

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИНХ СО РАН)

УДК 541.8, 543.544.4, 544.47  
№ госрегистрации 01201057452

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИНХ СО РАН

\_\_\_\_\_ В.П. Федин

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2012 г.

## О Т Ч Е Т О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках федеральной целевой программы

«Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы

Проведение поисковых научно-исследовательских работ в рамках реализации мероприятия 1.1  
«Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области неорганической и координационной химии, аналитической химии неорганических соединений»

по теме:

«НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ, КЛАСТЕРНЫЕ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ: СИНТЕЗ,  
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ»

Наименование этапа: «Обобщение и оценка результатов исследований»  
(Заключительный этап № 6)

Государственный контракт № 02.740.11.0628 от 29 марта 2010 г.  
Шифр заявки «2010-1.1-131-026-004»

Новосибирск  
2012

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта, директор ИНХ СО РАН, зав. лаб. № 301 чл.-корр. РАН, профессор	_____ подпись, дата	Федин В.П. (введение, заключение)
Заместитель руководителя проекта, научный сотрудник, к.х.н., доцент	_____ подпись, дата	Ильин М.А. (разделы 6.5, 6.7-6.9, заключение)
Основные исполнители проекта		
научный сотрудник, к.х.н.	_____ подпись, дата	Артемкина С.Б. (раздел 6.1, 6.7)
научный сотрудник, к.х.н.	_____ подпись, дата	Коваленко К.А. (раздел 6.2, 6.7)
научный сотрудник, к.х.н.	_____ подпись, дата	Петров П.А. (раздел 6.3, 6.7)
научный сотрудник, к.х.н.	_____ подпись, дата	Филатов Е.Ю. (раздел 6.4, 6.7)
научный сотрудник, к.х.н.	_____ подпись, дата	Лидер Е.В. (раздел 6.6, 6.7)
Нормоконтролер	_____ подпись, дата	Кабин Е.В.

## РЕФЕРАТ

Ключевые слова: НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА, ИТОГОВЫЙ ОТЧЕТ, КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ, КЛАСТЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ, ПЕРЕХОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА, ФОТОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА, ТЕРМОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРОСКОПИЯ.

Объектами исследования являются: халькогенидные и галогенидные кластерные комплексы металлов 2-го и 3-го переходных рядов; гетерометаллические кластеры; полиоксометаллаты; пористые металл-органические координационные полимеры; комплексы железа(II) с производными пиразола и 1,2,4-триазола; метастабильные полиметаллические твердые растворы; координационные соединения нитрозорутения и родия(III).

Целью работы является проведение коллективом НОЦ ИНХ СО РАН научных исследований в области химического дизайна и определения свойств новых неорганических соединений, в том числе гомо- и гетерометаллических высоковалентных и низковалентных кластеров, полиоксометаллатов, микро- и мезопористых металл-органических координационных полимеров, фотохимически активных координационных соединений, двойных комплексных солей благородных металлов. Создание на их основе нового поколения материалов различного функционального назначения для использования в технике, медицине, химической технологии, устройствах нанoeлектроники. Выполнение НИР нацелено на достижение научных результатов мирового уровня, подготовку и закрепление в сфере науки и образования высококвалифицированных специалистов.

Результаты выполнения работ по Государственному контракту включали в себя материалы теоретических и экспериментальных исследований, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач, в том числе:

– синтез, установление строения, исследования химического поведения, определение физико-химических и функциональных свойств гомо- и гетерометаллических высоковалентных и низковалентных кластерных комплексов металлов 2-го и 3-го переходных рядов (Nb, Mo; Ta, Re);

– разработку методов получения микро- и мезопористых металл-органических координационных полимеров (в том числе гомохиральных), изучение термической стабильности координационных каркасов, исследование сорбции хиральных органических молекул;

– получение, установление строения и изучение физико-химических свойств двойных комплексных солей (ДКС) на основе металлов платиной группы, исследование последовательных стадий формирования наночастиц метастабильных полиметаллических твердых растворов при термолизе ДКС, изучение областей устойчивости этих полиметаллических систем и исследование их магнитных свойств;

– синтез новых координационных соединений меди(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II), родия(III) и нитрозорутения с азотсодержащими лигандами, обладающих фотоактивными, термохромными, магнитными свойствами; установление их кристаллической структуры, исследование их фотолуминесцентных, магнетохимических и термических свойств.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ОБОБЩЕНИЕ И ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ .....</b>	<b>7</b>
Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы .....	7
6.1. Обобщение результатов исследований, анализ закономерностей образования новых кластерных координационных соединений металлов 2-го и 3-го переходных рядов (Nb, Mo; Ta, Re) .....	10
6.2. Изучение каталитических свойств "свободных" и привитых кластеров $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{CO})_9\text{As-X}]$ в условиях реакции Фишера-Тропша .....	25
6.3. Исследование строения хиральных каркасов, содержащих молекулы хиральных гостей .....	28
6.4. Изучение реакционной способности полиметаллических систем, полученных при восстановлении комплексных соединений предшественников при воздействии на них различных факторов. Исследование функциональных свойств полиметаллических систем.....	33
6.5. Обобщение результатов исследований по фотохимическим превращениям комплексов нитрозорутения и родия(III), анализ закономерностей влияния лигандного окружения и внешнесферных ионов в полученных комплексах на параметры фотолюминесценции.....	44
6.6. Изучение температурной зависимости эффективного магнитного момента комплексных соединений Co(II), Ni(II) и Cu(II) с производными пиразола, 1,2,3- и 1,2,4-триазолов в диапазоне 2-300 К. Обобщение результатов исследований.....	49
6.7. Оценка полноты решения задач и эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем.....	61
6.8. Разработка программы внедрения результатов НИР в образовательный процесс .....	76
6.9. Разработка научно-методических материалов для пособия по курсу, посвященному методам тонкого неорганического синтеза кластерных и супрамолекулярных соединений и координационных соединений металлов платиновой группы.....	81
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>82</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>84</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленности, ориентированной на высокие технологии, требует создания разнообразных новых полифункциональных материалов. Использование координационных соединений металлов переходного ряда в качестве катализаторов, материалов для микроэлектроники, стереоселективного хроматографического разделения, создания лекарственных препаратов пролонгированного действия, хранения и тонкой очистки газов и других высокотехнологичных отраслей приобретает все большее значение.

В этой области весьма перспективным становится использование соединений-предшественников (прекурсоров) различной природы, обработка и модифицирование которых тем или иным способом будет напрямую приводить к образованию материала с заданными свойствами. В настоящее время в химии широко развиваются исследования, связанные с получением различных функциональных материалов из соединений предшественников.

Одной из перспективных областей таких исследований является синтез полиметаллических систем путем термического разложения двойных комплексных соединений (ДКС), т.е. соединений, состоящих из комплексного катиона и комплексного аниона, где центральными атомами являются разные металлы. Интерес к этим соединениям связан, во-первых, с тем, что стехиометрия комплекса-предшественника строго задает состав образующейся полиметаллической фазы, во-вторых, металлы-комплексобразователи «перемешаны» на молекулярном уровне, что позволяет получать при разложении не только фазы отдельных металлов, но и их твердые растворы. Подход к созданию металлических наносистем с заданными характеристиками (состав, фазность, размерность), в рамках которого становится возможным комбинировать платиновые и/или иные металлы в прекурсорах, является одним из направлений данных исследований. Возможность осаждения ДКС на материалы-носители с последующим разложением делает их привлекательными в качестве промежуточных продуктов для получения новых катализаторов.

В координационной химии достаточно давно известны комплексные соединения, в которых атомы металла организованы в полиядерный фрагмент, где атомы металла находятся на расстоянии, обеспечивающем связь металл-металл, и окружены лигандами, которые образуют оболочку металлического фрагмента. Такие соединения принято называть кластерными. Количество атомов металла в кластере может варьироваться в широких пределах. В данной работе внимание уделено кластерным соединениям с октаэдрическими кластерными фрагментами для рения, молибдена и ниобия, методам синтеза и поиску полезных свойств соединений на основе таких кластеров. Это имеет большое значение не только с точки зрения фундаментальных исследований, но и имеет перспективы широкого практического применения, в частности, в медицине (например, материалы для

фотодинамической терапии и радиофармацевтики, рентгеноконтрастные вещества). Наноразмерные кластерные комплексы, связанные с органическими полидентатными полифункциональными лигандами (например, полипептиды, нуклеиновые кислоты), могут найти применение в качестве функциональных частей биомаркеров в современных медицинских методах визуализации.

Еще одно перспективное направление наших исследований связано с дизайном новых магнитно-активных координационных соединений металлов первого переходного ряда, в частности, железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами. Комплексы 3d-металлов с электронной конфигурацией  $d^3-d^7$  в октаэдрическом окружении лигандов обладают спиновым переходом (спин-кроссовером). Обратимый переход из низкоспинового состояния в высокоспиновое может происходить под влиянием температуры, давления или облучения светом определенной длины волны. Такие комплексы, обладающие свойством «бистабильности», т.е. имеющие две формы с достаточно продолжительным временем жизни, представляют интерес для молекулярной электроники. В частности, данные комплексы можно использовать для создания дисплеев и систем памяти.

В настоящем отчете приведены результаты работы по 5-му этапу, заключающемуся в проведении теоретических и экспериментальных исследований, направленных на изучение химического поведения кластерных соединений в растворах и расплавах, координации сенсорно-активных, биологически активных молекул и фотохимически активных центров к кластерам, сорбции хиральных органических молекул в пористых металл-органических каркасах, магнитных и термохромных свойств координационных соединений Fe(II) с производными пиразола и 1,2,4-триазола, поэтапного формирования и областей устойчивости наночастиц метастабильных полиметаллических твердых растворов при термолизе, свойств и методов синтеза полифункциональных материалов на основе комплексов нитрозорутения и родия(III), фазовую, спектральную и аналитическую характеристику, установление состава и строения координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений.

## ОБОБЩЕНИЕ И ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

В табл. 1 приведены средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы, используемые при проведении экспериментальных работ на 1-6 этапах НИР.

**Табл. 1.** Средства измерений и вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

№	Наименование прибора, модель	Измеряемый параметр	Технические характеристики	Ссылка
1.	Электронные весы Sartorius L420S	Масса	Класс точности высокий, погрешность $\pm 0,002$ г	ГОСТ 24104-2001
2.	CHNS анализатор модель EA3028-NT (Euro Vector)	Анализ основного содержания С,Н,N	Относительная погрешность определения элемента составляет $\pm 0,3\%$	[1]
3.	Дифрактометр монокристалльный Nonius X8Aрех (Bruker)	Определение пространственных координат атомов, расчет размера микропустот	Относительная погрешность определения пространственных координат атомов 0,01%	Паспорт прибора
4.	Дифрактометр для изучения порошков 1830/1820/1710 (Philips PW)	Параметры элементарной ячейки	Относительная погрешность определения пространственных координат атомов 0,01%	Паспорт прибора
5.	ИК-спектрометр Scimitar FTS 2000 (Digilab)	Характеристические колебания в ИК области	Разрешение $1 \text{ см}^{-1}$ Соотношение сигнал/шум 20000:1	Паспорт прибора
6.	Энергодисперсионный анализатор EX 23000BU с растровым электронным микроскопом JSN-6700F	Полуколичественный анализ тяжелых атомов	Относительная погрешность определения 1 %	Паспорт прибора
7.	Спектрофотометр в УФ/видимом диапазоне Ultrospec 3300 pro (Biochem Ltd)	Поглощение при характеристической длине волны	Относительная погрешность определения 0,1 %	Паспорт прибора
8.	Сканирующий спектрофотометр UV-3101 PC (Shimadzu)	Спектры диффузного отражения	Относительная погрешность определения 0,5 %	Паспорт прибора
9.	ЯМР спектрометр Avance-600 (Bruker)	Спектры ядерного магнитного резонанса	Рабочая частота 600,13 МГц, смещение нулевой линии менее 10 Гц/ч	Паспорт прибора
10.	ЭПР спектрометр ER-200 (Bruker)	Спектры электронного парамагнитного резонанса	Рабочая частота 35,5 ГГц	Паспорт прибора
11.	Термогравиметрический анализатор модель Q1000 (TA-Instruments)	Изменение массы вещества при нагревании	Точность измерения температуры $\pm 0,1$ °С. Точность взвешивания $\pm 0,01$ %	Паспорт прибора

<b>Вспомогательные устройства</b>				
<b>№</b>	<b>Наименование</b>	<b>Измеряемый параметр</b>	<b>Технические характеристики</b>	<b>Ссылка</b>
1.	Печь SNOL 58/350 с программируемым нагревом	Температура нагревания	1. Неравномерность температуры в рабочем пространстве не хуже $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 2. Стабильность температуры в рабочем пространстве $\pm 1^{\circ}\text{C}$	Паспорт изделия
2.	Цилиндры мерные вместимостью 50 см <sup>3</sup>	Объем	2 класс точности ГОСТ 1770-74	
3.	Ампулы кварцевые	Контейнер для высокотемпературного синтеза	ТУ 21 РСФСР 747-78	
4.	Химические стаканы вместимостью 50, 100, 150, 250, 400, 600, 800 мл	Объем	2 класс точности ГОСТ 10394-72	
5.	Воронки со стеклянной пористой пластинкой №4 (воронки Шотта, пор 16)	Фильтрование	ГОСТ 25336-82	
6.	Посуда лабораторная из фторопласта-4	Контейнер для синтеза	ТУ 95-173-78	
7.	Колбы круглодонные со шлифом	Реакционный сосуд	ГОСТ 25134-75	
8.	Сосуды Шленка и колбы с краном различного объема	Проведение реакций	Изготовлены в стеклодувной мастерской ИНХ СО РАН	
9.	Воронки со стеклянной пористой пластинкой для фильтрования в инертной атмосфере	Фильтрование	Изготовлены в стеклодувной мастерской ИНХ СО РАН	
10.	Колонка хроматографическая	Разделение веществ	Изготовлена в стеклодувной мастерской ИНХ СО РАН	
<b>Химические реактивы и материалы</b>				
<b>№</b>	<b>Наименование</b>	<b>Квалификация</b>	<b>Ссылка</b>	
1.	Спирт этиловый	Ректификат, 96 %	ГОСТ 18300-72	
2.	Вода дистиллированная		ГОСТ 6709-72	
3.	Пластинки для тонкослойной хроматографии	Длина волны проявляющего излучения 254 нм	Каталог компании Merck (Германия)	

Квалификация остальных использованных в работе реактивов была не ниже «ч.д.а.».

Статическую магнитную восприимчивость поликристаллических образцов измеряли методом Фарадея в интервале температур 78-300 К при напряженности внешнего магнитного поля до 5 кЭ. Значения эффективного магнитного момента вычисляли по формуле  $\mu_{\text{эфф}} = (8\chi'_M T)^{1/2}$ , где  $\chi'_M$  - молярная магнитная восприимчивость, исправленная на диамагнетизм. Скорость нагрева (охлаждения) в области СКО 0,5 град/мин.



Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполняли по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре, оснащенном двухкоординатным ССD детектором, при температуре 100 К с использованием излучения молибденового анода ( $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом  $\omega$ - и  $\varphi$ -сканирования узких ( $0,5^\circ$ ) фреймов до  $2\theta=50^\circ$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, Ni-фильтр, графитовый монохроматор, сцинтилляционный детектор, шаг  $0,02^\circ$ , диапазон измерений  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $70^\circ$ . Измерения проводили при комнатной температуре, в качестве внешнего стандарта использовали порошок кремния ( $a=3,5695 \text{ \AA}$ ).

Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на спектрофотометре при комнатной температуре.

ИК-спектры поглощения снимали в области  $700\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$  и  $80\text{-}600 \text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток с КВг или суспензий в вазелиновом и фторированном маслах.

## 6.1. Обобщение результатов исследований, анализ закономерностей образования новых кластерных координационных соединений металлов 2-го и 3-го переходных рядов (Nb, Mo; Ta, Re)

В соответствии с пунктом 6.1 календарного плана было проведено обобщение исследований по образованию кластерных комплексов металлов 2-го и 3-го переходных рядов (Nb, Mo; Ta, Re).

### *Гетерометаллические (Mo, Nb) иодидные комплексы*

На основании проведенного ранее аналитического обзора по химии октаэдрических кластерных комплексов было установлено, что проблема синтеза новых соединений на основе кластерных комплексов молибдена, изучение их свойств является в настоящее время актуальной, на ее решение направлены усилия достаточно большого количества групп исследователей, причем она интересна не только с точки зрения получения фундаментальных знаний, но и имеет четко выраженную практическую направленность с высокой заинтересованностью крупных промышленных компаний, интересы которых лежат в области химического производства, материаловедения. Что касается гетерометаллических иодидных кластеров молибдена-ниобия, была обсуждена возможность замещения одного или нескольких атомов ниобия атомами молибдена в кластере  $\{Nb_6I_8\}$ . Само кластерное ядро  $\{Nb_6I_8\}$  является сильно электронодефицитным, и замещение атомами молибдена безусловно бы увеличило число электронов в кластере  $\{Mo_{(6-x)}Nb_xI_8\}$ . С целью получения новых гетерометаллических комплексов на основе  $\{Mo_{(6-x)}Nb_xI_8\}$  были поставлены следующие задачи:

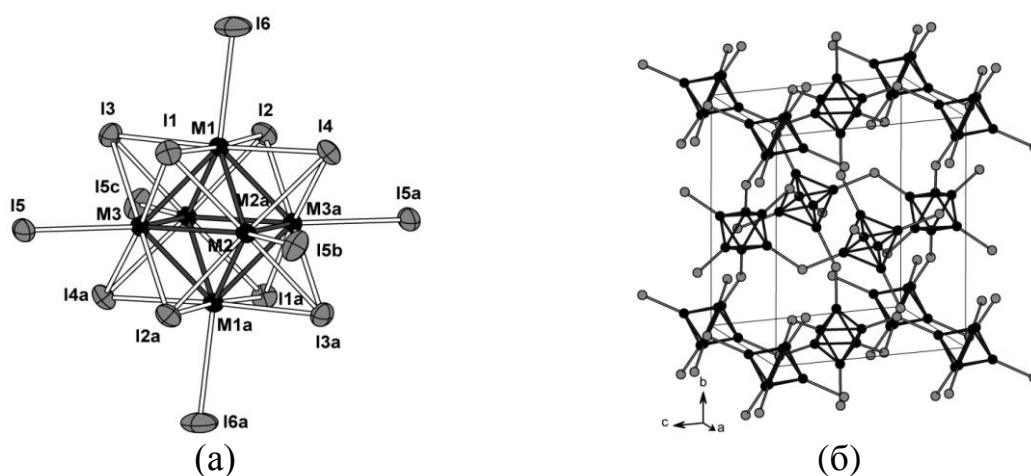
- ✓ Синтез исходных неорганических полимерных соединений, в которых бы содержались необходимые кластерные ядра  $\{Mo_{(6-x)}Nb_xI_8\}$  для дальнейшей модификации;
- ✓ Разработка методик «вырезания» кластерных ядер с целью получения кластерных комплексов в молекулярном виде. Синтез кластерных комплексов с N и O-донорными органическими лигандами;
- ✓ Изучение термической устойчивости полученных соединений и масс-спектрометрические исследования полученных молекулярных комплексов. Структурное изучение полученных новых соединений методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах, подтверждение фазовой чистоты полученных продуктов методами порошковой дифрактометрии, CHN-анализа, EDS. Изучение спектральных свойств — электронных и колебательных. Запись спектров люминесценции и выяснение зависимости спектра от природы внутренних и внешних лигандов кластерного комплекса.

