

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

кандидат химических наук **Иванов Антон Андреевич**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент **Мусина Эльвира Ильгизовна**
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный
исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии
наук», ведущий научный сотрудник

кандидат химических наук **Николаевский Станислав Александрович**
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва, старший научный сотрудник

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится «13» марта 2024 г. в 12:00
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «18» января 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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-, трёх-, четырёх-, 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 характеристики, изучении их реакционной способности и физико-химических свойств.

Для достижения поставленной цели, решались следующие **задачи**:

- 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 (окислительно-восстановительные 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

В результате выполнения диссертационной работы впервые был открыт и охарактеризован новый тип кластерных соединений – пятиядерные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама $[\{M_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{n+}$ ($M = Mo, Q = S, Se, n = 1, 2; M = W, Q = S, Se, n = 2$). 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

$\text{Mo}_6\text{Br}_{12}/\text{Na}_2\text{S}/\text{S}/\text{pzH}$, используемой для синтеза пятиядерных кластерных комплексов молибдена, обнаружено образование октаэдрических халькогалогенидных кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{S}_2\text{Br}_6\}(\text{pzH})_6]^{2+}$. Показано, что в системе $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}/\text{Na}_2\text{S}/\text{Se}/\text{pzH}$ происходит образование смеси смешаннохалькогенидных кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_5\text{S}_{5-x}\text{Se}_x(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{2+}$, где $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$. На примере сульфидного кластера молибдена продемонстрирована модификация лигандного окружения: i) селективное бромирование по четвертому положению как мостиковых пиразолатных, так и терминальных пиразольных лигандов; ii) 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 комплексы $[\{\text{M}_5\text{Q}_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{2+}$ способны претерпевать два последовательных одноэлектронных восстановления с образованием форм $[\{\text{M}_5\text{Q}_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^+$ и $[\{\text{M}_5\text{Q}_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^0$, 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.

Практическая и теоретическая 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_5 , ранее известный только для галогенидных комплексов молибдена и вольфрама. Впервые продемонстрировано 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 характеристики полученных соединений использовались физико-химические методы анализа: ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, электронная спектроскопия диффузного отражения, рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгенофазовый анализ (РФА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{77}Se , термogravиметрический 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). Окислительно-восстановительные свойства изучали с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Положения, выносимые на защиту:

- методы получения пятиядерных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама $[\{M_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{m+}$ ($M = \text{Mo}, Q = \text{S}, \text{Se}, n = 1, 2; M = \text{W}, Q = \text{S}, \text{Se}, n = 2$);
- 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 характеристики всех полученных соединений набором физико-химических методов анализа, в том числе результаты исследования кристаллических структур полученных соединений и результаты изучения соединений методом ЯМР-спектроскопии;
- 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. Яньшолу 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 конференция «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.

Структура и объем 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по халькогенидным кластерным комплексам молибдена и вольфрама различной нуклеарности и пятиядерным галогенидным кластерным комплексам. Последова-

тельно рассматриваются наиболее представительные семейства халькогенидных кластеров – треугольные, тетраэдрические и октаэдрические кластерные комплексы. Для каждой группы сначала описываются полимерные соединения, содержащие кластерное ядро $\{M_3Q_7\}$, $\{M_4Q_4\}$ и $\{M_6Q_8\}$, их строение и методы синтеза. Затем рассматриваются методы получения молекулярных кластерных комплексов с соответствующим ядром. Для треугольных комплексов $\{M_3Q_7\}$ описаны методы вырезания кластерного ядра из полимерных предшественников: взаимодействие с фосфинами и солями тетрафенилфосфония, взаимодействие с полисульфидом аммония и метод механохимической активации. Для тетраэдрических комплексов $\{M_4Q_4\}$ рассмотрены методы синтеза в растворе и получение комплексов путём высокотемпературного ампульного синтеза. Подробно рассмотрены молекулярные октаэдрические кластерные комплексы – от работ, посвящённых синтезу первых соединений данного типа, до работ последних лет, посвящённых изучению биологической активности комплексов $\{M_6Q_8\}L_6$. Последний раздел главы посвящён пятиядерным галогенидным кластерам, как единственным представителям, имеющим схожее строение с соединениями, полученными в данной работе. Рассмотрены известные на данный момент пятиядерные кластерные комплексы молибдена и вольфрама, описано их строение, методы синтеза и окислительно-восстановительные свойства.

Таким образом, обзор литературы показывает, что за более чем 60 лет изучения химии халькогенидных комплексов молибдена и вольфрама 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, 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.

Во *второй главе* приведён перечень применяемых в работе оборудования и реактивов. Описаны методы получения и характеристики пятиядерных кластерных комплексов.

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению. Глава разделена на три части. Первая часть посвящена разработке методов синтеза пятиядерных кластерных комплексов. Во второй части обсуждается их реакционная способность в реакциях замещения или модификации лигандов. В третьей части обсуждаются физико-химические свойства кластерных комплексов.

