, а также за поддержку на всех этапах работы. Автор благодарен Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по характеризации кластерных комплексов, коллегам из ИНХ СО РАН: к.х.н. Троицкой Ирине Баязитовне и Зубаревой Анне Петровне за проведение СНNS анализа, к.х.н. Цыганковой Альфие Рафаэльевне за проведение АЭС-ИСП, Юшиной Ирине Викторовне за запись спектров диффузного отражения, к.х.н. Куратьевой Наталье Владимировне за проведение рентгеноструктурного анализа, к.х.н. Гайфулину Якову Максумовичу за проведение квантово-химических расчетов, к.ф.-м.н. Сыроквашину Михаилу Михайловичу за проведение экспериментов по измерению магнитной восприимчивости, к.ф.-м.н. Асанову Игорю Петровичу за запись спектров РФЭС, к.ф.-м.н. Комаровских Андрею Юрьевичу за запись спектров ЭПР и обсуждение результатов, к.х.н. Мироновой Ольге Александровне за помощь в проведении эксперимента с использованием селенида и теллурида калия.

Автор благодарен к.х.н. Ельцову Илье Владимировичу (НГУ) за запись спектров ЯМР и обсуждение результатов и к.ф.-м.н. Яньшоле Вадиму Владимировичу (МТЦ СО РАН) за проведение масс-спектрометрических экспериментов.

Отдельная благодарность выражается к.х.н. Евтушок Дарье Владимировне за руководство на начальных этапах работы и поддержку на всём её протяжении, к.х.н. Ивановой Марии Николаевне и к.х.н. Воротникову Юрию Андреевичу за чтение диссертации и д.х.н. Шестопалову Михаилу Александровичу за помощь при выполнении работы и обсуждении полученных результатов.

# Список литературы

1. Cotton F.A. Metal Atom Clusters in Oxide Systems // Inorg. Chem. – 1964. – V. 3. – No. 9. – P. 1217–1220.

2. Vergamini P. J., Vahrenkamp H., Dahl L. F. Organometallic chalcogen complexes. XXIV. Synthesis, structure, and bonding of  $[Mo_3(\eta_5-C_5H_5)_3S_4]^+[Sn(CH_3)_3Cl_2]^-$  containing a triangular molybdenum (IV) cluster cation with doubly and triply bridging sulfur atoms // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – V. 93. – No. 23. – P. 6327–6329.

3. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Мажара А.П., Черемисина И.М. Взаимодействие бромидов молибдена с халькогенами // Журн. Неорг. Химии. – 1971. – Т. 17. – №. 17. – С. 1876–2879.

4. Федоров В.Е., Мажара А.П., Евстафьев В.К., Кирик С.Д. Изучение иодидов молибдена и их взаимодействие с халькогенами // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. – 1978. – Т. 6. – №. 14. – С. 56–62.

5. Marcoll J., Rabenau A., Mootz D., Wunderlich H. The crystal structures of MoS<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> and Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub> // Rev. chim. miner. – 1974. – V. 11. – P. 607–615.

 Cotton F. A., Kibala P. A., Matusz M., Mccaleb C. S., Sandor R. B. W. Synthesis and Structural Characterization of Three New Trinuclear Group VI Clusters // Inorg. Chem. – 1989. – V. 28. – No. 13. – P. 2623–2630.

 7. Saito T., Yoshikawa T. A., Yamagata T., Imoto H., Unoura K. Synthesis, Structure, and Electronic Properties of Octakis(μ<sub>3</sub>-sulfido)hexakis(triethylphosphine)hexatungsten as a Tungsten Analogue of the Molecular Model for Superconducting Chevrel Phases // Inorg. Chem. – 1989. – V. 28. – No. 18. – P. 3588–3592.

8. Fedin V. P., Sokolov M. N., Geras'ko O. A., Kolesov B. A., Fedorov V. Y. Triangular  $W_3S_7^{4+}$  and  $W_3S_4^{4+}$  complexes // Inorg. Chim. Acta. – 1990. – V. 175. – P. 217–229.

9. Fedin V.P., Sokolov M. N., Myakishev K.G., Geras'ko O.A., Fedorov V.Y., Macicek J. Mechanochemical Synthesis of Soluble Complexes Containing  $M_3S_7^{4+}$  And  $M_3Se_7^{4+}$  Fragments from Polymeric  $M_3Y_7Br_4$  (M = Mo, W; Y = S, Se). The Crystal Structure of (PPN)<sub>2</sub>W<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Cl<sub>6</sub> // Polyhedron – 1991. – V. 10. – No. 12. – P. 1311–1317.

Fedin V.P., Imoto H., Saito T., McFarlane W., Geoffrey S.A. The First Complex with an M<sub>3</sub>Te<sub>7</sub> Cluster Core: Synthesis and Molecular and Crystal Structure of Cs<sub>4.5</sub>[Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-Te)(μ<sub>2</sub>-Te<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CN)<sub>6</sub>]I<sub>2.5</sub>·3H<sub>2</sub>O // Inorg. Chem. – 1985. – V. 34. – No. 21. – P. 5097–5098.

11. Sokolov M. N., Abramov P. A., Gushchin A. L., Kalinina I. V., Naumov D. Y., Virovets A. V., Peresypkina E. V., Vicent C., Llusar R., Fedin V. P. Synthesis and reactivity of  $W_3Te_7^{4+}$  clusters and chalcogen exchange in the M<sub>3</sub>Q<sub>7</sub> (M = Mo, W; Q = S, Se, Te) cluster family // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. – No. 22. – P. 8116–8124.

12. Федин В.П., Губин С.П., Мищенко А.В., Федоров В.Е. Халькогенидные кластерные комплексы рения и молибдена // Коорд. химия – 1984. – Т. 10. – №. 7. – С. 901–906.

 Saito T., Yamamoto N., Yamagata T., Imoto H. Synthesis and Crystal Structures of Trinuclear Molybdenum Chloro Sulfido Clusters Coordinated with Triethylphosphine and Methanol // Chem. Lett. – 1987. – V. 1. – P. 2025–2028.

14. Cotton F.A., Kibala P.A., Miertschin C.S. Three New Compounds Containing  $M_3S_4$  (M = Mo, W) Cores Prepared from  $M_3S_7X_4$  (M = Mo, W; X = CI, Br) Starting Materials // Inorg. Chem. – 1991. – V. 30. - P. 548-553.

 Вировец А.В., Словохотов Ю.Л., Стручков Ю.Т., Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Федин В.П. Синтез, колебательные спектры и рентгеноструктурное исследование (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>] // Коорд. Химия – 1990. – Т. 16. – №. 2. – Р. 198.

16. Fedin V.P., Sokolov M.N., Geras'ko O.A., Virovets A.V., Podberezskaya N.V., Fedorov V.Y. Triangular  $M_3Se_7^{4+}$  and  $M_3Se_4^{4+}$  complexes (M =Mo, W). An X-ray study of Mo<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>(Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>4</sub> and W<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>(Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>4</sub> // Inorg. Chim. Acta. – 1991. – V. 187. – P. 81–90.