- **Синтез полимерного гетерометаллического иодида  $Mo_{6-x}Nb_xI_{11}$ .**

Была проведена большая серия экспериментов по синтезу исходных полимерных соединений, содержащих кластерные ядра  $\{Mo_{(6-x)}Nb_xI_8\}$ . В результате получен твердый раствор  $Mo_{6-x}Nb_xI_{11}$  ( $x = 1.1-1.5$ ), содержащий кластерные ядра  $\{Mo_5NbI_8\}$ . Метод его синтеза (ампульный при высокой температуре) является одним из широкоиспользуемых методов синтеза полимерных и некоторых солей кластерных соединений. В откачанной запаянной кварцевой ампуле нагревали смесь иода и металлических ниобия и молибдена со стехиометрией смеси  $Nb_2Mo_4I_{11}$  при температуре  $550^\circ C$  в течение нескольких дней. После остывания ампулу вскрывали и в динамическом вакууме откачивали летучие побочные продукты.

По данным РСА (рис. 1, табл. 2) соединения  $Mo_{6-x}Nb_xI_{11}$  изоструктурны высокоспиновой модификации  $Nb_6I_{11}$  (пр.гр. *R3cn*). Наличие в структуре атомов Nb меняет структурный тип со слоистого ( $Mo_6I_{12}$ ) до каркасного, ощутимо увеличивает расстояния металл-металл (2,661-2,716 Å, сред.  $\sim 2,695$  Å) по сравнению с октаэдром  $Mo_6$  с сохранением расстояний от M до  $\mu_3$ -шапочных атомов I, и очень сильно увеличивает длины мостиков  $M_6-I-M_6$ , практически до величины, наблюдаемой в  $Nb_6I_{11}$ .

Было также установлено, что твердый раствор является метастабильным. Твердый раствор  $Mo_{6-x}Nb_xI_{11}$  помещали в молибденовый контейнер, который находился в кварцевой ампуле. Ампулу откачивали, запаивали и нагревали при  $800^\circ C$  в течение двух недель. Для полученного продукта была записана порошковая дифрактограмма, которая показала рефлексы, относящиеся к полимерным иодидам ниобия и молибдена,  $Nb_6I_{11}$  и  $Mo_6I_{12}$ , и отсутствие исходного гетерометаллического иодида.



**Рис. 1.** Строение кластерного ядра  $\{Mo_{6-x}Nb_xI_8\}$  (а) и фрагмент каркаса в пределах элементарной ячейки (б).  
Внутренние лиганды кластерных ядер (атомы иода) не показаны для ясности.

**Табл. 2.** Основные длины связей (мин.-макс., среднее) в кристаллических структурах полимерных иодидов молибдена и ниобия

Формула	КВЭ	M–M, Å	M–I <sup>i</sup> , Å	M–I <sup>a</sup> , Å
Mo <sub>4.7</sub> Nb <sub>1.3</sub> I <sub>11</sub>	23/24	2.6673(6)–2.7165(6), 2.697	2.7598(5)–2.8199(5), 2.789	2.9130(5)–2.9544(5), 2.931
Mo <sub>5</sub> NbI <sub>11</sub> (T=220K)	23/24	2.6642(16)–2.7121(16), 2.697	2.7547(15)–2.8145(14), 2.784	2.9070(15)–2.9507(15), 2.924
Mo <sub>5</sub> NbI <sub>11</sub> (T=110K)	23/24	2.6611(19)–2.7145(19) 2.693	2.7516(17)–2.8104(16), 2.781	2.8990(17)–2.9448(17), 2.918
Nb <sub>6</sub> I <sub>11</sub> НС-форма (T=110K)	19	2,676(4) – 2,982(4) 2.853	2,808(3)–2,901(3) 2.864	2,901(3)–2,960(3) 2.921
Nb <sub>6</sub> I <sub>11</sub> ВС-форма (T=298K)	19	2,743(3) – 2,917(3) 2,850	2,834(3)–2,903(3) 2,867	2,899(2)–2,958(3) 2,926
MoI <sub>2</sub>	24	2.670(4)–2.676(5), 2.672	2.764(3)–2.778(3), 2.772	2.805(5)–2.893(5), 2.862

Таким образом, разложение Mo<sub>6-x</sub>Nb<sub>x</sub>I<sub>11</sub> приводит к образованию ранее известным низшим иодидам молибдена и ниобия. По-видимому, гетерометаллический иодид Mo<sub>6-x</sub>Nb<sub>x</sub>I<sub>11</sub> является метастабильной фазой. При хранении Mo<sub>6-x</sub>Nb<sub>x</sub>I<sub>11</sub> видно, что оно выделяет иод. Попытки получения однофазных образцов путем повышения температуры и/или времени синтеза оказались безуспешными.

Так, повышение температуры синтеза до 650 и 700°C приводило к взаимодействию реакционной смеси и продуктов реакции с материалом ампулы (кварц) и к появлению новых примесных фаз. В ходе синтезов твердых растворов было получено новое соединение [Nb<sub>4</sub>OI<sub>8</sub>][Mo<sub>6</sub>I<sub>14</sub>]<sub>2σ</sub>, содержащее новый квадратный кластер ниобия {Nb<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)I<sub>8</sub>}.

Твердый раствор Mo<sub>6-x</sub>Nb<sub>x</sub>I<sub>11</sub> содержит также парамагнитный 23-электронный {Mo<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>}. Спектр ЭПР Mo<sub>6-x</sub>Nb<sub>x</sub>I<sub>11</sub> дает широкий сигнал, соответствующий одному неспаренному электрону. Имея в виду, что для кластерных соединений характерны широкие сигналы в спектрах ЭПР, мы можем предполагать, что в твердом растворе Mo<sub>6-x</sub>Nb<sub>x</sub>I<sub>11</sub> присутствует 23-электронное кластерное ядро {Mo<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>}.

Существование {Mo<sub>5</sub>NbI<sub>8</sub>} подтверждается продуктами реакций "вырезания" ядра и дальнейшим получением ряда молекулярных комплексов, для которых известны кристаллические структуры. Парамагнитные комплексы с ядром {Mo<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>} как индивидуальные соединения пока не выделены.

- **«Вырезание» кластерного ядра  $\{Mo_5NbI_8\}$ .**

С целью «вырезания» кластерного ядра был применен ряд реакций с твердым раствором  $Mo_{6-x}Nb_xI_{11}$ . Мы установили, что кластерный полимер не растворяется в соляной и бромистоводородной кислотах, не взаимодействует с расплавами KCN и KSCN, не растворяется в органических растворителях (DMF, DMSO,  $CH_3CN$ ,  $CH_2Cl_2$ ). Мы установили, что полимер  $Mo_{6-x}Nb_xI_{11}$  растворяется в 2.8 М растворе гидроксида калия, образуя комплекс  $[Mo_5NbI_8(OH)_6]^{3-}$ .

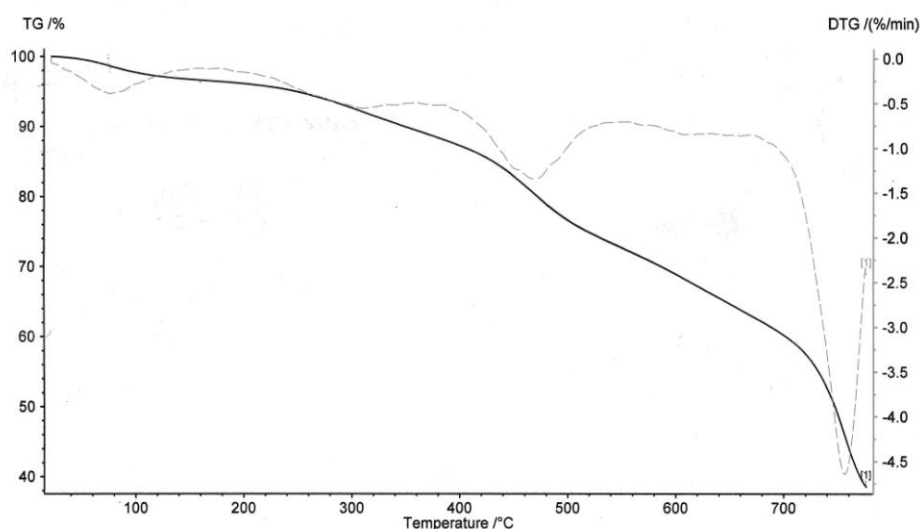
Этот гидроксокомплекс удалось закристаллизовать в виде соли  $K_3[Mo_5NbI_8(OH)_6] \cdot 11H_2O$ , для которого была расшифрована кристаллическая структура.

- **Синтез новых молекулярных комплексов с ядром  $\{Mo_5NbI_8\}$ .**

Исходя из щелочного водного раствора гидроксокомплекса  $[Mo_5NbI_8(OH)_6]^{3-}$ , можно получить два новых комплекса, которые послужили удобными стартовыми веществами для дальнейших экспериментов по синтезу новых комплексов. Титрование щелочного водного раствора гидроксокомплекса  $[Mo_5NbI_8(OH)_6]^{3-}$  водным раствором серной кислоты приводит к количественному осаждению комплекса  $[Mo_5NbI_8(H_2O)_3(OH)_3] \cdot 2H_2O$ . Титрование щелочного водного раствора гидроксокомплекса  $[Mo_5NbI_8(OH)_6]^{3-}$  водным раствором соляной кислоты приводит к количественному осаждению комплекса  $K[Mo_5NbI_8(H_2O)_2Cl_4]$ . Для этих комплексов были разработаны методики синтеза, расшифрованы их кристаллические структуры и сняты спектральные характеристики.

- **Гравиметрическое исследование  $[Mo_5NbI_8(H_2O)_3(OH)_3] \cdot 2H_2O$ .**

Первая ступень потери массы (рис. 2), соответствующая первому эндотермическому пику на  $75^\circ C$ , составляет 1.7% массы, которые мы отнесли к выделению адгезионной воды образца.



**Рис. 2.** Кривая потери массы (сплошная линия) и дериватограмма (пунктирная линия) для аква-гидроксокомплекса  $[Mo_5NbI_8(H_2O)_3(OH)_3] \cdot 2H_2O$ .

До второй ступени на кривой (300°C) образец теряет ещё 6% массы. Это соответствует 5 молекулам воды на кластер, присутствующим в кристаллической структуре образца: 3 из 5 молекул воды координированы к кластерному ядру  $\{Mo_5NbI_8\}$ , а 2 – кристаллизационные.

Из рентгеноструктурных данных для  $[Mo_5NbI_8(H_2O)_3(OH)_3] \cdot 2H_2O$  известно, что все молекулы воды и гидроксо-группы в его кристаллической структуре участвуют в образовании водородных связей, образуя каркас, посредством которого кластерные комплексы удерживаются друг с другом в твердом теле. Эти сведения позволили нам отнести ступень потери массы до 300°C к потере 5 молекул воды, участвовавших в образовании каркаса на водородных связях. При этом мы допустили, что кластерное ядро не разрушалось, а образовался новый комплекс на его основе. Возможно, оставшиеся три гидроксо-группы превратились из терминальных лигандов в мостиковые. Следующая ступень потери массы, до 470°C, составляет 12%. Мы предполагаем, что она соответствует разложению кластерного ядра с выделением летучего оксида ниобия  $Nb_2O_5$ . Следующая ступень потери массы, которая имеет хорошо выраженный эндотермический пик на 755°C, характеризуется потерей ещё 34% массы образца. О ней можно сказать, что происходит потеря оксоидов молибдена.

- ***Гексахлоридные комплексы с ядром  $\{Mo_5NbI_8\}$ .***

Исходя из соединения  $K[Mo_5NbI_8(H_2O)_2Cl_4]$ , были получены два новых гексахлоридных комплекса: 24-электронный  $(4-MePyH)_5[Mo_5NbI_8Cl_6]Cl_2$  с комплексом  $[Mo_5NbI_8Cl_6]^{3-}$  и 23-электронный  $(Ph_4P)_2[Mo_5NbI_8Cl_6]$  с комплексом  $[Mo_5NbI_8Cl_6]^{2-}$ . Соединение  $(4-MePyH)_5[Mo_5NbI_8Cl_6]Cl_2$  образуется при кристаллизации с 4-MePyH после взаимодействия  $K[Mo_5NbI_8(H_2O)_2Cl_4]$  со смесью  $HCl+DMF$  в инертной атмосфере. Соединение  $(Ph_4P)_2[Mo_5NbI_8Cl_6]$  образуется при кристаллизации с  $Ph_4PCl$  после взаимодействия  $K[Mo_5NbI_8(H_2O)_2Cl_4]$  со смесью  $HCl+EtOH$  на воздухе. Разработаны методики получения этих соединений, проведен их рентгеноструктурный анализ, изучены спектральные характеристики. Мы показали, что комплекс  $[Mo_5NbI_8Cl_6]^{1-}$  также может быть получен: соединение  $K[Mo_5NbI_8Cl_6]$  закристаллизовано на аноде в электрохимической ячейке, стартуя из раствора этанола и соляной кислоты, содержащего комплекс  $[Mo_5NbI_8Cl_6]^{2-}$ . Таким образом, комплекс  $[Mo_5NbI_8Cl_6]$  может быть получен в трех зарядных состояниях с числами КВЭ 24, 23 и 22.

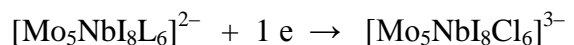
23-электронный бромидный комплекс  $(Ph_4P)_2[Mo_5NbI_8Br_6]$  был получен по методике, сходной с методикой синтеза  $(Ph_4P)_2[Mo_5NbI_8Cl_6]$ , используя для кристаллизации  $Ph_4PBr$ . Данные по длинам связей в этих соединениях приведены в **Ошибка! Источник ссылки не найден..**

**Табл. 3.** Длины связей в галогенидных кластерных комплексах по данным РСА.  
КВЭ – количество валентных электронов комплекса

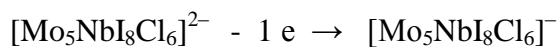
Формула	КВЭ	М–М мин. – макс; среднее, Å	М–I мин. – макс; среднее, Å	М–L мин. – макс; среднее, Å
(Me-pyH) <sub>5</sub> [Mo <sub>5</sub> NbI <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> ]·Cl <sub>2</sub>	24	2.681-2.699; 2.692	2.809-2.832; 2.815	<b>M–Cl</b> 2.505-2.511; 2.507
(Ph <sub>4</sub> P) <sub>2</sub> [Mo <sub>5</sub> NbI <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> ]	23	2.681-2.719; 2.698	2.778-2.812; 2.795	<b>M–Cl</b> 2.465-2.478; 2.473
K[Mo <sub>5</sub> NbI <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> ]	22	2.6927-2.6933; 2.6930	2.7700-2.7806; 2.7765	<b>M–Cl</b> 2.443
(Ph <sub>4</sub> P) <sub>2</sub> [Mo <sub>5</sub> NbI <sub>8</sub> Br <sub>6</sub> ]	23	2.6908-2.7236; 2.7065	2.7832-2.8094; 2.7938	<b>M–Br</b> 2.6311-2.6236; 2.6259

Анализ кристаллографических данных (длин связей) позволяет утверждать, что удаление 1 КВЭ в гетерометаллическом кластере приводит к удлинению связей *M–M* и укорочению связей *M–лиганд* вследствие увеличения кулоновского взаимодействия октаэдра *M<sub>6</sub>* и отрицательно заряженных лигандов.

Для соединений (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[Mo<sub>5</sub>NbI<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>] и были записаны (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[Mo<sub>5</sub>NbI<sub>8</sub>Br<sub>6</sub>] цикловольтамперометрические кривые, которые показали наличие двух обратимых процессов:



$$L = \text{Cl}, E_{1/2} = -0.52 \text{ В}; L = \text{Br}, E_{1/2} = -0.42 \text{ В}$$



$$L = \text{Cl}, E_{1/2} = 0.24 \text{ В}; L = \text{Br}, E_{1/2} = 0.30 \text{ В}$$

Методом ЦВА показано, что бромидные комплексы [Mo<sub>5</sub>NbI<sub>8</sub>Br<sub>6</sub>] также могут находиться в трех зарядовых состояниях с КВЭ 24, 23 и 22.

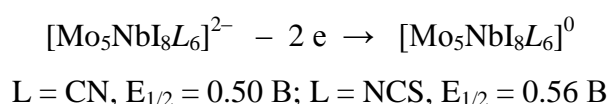
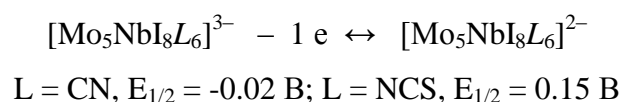
- **Тиоцианидные и цианидные комплексы с ядром {Mo<sub>5</sub>NbI<sub>8</sub>}.**

Впервые получены комплексы (Pr<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Mo<sub>5</sub>NbI<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>] и (Ph<sub>4</sub>P)<sub>3</sub>[Mo<sub>5</sub>NbI<sub>8</sub>(NCS)<sub>6</sub>], разработаны методики их синтеза, решены кристаллические структуры и изучены спектральные характеристики этих комплексов.

При реакции соединения  $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с водным раствором, содержащим избыток KCN, получен комплекс  $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ , который был осажден в виде соли  $(\text{Pr}_4\text{N})_3[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{CN})_6]$ .

При взаимодействии  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{Cl}_6]$  с избытком KSCN в ацетонитриле получено соединение  $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{NCS})_6]$ . В этой реакции при обмене лигандов происходит восстановление комплекса, он из 23-электронного состояния переходит в 24-электронное. Показано, что 24-электронный комплекс может быть окислен с образованием  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{NCS})_6]$  в условиях электрохимического окисления раствора  $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{NCS})_6]$  в ацетонитриле.

Проведены цикловольтамперометрические исследования соединений  $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{NCS})_6]$  и  $(\text{Pr}_4\text{N})_3[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{CN})_6]$ . Показано, что для обоих комплексов существует обратимое одноэлектронное окисление. Вторая стадия – необратимое двухэлектронное окисление.