Получение и характеристика пятиядерных кластерных комплексов

В данной работе получена серия пятиядерных кластерных комплексов молибдена и вольфрама $[\{M_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{n+}$ ($M = \text{Mo}, Q = \text{S}, \text{Se}, n = 1, 2; M = \text{W}, Q = \text{S}, \text{Se}, n = 2$) ($\{M_5Q_5\}$). Первыми среди них были синтезированы селенидные кластеры молибдена $[\{Mo_5Se_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{n+}$ ($n = 1, 2$). Для получения пятиядерных кластеров в качестве исходного соединения использовали кластерный комплекс « $KMo_6Se_8Br_4$ », который в литературе описан как « $K_xMo_6Se_8Br_4$ » ($x = 6, 7$) (формула соединения была уточнена в ходе данной диссертационной работы), который реагирует с расплавом трифенилфосфина с образованием соединения $[\{Mo_6Se_8\}(\text{PPh}_3)_6]$. Аналогичным образом, в реакции « $KMo_6Se_8Br_4$ » с пиразолом, мы ожидали образования октаэдрического кластерного комплекса $[\{Mo_6Se_8\}(\text{pzH})_6]$. Однако, взаимодействие « $K_xMo_6Se_8Br_6$ » с пиразолом в запаянной ампуле при температуре 200°C в течение 48 часов, с последующим медленным охлаждением приводит к образованию кристаллов соединения $[\{Mo^{III}_5(\mu_3\text{-Se})_4(\mu_4\text{-Se})(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}\cdot 4\text{pzH}$ ($[Mo_5Se_5]^+$), строение которого было определено методом PCA (рис. 1).

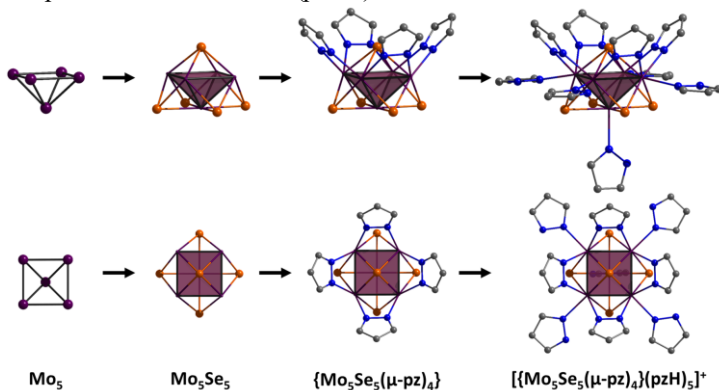


Рисунок 1. Строение кластерного катиона $[\{Mo_5(\mu_3\text{-Se})_4(\mu_4\text{-Se})(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^+$.

Металлокластер в $[Mo_5Se_5]^+$ образован пятью атомами молибдена, лежащими в вершинах квадратной пирамиды. Четыре атома селена, координированных по μ_3 -типу, располагаются над каждой треугольной гранью пирамиды, в то время как один атом селена, координированный по μ_4 -типу, располагается над основанием пирамиды. Также четыре пиразолатных мостиковых лиганда координированы к атомам молибдена в основании пирамиды, давая таким образом кластерное ядро $\{Mo_5(\mu_3\text{-Se})_4(\mu_4\text{-Se})(\mu\text{-pz})_4\}^+$. Дополнительно к каждому атому молибдена координирована одна молекула пиразола. Четыре из этих лигандов, координированные к атомам в основании пирамиды, обозначим как *базальные* (pzH^{bs} , от англ. basal, лежащий в

основании), а один, координированный к вершине пирамиды, как *апикальный* (**pzH^a**, от англ. apical). Переходя от частного случая к общему, можно получить семейство соединений с общей формулой [$M_5(\mu_3-Q)_4(\mu_4-Q)(\mu-pz)_4(pzH)_5$]ⁿ⁺, где M = Mo, W, а Q = S, Se.

Кристаллы **[Mo₅Se₅]⁺** можно отобрать вручную из реакционной смеси для проведения различных анализов (элементный анализ, РФА, ТГА, ЭПР-спектроскопия и др.). При растворении **[Mo₅Se₅]⁺** в различных органических растворителях (ДМСО, ДМФА, ацетонитрил, метанол, этанол и ацетон) происходит окисление кластерного катиона [$\{Mo^{III}_5Se_5(\mu-pz)_4(pzH)_5\}$] кислородом воздуха с образованием [$\{Mo^{III}_4Mo^{IV}Se_5(\mu-pz)_4(pzH)_5\}^{2+}$]. Такой переход наиболее быстро протекает при экстракции из реакционной смеси. При растворении отобранных кристаллов **[Mo₅Se₅]⁺**, то есть соединения в чистом виде, окисление происходит гораздо медленнее, и этот процесс можно наблюдать по изменению в ЭСП в течении времени (рис. 2).

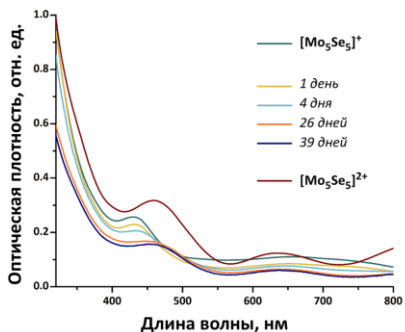


Рисунок 2. ЭСП комплекса **[Mo₅Se₅]⁺** в ацетонитриле в зависимости от времени.

Кластерный комплекс [$\{Mo_5Se_5(\mu-pz)_4(pzH)_5\}Br_2 \cdot 2H_2O$] (**[Mo₅Se₅]²⁺**) получали при растворении в ацетонитриле реакционной смеси, полученной в реакции « $K_xMo_6Se_8Br_6$ » с пиразолом. Выход соединения составляет 25%. Строение было определено методом PCA.