17. Fedin V.P., Sokolov M. N., Mironov Y.V., Kolesov B.A., Tkachev S.V., Fedorov V.Y. Triangular Thiocomplexes of Molybdenum: Reactions with Halogens, Hydrohalogen Acids and Phosphines // Inorg. Chim. Acta. – 1990. – V. 167. – P. 39–45.

 Федин В.П., Герасько О.А., Миронов Ю.В., Федоров В.Е. Реакции кластерных халькогенидных и галогенидных комплексов молибдена с полисульфидом аммония // Журн. неорг. химии – 1988. – Т. 33. – №. 11. – С. 2846.

Muller A., Sarkar S., Bhattacharyya R.G., Pohl S., Dartmann M. Directed Synthesis of [Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sup>2–</sup>, an Isolated Cluster Containing Sulfur Atoms in Three Different States of Bonding // Angew. Chem.
 Int. Ed. – 1978. – V. 17. – No. 7. – P. 535–535.

20. Muller A., Pohl S., Dartmann M., Cohen J. P., Bennett J. M., Kirchner R.M. Crystal structure of  $(NH_4)_2[Mo_3S(S_2)_6]$  containing the novel isolated cluster  $[Mo_3S_{13}]^{2-}$  // Z. Naturforsch. B – 1979. – V. 34. – P. 434.

21. Fedin V.P., Kolesov B.A., Mironov Yu.V., Fedorov V.Ye. Synthesis and vibrational (IR and Raman) spectroscopic study of triangular thio-complexes  $[Mo_3S_{13}]^{2-}$  containing  ${}^{92}Mo$ ,  ${}^{100}Mo$  and  ${}^{34}S$  isotopes // Polyhedron – 1989. – V. 8. – No. 20. – P. 2419–2423.

22. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии – 2006. – Т. 75. – №. 3. – С. 203–216.

23. Fedorov V. Metal Clusters. As They Were Born in Siberia // J. Clust. Sci. – 2015. – V. 26. – No. 1. – P. 3–15.

24. Gushchin A.L., Sokolov M. N., Naumov D.Yu., Fedin V.P. Mechanochemical synthesis and crystal structure of acetylacetonate complexes with the triangular  $Mo_3Q_7^{4+}$  core (Q = S or Se) // Russ. Chem. Bull. – 2006. – V. 55. – No. 11. – P. 1966–1970.

25. Müller A., Reinsch U. Activation and Sulfur-Atom Transfer Reaction of Cluster-Bonded  $S_2^2$ -Bridge Ligands: Synthesis of the New Cluster  $[Mo^{IV}_3S_4(CN)_9]^5$  from  $[Mo^{IV}_3S(S_2)_6]^2$  and  $CN^- //$  Angew. Chem. Int. Ed. – 1980. – V. 19. – No. 1. – P. 72–73.

26. Halbert T.R., McGauley K., Pan W.-H., Czernuszewicz R. S., Stiefel E.I. Synthesis, structure, and reactivity of the tetraethylammonium molybdate cluster  $[(C_2H_5)_4N]_2[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3(SCH_2CH_2S)_3]$ : a cluster with sulfur "vacancies" and resonance Raman spectral similarity to iron sulfide Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> proteins // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 106. – No. 6. – P. 1849–1851.

27. Cotton F.A., Llusar R., Marler D.O., Schwotzer W., Dori Z. A new reaction converting the  $Mo_3(\mu_3-S)(\mu-S_2)_3$  core to the  $Mo_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3$  core: Structure of the  $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3[N(CH_2CO_2)_3]_3(H)_2\}^{3-}$  ion // Inorg. Chim. Acta. – 1985. – V. 102. – P. L25–L27.

28. Saysell D. M., Fedin V. P., Lamprecht G. J., Sokolov M. N., Sykes A. G. Preparation and Solution Properties of Chalcogenide-Rich Clusters  $[Mo_3Y_7(H_2O)_6]_{4+}$  (Y = S, Se): Kinetics of  $PR_3^{3-}$  Abstraction of Y from  $\mu$ -(Y<sub>2</sub><sup>2-</sup>) and H<sub>2</sub>O Substitution by Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup> // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36. – No. 14. – P. 2982–2987.

29. Estevan F., Feliz M., Llusar R., Mata J. A., Uriel S. High yield synthesis of trinuclear  $[M_3S_4X_3(diphos)_3]^+$  (M=Mo, W; X=Cl, Br and diphos=dmpe, dppe) molecular clusters from solid state materials. Synthesis and structure of  $[W_3S_4H_3(dppe)_3](BPh_4)$  // Polyhedron – 2001. – V. 20. – No. 6. – P. 527–535.

30. Fedin V. P., Mironov Yu. V., Sokolov M. N., Kolesov B. A., Federov V. Ye., Yufit D. S., Struchkov Yu. T. Synthesis, structure, vibrational spectra and chemical properties of the triangular molybdenum and tungsten complexes  $M_3(\mu_3-S)(\mu_2-SSe)_3X_6^{2-}$  (M = Mo, W; X = Cl, Br) // Inorg. Chim. Acta. - 1990. - V. 174. - No. 2. - P. 275-282.

31. Fedin V. P., Sokolov M. N., Fedorov V. Ye., Yufit D. S., Struchkov Yu. T. Reactions of triangular  $Mo_3S_7X_6^{2-}$  (X=Cl, Br, NCS) complexes with KSCN and KSeCN, resulting in stereoselective substitution of sulfur atom in asymmetrically coordinated  $\mu_2$ -S<sub>2</sub> ligand. X-ray structure of (PPN)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>( $\mu_3$ -S)( $\mu_2$ -SSe)<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> // Inorg. Chim. Acta. – 1991. – V. 179. – No. 1. – P. 35–40.

32. Gushchin A. L., Sokolov M. N., Vicent C., Virovets A. V., Peresypkina E. V., Fedin V. P. Reactions of  $M_3 Te_7^{4+}$  (M=Mo, W) clusters with electrophilic reagents: Chalcogen exchange in the Te<sub>2</sub> ligand and the first complexes of  $(TeS)^{2-}$  // Polyhedron – 2009. – V. 28. – No. 16. – P. 3479–3484.

33. Gushchin A. L., Sokolov M. N., Peresypkina E. V., Virovets A. V., Kozlova S. G., Zakharchuk N. F., Fedin V. P. Crystal Structure, Electronic Structure, and Solid-State Electrochemistry of Cluster Complexes of  $M_3Se_7^{4+}$  (M = Mo, W) with Noninnocent o-Phenanthroline and  $Se_2^{2-}$  Ligands // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – V. 2008. – No. 25. – P. 3964–3969.

34. Первухина Н.В., Подберезская Н.В., Калинина И.В., Федин В.П. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура К<sub>4,5</sub> {[Mo<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-Te)(µ<sub>2</sub>-Te<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CN)<sub>6</sub>]I} I<sub>1,5</sub>·3H<sub>2</sub>O and Cs<sub>3</sub> {[Mo<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-Te)(µ<sub>2</sub>-Te<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CN)<sub>6</sub>]I}·2H<sub>2</sub>O // Журн. структ. химии– 2000. – Т. 41. – №. 5. – С. 1027–1035.