- **Квантовохимическое моделирование молекулярных комплексов с ядром  $\{\text{Mo}_5\text{NbI}_8\}$ .**

На примере комплекса  $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{CN})_6]^{3-}$  проведен расчет электронной плотности методом spin-restricted density functional calculations (DFT). Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) состоит из электронных орбиталей атома ниобия (4d, 36%) и молибдена (4d, 42.6%), находящихся в экваториальной плоскости кластера, а также атомов иода (5p, 18.5%). Взаимодействия Nb<sub>a</sub>–Mo<sub>e</sub> имеют связывающую природу, в то время как взаимодействия Mo<sub>e</sub>–Mo<sub>e</sub> имеют разрыхляющий характер. Нижняя свободная МО состоит из электронных орбиталей молибдена (4d, 89.6%) и иода (5p, 22.7%). Атом ниобия не вносит вклад в образование НСМО. Распределение зарядов в комплексе выглядит следующим образом: Nb (+1.15), Mo (Mo<sub>e</sub> +0.68, Mo<sub>a</sub> +0.74), С (среднее значение заряда +0.44); отрицательные заряды локализованы на атомах иода (среднее значение –0.37) и азота (среднее значение –1.23).

Проведено моделирование с помощью квантовых расчетов кластерных комплексов в трех зарядовых состояниях. С ростом отрицательного заряда меняется положение атома ниобия относительно плоскости шапочных атомов иода и уменьшается расстояние Nb...Mo в *транс*-положении.

По результатам расчета, самые сильные изменения в длинах связей – это уменьшение длины связи Mo–Nb и увеличение длины связи Nb–Cl с ростом отрицательного заряда.



### Гетерометаллические Мо-Re кластерные комплексы

При реакции эквимолярной смеси сульфидов  $\text{ReS}_2$  и  $\text{MoS}_2$  с  $\text{KCN}$  при  $750^\circ\text{C}$  в вакуумированной кварцевой ампуле на протяжении 7 дней образуется плав, содержащий черные октаэдрические кристаллы. С помощью рентгеноструктурного анализа было показано, что кристаллы образует соединение  $\text{K}_6[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_5]$  с гетерометаллическим кластерным ядром. Соединение имеет полимерное строение с мостиковыми  $\text{CN}$ -группами в *транс*-положении (рис. 3). Элементный анализ показал, что соотношение атомов  $\text{Re}$  и  $\text{Mo}$  в полученном соединении близко к 1:1. Выход основного продукта реакции равен примерно 60%. Дальнейшие эксперименты показали, что на состав и выход образующихся в реакции продуктов сильно влияет время выдержки при высокой температуре. Так, при сокращении времени до 2 суток выделяется фаза, соотношение элементов в которой определяется как  $\text{K}_6[\text{Re}_{2,5}\text{Mo}_{3,5}\text{S}_8(\text{CN})_5]$ . При добавлении в исходную реакцию смесь  $\text{CsCl}$  и проведении реакции при тех же условиях образуются кристаллы соединения  $\text{Cs}_5\text{K}[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_5]$ .

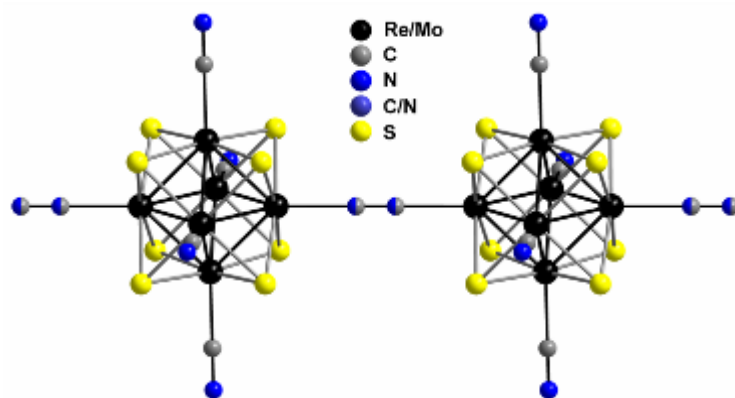


Рис. 3. Строение анионной цепочки  $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_5]^{6-}$ .

Соединение  $\text{K}_6[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_5]$  растворяется при кипячении в воде с небольшой добавкой  $\text{KCN}$ , образуя раствор зеленовато-коричневого цвета. При добавлении в раствор  $\text{CsCl}$  и охлаждении выпадают гексагонально-призматические кристаллы черного цвета. Исследование кристаллов методом РСА показало, что они образованы соединением  $\text{Cs}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]$ , в составе которого присутствуют дискретные кластерные анионы  $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]^{5-}$ .

### Цианогидроксикомплексы рения

Полимерный комплекс  $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$  был использован в качестве исходного соединения для получения новых октаэдрических кластерных комплексов рения. Особенностью строения этого соединения является то, что четыре цианогруппы

координированы к кластерному ядру  $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$  в экваториальной плоскости и такие фрагменты связываются между собой сульфидными группами в *транс*-положении. Путем реакции «вырезания» из полимерного  $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$  в крепком щелочном растворе было получено соединение  $\text{Cs}_{1.68}\text{K}_{2.32}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в котором в экваториальной плоскости цианогруппы сохраняются, а в *транс*-положении координированы гидроксогруппы (рис. 4).

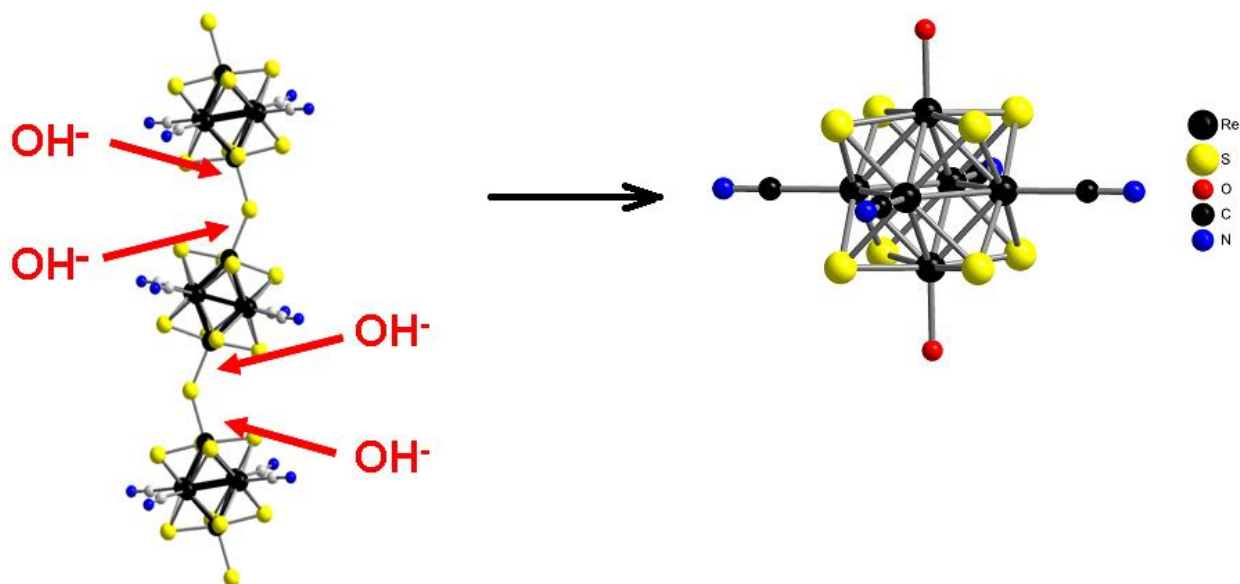
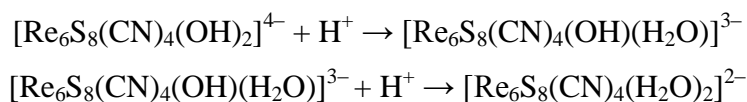


Рис. 4. Схема реакции получения  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ .

При взаимодействии полученного *транс*-дигидроксо комплекса с галогенидами цезия в водном растворе в кислой среде происходит замещение обеих гидроксо групп на галогенид-ионы, а цианидные группы в экваториальном положении оказываются устойчивыми к замещению. Таким образом, была получена серия соединений с общей формулой кластерного аниона *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4\text{L}_2]^{4-}$ ,  $\text{L} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}$ . Показано, что электронные спектры поглощений водных растворов полученных соединений очень похожи, что говорит о подобии электронного строения кластерных комплексов.

При добавлении кислоты к водному раствору, содержащему кластерный анион  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$  происходит протонирование гидроксогрупп. Детально изучение этого процесса проводилось методом кислотно-основного титрования. Депротонирование (или протонирование в случае прямого титрования) протекает в две ступени:



Таким образом, в водном растворе при значениях  $\text{pH} > 9.5$  основной формой кластерного аниона является  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ , при значениях  $3.5 < \text{pH} < 9.5$  основная форма кластерного аниона – это аквагидроксо  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  и при  $\text{pH} < 3.5$  основная форма – это диаква кластерный анион  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . Из растворов, со значением  $\text{pH}$

близких к нейтральным было закристаллизовано три соединения, содержащих кластерный анион  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ :  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot\text{Bu}_4\text{NOH}$ ,  $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Исследовано строение солей катионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  и кластерного аниона  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  показало, что между соседними кластерными анионами образуются сильные водородные связи  $\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$  (2.34 – 2.42 Å). Эти связи являются структурообразующими и связывают кластерные фрагменты в цепочки.

Исходя из данных, полученных прямым и обратным титрованием, были оценены значения констант основности кластерного аниона  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$  или констант кислотности кислоты – кластерного аниона  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ :  $\text{pK}_{\text{a}1}([\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}) = 1.9$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2}([\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}) = 6.3$ . Таким образом, по силе кластерная кислота  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  сопоставима с фосфорной кислотой ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{pK}_{\text{a}1} = 1.8$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2} = 6.5$ ) и сернистой ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{pK}_{\text{a}1} = 1.92$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.2$ ).

При взаимодействии кластерных солей  $\text{Cs}_n[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{L}^1)_2]$  ( $\text{L}^1 = \text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ ) с органическими N-донорными лигандами происходит замещение гидроксо и аква групп в *транс*-положении и образуются соединения  $\text{Cs}_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{L})_2]$  ( $\text{L} = \text{py}, 4\text{-Meru}, \text{TBP}$ ). Эти соли, в отличие от своих предшественников являются растворимыми в метанолле. Также эти соли могут быть получены взаимодействием полимерного  $\text{Cs}_4\{\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4\}$  с избытком лиганда в условиях гидротермального синтеза ( $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$ ). Однако, в этих же условиях образуются побочные продукты состава  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2\text{L}_4]$  из-за наличия недетектируемой примеси

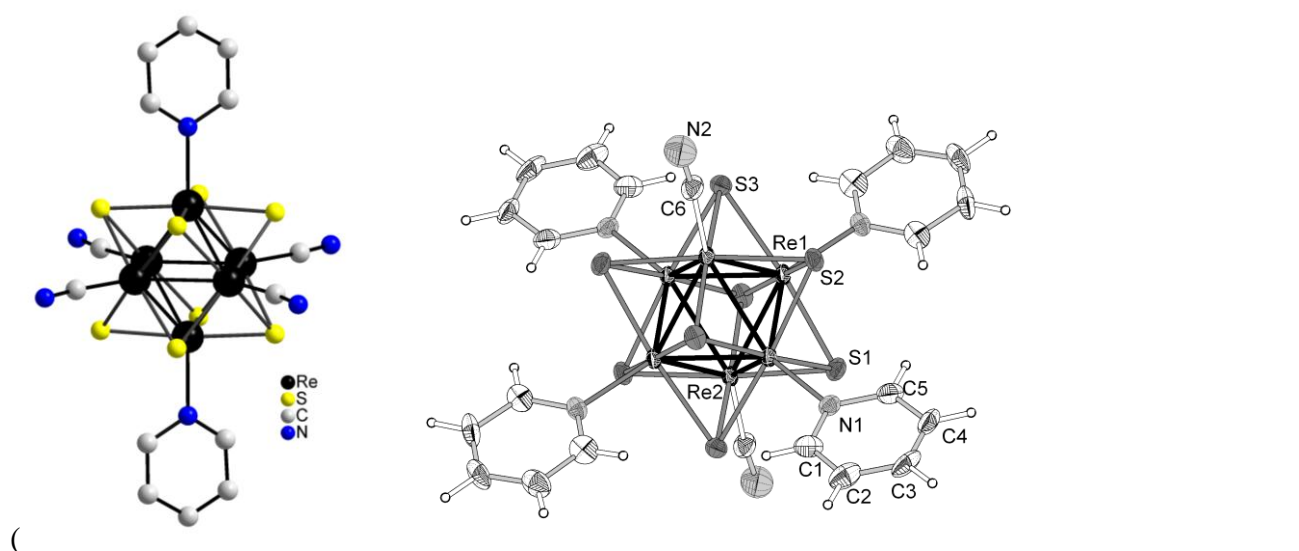
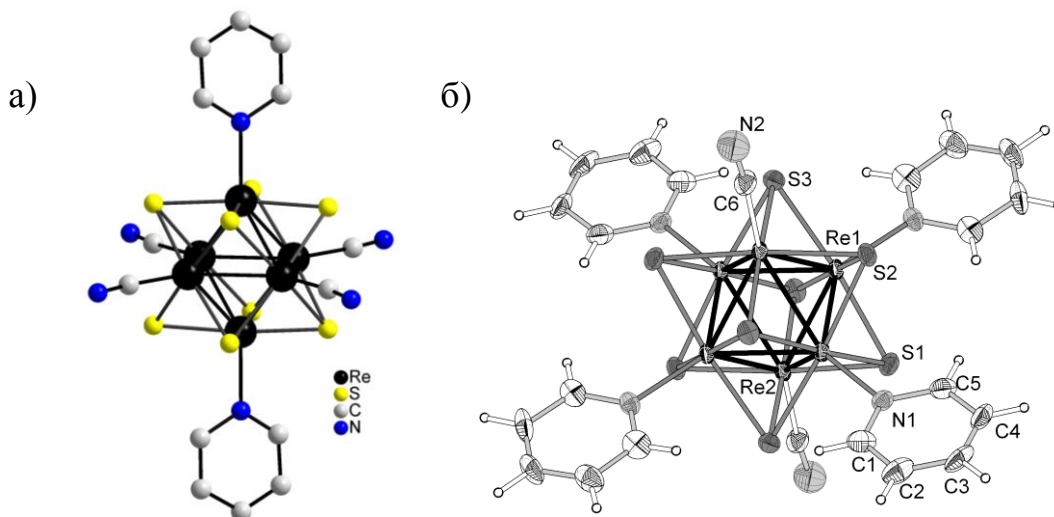


рис. 5). Установлено, что молекулярные кластерные комплексы связываются между собой посредством  $\pi$ - $\pi$ -стекинг-взаимодействия между пиридиновыми лигандами, образуя трехмерные сетки или цепочечную структуру.



**Рис. 5.** а) строение кластерного аниона  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4\text{py}_2]^{2-}$ ; б) строение нейтрального кластерного комплекса  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2\text{py}_4]$  (тепловые эллипсоиды 50%-вероятности).

Таким образом, при взаимодействии солей кластерного аниона *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$  с органическими N-донорными лигандами образуются соли, содержащие *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{L})_2]^{2-}$  кластерный анион.

Ранее было показано, что при взаимодействии  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с KCN в воде происходит замещение 4  $\text{OH}^-$  лигандов на  $\text{CN}^-$  и образуется кластерный анион  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ . Тио-аналог этого аниона,  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ , описан выше. Однако способ его получения иной: он был получен реакцией кластерного полимера  $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$  с KOH кипячением в водном растворе. Основываясь на полученных нами данных для селенового кластера, мы попытались получить серный цианогидроксикомплекс исходя из гексагидроксикомплекса. Нами была изучена реакция  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с KCN в воде. Показано, что в результате образуется новый смешанный цианогидроксикомплекс  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$  только с двумя  $\text{CN}^-$  группами и четырьмя  $\text{OH}^-$  группами.

Нами была изучена возможность замещения  $\text{OH}^-$  лигандов в цианогидроксикомплексах на органические молекулы, в частности, при проведении реакции предварительно протонированного комплекса “ $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ” с расплавом 3,5- $\text{Me}_2\text{PzH}$  в запаянной стеклянной ампуле был получен кристаллы молекулярного комплекса  $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### ***Кластерные комплексы рения с органическими лигандами***

В качестве стартовых соединений для синтеза молекулярных кластерных комплексов рения с органическими лигандами использовались комплексы  $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}\text{X}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}\text{X}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}\text{Br}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Q = S, Se; X = Cl, Br, I) и  $\text{K}_2[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]$ . Данные соединения получают методом высокотемпературного

ампульного синтеза из простых веществ и их солей в необходимом стехиометрическом количестве.

Полученные неорганические соли в дальнейшем были использованы для синтеза кластерных комплексов рения с органическими лигандами. В качестве лигандов были выбраны такие органические соединения как трифенилфосфин ( $\text{PPh}_3$ ), трифениларсин ( $\text{AsPh}_3$ ), трифенилстибин ( $\text{SbPh}_3$ ), пиразин ( $\text{pyz}$ ) и аминопиридин ( $4\text{-NH}_2\text{-Py}$ ).

Благодаря низкой температуре плавления и достаточной термической стабильности данных органических соединений, в качестве основного метода синтеза кластерных комплексов с вышеперечисленными лигандами был использован метод расплавной химии. Таким образом, общим методом синтеза является сплавление исходных солей октаэдрических халькогалогенидных кластерных комплексов рения с избытком органического соединения ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ ,  $\text{pyz}$  и  $4\text{-NH}_2\text{-Py}$ ). Все реакции проводили в стеклянных запаянных ампулах при температурах  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{pyz}$ ,  $4\text{-NH}_2\text{-Py}$ ) и  $200\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{PnPh}_3$ , где  $\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$ ).

**Комплексы с  $\text{PPh}_3$ .** Взаимодействием комплексов  $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}\text{X}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}\text{X}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}\text{Br}_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]$  с расплавом  $\text{PPh}_3$  при температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$  было получено шесть комплексов с общей формулой  $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_{8-n}(\mu_3\text{-Br})_n\}(\text{PPh}_3)_{4-n}\text{Br}_{2+n}]$ ,  $\text{Q} = \text{S}$ ,  $n = 0 - 2$ ;  $\text{Q} = \text{Se}$ ,  $n = 0, 1$ ). В условиях проведения реакции происходит замещение атомов брома на молекулы  $\text{PPh}_3$ , при этом число атомов брома замещенных на молекулы трифенилфосфина меняется в зависимости от заряда кластерного ядра, а именно:  $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}^{2+}$  – 4 молекулы  $\text{PPh}_3$ ,  $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}^{3+}$  – 3 молекулы  $\text{PPh}_3$ ,  $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}^{4+}$  – 2 молекулы  $\text{PPh}_3$ . Данный факт свидетельствует о предпочтительном образовании нейтрального кластерного комплекса в отличие от комплексов с  $3,5\text{-Me}_2\text{pzH}$ , где при аналогичных условиях происходит замещение всех шести терминальных лигандов с образованием кластерных катионных комплексов  $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_6]^{2+}$  и  $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-O})\}(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_6]^{2+}$ .

Интересной особенностью изученных реакций является то, что помимо замещения определенного числа терминальных атомов брома на трифенилфосфин происходит образование одного определенного изомера в зависимости от состава и строения кластерного ядра: *транс*-изомер в случае кластерного ядра  $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}^{2+}$  и *гран*-изомер в случае  $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}^{3+}$ .