Исследование **[Mo₅Se₅]²⁺** методом спектроскопии ЯМР было проведено на ядрах ¹H, ¹³C, ⁷⁷Se. ¹H ЯМР-спектр соединения содержит восемь сигналов, относящихся к трём различным типам лигандов: мостиковым пиразолатным лигандам и двум видам терминальных лигандов – базальным и апикальному (рис. 3). Мостиковые пиразолатные лиганды дают два сигнала с относительными интегральными интенсивностями 4 (H^{4br}, **br** = bridging, мостиковый) и 8 (H^{3br} и H^{5br}), расположенные на 6,26 и 7,53 м.д., соответственно. Три сигнала с

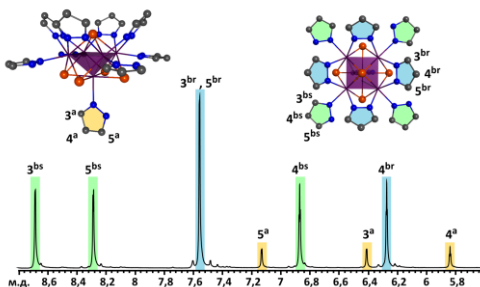


Рисунок 3. ¹H ЯМР-спектр **[Mo₅Se₅]²⁺** в метаноле- d_4 .

относительной интенсивностью 4, относящиеся к базальным молекулам пиразола сдвинуты в сторону слабого поля ($H4^{bs}$ на 6,85 м.д. и $H3^{bs}$ и $H5^{bs}$ на 8,67 и 8,26 м.д. соответственно). Сигналы от апикальной молекулы пиразола сдвинуты в сторону сильного поля. Три сигнала с относительной интенсивностью 1, располагаются соответственно на 5,79 ($H4^a$), 6,36 ($H3^a$) и 7,10 м.д. ($H5^a$).

В масс-спектрах соединения присутствуют как формы с зарядом 2+, так и 1+ (рис. 4), однако все они относятся к кластерному комплексу $[Mo_5Se_5]^{2+}$. Наиболее интенсивный сигнал соответствует форме $\{[Mo_5Se_5(pz)_4](pzH)_5]Br\}^+$. Остальные сигналы, с меньшей интенсивностью, соответствуют различным формам соединения, которые могут образовываться в процессе ионизации.

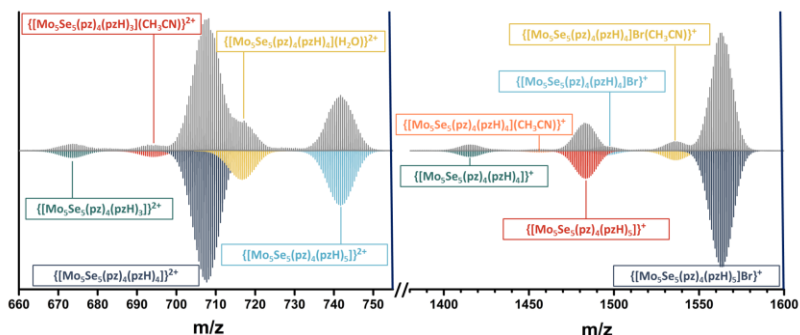
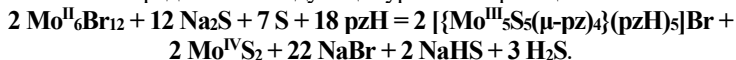


Рисунок 4. Фрагменты ESI-MS спектра $[Mo_5Se_5]^{2+}$ в ацетонитриле.

Для синтеза сульфидных кластеров молибдена был разработан одностадийный ампульный метод синтеза, суть которого заключается в одновременном замещении как внутренних, так и внешних лигандов в Mo_6Br_{12} , для этого использовали систему $Mo_6Br_{12}/Na_2S/S/pzH$. В данной реакции расплав пиразола выступает в качестве реакционной среды и источника органических лигандов, а элементарная сера выступает окислителем. В результате реакции происходит образование комплекса $[Mo_5S_5(\mu-pz)_4](pzH)_5]Br \cdot pzH \cdot H_2O$ ($[Mo_5S_5]^+$), строение которого было определено методом PCA. После протекания реакции, помимо целевого продукта, в ампуле содержится избыток непрореагировавшего пиразола, NaBr, а также чёрный нерастворимый рентгеноаморфный порошок, содержащий молибден и серу в соотношении 1:2, из чего мы сделали вывод, что это соединение – дисульфид молибдена MoS_2 , который образуется при окислении молибдена и отщеплении одной из вершин исходного октаэдра Mo_6 . Таким образом можно предложить следующее уравнение реакции:



Аналогично селенидному комплексу, при растворении соединения происходит одноэлектронное окисление кластерного катиона кислородом воздуха. При экстракции из реакционной смеси образуется кластерный комплекс состава $[\{Mo_5S_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5]Br_2 \cdot 2H_2O$ ($[Mo_5S_5]^{2+}$) с выходом около 60% на Mo_6Br_{12} . Соединение также было охарактеризовано методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, РСА. 1H 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 (рис.5). Положения сигналов в спектре очень близки к таковым в спектре селенидного кластера.

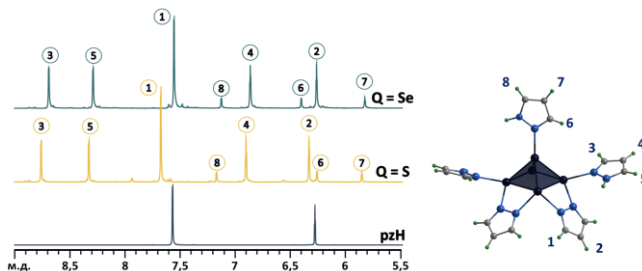
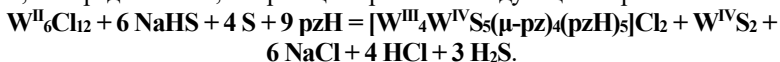


Рисунок 5. 1H ЯМР-спектры соединений $[Mo_5Se_5]^{2+}$ и $[Mo_5S_5]^{2+}$ в метаноле- d_4 .