35. Fedin V. P., Mironov Y. V., Virovets A. V., Podberezskaya N. V., Fedorov V. Ye. Synthesis and X-ray structure of the triangular Cluster  $(Et_4N){[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3(NH_2Ph)_3Br_3]Br}Br // Polyhedron - 1992. - V. 11. - No. 16. - P. 2083-2088.$ 

36. Гущин А.Л., Ларичева Ю.А., Соколов М.Н., Llusar R. Трех- и четырехъядерные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: на пути к новым материалам и катализаторам // Успехи химии – 2018. – Т. 87. – №. 7. – С. 670–706.

37. Llusar R., Uriel S., Vicent C., Clemente-Juan J. M., Coronado E., Gomez-Garcia C. J., Braida B., Canadell E. Single-Component Magnetic Conductors Based on Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub> Trinuclear Clusters with Outer Dithiolate Ligands // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – No. 38. – P. 12076–12083.

38. Llusar R., Triguero S., Polo V., Vicent C., Gómez-García C. J., Jeannin O., Fourmigue M. Trinuclear Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub> Clusters Coordinated to Dithiolate or Diselenolate Ligands and Their Use in the Preparation of Magnetic Single Component Molecular Conductors // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47. – No. 20. – P. 9400–9409.

39. Sokolov M. N., Gushchin A. L., Kovalenko K. A., Peresypkina E. V., Virovets A. V., Sanchiz J., Fedin V. P. Triangular Oxalate Clusters  $[W_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3(C_2O_4)_3]^{2-}$  as Building Blocks for

Coordination Polymers and Nanosized Complexes // Inorg. Chem. – 2007. – V. 46. – No. 6. – P. 2115–2123.

40. Perrin C., Chevrel R., Sergent M. Sur un nouveau cluster tetraedrique de molybdene dans les chalcogenures MMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (M = Al, Ga), GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> et dans les thiohalogenures MoSX (X = Cl, Br, I) // C. R. Acad. Sc. Ser. C. – 1975. – V. 280. – No. 14. – P. 949–951.

41. Perrin C., Chevrel R., Sergent M. Structure de nouveaux thiohalogenures de molybdene MoSX (X= Cl, Br, I) // C. R. Acad. Sc. Ser. C. – 1975. – V. 281. – No. 1. – P. 23–25.

42. Sokolov M. N., Fedin V.P., Sykes A.G. Chalcogenide-containing Metal Clusters // Comprehensive Coordination Chemistry II – 2003. – V. 4. – P. 761.

43. Fedin V. P., Kalinina I. V., Virovets A. V., Podberezskaya No. V., Fedin V. P., Kalinina I. V., Virovets A. V., Geoffrey Sykes A. First complexes with cuboidal-type  $M_4Te_4$  (M = Mo, W) cluster cores: synthesis and structure of  $K_7[Mo_4(\mu_3-Te)_4(CN)_{12}] \cdot 11H_2O$  and  $K_6[W_4(\mu_3-Te)_4(CN)_{12}] \cdot 5H_2O$  // Chem. Comm. – 1998. – No. 2. – P. 237–238.

44. Fedin V. P., Kalinina I. V., Samsonenko D. G., Mironov Y. V., Sokolov M. N., Tkachev S. V., Virovets A. V., Podberezskaya N. V., Elsegood M. R. J., Clegg W., Sykes A. G. Synthesis, Structure, and Properties of Molybdenum and Tungsten Cyano Complexes with Cuboidal  $M_4(\mu_3-E)_4$  (M = Mo, W; E = S, Se, Te) Cores // Inorg. Chem. – 1999. – V. 38. – No. 9. – P. 1956–1965.

45. Fedin V. P., Samsonenko D. G., Virovets A. V, Kalinina L. V, Naumod D. Y. General and Inorganic Chemistry Synthesis, structures, and properties of molybdenum and tungsten chalcogenide cubane complexes  $(NH_4)_6[M_4Q_4(CN)_{12}]_6H_2O$  (M = Mo or W; Q = S or Se) // Russ. Chem. Bull. – 2000. – V. 49. – No. I. – P. 18–24.

46. Cotton F. A., Diebold M. P., Dori Z., Llusar R., Schwotzer W. The cuboidal Mo<sub>4</sub>S<sub>4</sub><sup>6+</sup> aquo ion and its derivatives // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V. 107. – No. 23. – P. 6735–6736.

47. Bandy J. A., Davies C. E., Green J. C., Green M. L. H., Prout K., Rodgers D. P. S. Synthesis, crystal structures, and bonding of the molybdenum cubane compounds  $[Mo(\mu-C_5H_4Pr^i)(\mu_3-S)]_4^{n+}$ , where n= 0, 1, and 2 // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1983. – V. 23. – P. 1395–1397.

48. Kathirgamanathan P., Martinez M., Sykes A. G. A novel electrochemical method for the preparation of triangular and cubic molybdenum clusters as aqua ions // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1985. – No. 14. – P. 953.

49. Shibahara T., Kawano E., Okano M., Nishi M., Kuroya H. Cubane-type cluster [Mo<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]Cl<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O // Chem. Lett. – 1986. – V. 15. – No. 5. – P. 827–828.

50. Keck H., Kruse A., Kuchen W., Mathow J., Wunderlich H. Tetranuclear molybdenumsulfurclusters with dithiophosphinato ligands // Z. Naturforsch. – 1987. – V. 42b. – P. 1373–1378.

51. Mironov Y. V., Gardberg A. S., Ibers J. A. First Cubane-like Polysulfidomolybdate: Synthesis and Crystal Structure of Cs<sub>6</sub>[Mo<sub>4</sub>S<sub>23.6</sub>] // Inorg. Chem. – 2002. – V. 41. – No. 5. – P. 1333–1334.

52. Опаловский А.А., Федоров В.Е. Термическая диссоциация дисульфида молибдена в вакууме // Докл. АН СССР. – 1965. – Т. 163. – №. 4. – С. 900–901.

53. Опаловский А.А., Федоров В.Е. Вакуутермическая диссоциация диселенида и дителлурида молибдена // Изв. АН СССР. Неорг. мат. – 1966. – Т. 2. – С. 443–446.

54. Опаловский А.А., Федоров В.Е. Синтез низших селенида и теллурида молибдена // Изв. АН СССР. Неорг. мат. – 1966. – Т. 2. – С. 447–452.

55. Perrin A., Perrin C., Chevrel R. Chevrel Phases: Genesis and Developments // 2019. - P. 1-30.

56. Bars M. O., Guillevic J., Grandjean D. Étude structurale de combinaisons sulfurées et séléniées du molybdène: I. Structure cristalline de Mo<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> // J. Solid State Chem. – 1973. – V. 6. – No. 1. – P. 48–57.

57. Brosset C. On the structure of complex compounds of bivalent molybdenum // Ark. Kemi, Mineral. Geol. A. – 1946. – V. 22. – No. 1. – P. 1–10.

58. Fischer O. Chevrel phases: Superconducting and normal state properties // Appl. Phys. – 1978. –
V. 16. – No. 1. – P. 1–28.