Более сложная ситуация с комплексами, содержащими кластерное ядро  $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}^{4+}$ . Данное кластерное ядро может существовать в трех изомерных формах:

- а) атомы брома находятся на ребре куба  $[\text{S}_6\text{Br}_2]$  (рис. 6 а);
- б) атомы брома находятся на диагонали грани куба  $[\text{S}_6\text{Br}_2]$  (рис. 6 б);

в) атомы брома находятся на телесной диагонали куба  $[S_6Br_2]$  (рис. 6 в).

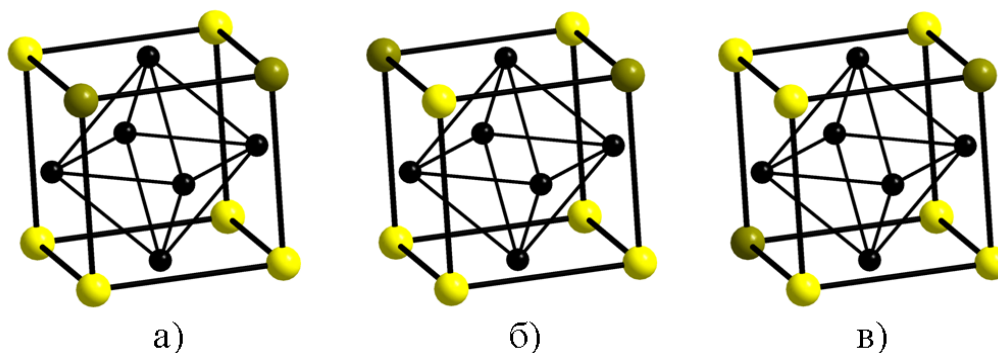


Рис. 6. Три изомера кластерного ядра  $\{Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2\}^{4+}$ .

Было выделено только два комплекса, содержащих кластерные ядра типа **а** и **б**. Комплекс, содержащий кластерное ядро типа **а** – *цис*-изомер, а комплекс содержащий тип **б** – *транс*-изомер. Интересно отметить, что *цис*- $\{Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2\}(PPh_3)_2Br_4$ , имеет конфигурацию, подобную ранее известному комплексу *цис*- $\{Re_6(\mu_3-Te)_6(\mu_3-Cl)_2\}(TeCl_2)_2Cl_4$ .

Для синтезированных соединений были записаны  $^{31}P$  ЯМР спектры. В каждом спектре наблюдается один синглет, что хорошо согласуется с данными, полученными методом рентгеноструктурного анализа: один сигнал соответствует лишь одной изомерной форме, а именно *транс*- $\{Re_6(\mu_3-Q)_8\}(PPh_3)_4Br_2$ , *гран*- $\{Re_6(\mu_3-Q)_7(\mu_3-Br)\}(PPh_3)_3Br_3$ , *цис*- $\{Re_6(\mu_3-Q)_6(\mu_3-Br)_2\}(PPh_3)_2Br_4$  или *транс*- $\{Re_6(\mu_3-Q)_6(\mu_3-Br)_2\}(PPh_3)_2Br_4$ .

**Комплексы с *AsPh*<sub>3</sub>.** Взаимодействием комплексов  $Cs_4[\{Re_6(\mu_3-S)_8\}Br_6] \cdot 2H_2O$ ,  $Cs_3[\{Re_6(\mu_3-Se)_8\}Br_6] \cdot 2H_2O$  и  $Cs_3[\{Re_6(\mu_3-Q)_7(\mu_3-Br)\}Br_6] \cdot H_2O$  с расплавом *AsPh*<sub>3</sub> при температуре 200°C было получено четыре нейтральных комплекса с общей формулой  $\{Re_6(\mu_3-Q)_{8-n}(\mu_3-Br)_n\}(AsPh_3)_{4-n}Br_{2+n}$  (Q = S, n = 0, 1; Q = Se, n = 0, 1), аналогичных комплексам с *PPh*<sub>3</sub>.

**Комплексы с *SbPh*<sub>3</sub>.** Взаимодействием комплексов  $Cs_4[\{Re_6(\mu_3-S)_8\}Br_6] \cdot 2H_2O$  и  $Cs_3[\{Re_6(\mu_3-Se)_8\}Br_6] \cdot 2H_2O$  с расплавом *SbPh*<sub>3</sub> при температуре 200°C было получено два комплекса с общей формулой *транс*- $\{Re_6(\mu_3-Q)_8\}(SbPh_3)_4Br_2$  (Q = S и Se). Данные кластеры дополняют ряд ранее полученных комплексов с трифенилфосфином и трифениларсином. Это первые примеры октаэдрических кластерных комплексов рения со связью Re—Sb.

**Комплексы с *pyz*.** Взаимодействием  $Cs_4[\{Re_6(\mu_3-Q)_8\}I_6]$  и  $Cs_3[\{Re_6(\mu_3-Q)_7(\mu_3-Br)\}Br_6] \cdot H_2O$  (Q = S, Se) с расплавом пиразина были получены новые молекулярные комплексы состава *транс*- $\{Re_6(\mu_3-S)_8\}(pyz)_4Br_2 \cdot 2pyz$  и *гран*- $\{Re_6(\mu_3-Q)_7(\mu_3-Br)\}(pyz)_3Br_3 \cdot 1.5H_2O$ . Т.е. в ходе реакций произошло замещение четырех или трех терминальных атомов брома на молекулы пиразина с образованием *транс*- и *гран*-изомеров

нейтральных кластерных комплексов. В соединении *гран*-[ $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}(\text{pyz})_3\text{Br}_3$ ]  $\mu_3$ -мостиковые атомы Br, также как и в случае с соединениями *гран*-[ $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}(\text{PnPh}_3)_3\text{Br}_3$ ] (Pn = P, As, Sb), координированы к трем атомам рения, которые, в свою очередь, связаны только с терминальными атомами брома. В данном случае молекулы пиразина, также как и  $\text{PnPh}_3$ , предпочтительно координируются к тем атомам рения, которые связаны только с  $\mu_3\text{-Q}$  атомами.

**Комплексы с 4-NH<sub>2</sub>-Py.** Взаимодействием  $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}\text{Br}_6]$  с расплавом 4-аминопиридина были получены новые молекулярные комплексы состава  $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}(4\text{-NH}_2\text{-Py})_6]\text{Br}_2$ . В данном случае во время реакции произошло замещение всех шести терминальных атомов брома на молекулы 4-аминопиридина с образованием ктионного кластерного комплекса  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(4\text{-NH}_2\text{-Py})_6]\text{Br}_2$ .

Для полученных молекулярных комплексов *транс*-[ $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2$ ], *гран*-[ $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3$ ], *цис*-[ $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4$ ] и *транс*-[ $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4$ ] была исследована термическая стабильность. Комплексы *транс*-[ $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2$ ] стабильны на воздухе и не разлагаются в атмосфере гелия вплоть до 350°C. При более сильном нагреве происходит отщепление всех молекул трифенилфосфина с образованием полимерных соединений  $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ . Комплексы *гран*-[ $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3$ ], *цис*-[ $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4$ ] и *транс*-[ $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4$ ] также стабильны на воздухе и не разлагаются в атмосфере гелия вплоть до 200°C. При более сильном нагреве происходит отщепление всех молекул трифенилфосфина с образованием полимерных соединений  $\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}_4$  и  $\text{Re}_6\text{Q}_6\text{Br}_6$ .

Данные термогравиметрического анализа в вакууме для соединений  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})$  и  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}\}(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 3,5\text{-Me}_2\text{pzH}$  (Q = S, Se) показали, что разрушение соединений начинается при температуре около 200°C и заканчивается при температуре 330°C. При этом происходит отщепление всех молекул 3,5-Me<sub>2</sub>pzH с образованием полимерных соединений  $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$  для  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})$ . Образование  $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$  подтверждено методом РФА. Термическое разложение  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}\}(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 3,5\text{-Me}_2\text{pzH}$  (Q = S, Se) протекает в том же интервале температур, при этом также происходит отщепление всех молекул 3,5-Me<sub>2</sub>pzH, что предположительно приводит к образованию  $\text{Re}_6\text{Q}_7\text{OBr}_2$ .

Данные термогравиметрического анализа в вакууме для соединения  $(\text{H}_2\text{O})_2[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_6][\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}\text{Br}_6]$  показали, что в интервале температур 70-110°C происходит потеря воды, вероятно, с образованием комплекса состава  $\text{H}_2[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_6][\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}\text{Br}_6]$ , дальнейшее разрушение соединения начинается при температуре около 200°C и заканчивается при температуре 330°C. При этом происходит отщепление всех



молекул 3,5-Me<sub>2</sub>pzH и HBr с образованием полимера состава Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>. Образование Re<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> подтверждено методом РФА.

При синтезе комплексов с пиразином происходит образование пористых соединений состава *гран*-[Re<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-Q)<sub>7</sub>(μ<sub>3</sub>-Br)](pyz)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>] (pyz = пиразин).

При уточнении структуры данных соединений в полостях каналов была обнаружена делокализованная электронная плотность, которая может относиться к молекулам кристаллизационной воды, разупорядоченной по каналам. Термогравиметрический анализ данных образцов показал, что в интервале температур 90-110°C происходит потеря 1,36 и 1,15% массы образцов *гран*-[Re<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>7</sub>(μ<sub>3</sub>-Br)](pyz)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>] и *гран*-[Re<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-Se)<sub>7</sub>(μ<sub>3</sub>-Br)](pyz)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>] соответственно. Данные по потере массы соответствуют 1,5 молекулам воды в обоих случаях. При нагревании образцов свыше 200°C происходит разложение соединений за счет удаления молекул пиразина с образованием полимера состава Re<sub>6</sub>S<sub>7</sub>Br<sub>4</sub>.

### ***Шестиядерные галогенидные и оксо-галогенидные кластеры вольфрама***

Определено строение ряда шестиядерных галогенидных и оксо-галогенидных кластеров вольфрама. Показано, что присутствие влаги и оксогалогенидов вольфрама при высокотемпературных реакциях, используемых для синтеза кластерных галогенидов вольфрама(II), приводят к образованию (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[α-W<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>] и Na[W<sub>6</sub>OBr<sub>18</sub>]. Впервые показана возможность замещения хлоридных лигандов на гидроксидные в [α-W<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> с образованием [α-W<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-OH)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. В отсутствие источников кислорода восстановление WCl<sub>6</sub> висмутом с последующей экстракцией HCl приводит к образованию (H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>]·3H<sub>2</sub>O, который является удобным стартовым материалом для синтеза хлоридных кластеров вольфрама. Таким образом впервые был получен и структурно охарактеризован перфторбутиратный комплекс (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>COO)<sub>6</sub>]. Определены кристаллические структуры восьми новых кластерных комплексов вольфрама с различными типами кластерных ядер. Показано, что в реакции (H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>] с селеноводородом происходит очень медленное замещение одного мостикового хлоридного лиганда на селенидный.

Известные методы синтеза W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> заключаются в восстановлении WCl<sub>6</sub> различными металлами. Оптимальной методикой считается восстановление висмутом в присутствии хлорида калия. В данной работе мы провели восстановление WCl<sub>6</sub> металлической сурьмой в присутствии NaCl в аналогичных условиях. При обработке реакционной смеси по стандартной методике нами была получена смесь тетрабутиламмонийных солей [W<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>]<sup>2-</sup> и [α-W<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Кристаллы (H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>]·3H<sub>2</sub>O оказались изоструктурны молибденовому аналогу.



## 6.2. Изучение каталитических свойств "свободных" и привитых кластеров $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{CO})_9\text{As-X}]$ в условиях реакции Фишера-Тропша

В соответствии с пунктом 6.2 календарного плана проведено исследование каталитических свойств халькогенокарбонильных кластеров железа в реакции Фишера-Тропша. Для изучения каталитических свойств кластеров  $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{As-X})(\text{CO})_9]$  (Q = Se, Te) было проведено исследование термической стабильности «свободных», координированных и нанесенных кластеров, а также изучение термораспада кластеров  $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{As-C}_6\text{H}_4\text{COOH})(\text{CO})_9]$  в средах с различными концентрациями CO и  $\text{H}_2$ .

По данным термогравиметрии (ТГ, рис. 7), в случае кластеров с пиридиновым заместителем  $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{As-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_9]$  наблюдаются несколько плохо разделенных стадий, различить которые можно по кривой дифференциальной ТГ. Основным этапам потери массы соответствуют эндоэффекты. Термораспад комплекса меди  $[\text{Cu}\{\text{Fe}_3\text{Q}(\text{As-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_9\}_4\text{Cl}_2]$ , в котором пиридинзамещенный кластер является лигандом по отношению к Cu, протекает схожим образом с индивидуальным кластером: на кривой ДТГ сохраняются 4 минимума и плечо, хотя наблюдается их смещение на  $50\text{ }^\circ\text{C}$  в область более высоких температур.

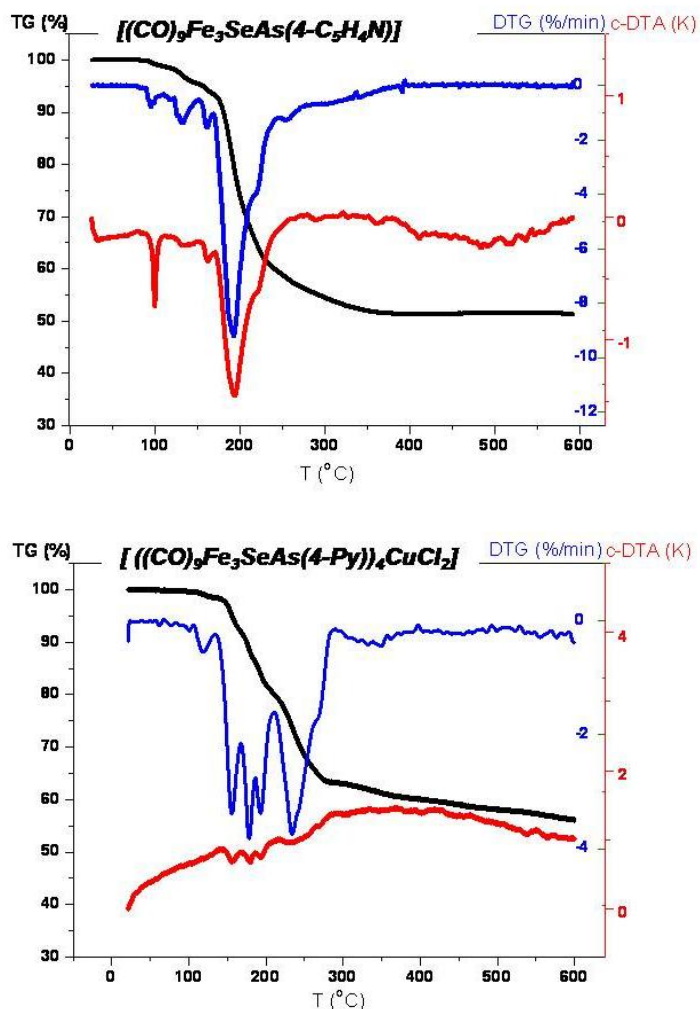


Рис. 7. Данные термогравиметрии для кластеров  $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{As-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_9]$ .

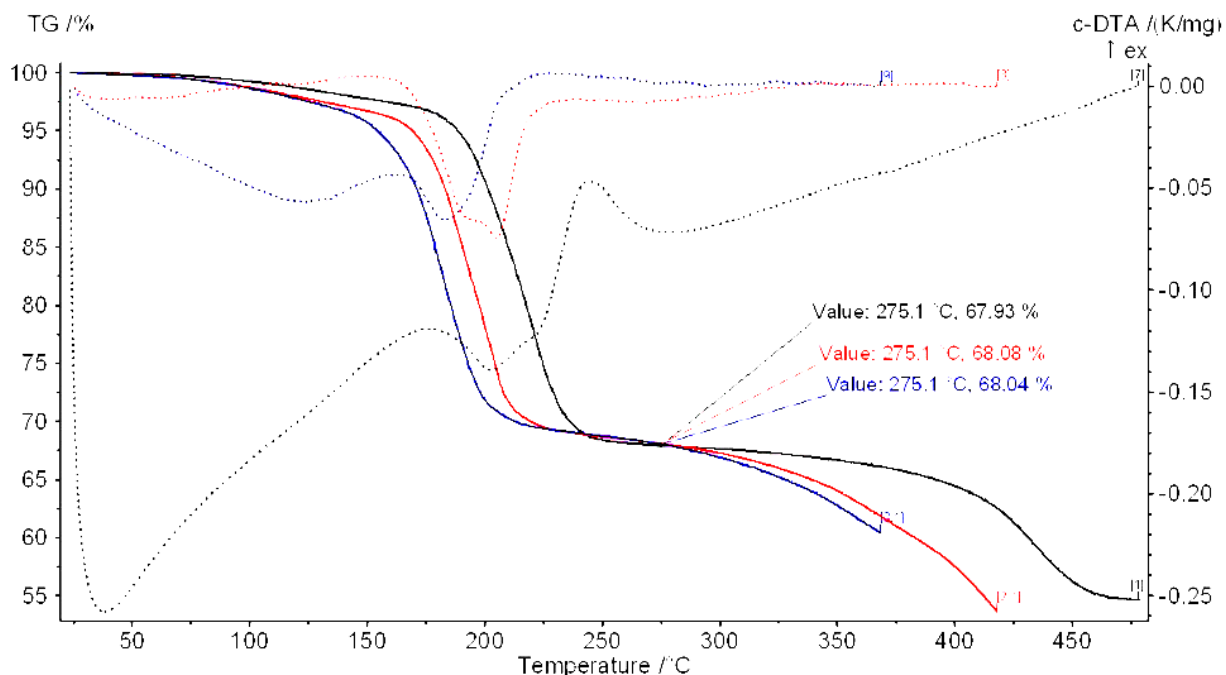
Таким образом, координация по функциональной группе стабилизирует кластерный фрагмент по сравнению с кластером в индивидуальном состоянии.

Поведение кластеров в условиях процесса Фишера-Тропша также изучалось методом ТГ (рис. 8). Были исследованы зависимости хода кривых потери массы, а также тепловых эффектов от состава газовой смеси, в которой происходил термолиз.

По данным изучения термораспада кластера  $[\text{Fe}_3\text{Te}(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})(\text{CO})_9]$ , в интервале температур 150–250 °С наблюдается одна ступень потери массы, которая соответствует потере СО групп. При увеличении содержания СО в составе газовой среды наблюдается увеличение температуры начала разложения ( $T_{\text{CO}}$ ), а также изменение профиля кривой ДТА (дифференциального термического анализа).

Максимальная  $T_{\text{CO}}$  (187 °С) зафиксирована при составе газовой смеси  $\text{CO}/\text{H}_2/\text{He} = 3/0/4$ , при этом на кривой ДТА наблюдаются эндо- и экзоэффекты. При изменении состава газовой среды до  $\text{CO}/\text{H}_2/\text{He} = 3/2/4$   $T_{\text{CO}}$  уменьшается до 170 °С и пропадает экзоэффект, вместо которого появляется плечо. Минимальная  $T_{\text{CO}}$  составляет 150 °С ( $\text{CO}/\text{H}_2/\text{He} = 1/6/5$ ), на кривой ДТА наблюдаются эндоэффект.