В масс-спектре соединения присутствуют как формы с зарядом $2+$, так и $1+$, однако все они относятся к кластерному комплексу $[Mo_5S_5]^{2+}$. Наиболее интенсивный сигнал соответствует форме $\{[\{Mo_5S_5(pz)_4\}(pzH)_5]Br\}^+$.

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. В ходе работы мы обнаружили, что, если в случае пятиядерных комплексов молибдена в результате ампульного синтеза образуются 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 $2+$ ($[\{Mo^{III}_4Mo^{IV}_1Q_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5]^{2+}$), то в случае кластеров вольфрама (как сульфидных так и селенидных) во время синтеза сразу образуются комплексы с зарядом катиона $2+$ ($[\{W^{III}_4W^{IV}_1Q_5(\mu-pz)_4\}(pzH)_5]^{2+}$).

Для синтеза кластерного комплекса $[\{W_5S_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]\text{Cl}_2$ ($[W_5S_5]^{2+}$) исходные реагенты W_6Cl_{12} , $NaHS$, 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 $[W_5S_5]^{2+}$ с выходом около 46% (замена Na_2S на $NaHS$ позволила увеличить выход продукта с 25 до 46%). После протекания синтеза, помимо целевого продукта, в ампуле содержится также избыток пиразола и дисульфид вольфрама WS_2 , который образуется вследствие удаления одной из вершин исходного октаэдра W_6 , аналогично тому, как при синтезе кластеров молибдена образуется MoS_2 . Так, мы предполагаем, что реакция протекает следующим образом:



Кластерный комплекс $[\{W_5Se_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]\text{Cl}_2$ ($[W_5Se_5]^{2+}$) получали в две стадии: на первой замещали внутренние лиганды в W_6Cl_{12} , получая промежуточный продукт состава « $NaW_6Se_{10}Cl_2$ », на второй стадии это соединение вводили в реакцию с пиразолом при 200°C в течение 48 часов. После экстракции хлористым метиленом получали $[W_5Se_5]^{2+}$ с выходом $\sim 10\%$.

Соединения $[W_5S_5]^{2+}$ и $[W_5Se_5]^{2+}$ были охарактеризованы методом ^1H ЯМР-спектроскопии (рис. 6) и масс-спектрометрии. В масс-спектрах обоих соединений основные сигналы соответствуют формам $\{W_5Q_5(\mu\text{-pz})_4(\text{pzH})_5\}^{2+}$, $\{W_5Q_5(\mu\text{-pz})_4(\text{pzH})_5\text{Cl}\}^+$ и $\{W_5Q_5(\mu\text{-pz})_4(\text{pzH})_5(\text{pz})\}^+$ ($Q = S, Se$).

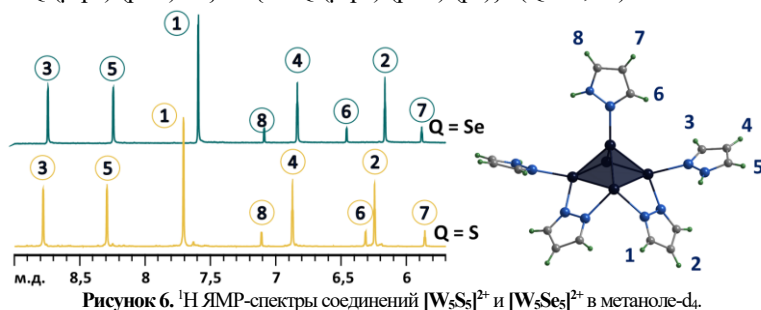


Рисунок 6. ^1H ЯМР-спектры соединений $[W_5S_5]^{2+}$ и $[W_5Se_5]^{2+}$ в метаноле- d_4 .

Пригодные для PCA кристаллы состава $[\{W_5S_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5][Mo_6I_{14}] \cdot 4CH_3CN$, были получены при кристаллизации соединения $[W_5S_5]^{2+}$ с анионом $[\{Mo_6I_8\}I_6]^{2-}$.

Реакционная способность пятиядерных кластерных комплексов

В диссертационной работе также была изучена реакционная способность пятиядерных кластерных комплексов $\{M_5Q_5\}$. Все превращения описаны на примере сульфидного комплекса молибдена $[Mo_5S_5]^{2+}$, однако, вследствие общности строения и свойств аналогичные превращения можно провести и для других кластеров семейства $\{M_5Q_5\}$.

В ходе работы мы обнаружили, что в реакции $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^{2+}$ с бромом, который изначально мы рассматривали как мягкий удобный окислитель, происходит бромирование мостиковых пиразолатных лигандов по четвертому положению ароматического кольца с образованием кластера $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-4-Br-pz})_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}_2$:



Анализ ЯМР-спектров исходного комплекса и продукта реакции с бромом подтверждает протекание реакции по такому пути. В спектре продукта реакции отсутствует один из сигналов, относящихся к мостиковым пиразолатным лигандам, в то время как мультиплетность сигнала от соседнего протона меняется с дублета на синглет. При этом мультиплетность и интенсивности остальных сигналов остаются неизменными (рис. 7).

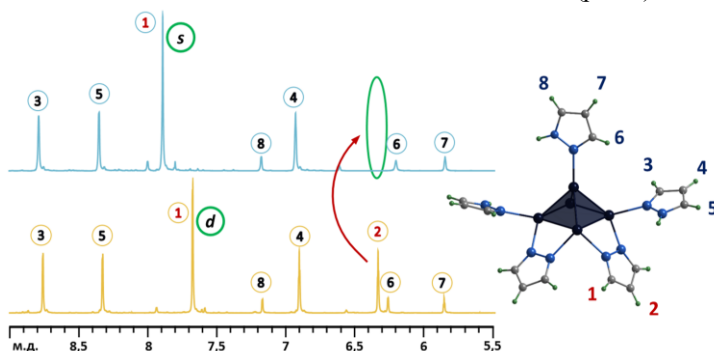


Рисунок 7. Фрагменты ^1H ЯМР-спектров комплекса $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^{2+}$ (снизу) и продукта реакции $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^{2+}$ с бромом (сверху) в метаноле- d_4 .