59. Miller G. J., Smith M. Hexamolybdenum Octatelluride, Mo<sub>6</sub>Te<sub>8</sub> // Acta Crystallogr. C – 1998. – V.
 54. – No. 6. – P. 709–710.

60. Chevrel R., Sergent M., Prigent J. Un nouveau sulfure de molybdene :  $Mo_3S_4$  preparation, proprietes et structure cristalline // Mat. Res. Bull. – 1974. – V. 9. – No. 11. – P. 1487–1498.

61. Saito T., Yamamoto N., Yamagata T., Imoto H. Synthesis of [Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] 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. – P. 1646–1647.

62. Saito T., Yamamoto N., Nagase T., Tsuboi T., Kobayashi K., Yamagata T., Imoto H., Unouralb K. Molecular Models of the Superconducting Chevrel Phases: Syntheses and Structures of [Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] and [PPN][Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (X = S, Se; PPN = (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N) // Inorg. Chem. – 1990. – V. 29. – P. 764–770.

63. Cordier S., Naumov N. G., Salloum D., Paul F., Perrin C. Synthesis and Characterization of Mo<sub>6</sub> Chalcobromides and Cyano-Substituted Compounds Built from a Novel  $[(Mo_6Br^i_6Y^i_2)L^a_6]^{n-}$  Discrete Cluster Unit (Y<sup>i</sup> = S or Se and L<sup>a</sup> = Br or CN) // Inorg. Chem. – 2004. – V. 43. – No. 1. – P. 219–226.

64. Perrin C., Sergent M., Le Traon F., Le Traon A. Nouveaux thiochlorures de molybdène(II): Mo<sub>6</sub>Cl<sub>10</sub>Y (Y = S, Se, Te): Structure et propriétés magnétiques et électriques // J. Solid State Chem. – 1978. – V. 25. – No. 2. – P. 197–204.

65. Perrin C., Chevrel R., Sergent M., Fischer O. Etude structurale d'un thiohalogenure supra conducteur derivant du Mo(II) : Mo<sub>6</sub>S<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> // Mater. Res. Bull. – 1979. – V. 14. – No. 12. – P. 1505–1515.

66. Perrin C., Potel M., Sergent M. Mo6Br6S3: nouveau composé bidimensionnel à clusters octaédriques Mo6 // Acta Crystallogr. C Struct. Chem. Comm. – 1983. – V. 39. – No. 4. – P. 415–418.

67. Abramov P. A., Sokolov M. N., Virovets A. V., Peresypkina E. V., Vicent C., Fedin V. P. Interaction of [Mo6Cl14]2– with H2Se: Selective Preparation of [Mo6SeCl13]3– // J Clust Sci. – 2009. – V. 20. – No. 1. – P. 83–92.

68. Ebihara M., Isobe K., Sasaki Y., Saito K. Synthesis, structure, and properties of oxidized hexamolybdenum clusters [(Mo6X7Y)X'6]2- (X = X' = Cl, Br; Y = S, Se) // Inorg. Chem. – 1992. – V. 31. – No. 9. – P. 1644–1649.

69. Ebihara M., Imai T., Kawamura T. Hexamolybdenum Cluster with One Telluride and Seven Chloride Capping Ligands // Acta Crystallogr. C Cryst. Str. Comm. – 1995. – V. 51. – No. 9. – P. 1743–1745.

70. Ebihara M., Toriumi K., Saito K. Syntheses and properties of monochalcogenide-substituted hexamolybdenum halide clusters // Inorg. Chem. – 1988. – V. 27. – No. 1. – P. 13–18.

71. Michel J. B., McCarley R. E. Sulfur-substituted derivatives of the octa- $\mu_3$ -chloro-hexamolybdenum(4+) cluster unit. Synthesis and structure of two salts containing the hexachlorohepta- $\mu_3$ -chloro- $\mu_3$ -sulfido-hexamolybdenum(3–) anion // Inorg. Chem. – 1982. – V. 21. – No. 5. – P. 1864–1872.

72. Naumov N. G., Brylev K. A., Mironov Y. V., Cordier S., Fedorov V. E. Octahedral clusters with mixed inner ligand environment: Self-assembly, modification and isomerism // J. Struct. Chem. – 2014. – V. 55. – No. 8. – P. 1371–1389.

73. Perrin A., Perrin C. The molybdenum and rhenium octahedral cluster chalcohalides in solid state chemistry: From condensed to discrete cluster units // C. R. Chim. – 2012. – V. 15. – No. 9. – P. 815–836.

74. Hilsenbeck S. J., Young V. G., McCarley R. E. Synthesis, Structure, and Characterization of N-Ligated Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>L<sub>6</sub> Cluster Complexes. Molecular Precursors to Chevrel Phases // Inorg. Chem. – 1994.
– V. 33. – P. 1822–1832.

75. Zhang X., McCarley R. E. High-Yield Synthesis of the W<sub>6</sub>S<sub>8</sub> Cluster Unit as the Pyridine Complex (W<sub>6</sub>S<sub>8</sub>)(py)<sub>6</sub> and Attempts To Prepare Tungsten Analogues of the Chevrel Phases // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34. – P. 2678–2683.

76. Xie X., Mccarley R. E. Synthesis, Structure, and Characterization of N-Ligated Tungsten Selenide Cluster Complexes W<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>L<sub>6</sub>// Inorg. Chem. – 1995. – V. 34. – P. 6124–6129.

77. Xie X., McCarley R. E. The First Hexanuclear Tungsten Telluride Clusters  $[W_6Te_8L_6]^{n-}$  as Amine Complexes with L = Piperidine (n = 0) and L = Pyridine (n = 1) // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35. – No. 2. – P. 2713–2714.

78. Xie X., Mccarley R. E. Synthesis, Characterization, and Structure of Neutral and Anionic Complexes Containing Octahedral W<sub>6</sub>Te<sub>8</sub> Cluster Units // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36. – P. 4665–4675.

79. Ehrlich G. M., Warren C. J., Vennos D. A., H D. M., Haushalter R. C., DiSalvo F. J. Synthesis,
Structure, and Characterization of N-Ligated W<sub>6</sub>S<sub>8</sub>L<sub>6</sub> Cluster Complexes // Inorg. Chem. – 1995. – V.
34. – P. 4454–4459.

80. Venkataraman D., Rayburn L. L., Hill L. I., Jin S., Malik A. S., Turneau K. J., DiSalvo F. J. An improved high yield synthesis procedure and reactivity of  $W_6S_8(4$ -tert-butylpyridine)<sub>6</sub> // Inorg. Chem. – 1999. – V. 38. – No. 4. – P. 828–830.

81. Jin S., Di Salvo F. J. Novel octahedral tungsten sulfidocyanide cluster anion  $[W_6S_8(CN)_6]^{6-}$  // Chem. Comm. – 2001. – V. 1. – No. 17. – P. 1586–1587.

82. Jin S., DiSalvo F. J. 3-D coordination network structures constructed from  $[W_6S_8(CN)_6]^{6-}$  anions // Chem. Mater. – 2002. – V. 14. – No. 8. – P. 3448–3457.