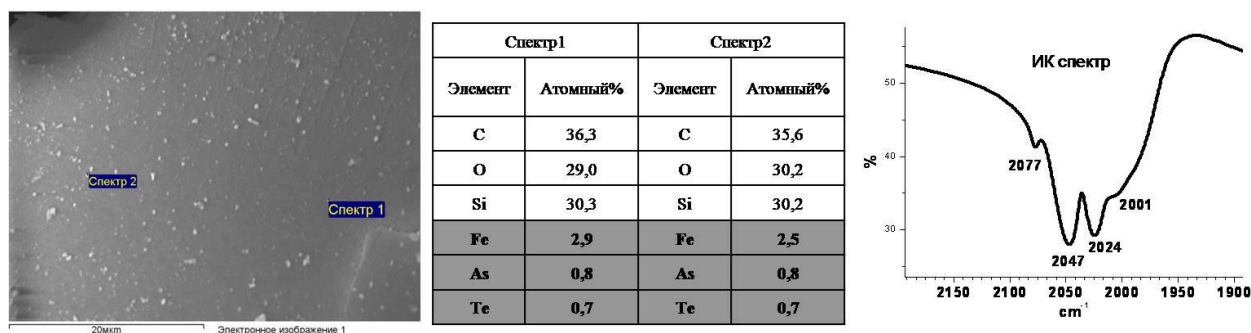
Поведение селенсодержащего кластера  $[\text{Fe}_3\text{Se}(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})(\text{CO})_9]$  подобно поведению его теллурсодержащего аналога.



**Рис. 8.** Исследования методом ТГ поведения кластеров  $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{As}-\text{X})(\text{CO})_9]$  в условиях процесса Фишера-Тропша.

Для изучения физико-химических свойств нанесенных кластеров образец  $[\text{Fe}_3\text{Te}(\text{As-C}_6\text{H}_4\text{COOH})(\text{CO})_9]$  был методом пропитки нанесен на силикагель. Нанесенный образец был охарактеризован методами СЭМ, ИК-спектроскопии и ТГА (рис. 9).

На микроснимке видны частицы размером 50–100 нм, однако по данным электронного дисперсионного анализа (ЭДА) можно сделать вывод, что эти частицы являются фрагментами носителя. Агрегатов кластера на поверхности не наблюдается. Также ЭДА показывает равномерное распределение кластера по поверхности и сохранение соотношения элементов кластерного остова в образце. Данные микроскопии подтверждает ИК-спектроскопия: сигналы, соответствующие колебаниям СО-групп (2077 см<sup>-1</sup>, 2047 см<sup>-1</sup>, 2024 см<sup>-1</sup>, 2001 см<sup>-1</sup>) полностью совпадают с частотами поглощения раствора кластера в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , что указывает на изолированное расположение молекул кластера на силикагеле.



**Рис. 9.** Данные исследований нанесенного катализатора методами СЭМ, ИК-спектроскопии и ТГА.

### 6.3. Исследование строения хиральных каркасов, содержащих молекулы хиральных гостей

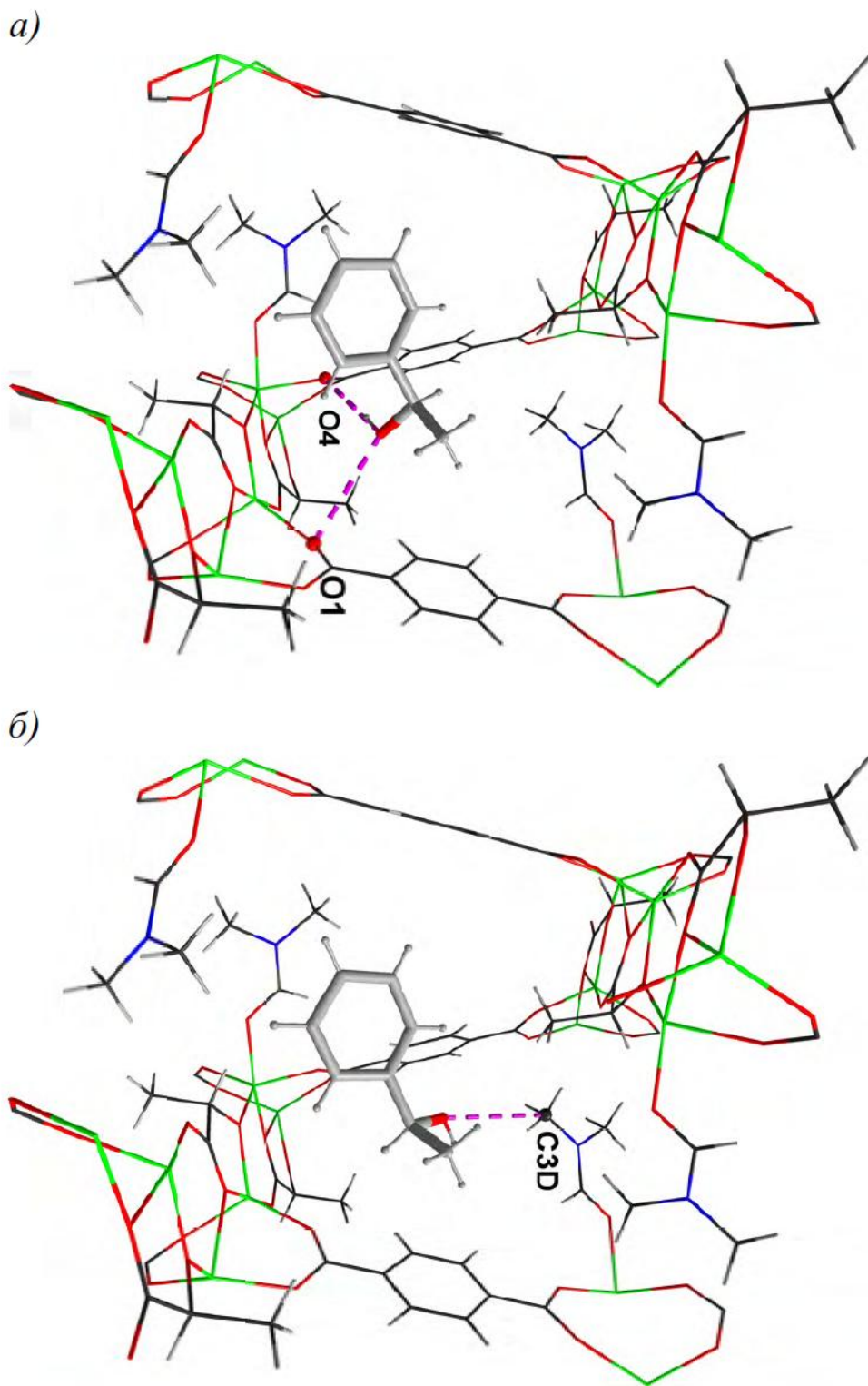
В соответствии с пунктом 6.3 календарного плана методом РСА было установлено строение хиральных каркасов, полученных на предыдущих этапах НИР и содержащих молекулы хиральных гостей. Для лучшего понимания причин стереоселективной сорбции хиральных гостей, а так же чтобы получить количественные характеристики энергии взаимодействия хирального каркаса и хирального гостя, были проведены квантовохимические расчеты энергии взаимодействия хиральный гость–хиральный хозяин.

Проведено рентгеноструктурное исследование соединений включения хирального 1-фенилэтанола в пористый лактат-терефталат цинка  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot R-PhCH(OH)CH_3$  и  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot S-PhCH(OH)CH_3$  с использованием синхротронного излучения при температуре 90 К (рис. 10).

Соединения включения были приготовлены выдерживанием монокристаллов МОКП  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot DMF$  в избытке соответствующего энантиомера спирта в течение нескольких дней. После этой процедуры были отобраны монокристаллы для рентгеноструктурного исследования. РСА с использованием обычной рентгеновской трубки на данном классе объектов позволяет с хорошей точностью определить структуру металл–органического каркаса, однако очень редко удается провести такой рентгеноструктурный эксперимент, который бы позволил определить точное положение гостевых молекул внутри каркаса. К тому же, во время выдерживания кристаллов МОКП  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot DMF$  в спирте они превращаются в более мелкие кристаллы, размера которых недостаточно для проведения РСА с использованием обычной техники.

Учитывая вышеперечисленные синтетические и технические сложности для проведения рентгеноструктурного анализа был выбран метод исследования с использованием синхротронного излучения (РСА-СИ). Из собранного массива данных удалось определить структуру полученных соединений включения и надёжно определить положение гостевых молекул спирта в полостях.

Из данных РСА-СИ можно сделать вывод, что при выдерживании кристаллов МОКП  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot DMF$  в 1-фенилэтаноле структура каркаса  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)]$  сохраняется. Геометрические характеристики полученных соединений включения мало отличаются от исходного МОКП. Основные длины связей так же лежат в пределах допустимого диапазона. Гостевые молекулы ДМФА полностью замещаются на молекулы 1-фенилэтанола. В полученных соединениях включения в качестве гостя содержится одна молекула спирта на формульную единицу.



**Рис. 10.** Сравнение расположения изомеров *R*-1-фенил-1-этанола (а) и *S*-1-фенил-1-этанола (б) в полостях каркаса  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)]$ . Фиолетовой пунктирной линией показаны взаимодействия гостя и хозяина.

Координированные молекулы ДМФА остаются в каркасе. Положение молекул *R*-PhCH(OH)CH<sub>3</sub> и *S*-PhCH(OH)CH<sub>3</sub> в каналах каркаса практически идентичное и отличается лишь положением гидроксигруппы, что, по-видимому, и определяет наблюдаемую стереоизбирательность. Для комплекса  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot R\text{-PhCH(OH)CH}_3$  найдены

слабые взаимодействия гидроксогруппы хирального субстрата с атомами кислорода терефталат-анионов ( $d(O \cdots O) = 3.26$  и  $3.35 \text{ \AA}$ ). В случае комплекса  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot S-PhCH(OH)CH_3$  найдена слабая водородная связь между гидроксогруппой *S*-1-фенилэтанола и метильной группой ДМФА ( $d(O \cdots C) = 3.33 \text{ \AA}$ ). Все найденные взаимодействия слабые. Возможно отсутствие сильных взаимодействий каркаса с субстратом приводит к низкой стереоизбирательности при сорбции 1-фенилэтанола.

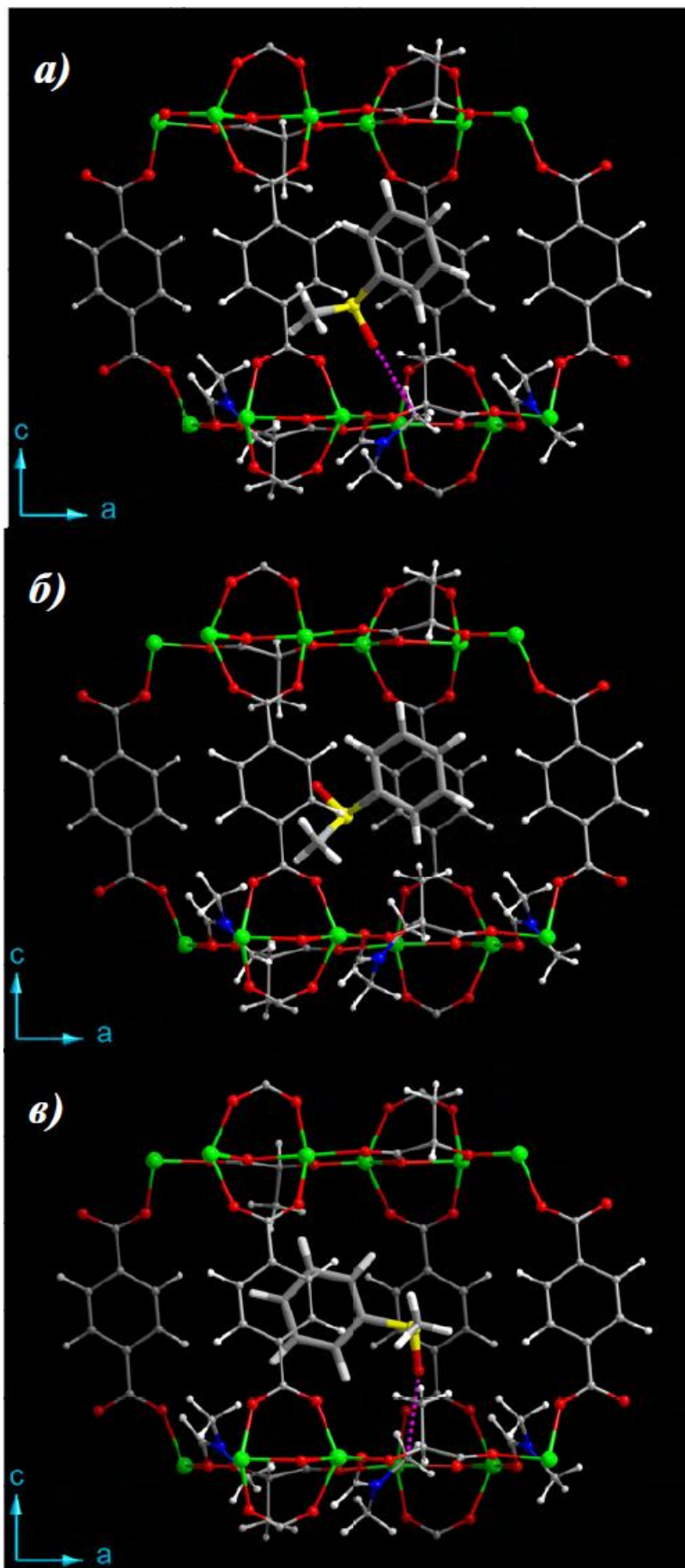
Для лучшего понимания причин стереоселективной сорбции хиральных гостей, а так же чтобы получить количественные характеристики энергии взаимодействия хирального каркаса и хирального гостя, были проведены квантовохимические расчеты энергии взаимодействия хиральный гость–хиральный хозяин для  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot DMF$  и *R*- и *S*-изомеров метилфенилсульфоксида и прекурсора сульфурофана. Энергия взаимодействия гость–хозяин рассчитывалась по формуле:

$$E = E_{host+guest} - (E_{host} + E_{guest})$$

Предварительно была проведена оптимизация геометрии гостя и хозяина, а так же соответствующего соединения включения.

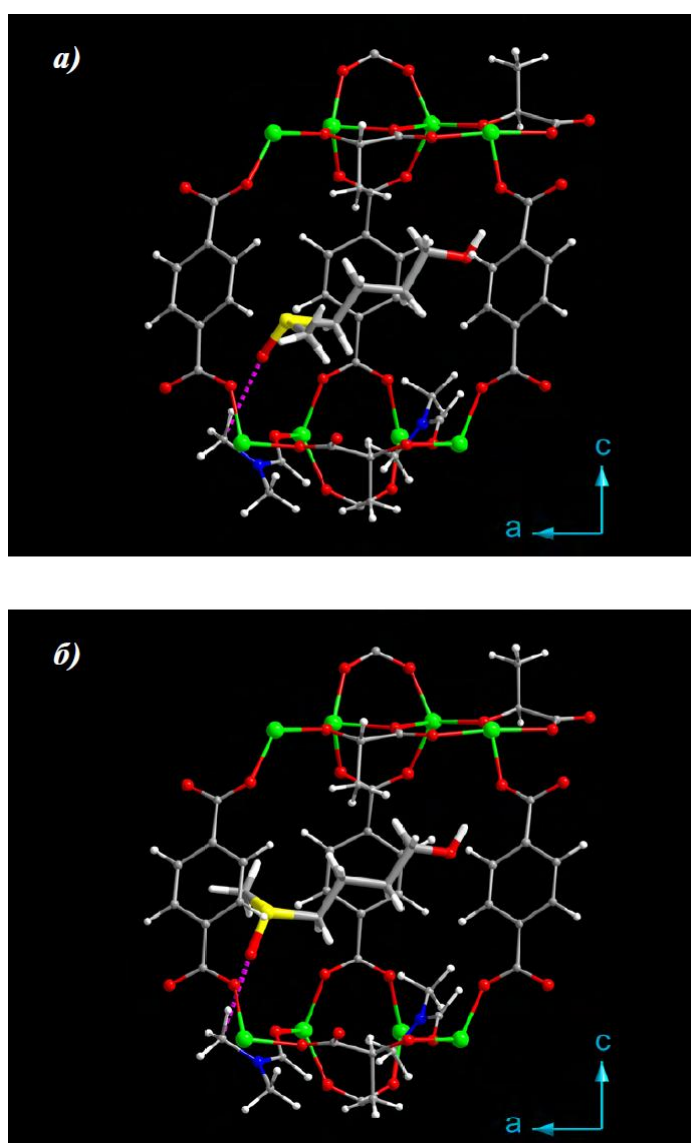
Из результатов полученных для  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot PhSOMe$  можно заключить, что *S*-изомер метилфенилсульфоксида образует более стабильное соединение включения. Соответствующая энергия взаимодействия гость–хозяин составляет  $-1,568$  ккал/моль. В случае *S*-изомера наблюдается образование слабой водородной связи  $C-H \cdots O$  между протоном метильной группы координированной молекулы ДМФА и кислородом сульфоксида (рис. 11 а). Рассчитанное расстояние между атомом кислорода и водорода составляет  $2.10 \text{ \AA}$ . В случае *R*-изомера данное взаимодействие отсутствует. Более того, для *R*-изомера найдено отталкивание между метильными группами ДМФА и сульфоксида (рис. 11 б). Энергия взаимодействия гость–хозяин для *R*-изомера составляет  $+9.432$  ккал/моль, что свидетельствует о невыгодности включения этого изомера. Для того чтобы реализовать связь  $C-H \cdots O$  и избежать отталкивания между метильными группами, молекулу сульфоксида развернули на  $180^\circ$ , провели оптимизацию геометрии и новые квантово-химические расчеты (рис. 11 в). В таком положении *R*-изомер сульфоксида образует водородную связь по аналогии с *S*-изомером. Длина связи  $C-H \cdots O$  составляет  $2.37 \text{ \AA}$ . Однако, так же найдены отталкивающие взаимодействия между метильными группами ДМФА и сульфоксида и между фенильными кольцами сульфоксида и терефталат аниона. Таким образом, новое положение *R*-изомера метилфенилсульфоксида так же энергетически невыгодно. Энергия взаимодействия гость–хозяин, рассчитанная для этого положения гостя составляет  $+6.835$  ккал/моль. Большая разница в энергиях взаимодействия хиральный гость–хиральный хозяин объясняет экспериментально наблюдаемую стереоизбирательность МОКП  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot DMF$  по отношению к  $PhSOMe$ .