Для кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-4-Br-pz})_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}_2$ ($[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})]^{2+}$) были получены кристаллы, пригодные для PCA, состава $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-4-Br-pz})_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (рис. 8). В масс-спектре соединения сигналы с наибольшей интенсивностью соответствуют формам $\{\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-4-Br-pz})_4\}(\text{pzH})_5\}^+$ и $\{\{\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-4-Br-pz})_4\}(\text{pzH})_5\}\}^{2+}$, что дополнительно подтверждает состав соединения.

Замещение терминальных пиразольных лигандов изучали в реакциях $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^{2+}$ с лигандами фосфинового ряда (PPh_3 , $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), различными азолами (1,2,3-триазол, 1,2,4-триазол, имидазол) и органическими карбоновыми кислотами. Реакции с фосфинами и

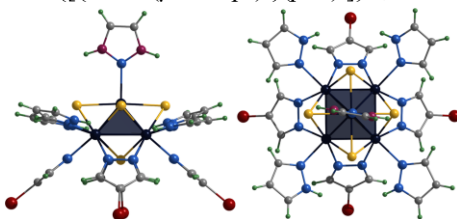


Рисунок 8. Структура кластерного катиона $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-4-Br-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{2+}$.

азолами либо не протекают, либо приводят к смеси продуктов, которую не удастся разделить. Однако в реакциях с карбоновыми кислотами (например, уксусной кислотой), в ЯМР-спектрах продукта реакции наблюдали появление сигналов от новой формы (рис. 9). Анализ ЯМР-спектра показывает, что в результате реакции

происходит дублирование всех сигналов исходного кластерного комплекса, кроме сигналов,

относящихся к апикальному

пиразольному лиганду. Помимо появления новых сигналов, можно заметить также рост относительной интенсивности сигналов, относящихся к свободному пиразолу, что дополнительно свидетельствует о замещении одного из лигандов и высвобождении пиразола.

Проведение дополнительных экспериментов, показало, что апикальная молекула пиразола замещается на бромид-анион, присутствующий в растворах кластерного комплекса. Добавление HBr позволяет сместить равновесие в сторону продуктов реакции $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{2+} + \text{Br}^- = [\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_4\text{Br}]^+ + \text{pzH}$ и выделить комплекс $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_4\text{Br}]^+\text{Br}^-$ ($[\text{Mo}_5\text{S}_5\text{Br}]^+$). При этом апикальная молекула пиразола в пятиядерных кластерах является более лабильным лигандом, чем базальные, а координация галогенид-иона является более предпочтительной, даже в случае присутствия в системе других молекул, которые могут потенциально выступать в роли лигандов. Для комплекса $[\text{Mo}_5\text{S}_5\text{Br}]^+$ были получены кристаллы состава $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_4\text{Br}]^+\text{Br}^- \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{DMF}$ (рис. 10). В ^1H ЯМР-спектре соединения отсутствуют сигналы, относящиеся к апикальной молекуле пиразола, в то время как остальные сигналы сохраняются (рис. 11). В

масс-спектре соединения основной сигнал соответствует форме $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_4\text{Br}]^+$. При этом в спектре не обнаружено форм, содержащих пять терминальных пиразольных лигандов.

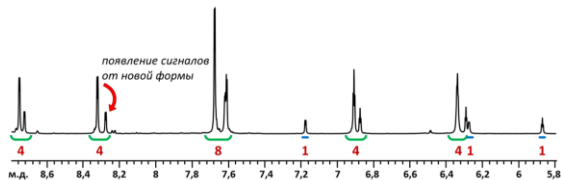


Рисунок 9. Фрагмент ^1H ЯМР-спектра продуктов взаимодействия $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^{2+}$ с уксусной кислотой в метаноле- d_4 .

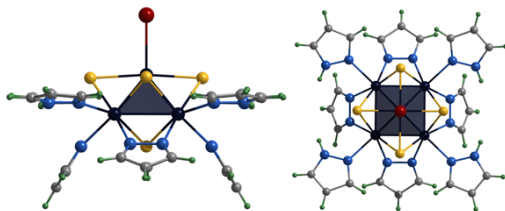


Рисунок 10. Строение кластерного катиона $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_4\text{Br}]^+$.

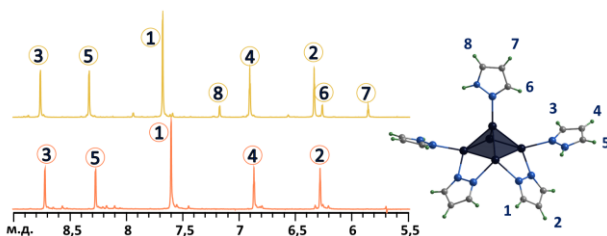


Рисунок 11. Фрагменты ^1H ЯМР-спектров комплексов $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^{2+}$ (сверху) и $[\text{Mo}_5\text{S}_5\text{Br}]^{2+}$ (снизу) в метаноле- d_4 .

Описанные выше реакции можно провести последовательно и получить кластерный комплекс $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-4-Br-pz})_4\}(\text{pzH})_4\text{Br}]^+$ ($[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})\text{Br}]^+$) (рис. 12). В ^1H ЯМР-спектре соединения 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. В масс-спектре соединения наиболее интенсивный сигнал соответствует форме состава $\{[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-4-Br-pz})_4\}(\text{pzH})_4\text{Br}]^+\}$.