83. Jin S., Zhou R., Scheuer E. M., Adamchuk J., Rayburn L. L., Disalvo F. J. Synthesis, characterization, and ligand exchange studies of W<sub>6</sub>S<sub>8</sub>L<sub>6</sub> cluster compounds // Inorg. Chem. – 2001. – V. 40. – No. 12. – P. 2666–2674.

84. Jin S., Venkataraman D., Disalvo F. J. Ligand substitution reactions of  $W_6S_8L_6$  with tricyclohexylphosphine (L = 4-tert-butylpyridine or n-butylamine): <sup>31</sup>P NMR and structural studies of  $W_6S_8(PCy_3)_{(n)}(4$ -tert-butylpyridine)<sub>(6-n)</sub> (0 < n ≤ 6) complexes // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39. – No. 13. – P. 2747–2757.

85. Jin S., Popp F., Boettcher S. W., Yuan M., Oertel C. M., DiSalvo F. J. Synthesis, characterization and properties of  $Mo_6S_8(4$ -tert-butylpyridine)\_6 and related  $M_6S_8L_6$  cluster complexes (M = Mo, W) // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – No. 16. – P. 3096–3100.

86. Oertel C. M., Rayburn L. L., Jin S., DiSalvo F. J. Monotopic binding modes for ditopic ligands: Synthesis and characterization of  $W_6S_8L_6$  (L = bis(diphenylphosphino)ethane, 4,4'-bipyridine) cluster compounds // C. R. Chim. – 2005. – V. 8. – No. 11–12. – P. 1779–1788.

87. Миронов Ю.В., Кожомуратова Ж.С., Наумов Д.Ю., Федоров В.Е. Синтез и строение нового молекулярного октаэдрического кластерного комплекса молибдена Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O // Журн. структ. химии. – 2007. – V. 48. – No. 2. – Р. 389–393.

88. Mironov Y. V., Virovets A. V., Naumov N. G., Ikorskii V. N., Fedorov V. E. Excision of the  $\{Mo_6Se_8\}$  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. – No. 8. – P. 1361–1365.

89. 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 K<sub>7</sub>[Mo<sub>6</sub>(µ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>]·8H<sub>2</sub>O // Russ. Chem. Bull. – 2001. – V. 50. – No. 7. – P. 1140–1143.

90. McCarley R. E., Hilsenbeck S. J., Xie X. Amorphous Precursors for Low-Temperature Preparation of Chevrel Phases M<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> and Their Tungsten Analogues // J. Solid State Chem. – 1995. – V. 117. – No. 2. – P. 269–274.

91. Hilsenbeck S. J., McCarley R. E. Thermal Deligation of  $Mo_6S_8L_6$  Cluster Complexes. EXAF'S and Other Spectroscopic Techniques Support Retention of the  $Mo_6S_8$  Cluster Unit up to 500°C // Chem. Mater. – 1995. – V. 7. – P. 499–506.

92. Gassan A. D., Ivanov A. A., Eltsov I. V., Kuratieva N. V., Shestopalov M. A. Neutral Chalcogenide Tungsten Cluster with Tris(2-Cyanoethyl)phosphine // Eur. J. Inorg. Chem. – 2020. – V.
2020. – No. 30. – P. 2896–2899. 93. Novikova E. D., Gassan A. D., Ivanov A. A., Vorotnikov Y. A., Shestopalov M. A. Neutral Mo<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>-clusters with terminal phosphane ligands-a route to water-soluble molecular units of Chevrel phases // New J. Chem. – 2022. – V. 46. – No. 5. – P. 2218–2223.

94. Gassan A. D., Ivanov A. A., Pozmogova T. N., Eltsov I. V., Kuratieva N. V., Mironov Y. V.,
Shestopalov M. A. Water-Soluble Chalcogenide W<sub>6</sub>-Clusters: On the Way to Biomedical Applications
// Int. J. Mol. Sci. – 2022. – V. 23. – No. 15. – P. 8734.

95. Jodden Klaus, von Schnering Hans Georg, Schufer Harald.  $[(n-C_4H_9)_4N]_2Mo_5CI_{13} - A$  Compound with the Cluster Group  $[Mo_5Cl_8]$  // Angew. Chem., Int. Ed. – 1975. – V. 14. – No. 8. – P. 570–571.

96. Zietlow Thomas C., Gray Harry B. Preparation and Characterization of Pentanuclear Molybdenum Halide Clusters // Inorg. Chem. – 1986. – V. 25. – P. 631–634.

97. Михайлов М. А., Сухих Т. С., Шевень Д. Г., Соколов М. Н. Синтез и структура (Bu<sub>4</sub>N)[Mo<sub>5</sub>OI<sub>13</sub>]: первый пятиядерный иодидный кластер молибдена // Коорд. хим. – 2021. – Т. 47. – №. 8. – С. 499–504.

98. Saito Taro, Kajitani Yoshimichi, Yamagata Tsuneaki, Imoto Hideo. Synthesis and Structural Characterization of Mixed-Metal Chloro Chalcogenido Cluster Complexes of Molybdenum and Nickel [Mo<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>X<sub>4</sub>CI<sub>4</sub>{P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}<sub>5</sub>] (X = S, Se) // Inorg. Chem. – 1990. – V. 29. – P. 2951–2955.

99. Han J., Koutmos M., Al Ahmad S., Coucouvanis D. Rational synthesis of high nuclearity Mo/Fe/S clusters: The reductive coupling approach in the convenient synthesis of  $(Cl_4-cat)_2Mo_2Fe_6S_8(PR_3)_6$  [R = Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>n</sup>Bu] and the new [ $(Cl_4-cat)_2Mo_2Fe_2S_3O(PEt_3)_3Cl]\cdot1/2(Fe(PEt_3)_2(MeCN)_4$ ) and  $(Cl_4-cat)_2Mo_2Fe_3S_5(PEt_3)_5$  Clusters// Inorg. Chem. – 2001. – V. 40. – No. 23. – P. 5985–5999.

100. Franolic J. D., Long J. R., Holm R. H. Comprehensive Tungsten-Iodine Cluster Chemistry: Isolated Intermediates in the Solid-state Nucleation of  $[W_6I_{14}]^{2-}$  // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – V. 117. – P. 8139–8153.

101. Ströbele M., Meyer H. J. Pandora's box of binary tungsten iodides // Dalton Trans. – 2019. – V.
48. – No. 5. – P. 1547–1561.

102. Ströbele M., Meyer H. J. Low-temperature preparation of tungsten halide clusters: Crystal structure of the adduct W<sub>5</sub>Br<sub>12</sub>·SbBr<sub>3</sub> // Russ. J. Coord. Chem. – 2012. – V. 38. – No. 3. – P. 178–182.

103. 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 = Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup>): Synthesis, Structure Determination, and Properties // Russ. J. Coord. Chem. – 2002. – V. 28. – No. 3. – P. 183–190.

104. 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<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> and Cluster Acid (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>(µ<sub>3</sub>-Cl)<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>](OH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, Including New Cation-Assisted Ternary Routes // Inorg. Chem. – 1998. – V. 37. – No. 15. – P. 3660–3663.