**Рис. 11.** Изображение оптимизированной геометрии хирального гостя фенилметилсульфоксида, PhSOMe, в полостях каркаса  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)]$ : а) *S*-PhSOMe; б) *R*-PhSOMe; в) Альтернативная ориентация *R*-PhSOMe в полости. Фиолетовой пунктирной линией изображены водородные связи C–H ··· O.

С использованием аналогичного подхода были проведены расчеты для  $\text{CH}_3\text{SO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$  (рис. 12). Оба изомера сульфурофана демонстрируют отрицательные значения энергии взаимодействия гость–хозяин. Энергия взаимодействия *R*-изомера с каркасом хозяина составляет  $-5.442$  ккал/моль, а *S*-изомера  $-3.415$  ккал/моль, что несколько меньше (по абсолютной величине) предыдущего. В обоих случаях образуются слабые водородные связи  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$  по аналогии с  $\text{PhSOMe}$ . Однако отсутствие объёмных фенильных заместителей в случае сульфурофана снижает энергию отталкивания субстрата от «стенок» каркаса. Небольшая разница в энергиях взаимодействия приводит к меньшей стереоселективности в случае сорбции сульфурофана, что полностью подтверждается экспериментальными данными.



**Рис. 12.** Изображение оптимизированной геометрии хирального прекурсора сульфурофана,  $\text{CH}_3\text{SO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ , в полостях каркаса  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})]$ :  
 а) *S*- $\text{CH}_3\text{SO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ ; б) *R*- $\text{CH}_3\text{SO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ .

Фиолетовой пунктирной линией изображены водородные связи  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ .



#### **6.4. Изучение реакционной способности полиметаллических систем, полученных при восстановлении комплексных соединений предшественников при воздействии на них различных факторов.**

##### **Исследование функциональных свойств полиметаллических систем**

В соответствии с пунктом 6.4 календарного плана проводилась работа по исследованию реакционной способности полиметаллических систем, а также изучены некоторые функциональные свойства этих систем (динамика сверхструктурного упорядочения и магнитные свойства).

Реакционная способность полиметаллических систем, полученных при восстановлении комплексных соединений предшественников, определяется, в основном, размером образующихся частиц. В данном случае мы говорим о наночастицах и, следовательно, размер кристаллитов определяет избыточную поверхностную энергию, являющуюся движущей силой реакционной способности наночастиц. Размер, фазовый состав и структура, а также возможность появления неравновесных (метастабильных) фаз, получающихся полиметаллических систем связаны с механизмом процесса.

Как показано в предыдущих исследованиях (отчеты НИР этапов 1-5), при термическом разложении ДКС в инертной и восстановительной атмосферах происходит раздельное восстановление центральных атомов катионной и анионной частей ДКС. При этом, во-первых, атомы металлов перемешаны на молекулярном уровне и находятся в близком контакте друг с другом. Во-вторых, температуры выделения металлов при термолизе ДКС близки и, как следствие, близки размеры выделяющихся металлических частиц. В случае, когда термолизу подвергаются смеси «простых» комплексных солей, температуры выделения металлов значительно отличаются. К тому моменту, когда начинает выделяться второй металл, кристаллиты первого уже укрупнены и процесс диффузии затруднен.

Избыточная энергия образующихся кристаллитов обусловлена поверхностной энергией и прямо пропорциональна поверхности:  $E_{\text{поверх}}=f(S)$ , где  $S$  — площадь поверхности [2, 3]:

$$E_{\text{поверх атом}} = \sigma \cdot S.$$

Так как поверхность пропорциональна квадрату линейного размера, а масса кубу ( $S \sim r^2$ ,  $m \sim r^3$ ), то поверхностная энергия, отнесенная к массе ( $E_{\text{изб поверх}}$  - удельная поверхностная энергия), будет являться обратной функцией линейного размера:

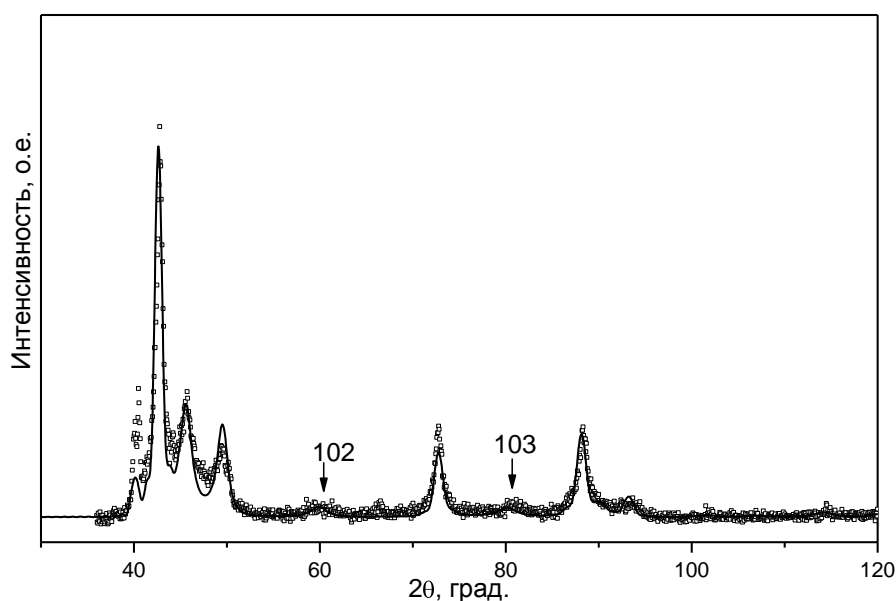
$$E_{\text{изб поверх}} \sim r^{-1}.$$

Видно, что избыточная энергия принимает при небольших линейных размерах кристаллитов ( $r$ ) значения соизмеримые с энергией связи, что и обеспечивает высокую реакционную способность, в частности, возможность образования метастабильных твердых

растворов или высокую скорость образования однофазных твердых растворов тугоплавких металлов при температурах гораздо ниже температуры Таммана.

- **Свойства наночастиц  $Co_{0.50}Ir_{0.50}$  при воздействии температуры.**

Полученные соединения-предшественники при разложении в атмосфере водорода (нагрев со скоростью 10 К/мин до 550°C) дают аналогичные по структуре продукты. Наблюдаемую дифракционную картину (рис. 13) в первом приближении можно проинтерпретировать в предположении, что имеется двухфазная смесь ГЦК и ГПУ твердых растворов. Однако в рамках этой модели уточнение дифракционных данных полнопрофильным методом не дало удовлетворительных результатов.



**Рис. 13.** Экспериментальная (○) и модельная (—) дифракционные картины для твердого раствора  $Co_{0.50}Ir_{0.50}$ .

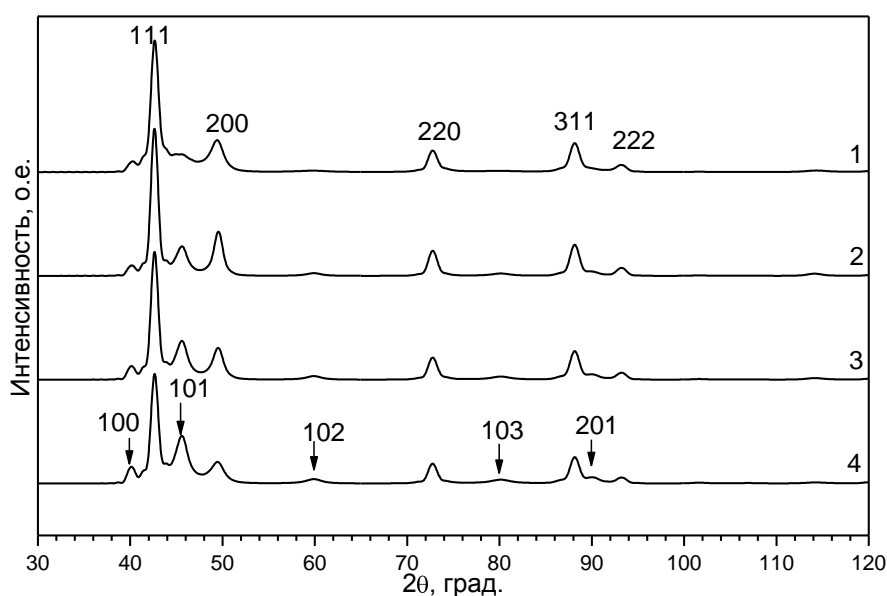
Можно заметить, что рефлексы 102 и 103 ГПУ модификации существенно шире остальных рефлексов этой фазы. На основании известных примеров [4, 5, 6, 7] было сделано предположение, что частицы образца представляют собой доменную структуру, где домены с ГЦК типом решетки чередуются с ГПУ доменами.

Чтобы проверить данное предположение, было проведено соответствующее моделирование дифракционных картин с использованием программного обеспечения [8]. Расчеты проводили на основе модели одномерно (1D) разупорядоченного кристалла. Модель представляет статистическую последовательность двумерно периодических слоев.

В данном случае в качестве слоя удобно выбрать фрагмент АВ. Тогда кубическая модификация АВ-СА-ВС... может быть получена последовательным смещением слоя АВ на

вектор  $(1/3, 2/3)$  (первый способ наложения), а гексагональная модификация АВ-АВ... на вектор  $(0, 0)$  (второй способ наложения). Т.е. обе модификации могут быть промоделированы с помощью задания структуры одного слоя АВ и двух разных способов наложения этого слоя на самого себя. Варьируемыми параметрами являются *вероятность появления второго способа наложения*  $W_2$ , т.е. появления способа наложения, характерного для ГПУ структуры, а также, *условная вероятность следования второго способа наложения за вторым способом наложения*  $P_{22}$ , что позволяет варьировать толщину доменов с ГПУ структурой. Параметр  $W_1 = 1 - W_2$ , а параметры  $P_{12}$ ,  $P_{21}$ ,  $P_{11}$  являются зависимыми от  $W_2$  и  $P_{22}$ .

Рассмотрим, какие дифракционные картины получатся при включении гексагональных фрагментов типа АВ АВ... в кубическую матрицу АВ СА ВС... Пусть параметр  $P_{22} = 0.8$ , что будет соответствовать средней толщине доменов с ГПУ структурой 2,1 нм, и параметр  $W_2$  последовательно увеличивается: 0,2, 0,3, 0,4, 0,5. Это соответствует отношению средней толщины доменов с ГПУ структурой к средней толщине доменов с ГЦК структурой: 0,2/0,8, 0,3/0,7, 0,4/0,6, 0,5/0,5 и средней толщине доменов с ГЦК структурой: 8,5, 4,7, 3,3, 2,1 нм. На рис. 14 видно, что чередующиеся домены с ГЦК и ГПУ структурой на дифракционной картине проявляют дополнительных (по отношению к пикам ГЦК структуры, отмеченных соответствующими индексами) пиков диффузного рассеяния в области углов, характерных для ГПУ структуры (отмеченных стрелками).



**Рис. 14.** Дифракционные картины, рассчитанные для частиц твердого раствора  $\text{Co}_{0,50}\text{Ir}_{0,50}$  с доменной структурой. Средняя толщина доменов с ГПУ структурой 2,1 нм. Средняя толщина доменов с ГЦК структурой 1) 8,5 нм; 2) 4,7 нм; 3) 3,3 нм; 4) 2,1 нм.

Чем больше величина  $W_2$ , т. е. чем больше отношение средней толщины доменов с ГПУ структурой к средней толщине доменов с ГЦК структурой, тем более интенсивными становятся пики диффузного рассеяния. Видно, что ширина пиков 220 и 311 почти не меняется. По этим пикам был определен средний размер областей когерентного рассеяния:  $\langle D \rangle \approx 10$  нм, что было учтено при моделировании.

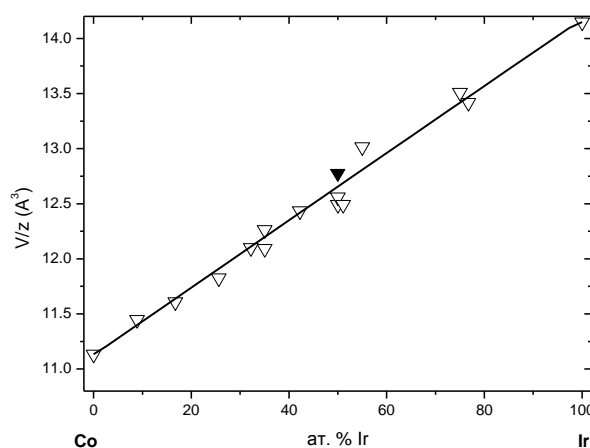
Лучшее соответствие было получено для ОКР со средним размером около 10 нм, в пределах которых чередуются домены с ГЦК и ГПУ структурой со средней толщиной около 2 нм. Полученный результат был подтвержден данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Средний размер частиц  $\sim 20$  нм, а толщина слоев  $\sim 5$  нм.

Увеличение температуры или времени выдерживания образца приводит к уменьшению дефектов упаковки. Уменьшение количества включений ГПУ фрагментов фиксируется на дифрактограммах снижением интенсивности рефлексов на  $39,7$  и  $45,7^\circ 2\theta$ .

Чем больше величина  $W_2$ , т. е. чем больше отношение средней толщины доменов с ГПУ структурой к средней толщине доменов с ГЦК структурой, тем более интенсивными становятся пики диффузного рассеяния. Видно, что ширина пиков 220 и 311 почти не меняется. По этим пикам был определен средний размер областей когерентного рассеяния:  $\langle D \rangle \approx 10$  нм, что было учтено при моделировании.

Лучшее соответствие было получено для ОКР со средним размером около 10 нм, в пределах которых чередуются домены с ГЦК и ГПУ структурой со средней толщиной около 2 нм. Полученный результат был подтвержден данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Средний размер частиц составляет  $\sim 20$  нм, а толщина слоев  $\sim 5$  нм.

Увеличение температуры или времени выдерживания образца приводит к уменьшению дефектов упаковки. Уменьшение количества включений ГПУ фрагментов фиксируется на дифрактограммах снижением интенсивности рефлексов на  $39,7$  и  $45,7^\circ 2\theta$  (рис. 15).



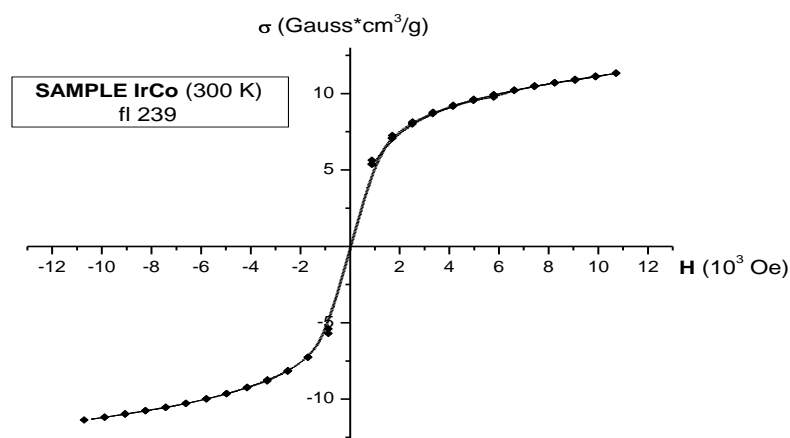
**Рис. 15.** Градуировочная кривая, выражающая зависимость атомного объема от состава твердого раствора  $\text{Co}_x\text{Ir}_{1-x}$ .  $\blacktriangledown$  – данные этой работы,  $\Delta$  – литературные данные ( $\text{Ir}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ ).

Положение рефлексов, относящихся к ГЦК решетке, остается практически неизменным, в то время как относительная интенсивность пика 002 увеличивается, а величина  $I_{002}/I_{111}$  приближается к значению 0,5. В конечном итоге при выдерживании продукта термолитиза синтезированных солей  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в течение двух часов при  $850^\circ\text{C}$  получен однофазный твердый раствор  $\text{Ir}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ , обладающий ГЦК кристаллической решеткой со значением параметра  $a = 3,710(3) \text{ \AA}$ , которое практически совпадает с данными [9, № 65-8951] и хорошо согласуется со значением, полученным из экспериментальной зависимости параметра решетки твердых растворов от состава в данной системе.

В случае проведения синтеза металлических частиц в тех же самых условиях из «исходных» соединений  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  и  $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  однофазный твердый раствор  $\text{Ir}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$  удается получить только при длительном (в течение недели) отжиге при  $850^\circ\text{C}$ . Принимая во внимание относительно низкие температуры разложения этих ДКС и достаточно простую методику синтеза, можно заключить, что они являются подходящими мономолекулярными прекурсорами для получения ультрадисперсных порошков эквиатомных сплавов ( $\text{Ir}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ ).

- **Магнитные свойства эквиатомных сплавов  $\text{Ir}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ .**

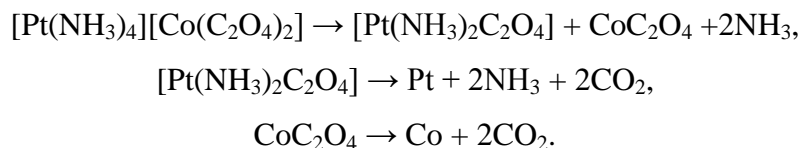
На рис. 16 представлены результаты измерения эквиатомного сплава иридий кобальт в интервале полей от 0 до 10,9 кЭ при комнатной температуре. Учитывая то, что иридий является ближайшим соседом платины, можно было бы ожидать похожие магнитные свойства. Однако магнитные характеристики кардинально отличаются. Следует отметить, что удельная намагниченность в тех же внешних полях оказалась меньше на порядок, чем у эквиатомного сплава кобальта и платины. Видно, что ферромагнитная фаза перестает доминировать, начиная с полей от 4 кЭ. Далее образец ведет себя как парамагнетик. Таким образом, понятие намагниченности насыщения для данного образца отсутствует.



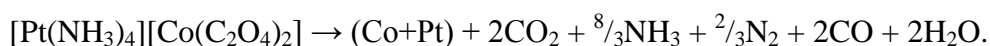
**Рис. 16.** Зависимость удельной намагниченности от напряженности внешнего поля для образца IrCo.

- **Свойства наночастиц  $Co_{0.50}M_{0.50}$  ( $M = Pd, Pt$ ) при воздействии температуры.**

В качестве модельного соединения-предшественника была исследована двойная комплексная соль  $[Pt(NH_3)_4][Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ . Подробно изучен процесс термолиза синтезированных комплексных солей в атмосфере гелия с регистрацией выделяющихся газов и в атмосфере водорода методом закалки (отчет по этапу 5). Из анализа полученных данных можно заключить, что после стадии дегидратации термолиз протекает по двум параллельным процессам. Первый, как и предполагали авторы [10], протекает по следующему пути:



Однако тот факт, что обезвоженный исходный ДКС существует в продуктах термолиза вплоть до температуры, близкой к температуре окончания разложения, а также наличие в выделяющихся газах азота и воды свидетельствуют о наличии второго протекающего параллельно процесса восстановления металлов:



Таким образом, механизм разложения рассматриваемых соединений в атмосфере гелия является достаточно сложным и после стадии дегидратации определяется двумя параллельно протекающими процессами. Для установления механизма термолиза были проведены эксперименты *in situ* в высокотемпературной камере на источнике синхротронного излучения.