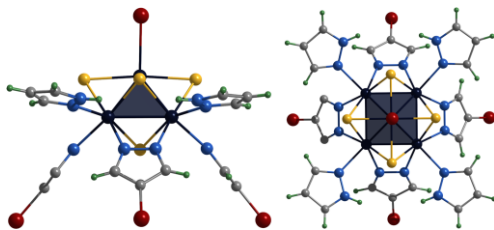


Рисунок 12. Строение кластерного катиона $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-4-Br-pz})_4\}(\text{pzH})_4\text{Br}]^+$.

В диссертационной работе также был найден метод бромирования терминальных пиразольных лигандов. Было установлено, что при замене растворителя в реакции бромирования комплекса $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^{2+}$ 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 $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-4-Br-pz})_4\}(4\text{-Br-pzH})_4\text{Br}]^+$ ($[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})(\text{Br-pzH})\text{Br}]^+$) (рис. 13). Согласно данным ^1H ЯМР-спектроскопии, бромирование терминальных лигандов происходит аналогично мостиковым лигандам – по четвёртому положению пиразольного кольца, являющемуся самым предпочтительным.

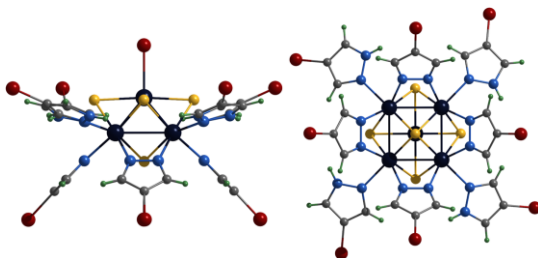


Рисунок 13. Строение кластерного катиона $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-4-Br-pz})_4\}(4\text{-Br-pzH})_4\text{Br}]^+$.

Физико-химические свойства пятиядерных кластерных комплексов

Среди полученных в работе соединений присутствуют два парамагнитных кластерных комплекса – $[\{\text{Mo}_5\text{Se}_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}\cdot 4\text{pzH}$ ($[\text{Mo}_5\text{Se}_5]^+$) и $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}\cdot \text{pzH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Mo}_5\text{S}_5]^+$). В обоих соединениях формальные степени окисления атомов молибдена равны +3, а число КСЭ, приходящихся на пирамиду Mo_5 равно 15. Таким образом, в соединениях присутствует один неспаренный электрон. Парамагнитные свойства соединений были подтверждены магнитными измерениями и ЭПР-спектроскопией. Магнитная восприимчивость соединений в диапазоне температур 80–300 К подчиняется закону Кюри-Вейса (рис. 14). Величина эффективного момента составляет 1,78(2) μB и 2,19(3) μB для $[\text{Mo}_5\text{Se}_5]^+$ и $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^+$ соответственно.

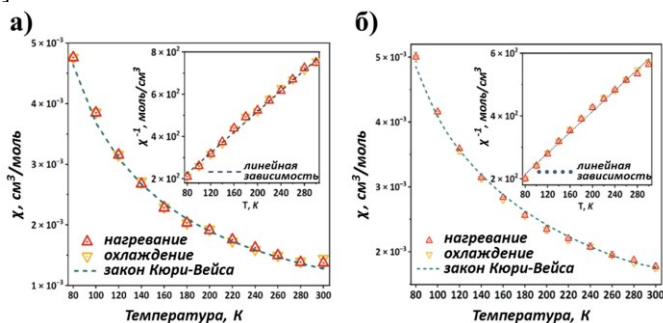


Рисунок 14. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединений $[\text{Mo}_5\text{Se}_5]^+$ (а) и $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^+$ (б).

Форма линии в спектрах ЭПР соответствует частице со спином $S = 1/2$ (рис. 15). В случае $[\text{Mo}_5\text{Se}_5]^+$ g-тензор обладает аксиальной симметрией ($g_{zz} < g_{xx} = g_{yy}$), главные значения составляют $g_{xx} = g_{yy} = 2,20$ и $g_{zz} = 1,99$ ($g_{\text{iso}} = 2,13$). Для $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^+$ главные значения g-тензора составляют $g_{xx} = 2,12$, $g_{yy} = 2,11$, и $g_{zz} = 1,99$ ($g_{\text{iso}} = 2,07$), в этом случае g-тензор обладает ромбической симметрией. Рассчитанные значения g-тензора в обоих случаях согласуются с экспериментальными данными.

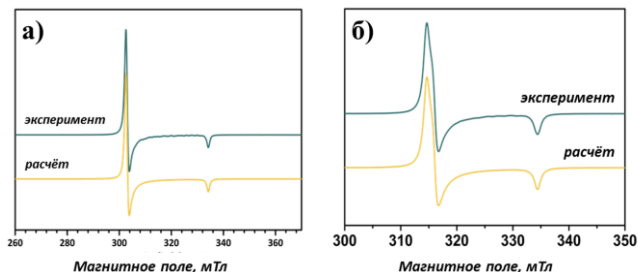


Рисунок 15. Спектры ЭПР соединений $[\text{Mo}_5\text{Se}_5]^+$ (а) и $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^+$ (б).