105. Abramov P. A., Rogachev A. V., Mikhailov M. A., Virovets A. V., Peresypkina E. V., Sokolov M. N., Fedin V. P. Hexanuclear chloride and brimode tungsten clusters and their derivatives // Russ. J. Coord. Chem. – 2014. – V. 40. – No. 5. – P. 259–267.

106. Kirakci K., Cordier S., Perrin C. Synthesis and Characterization of  $Cs_2Mo_6X_{14}$  (X = Br or I) Hexamolybdenum Cluster Halides: Efficient Mo<sub>6</sub> Cluster Precursors for Solution Chemistry Syntheses // Z. anorg. allg. Chem. – 2005. – V. 631. – No. 2–3. – P. 411–416.

107. Sheldrick G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallogr. A: Found. Adv. – 2015. – V. 71. – No. 1. – P. 3–8.

108. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. C Struct. Chem. – 2015. – V. 71. – No. 1. – P. 3–8.

109. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Crystallogr. – 2009. – V. 42. – No. 2. – P. 339–341.

110. te Velde G., Bickelhaupt F. M., Baerends E. J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S. J. A.,
Snijders J. G., Ziegler T. Chemistry with ADF // J. Comput. Chem. – 2001. – V. 22. – No. 9. – P. 931–967.

111. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // Can. J. Phys. – 1980. – V. 58. – No. 8. – P. 1200–1211.

112. Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45. – No. 23. – P. 13244–13249.

113. Swart M. A new family of hybrid density functionals // Chem. Phys. Lett. – 2013. – V. 580. – P. 166–171.

114. Van Lenthe E., Baerends E. J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1–118 // J. Comput. Chem. – 2003. – V. 24. – No. 9. – P. 1142–1156.
115. Lenthe E. van, Baerends E. J., Snijders J. G. Relativistic regular two-component Hamiltonians //
J. Chem. Phys. – 1993. – V. 99. – No. 6. – P. 4597–4610.

116. van Lenthe E., van der Avoird A., Wormer P. E. S. Density functional calculations of molecular hyperfine interactions in the zero order regular approximation for relativistic effects // J. Chem. Phys. .
- 1998. - V. 108. - No. 12. - P. 4783-4796.

117. van Lenthe E., Wormer P. E. S., van der Avoird A. Density functional calculations of molecular g-tensors in the zero-order regular approximation for relativistic effects // J. Chem. Phys. . – 1997. – V.
107. – No. 7. – P. 2488–2498.

118. Nalewajski R. F., Mrozek J. Modified valence indices from the two-particle density matrix // Int.
J. Quantum Chem. - 1994. - V. 51. - No. 4. - P. 187-200.

119. Nalewajski R. F., Mrozek J., Mazur G. Quantum chemical valence indices from the onedeterminantal difference approach // Can. J. Chem. – 1996. – V. 74. – No. 6. – P. 1121–1130.

120. Nalewajski R. F., Mrozek J., Michalak A. Two-electron valence indices from the Kohn-Sham orbitals // Int. J. Quantum Chem. – 1997. – V. 61. – No. 3. – P. 589–601.

121. Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98. – No. 45. – P. 11623–11627.

122. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. – 1988. – V. 38. – No. 6. – P. 3098–3100.

123. Perdew J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 33. – No. 12. – P. 8822–8824.

124. Savina I. V., Ivanov A. A., Evtushok D. V., Gayfulin Y. M., Komarovskikh A. Y., Syrokvashin M. M., Ivanova M. N., Asanov I. P., Eltsov I. V., Kuratieva N. V., Mironov Y. V., Shestopalov M. A. Unusual Square Pyramidal Chalcogenide Mo<sub>5</sub> Cluster with Bridging Pyrazolate-Ligands // Int. J. Mol. Sci. – 2023. – V. 24. – No. 4. – P. 3440.

125. Abramov P. A., Sokolov M. N., Peresypkina E. V., Mirzaeva I. V., Moroz N. K., Vicent C., Hernandez-Molina R., Goya M. C., Arévalo M. C., Fedin V. P. Oxoselenide triangular molybdenum clusters: Synthesis and characterization of [Mo<sub>3</sub>SeO<sub>3</sub>(acac)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – V. 375. – No. 1. – P. 314–319.

126. Sokolov M. N., Gushchin A. L., Naumov D. Yu., Gerasko O. A., Fedin V. P. Cluster Oxalate Complexes  $[M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q_2)_3(C_2O_4)_3]^{2-}$  and  $[Mo_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q)_3(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$  (M = Mo, W; Q = S, Se): Mechanochemical Synthesis and Crystal Structure // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. – No. 7. – P. 2431–2436.

127. Klayman D. L., Griffin T. Scott. Reaction of selenium with sodium borohydride in protic solvents. A Facile Method for the introduction of selenium into organic molecules // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – V. 95. – No. 1. – P. 197–199.

128. Best S. A., Walton R. A. X-ray photoelectron spectra of inorganic molecules. 22. Halogen core electron binding energies of low oxidation state molybdenum bromide and molybdenum iodide clusters and niobium and tantalum chlorides containing the  $[M_6Cl_{12}]^{n+}$  cores // Inorg. Chem. – 1979. – V. 18. – No. 2. – P. 484–488.

129. Richard J., Benayad A., Colin J.-F., Martinet S. Charge Transfer Mechanism into the Chevrel Phase Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> during Mg Intercalation // J. Phys. Chem. C. – 2017. – V. 121. – No. 32. – P. 17096–17103.

130. Akashi H., Shibahara T. Molybdenum–copper–sulfur Mo<sub>3</sub>CuS<sub>4</sub> cubes // Inorg. Chim. Acta. – 2000. – V. 300–302. – P. 572–580.

131. Fedorenko A. D., Semushkina G. I., Peregudova N. N., Lavrukhina S. A., Gushchin A. L., Fomenko Ya. S., Sokolov M. N., Gusel'nikov A. V., Kalinkin A. V., Nikolenko A. D., Ivlyushkin D. V., Zavertkin P. S., Mazalov L. N. Studying the electronic structure of trinuclear molybdenum cluster sulfides with  $\{Mo_3S_4\}$  and  $\{Mo_3S_7\}$  cores by X-ray spectroscopy // J. Struct.Chem. – 2021. – V. 62. – No. 6. – P. 853–864.

132. Wang X.-L., Xue C., Kong N., Wu Z., Zhang J., Wang X., Zhou R., Lin H., Li Y., Li D.-S., Wu T. Molecular Modulation of a Molybdenum–Selenium Cluster by Sulfur Substitution To Enhance the Hydrogen Evolution Reaction // Inorg. Chem. – 2019. – V. 58. – No. 18. – P. 12415–12421.

133. Savina I. V., Ivanov A. A., Eltsov I. V., Yanshole V. V., Kuratieva N. V., Komarovskikh A. Y., Syrokvashin M. M., Shestopalov M. A. Chemical Diversity of Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub> Clusters with Pyrazole:
Synthesis, Redox and UV-vis-NIR Absorption Properties // Int. J. Mol. Sci. – 2023. – V. 24. – No. 18. – P. 13879.