Как видно из рис. 17, дифракционные рефлексы от исходного комплексного соединения исчезают при  $130^\circ C$ , образец становится аморфным, а на дифрактограмме наблюдается ровный фон. При  $234^\circ C$  начинается выделение и кристаллизация металлической платины: интенсивность дифракционных пиков возрастает, а полуширина уменьшается.

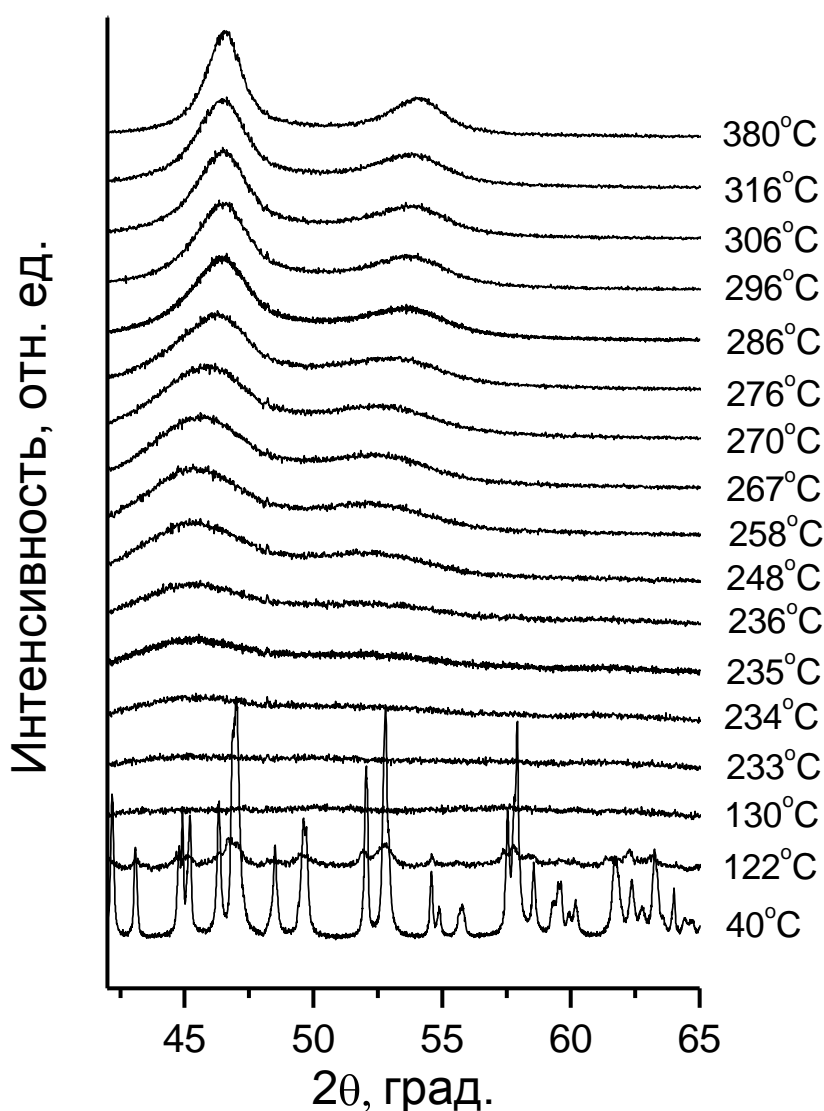
При нагревании выше  $267^\circ C$  начинается смещение дифракционных пиков ГЦК ячейки в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметров элементарной ячейки, и, соответственно, о вхождении металлического кобальта в структуру платины. При температуре  $380^\circ C$  смещение параметров ячейки прекращается, что свидетельствует об образовании конечного продукта термолиза, представляющего собой однофазный неупорядоченный биметаллический твердый раствор  $Co_{0.50}Pt_{0.50}$  ( $a = 3,749(4) \text{ \AA}$ , пр. гр.  $Fm-3m$ ,  $V/Z = 13,17 \text{ \AA}^3$ , ОКР 5-7 нм).

Дифракционные картины продуктов термолиза соединения-предшественника, полученные *in situ* при нагреве в тех же условиях, но в атмосфере водорода, показывают существенное влияние второго процесса восстановления металлов. В районе  $155^\circ C$ , как и в инертной атмосфере, появляются рефлексы металлической платины, интенсивность которых

растет с увеличением температуры, что свидетельствует о процессе выделения металлической платины. Однако при 257°C появляются рефлексы, соответствующие ГЦК решетке неупорядоченного твердого раствора  $\text{Co}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ , интенсивность которых при дальнейшем нагревании увеличивается, а интенсивность рефлексов металлической платины уменьшается.

Данный факт свидетельствует о том, что выделяющаяся металлическая платина при взаимодействии с выделяющимися атомами металлического кобальта образует твердый раствор  $\text{Co}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ , минуя промежуточные стадии формирования твердых растворов  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ , где  $x \in [0, 0.5]$ . При достижении температуры 450°C рефлексы металлической платины исчезают полностью, а на дифракционной картине остаются только рефлексы неупорядоченного эквиатомного твердого раствора кобальта и платины.

Таким образом, в инертной атмосфере реакция термического разложения комплексной соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  протекает преимущественно по первому пути, а в восстановительной атмосфере значительную роль играет второй путь прохождения реакции.



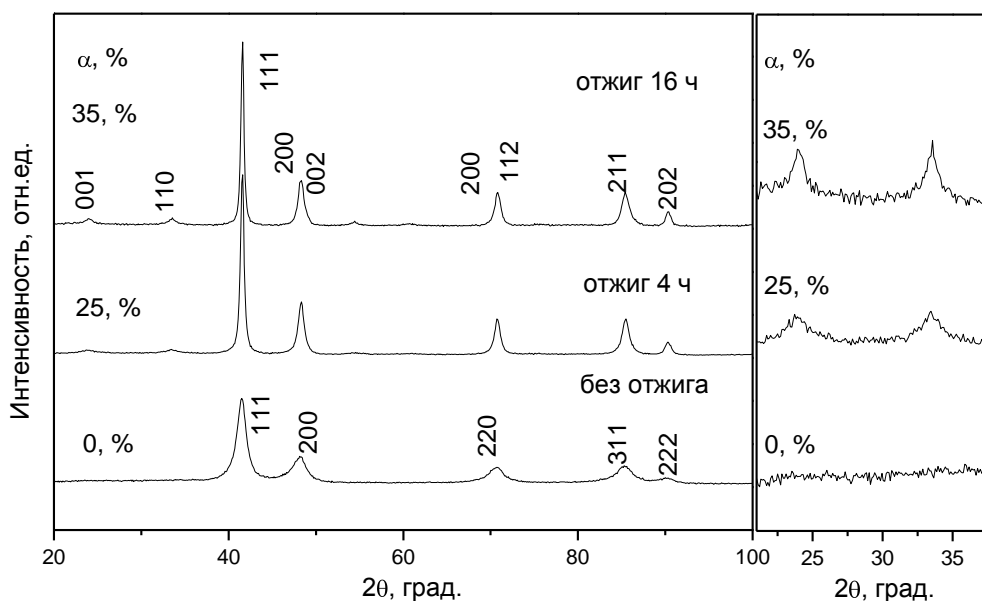
**Рис. 17.** Дифракционные картины продуктов термолитза соединения-предшественника, полученные *in situ* при нагреве со скоростью 1 К/мин.

- **Динамика сверхструктурного упорядочения и магнитные свойства сплава  $Co_{0.50}Pt_{0.50}$ .**

Для изучения динамики атомного упорядочения в полученном твердом растворе была проведена серия экспериментов по отжигу образцов при различных температурах. В каждом эксперименте брали новую порцию исходного ДКС  $[Pt(NH_3)_4][Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ , проводили нагрев в токе водорода до заданной температуры со скоростью 10 К/мин и выдерживали при этой температуре в течение часа. Далее образец охлаждали в токе гелия. Регистрацию дифрактограмм проводили при комнатной температуре.

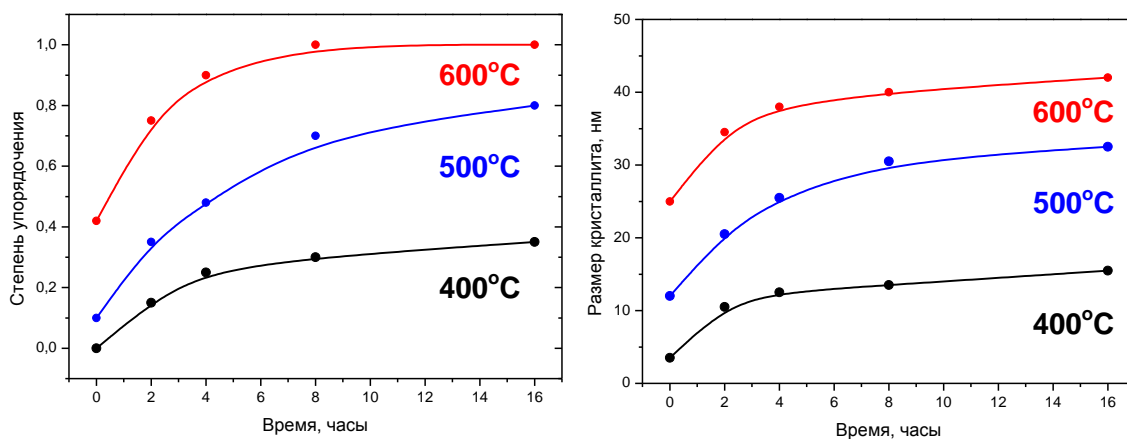
При термолизе ДКС при относительно низких температурах (350°C) в атмосфере водорода формируется однофазный разупорядоченный твердые растворы  $Co_{0.50}Pt_{0.50}$  с размерами кристаллитов 2-4 нм.

При последующих отжигах полученных образцов идет растянутый по времени процесс сверхструктурного упорядочения (рис. 18), что позволяет получать твердые растворы с различной степенью сверхструктурного упорядочения ( $\alpha$ ): от полностью неупорядоченного  $Co_{0.50}Pt_{0.50}$  ( $\alpha = 0$ ) до полностью упорядоченного твердого раствора или интерметаллида  $CoPt$  ( $\alpha = 100\%$ ).



**Рис. 18.** Рентгеновские дифрактограммы трех образцов в системе Co-Pt: разупорядоченный ( $\alpha = 0$ ) твердый раствор  $Co_{0.50}Pt_{0.50}$  сразу после восстановления прекурсора в атмосфере  $H_2$ ; образец, отожженный в течение 4 часов при 400°C ( $\alpha = 25\%$ ); образец, отожженный в течение 16 часов при 400°C ( $\alpha = 35\%$ ). В правой части для большей наглядности представлен увеличенный интервал углов  $2\theta$  от 20 до 38 град.

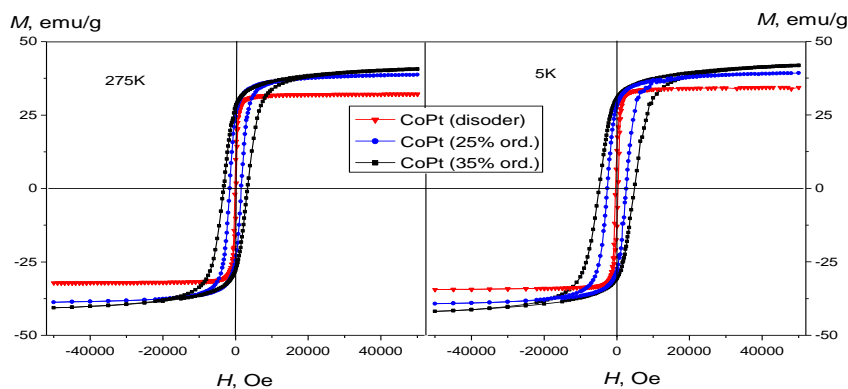




**Рис. 19.** Кинетические кривые сверхструктурного упорядочения и размера кристаллитов от времени отжига полностью разупорядоченного  $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$  при различных температурах (400, 500 и 600°C).

Получены кинетические кривые (рис. 19) сверхструктурного упорядочения и размера кристаллитов от времени отжига полностью разупорядоченного  $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$  при трех различных температурах (400, 500 и 600°C). Видно, что все зависимости носят экспоненциальный характер, и при временах отжига больше 6 часов увеличиваются асимптотически. Такое поведение твердых растворов в системе Co-Pt позволяет получать кинетически стабильные наносплавы с заданными степенью сверхструктурного упорядочения и размером кристаллитов, что в дальнейшем позволяет получать нанесенные катализаторы с требуемыми характеристиками. Для первой серии образцов, полученных при температуре 400°C, проведены магнитные измерения: сняты петли гистерезиса в диапазоне полей от -50 до 50 кЭ при комнатной температуре и при 5 К (гелий), температурные зависимости намагниченности в поле величиной 50кЭ.

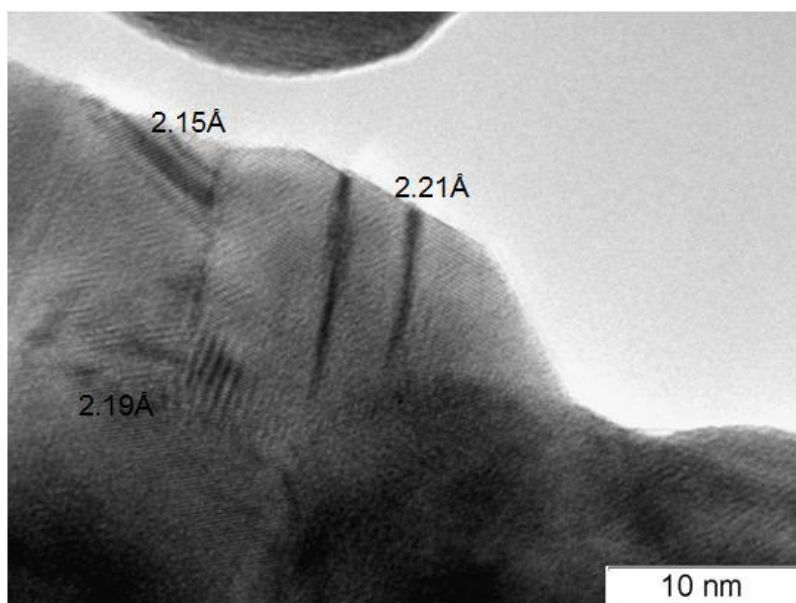
На рис. 20 представлены петли для трех образцов CoPt: неупорядоченного образца, с 25%-м и 35%-м упорядочением. В полях до 30 кЭ наблюдается гистерезис, а в больших полях полевая зависимость намагниченности имеет обратимый характер. Видно, что по мере упорядочения твердого раствора CoPt наблюдается рост величины коэрцитивной силы, что объясняется формированием тетрагональной фазы  $\text{L1}_0$ .



**Рис. 20.** Петли гистерезиса для наночастиц CoPt с разной степенью сверхструктурного упорядочения.

Однако отдельного внимания заслуживает рост величины остаточной намагниченности. Намагниченность насыщения определялась из закона Акулова  $M(H) = M_s \left( -C/H^2 \right)$  - аппроксимацией в бесконечное поле, о чем пойдет речь ниже. Как известно, при отжиге частиц CoPt с неупорядоченной ГЦК структурой формируется упорядоченная тетрагональная структура, которая характеризуется одноосной анизотропией. По модели Стонера-Вольфарта для однодоменных наночастиц с одноосной анизотропией отношение  $M_r/M_s$  составляет 0.5. Таким образом, при упорядочении наночастиц CoPt отношение  $M_r/M_s$  должно стремиться к этой величине, но экспериментальные данные обнаруживают тенденцию роста величины  $M_r/M_s$  до 0.71 – 0.72, что более характерно для случая трехосной анизотропии.

Это может быть связано с особенностями формирования тетрагональной структуры. Образование тетрагональной оси  $c$  происходит вдоль одного из ребер кубической кристаллографической решетки, причем рост тетрагональной оси вдоль любого ребра кубической решетки равновероятен. Поэтому в частице может реализоваться ситуация, когда образуются антифазные домены, в каждом из которых тетрагональная ось может быть направлена вдоль любого из трех направлений (100), (010) или (001). Таким образом, в пределах одной частицы есть три ортогональные друг другу легкие оси, каждая из которых реализована тетрагональной осью  $c$ . Рост антифазных доменов подтверждается фотографиями с электронного микроскопа (рис. 21). В магнитном отношении такая ситуация воспринимается как случай трехосной анизотропии.



**Рис. 21.** Микрофотография просвечивающей электронной микроскопии наночастиц CoPt с частичным ( $\alpha = 25\%$ ) сверхструктурным упорядочением.

В максимальных полях намагниченность еще не выходит на горизонтальное плато, характеризующее полное насыщение образца. Это связано с большой величиной магнитокристаллической анизотропии, которую можно определить из поведения приближения намагниченности к насыщению. В случае упорядоченного твердого раствора CoPt с тетрагональной кристаллической решеткой мы имеем дело с одноосной анизотропией. Симметричный коэффициент в законе Акулова для этого случая равен 1/15, а поле анизотропии  $H_{a1} = 2K_1 / M_s$ , где  $K_1$  - константа анизотропии первого порядка. Величина  $K_1$  может достигать величины  $5 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>. Поле анизотропии в таком случае составляет 130 кЭ. Для полностью разупорядоченного образца CoPt из закона Акулова была определена величина поля анизотропии  $H_{a3} = 20$  кЭ. Симметричный коэффициент для случая кубической (трехосной) анизотропии составляет 2/105. Величина поля кубической анизотропии для разупорядоченного образца CoPt составляет 20 кЭ и объясняется существенным вкладом внутренних напряжений (0.4-0.2%).

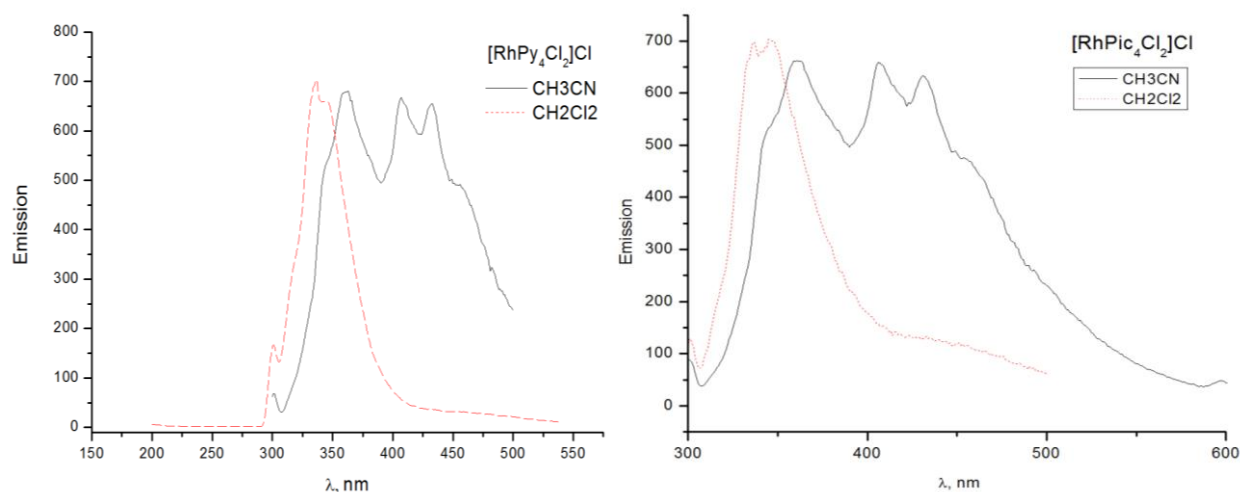
Из температурной зависимости намагниченности была определена величина константы обмена для всех образцов. Оказалось, что с увеличением степени структурного упорядочения в наночастицах CoPt константа обмена растет. Это связано с тем, что наряду с упорядочением идет процесс укрупнения наночастиц.