Изучение свойств полученных соединений методом ЦВА (рис. 16) показало, что все комплексы $[\text{Mo}_5\text{Q}_5]^{2+}$ способны претерпевать два последовательных обратимых одноэлектронных восстановления, переходя соответственно в формы $[\text{Mo}_5\text{Q}_5]^+$ и $[\text{Mo}_5\text{Q}_5]^0$. Потенциалы полуволн обоих переходов кластеров вольфрама сильно смещены в область меньших значений (Δ от 0,38 до 0,54 В) по сравнению с кластерами молибдена. Для комплексов одного металла значения потенциалов меняются незначительно при переходе от серы к селену (Δ не превышает 0,09 В). Более низкие значения потенциалов окисления (в частности перехода $[\text{M}_5\text{Q}_5]^+ \rightarrow [\text{M}_5\text{Q}_5]^{2+}$) для кластеров вольфрама, могут являться причиной того, что в ходе ампульного синтеза происходит образование окисленной формы $[\text{W}_5\text{Q}_5]^{2+}$, а не $[\text{W}_5\text{Q}_5]^+$.

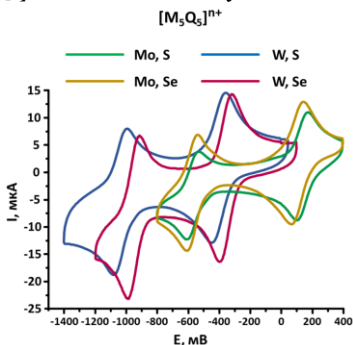


Рисунок 16. ЦВА кривые $[\text{M}_5\text{Q}_5]^{2+}$ в ацетонитриле. Скорость развертки 500 мВ/с, электрод сравнения Ag/AgCl.

Кривые ЦВА соединений, полученных модификацией кластерного комплекса $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^{2+}$, представлены на рис. 17. При замене или модификации лигандов окислительно-восстановительные переходы сохраняются. Бромирование пиразолатных лигандов приводит к увеличению значений потенциалов и не оказывает влияния на обратимость процессов. Замена апикального лиганда на бромид-ион, напротив, приводит к уменьшению значений потенциалов при этом второе восстановление становится необратимым в условиях эксперимента. Для продукта, полученного последовательной модификацией, наблюдается суперпозиция двух эффектов, приводящая к незначительному уменьшению значений потенциалов. Бромирование внешних пиразольных лигандов также приводит к увеличению значений потенциалов переходов.

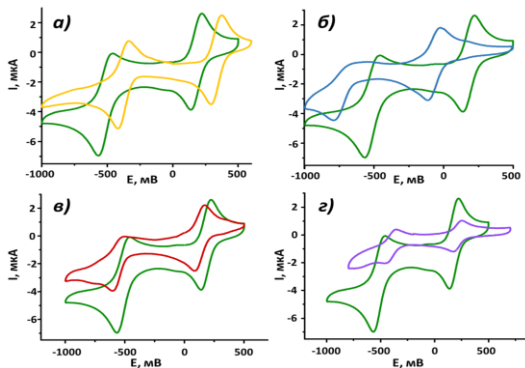


Рисунок 17. ЦВА кривые $[\text{Mo}_5\text{S}_5\text{Br}^{\text{a}}]^+$ (а), $[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})]^{2+}$ (б), $[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})\text{Br}]^+$ (в), $[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})(\text{Br-pzH})\text{Br}]^+$ (г) в сравнении с $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^{2+}$ в хлористом метиле. Скорость развертки 100 мВ/с, электрод сравнения Ag/AgCl.

Для соединений $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^+$, $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^{2+}$, $[\text{Mo}_5\text{S}_5\text{Br}^a]^+$, $[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})]^{2+}$, $[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})\text{Br}^a]^+$ были записаны электронные спектры поглощения (рис. 18) и спектры диффузного отражения. Все исследуемые соединения поглощают излучение в широком диапазоне длин волн от 200 до 1500 нм. Для растворов всех соединений характерно наличие интенсивной полосы поглощения на 400–440 нм, а также полос в видимом и ближнем ИК диапазоне. В спектре $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^+$ отсутствует явная полоса поглощения в ближней ИК-области, однако это соединение поглощает излучение во всём исследуемом диапазоне 200 – 2000 нм. Модификация лигандного окружения, влияет на положение и интенсивность полос поглощения в видимом диапазоне и практически не влияет на поглощение в области 1000–1500 нм. Наибольшее влияние на поглощение соединений в ИК-области оказывает заряд кластерного ядра. Спектроэлектрохимические эксперименты демонстрируют возможность изменения спектра поглощения комплексов при приложении электрического потенциала (рис. 19). Спектр поглощения, полученный при электрохимическом восстановлении комплекса $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^{2+}$, хорошо согласуется со спектром $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^+$. Спектры поглощения, полученные для двух других комплексов, должны соответствовать восстановленным формам $[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})]^+$, $[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})\text{Br}^a]^0$.

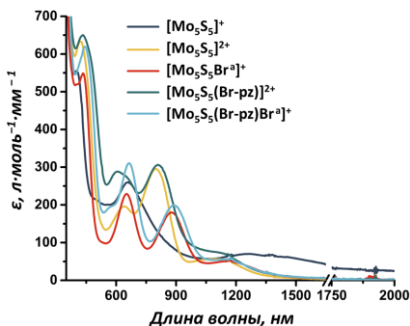


Рисунок 18. Электронные спектры поглощения кластерных комплексов.