134. Lyalin B. V., Sigacheva V. L., Kudinova A. S., Neverov S. V., Kokorekin V. A., Petrosyan V. A.
Electrooxidation Is a Promising Approach to Functionalization of Pyrazole-Type Compounds //
Molecules. – 2021. – V. 26. – No. 16. – P. 4749.

135. Janin Y. L. Preparation and Chemistry of 3/5-Halogenopyrazoles // Chem. Rev. – 2012. – V. 112.
– No. 7. – P. 3924–3958.

136. Zhao Z., Wang Z. Halogenation of Pyrazoles Using N-Halosuccinimides in CCl<sub>4</sub> and in Water // Synth. Commun. – 2007. – V. 37. – No. 1. – P. 137–147.

137. Guillou S., Bonhomme F. J., Ermolenko M. S., Janin Y. L. Simple preparations of 4 and 5iodinated pyrazoles as useful building blocks // Tetrahedron – 2011. – V. 67. – No. 44. – P. 8451– 8457.

138. Matthews H. R., Bucke L. C., Blackman A. G. Electrophilic substitution of metal-coordinated pyrazole: nitration, sulfonation and bromination of  $[Co(NH_3)_5(pyzH)]^{3+}$  (pyzH = pyrazole) // Inorg. Chim. Acta. – 1998. – V. 277. – No. 1. – P. 89–97.

139. Савина Ю. В., Иванов А. А., Шестопалов М. А. Бромирование пиразольных и пиразолатных лигандов в [Mo<sub>5</sub>S<sub>5</sub>(pz)<sub>4</sub>(pzH<sub>)5</sub>]Br<sub>2</sub> // Журн. структ. химии – 2023. – V. 64. – No. 12. – Р. 122349.

140. Vaughan J. D., Lambert D. G., Vaughan V. L. Kinetics and Mechanism of Iodination of Pyrazole.
Comparative Reactivities of Pyrazole and Imidazole // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – V. 86. – No. 14. –
P. 2857–2861.

141. Vaughan J. D., Jewett G. L., Vaughan V. L. Kinetics of iodination of 1-alkylpyrazoles. Relative electrophilic reactivities of 1-substituted and 1-unsubstituted pyrazoles // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – V. 89. – No. 24. – P. 6218–6221.

142. Feliz M., Llusar R., Uriel S., Vicent C., Humphrey M. G., Lucas No. T., Samoc M., Luther-Davies B. Solid state synthesis, structure and optical limiting properties of seleno cuboidal clusters [M<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>X<sub>3</sub>(diphosphine)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (M=Mo, W; X=Cl, Br) // Inorg. Chim. Acta. – 2003. – V. 349. – P. 69–77.

143. Hernández-Molina R., Sokolov M., Clegg W., Esparza P., Mederos A. Preparation and characterization of triangular clusters [M<sub>3</sub>Q<sub>4</sub>(acac)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (M=Mo, W; Q=S, Se) // Inorg. Chim. Acta. – 2002. – V. 331. – No. 1. – P. 52–58.

144. 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. – No. 40. – P. 10477–10484.

145. Chen W., Nguyen N. T., Wilmet M., Dumait N., Makrygenni O., Matsui Y., Takei T., Cordier stéphane, Ohashi N., Uchikoshi T., Grasset F. ITO@SiO<sub>2</sub> and ITO@{M<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>}@SiO<sub>2</sub> (M = Nb, Ta)

Nanocomposite Films for Ultraviolet-Near Infrared Shielding // Nanoscale Adv. – 2019. – V. 1. – P. 3693–3698.

146. 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. – No. 8. – P. 114.

## Приложение

Таблица П1.

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для [ $\{Mo_5Se_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]Br·4pzH ([ $Mo_5Se_5$ ]<sup>+</sup>), [ $\{Mo_5Se_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ([ $Mo_5Se_5$ ]<sup>+</sup>), [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ]Br·pzH·H<sub>2</sub>O ([ $Mo_5S_5$ ]<sup>+</sup>).

Соединение	[M05Se5] <sup>+</sup>	[Mo5Se5] <sup>2+</sup>	$[Mo_5S_5]^+$
Эмпирическая формула	$C_{39}H_{48}BrMo_5N_{26}Se_5$	$C_{27}H_{36}Br_2Mo_5N_{18}O_2Se_5$	$C_{30}H_{38}BrMo_5N_{20}OS_5$
Молекулярная масса	1835,44	1679,06	1414,71
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Тетрагональная	Ромбическая	Ромбическая
ПГС	P4/n	C222 <sub>1</sub>	P ccn
<i>a</i> , Å	15,6443(4)	15,6320(10)	14,7541(3)
b, Å	15,6443(4)	25,5634(15)	14,8128(5)
<i>c</i> , Å	11,3058(2)	12,2766(8)	21,3266(7)
a, °	90	90	90
<i>β</i> , °	90	90	90
γ, °	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2767,03(15)	4905,8(5)	4660,9(2)
Ζ	2	4	4
$\rho_{\text{выч}}, g/cm^3$	2,203	2,273	2,016
μ, mm <sup>-1</sup>	5,171	6,629	2,442
F (000)	1758	3160	2764
Размер кристалла	$0,22 \times 0,15 \times 0,12$	$0,21 \times 0,15 \times 0,12$	$0,\!18  imes 0,\!14  imes 0,\!08$
Диапазон Ѳ, °	от 1,801 до 28,298	от 2,255 до 27,256	от 2,170 до 27,507
	$-20 \le h \le 19$	$-18 \le h \le 20$	$-11 \le h \le 18$
Диапазон индексов	$-20 \le k \le 20$	$-32 \le k \le 32$	$-19 \le k \le 19$
	$-15 \le l \le 9$	$-15 \le l \le 15$	$-27 \le l \le 27$
Измеренных отражений	21000	20573	34739
Независимых отражений	$3441 [R_{int} = 0,0251]$	5450 [ $R_{int} = 0,0433$ ]	$5324 [R_{int} = 0.0571]$
Данные/ограничения/ параметры	3441/0/183	5450/12/293	5324/27/305
Значение S-фактора по F <sup>2</sup>	1,053	1,064	1,022
$R_1 / wR_2(\mathbf{I} > 2\sigma(\mathbf{I}))$	0,0197/0,0493	0,0331/0,0814	0,0294/0,0586
$R_1 / wR_1$ (all data)	0,0233/0,0506	0,0462/0,0852	0,0412/0,0611
$\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min} \left( e \cdot {\rm \AA}^{-3} \right)$	1,282/-1,362	0,913/-0,715	1,135/-0,789

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5$ ][ $Mo_6I_{14}$ ]·4CH<sub>3</sub>CN ([ $Mo_5S_5$ ][ $Mo_6I_{14}$ ]), [ $\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_4Br^a$ ]·2,5H<sub>2</sub>O·0,5DMF ([ $Mo_5S_5Br^a$ ]·2,5H<sub>2</sub>O·0,5DMF), [ $\{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4\}(pzH)_5$ ]·CH<sub>3</sub>CN·Et<sub>2</sub>O ([ $Mo_5S_5(Br-pz)$ ]·CH<sub>3</sub>CN·Et<sub>2</sub>O).