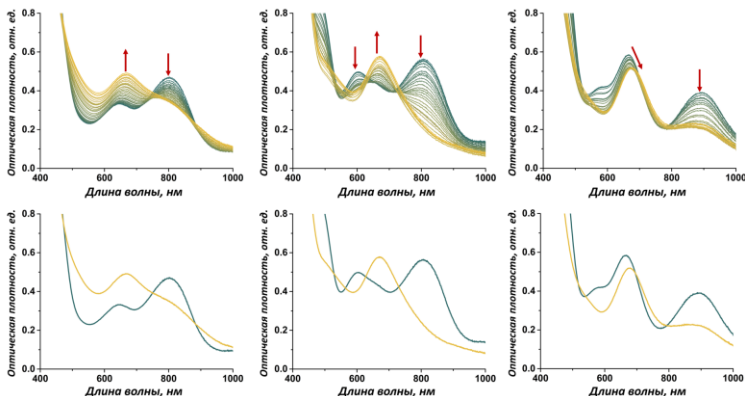


Рисунок 19. Электронные спектры поглощения в хлористом метиле при приложении электрического потенциала а) $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^{2+}$, б) $[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})]^{2+}$, в) $[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})\text{Br}^a]^+$. Сравнение первого и последнего спектра а) $[\text{Mo}_5\text{S}_5]^{2+}$, б) $[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})]^{2+}$, в) $[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{Br-pz})\text{Br}^a]^+$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Открыто семейство пятиядерных сульфидных и селенидных кластерных комплексов молибдена $[\{Mo_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]Br_n$ ($Q = S, Se; n = 1, 2$) и вольфрама $[\{W_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]Cl_2$ ($Q = S, Se$). Разработаны методы синтеза соединений, определена их структура и изучена реакционная способность.
2. Показано, что в реакции кластерного комплекса $[\{Mo_5S_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]Br_2$ с HBr происходит селективное замещение апикального пиразольного лиганда на бромид-ион с образованием $[\{Mo_5S_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_4Br]Br$.
3. Показано, что продукты взаимодействия кластерного комплекса $[\{Mo_5S_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]Br_2 \cdot 2H_2O$ с Br_2 зависят от условий проведения реакции. При проведении реакции в хлористом метиле происходит селективное бромирование мостиковых пиразолатных лигандов с образованием кластерного комплекса $[\{Mo_5S_5(\mu\text{-4-Br-pz})_4\}(\text{pzH})_5]Br_2$. 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 $[\{Mo_5S_5(\mu\text{-4-Br-pz})_4\}(4\text{-Br-pzH})_4Br]Br$.
4. Изучены магнитные свойства 15-электронных кластерных комплексов молибдена $[\{Mo_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]Br$ ($Q = S, Se$). 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_B и 2,19(3) μ_B для селенидного и сульфидного кластерных комплексов соответственно.
5. Методом ЦВА изучены окислительно-восстановительные свойства пятиядерных комплексов $[\{M_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{2+}$ ($M = Mo, W; Q = S, Se$). Для всех соединений показано наличие двух последовательных обратимых одноэлектронных восстановлений, соответствующих образованию $[\{M_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]^+$ и $[\{M_5Q_5(\mu\text{-pz})_4\}(\text{pzH})_5]$. Показано, что значения потенциалов переходов для комплексов вольфрама значительно ниже, чем для комплексов молибдена (смещение от 0,38 до 0,54 В), в то же время от атома халькогена в кластерном ядре значения потенциалов зависят незначительно (смещение не превышает 0,09 В). Показано, что бромирование как мостиковых, так и терминальных органических лигандов приводит к увеличению значений потенциалов переходов (смещение от 0,08 до 0,150 В), в то время как замещение апикального лиганда на бромид-ион приводит к уменьшению значений потенциалов (смещение от 0,180 до 0,26 В).

6. Показано, что для пятиядерных кластерных комплексов 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 bathochromному сдвигу полосы в ИК области ($\Delta \sim 80$ нм). В свою очередь, окисление кластерных комплексов приводит к уменьшению поглощения в ИК области и росту поглощения в видимой области.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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_5S_5 Cluster with Bridging Pyrazolate-Ligands // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – V. 24. – No. 4. – 3440.
2. 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_5S_5 Clusters with Pyrazole: Synthesis, Redox and UV-vis-NIR Absorption Properties // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – V. 24. – No. 18. – 13879.
3. Савина Ю. В., Иванов А. А., Шестопалов М. А. Бромирование пиразольных и пиразолатных лигандов в $[\text{Mo}_5\text{S}_5(\text{pz})_4(\text{pzH})_5]\text{Br}_2$ // *Журн. структ. химии* – 2023. – V. 64. – No. 12. – 122349.
4. Савина Ю.В. Взаимодействие октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов молибдена с азотистыми гетероциклами // *Материалы 57-й Международной научной студенческой конференции «МНСК-2019»* – Новосибирск, 2019. С. 127.
5. Савина Ю.В. Новые пятиядерные кластерные комплексы молибдена // *Программа и сборник тезисов докладов V Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019* – Новосибирск, 2019. С. 69.
6. Савина Ю.В., Квадратно-пирамидальные халькогенидные кластерные комплексы молибдена: синтез, строение и свойства // *Материалы XXXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», секция «Химия»* – Москва, 2020. С. 661.
7. Савина Ю.В., Синтез и свойства пятиядерных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама // *Программа и сборник тезисов докладов VI Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022* – Новосибирск, 2022. С. 96.

8. Савина Ю.В., Иванов А.А., Шестопапов М.А., Халькогалогенидные и халькогенидные кластеры молибдена с пиразолом // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» – Нижний Новгород, 2022. С. 115

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 характеристике кластерных комплексов, коллегам из ИНХ СО РАН: к.х.н. Троицкой Ирине Баязитовне и Зубаревой Анне Петровне за проведение CHNS анализа, к.х.н. Цыганковой Альфии 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. Яньшолу 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. Шестопапову Михаилу Александровичу за помощь при выполнении работы и обсуждении полученных результатов.

САВИНА Юлия Владимировна

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 13.12.2023

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 223

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090