Соединение	[M05S5][M06I14]	[M0585Br <sup>a</sup> ]·2,5H2O	[Mo <sub>5</sub> S <sub>5</sub> (Br-pz)]
		·0,5DMF	·CH3CN·Et2O
Эмпирическая формула	$C_{35}H_{44}I_{14}Mo_{11}N_{22}S_5$	C <sub>25,5</sub> H <sub>36,5</sub> Br <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> N <sub>16,5</sub> O <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	$C_{33}H_{41}Br_6Mo_5N_{19}OS_5$
Молекулярная масса	3765,16	1422,03	1839,31
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
ПГС	<i>C</i> 2/c	<i>C</i> 2	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> , Å	15,4321(9)	14,6680(16)	12,1687(5)
b, Å	15,6714(9)	23,7909(16)	15,4833(6)
<i>c</i> , Å	33,2330(17)	13,6723(11)	30,8952(12)
<i>α</i> , °	90	90	90
<i>β</i> , °	92,317(2)	90,281(4)	94,8520(10)
γ, °	90	90	90
V, Å <sup>3</sup>	8030,6(8)	4771,1(7)	5800,2(4)
Ζ	4	4	4
$\rho_{\rm BbIY}, g/cm^3$	3,114	1,980	2,106
μ, mm <sup>-1</sup>	7,209	3,219	5,412
F (000)	6768	2756	3520
Размер кристалла	$0,\!06\times0,\!02\times0,\!02$	0,115 × 0,10 × 0,006	$0,05 \times 0,04 \times 0,004$
Диапазон Ѳ, °	от 1,935 до 27,516	от 2,204 до 27,540	от 1,472 до 30,560
	$-20 \le h \le 20$	$-19 \le h \le 17$	$-17 \le h \le 17$
Диапазон индексов	$-20 \le k \le 20$	$-30 \le k \le 30$	$-22 \le k \le 22$
	$-42 \le l \le 43$	$-17 \le l \le 17$	$-44 \le l \le 43$
Измеренных отражений	47817	23934	74634
Независимых отражений	9222 [ $R_{int} = 0,0547$ ]	$10881 [R_{int} = 0,0604]$	17726 [ $R_{int} = 0,1217$ ]
Данные/ограничения/ параметры	9222/12/396	10881/61/580	17726/0/626
Значение S-фактора по F <sup>2</sup>	1,009	1,075	1,029
$R_1 / wR_2(\mathbf{I} > 2\sigma(\mathbf{I}))$	0,0301/0,0551	0,0600/0,1559	0,0778/0,1774
$R_I / wR_I$ (all data)	0,0465/0,0596	0,0912/0,1707	0,1485/0,1977
$\Delta  ho_{max} / \Delta  ho_{min} \left( e \cdot {\rm \AA}^{-3}  ight)$	0,935/-0,930	1,914/-1,316	2,246/-1,163

Таблица П1. Продолжение

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для  $[{Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4}(pzH)_4Br^a] \cdot 1,25H_2O \cdot 2DMSO$  ([ $Mo_5S_5(\mu-4-Br-pz)_4$ ](4-Br-pzH)\_4Br^a]  $\cdot 5DMF \cdot Et_2O$ 

 $([Mo_5S_5(Br-pz)(Br-pzH)Br^a] \cdot 5DMF \cdot Et_2O), [\{W_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5][Mo_6I_{14}] \cdot 4CH_3CN$ 

Соединение	[Mo <sub>5</sub> S <sub>5</sub> (Br-pz)Br <sup>a</sup> ]·1,25H <sub>2</sub> O	Mo5S5(Br-pz)(Br-pzH)Br <sup>a</sup> ]	[{W5S5(µ-pz)4}(pzH)5]
	·2DMSO	·5DMF·Et <sub>2</sub> O	[M06I14]·4CH3CN
Эмпирическая формула	$C_{28}H_{36,5}Br_6Mo_5N_{16}O_{3,25}S_7$	$C_{43}H_{65}Br_{10}Mo_5N_{21}O_6S_5$	$C_{35}H_{44}I_{14}Mo_6N_{22}S_5W_5\\$
Молекулярная масса	1832,81	2411,26	4204,71
Температура, К	150(2)	150(2) K	150(2)
Сингония	Моноклинная	Тетрагональная	Monoclinic
ПГС	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /m	P4/n	<i>C</i> 2/c
<i>a</i> , Å	12,4399(4)	17,1347(5)	15,4662(5)
b, Å	20,9936(7)	17,1347(5)	15,7061(4)
<i>c</i> , Å	13,9325(5)	12,3847(6)	33,2431(9)
<i>α</i> , °	90	90	90
<i>β</i> , °	107,891(2)	90	92,3540(10)
γ, °	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3462,6(2)	3636,1(3)	8068,4(4)
Z	2	2	4
$\rho_{\rm выч}, g/cm^3$	1,758	2,202	3,461
μ, mm <sup>-1</sup>	4,591	6,535	13,521
F (000)	1749	2316	7408
Размер кристалла	$0,\!16\times0,\!09\times0,\!065$	0,13 × 0,09 × 0,01	$0,18 \times 0,10 \times 0,09$
Диапазон Ѳ, °	от 1,536 до 28,733	от 1,681 до 30,522°	от 2,188 до 27,131
	$-16 \le h \le 16$	$-24 \le h \le 22$	$-19 \le h \le 18$
Диапазон индексов	$-28 \le k \le 28$	$-24 \le k \le 24$	$-17 \le k \le 20$
	$-18 \le l \le 18$	$-17 \le l \le 14$	$-28 \le l \le 42$
Измеренных	40306	37691	25879
Независимых отражений	9171 [ $R_{int} = 0,0496$ ]	5501 [ $R_{int} = 0,0694$ ]	8908 [R <sub>int</sub> = 0,0410]
Данные/ограничения/ параметры	9171/18/358	5501/42/252	8908/0/396
Значение S-фактора по F <sup>2</sup>	1,050	1,069	1,093
$R_1 / wR_2(\mathbf{I} > 2\sigma(\mathbf{I}))$	0,0733/0,2064	0,0678/0,2021	0,0314/0,0545
$R_I / wR_I$ (all data)	0,0972/0,2169	0,1081/,2226	0,0401/0,0567
$\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min} \left( e \cdot \text{\AA}^{-3} \right)$	2,150/-1,054	2,506/-3,608	1,329/-1,104



Рис. П1. ИК-спектры [MosSes]<sup>+</sup> и [MosSes]<sup>2+</sup> в сравнении с пиразолом.



Рис. П2. Кривые ТГ и ДТГ соединения [MosSes]<sup>+</sup>, скорость нагрева 10°С/мин.



Рис. ПЗ. Кривые ТГ и ДТГ соединения [MosSes]<sup>2+</sup>, скорость нагрева 10°С/мин.



Рис. П4. ИК-спектры [Mo5S5]<sup>+</sup>, [Mo5S5]<sup>2+</sup>, [Mo5S5Br<sup>a</sup>], [Mo5S5(Br-pz)] и [Mo5S5(Br-pz)Br<sup>a</sup>] в сравнении с пиразолом.