## 6.5. Обобщение результатов исследований по фотохимическим превращениям комплексов нитрозорутения и родия(III), анализ закономерностей влияния лигандного окружения и внешнесферных ионов в полученных комплексах на параметры фотолюминесценции

В соответствии с пунктом 6.5 календарного плана проведено обобщение и анализ результатов исследований фотохимических превращений и фотолюминесценции для комплексов родия(III) и нитрозорутения.

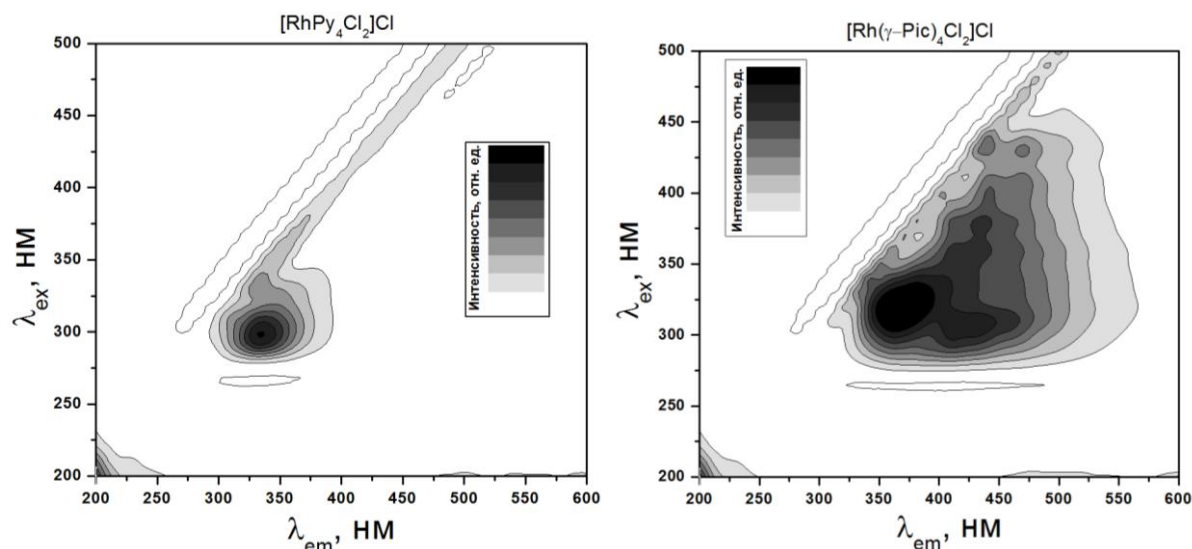
Как было указано в предыдущем отчете для изучения люминесцентных свойств, были выбраны две соли - *транс*-[RhPy<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl и *транс*-[Rh(γ-Pic)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl, обладающие высокой растворимостью в органических растворителях и отличающиеся симметрией комплексных катионов (D<sub>4</sub> и C<sub>1</sub> соответственно). Для проведения эксперимента готовили растворы солей в хлористом метилена и ацетонитриле, а затем замораживали их при температуре 77 К для получения стеклообразной матрицы.

При возбуждении лазерным излучением с фиксированной длиной волны (300 нм) вид спектров люминесценции образцов сильно зависит от применяемого растворителя, что говорит о значительном взаимодействии комплексных катионов с молекулами растворителей (рис. 22).



**Рис. 22.** Вид спектров люминесценции солей *транс*-[RhPy<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl и *транс*-[Rh(γ-Pic)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl в матрицах из хлористого метилена и ацетонитрила, 77 К, λ<sub>ex</sub> = 300 нм

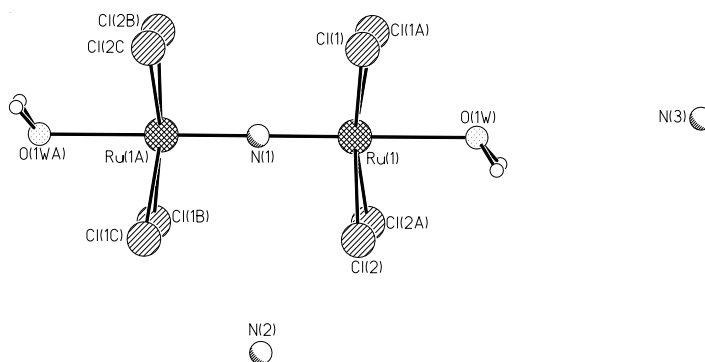
Сканирование длины волны возбуждающего излучения (λ<sub>ex</sub>), проводившееся в диапазоне 200-500 нм, выявило, что наибольшую интенсивность люминесценции наблюдается при возбуждении излучением с длиной волны 290-350 нм (рис. 23). Остаточный сигнал можно регистрировать при более низкой энергии λ<sub>ex</sub>, при этом наблюдается сильное смещение полосы люминесценции в красную область.



**Рис. 23.** Вид спектров люминесценции солей *транс*-[RhPy<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl и *транс*-[Rh(γ-Pic)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl в матрицах из хлористого метилена и ацетонитрила соответственно, 77 К, λ<sub>ex</sub> = 200-500 нм.

В видимом диапазоне излучения возможно надежная регистрация люминесценции комплексных катионов родия *транс*-[RhL<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. При этом положение и форма сигнала чувствительны к применяемому растворителю и, по-видимому, могут быть использованы для детектирования взаимодействий данных катионов с различными молекулами в растворах.

При выполнении НИР (отчет этапа 4) было также установлено, что при выдерживании раствора *транс*-[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>OH]Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре при доступе прямого солнечного света происходят изменения, связанные с фотохимическими превращениями координированной нитрозогруппы. Так, в небольшом количестве были выделены кристаллы, не содержащие нитрозогруппу, и представляющие собой по данным РСА, РФА и [11] аммонийную соль биядерного строения, содержащую мостиковый нитрид-ион – (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Ru<sub>2</sub>(μ-N)Cl<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (рис. 24).



**Рис. 24.** Строение комплексного аниона в (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Ru<sub>2</sub>(μ-N)Cl<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

Для исследуемых соединений было проведено компьютерное моделирование их электронного строения методом DFT. Как видно из данных, приведенных в табл. 4, табл. 5, в связи с различной симметрией частиц  $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]^+$  (симметрия  $D_4$ ) и  $[\text{Rh}(\gamma\text{-Pic})_4\text{Cl}_2]^+$  (симметрия  $C_1$ ) существенно разнятся составы молекулярных орбиталей у данных комплексов, а так же разница в их энергии (НВМО-ВЗМО).

Табл. 4. Состав ВЗМО и НВМО катиона  $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]^+$  (симметрия  $D_4$ ).

<b>ВЗМО</b>		
<b>Атомная орбиталь</b>	<b>Атом</b>	<b>Доля АО в МО</b>
<b>2p<sub>x</sub></b>	Cl	56.76%
<b>2d<sub>xz</sub></b>	Rh	38.23%
<b>НВМО</b>		
<b>2d<sub>z2</sub></b>	Rh	48.34%
<b>2p<sub>z</sub></b>	Cl	37.49%
<b>p<sub>x</sub></b>	N	7.71%
<b>2s</b>	N	2.90%
<b>d<sub>z2</sub></b>	Cl	1.58%
<b>ВЗМО-НВМО 2.539 eV</b>		

Табл. 5. Состав ВЗМО и НВМО катиона  $[\text{Rh}(\gamma\text{-Pic})_4\text{Cl}_2]^+$  (симметрия  $C_1$ ).

<b>ВЗМО</b>		
<b>Атомная орбиталь</b>	<b>Атом</b>	<b>Доля АО в МО</b>
<b>2p<sub>x</sub></b>	Cl	22.84%
<b>2p<sub>x</sub></b>	Cl	20.83%
<b>2d<sub>xy</sub></b>	Rh	16.97%
<b>2d<sub>xz</sub></b>	Rh	12.24%
<b>2d<sub>z2</sub></b>	Rh	5.49%
<b>2p<sub>z</sub></b>	Cl	4.20%
<b>2p<sub>y</sub></b>	Cl	4.17%
<b>2d<sub>x2-y2</sub></b>	Rh	3.37%
<b>2p<sub>z</sub></b>	Cl	2.76%
<b>2p<sub>y</sub></b>	Cl	2.37%
<b>НВМО</b>		
<b>2d<sub>yz</sub></b>	Rh	34.74%
<b>2d<sub>x2-y2</sub></b>	Rh	12.02%
<b>2p<sub>y</sub></b>	Cl	11.57%
<b>2p<sub>y</sub></b>	Cl	11.19%
<b>2p<sub>z</sub></b>	Cl	7.56%
<b>2p<sub>z</sub></b>	Cl	7.42%
<b>p<sub>x</sub></b>	N	1.70%
<b>p<sub>x</sub></b>	N	1.51%
<b>p<sub>z</sub></b>	N	1.58%
<b>ВЗМО-НВМО 2.736 eV</b>		



С другой стороны экспериментальные данные (спектры поглощения и испускания) для солей приведенных катионов ясно демонстрируют практически идентичную картину для обоих соединений. Это свидетельствует о том, что в растворе происходит искажение геометрии комплексных частиц (вращение метильных групп, вращение пиридиновых колец относительно плоскости  $RhN_4$ ) которое приводит к тому, что наблюдаемые спектры отвечают некоторой усредненной геометрии частиц (рис. 25).

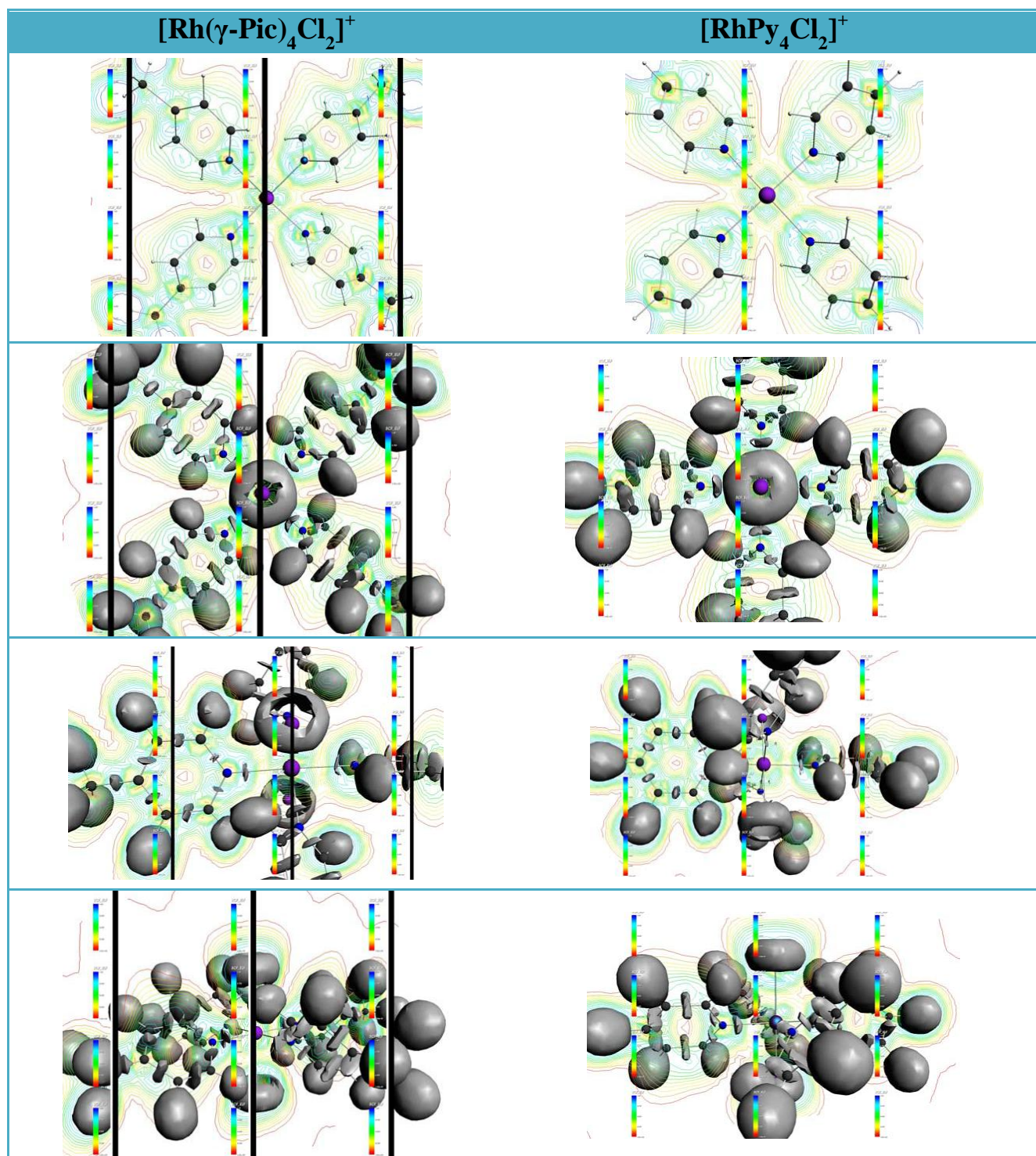


Рис. 25. Топологический анализ электронной плотности в комплексах  $[Rh(\gamma\text{-Pic})_4Cl_2]^+$  и  $[RhPy_4Cl_2]^+$

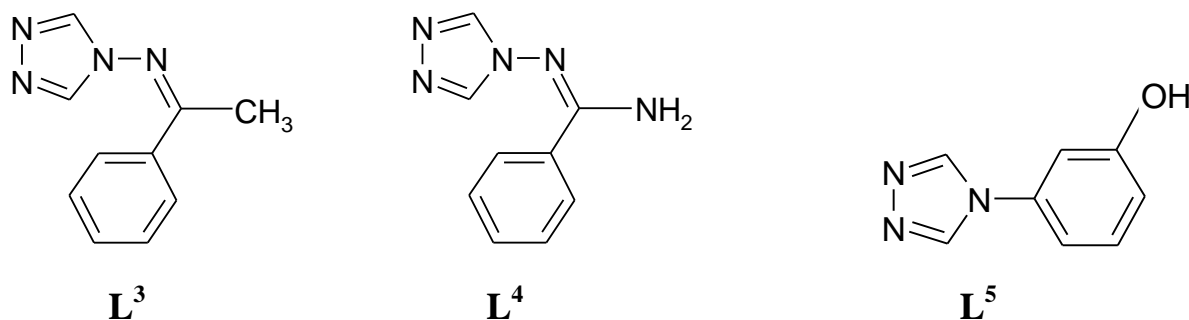
Таким образом, в видимом диапазоне излучения возможно надежная регистрация люминесценции комплексных катионов родия *транс*-[RhL<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. При этом положение и форма сигнала чувствительны к применяемому растворителю и, по-видимому, могут быть использованы для детектирования взаимодействий данных катионов с различными молекулами в растворах. Видно, что как в ВЗМО, так и в НВМО комплексов наибольший вклад вносят атомные орбитали родия и хлора. В то же время наибольшим изменениям (переход ВЗМО→НВМО) подвергается вклад орбиталей атомов углерода и азота. Это соответствует выдвинутому положению о том, что за наблюдаемые в спектрах поглощения и испускания полосы в данном диапазоне, ответственны переходы на орбиталях преимущественно локализованных в гетероциклических лигандах ( $\pi$ - $\pi$  электронные переходы).



**6.6. Изучение температурной зависимости эффективного магнитного момента комплексных соединений Co(II), Ni(II) и Cu(II) с производными пиразола, 1,2,3- и 1,2,4-триазолов в диапазоне 2-300 К. Обобщение результатов исследований**

В соответствии с пунктом 6.6 календарного плана проведено физико-химическое исследование комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с лигандами – производными пиразола, 1,2,3- и 1,2,4-триазолов. Получены монокристаллы ряда комплексов и методом рентгеноструктурного анализа определена молекулярная и кристаллическая структуры соединений. Методом рентгенофазового анализа установлена однофазность образцов. Проведено изучение температурной зависимости эффективного магнитного момента комплексных соединений в диапазоне 2-300 К.

Полученные на этапах НИР 1-5 комплексные соединения Co(II), Ni(II) и Cu(II) с производными 1,2,4-триазола ( $L^3 - L^5$ ), список которых приведен в табл. 6, изучены с помощью метода статической магнитной восприимчивости в диапазоне температур 2–300 К.



**Табл. 6.** Список полученных соединений с производными 1,2,4-триазола.

№	Соединение
<b>I</b>	$[\text{Ni}_3(\text{L}^3)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6$
<b>II</b>	$[\text{Ni}_3(\text{L}^3)_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$
<b>III</b>	$[\text{Ni}_3(\text{L}^4)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<b>IV</b>	$[\text{Cu}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$
<b>V</b>	$[\text{Cu}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$
<b>VI</b>	$[\text{Co}_3(\text{L}^5)_6(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})](\text{NO}_3)_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
<b>VII</b>	$[\text{Ni}_3(\text{L}^5)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Для комплексов **I** и **VI** были выращены монокристаллы и методом РСА установлена молекулярная и кристаллическая структуры данных соединений.

Кристаллический образец нитрата никеля(II) с  $L^3$  имеет состав  $[\text{Ni}_3(\text{L}^3)_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Ia). По данным элементного анализа и других физико-химических методов, с помощью которых была изучена поликристаллическая фаза  $[\text{Ni}_3(\text{L}^3)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6$  на ранних этапах НИР, поликристаллический порошок в отличие от монокристалла не содержит этанола.

• Температурные зависимости эффективного магнитного момента исследованных комплексов Ni(II) и Cu(II) с  $L^3$  и  $L^4$ .

Температурные зависимости эффективного магнитного момента исследованных комплексов Ni(II) с  $L^3$  и  $L^4$  представлены на рис. 26 (а–в). В области комнатных температур величины  $\mu_{\text{эфф}}$  равны 4.95 М.Б., 5.05 М.Б. и 5.07 М.Б. для I–III соответственно, что близко к теоретической величине 4.90 М.Б. для трех практически не взаимодействующих спинов ( $s=1$ ,  $g=2$ ). При понижении температуры значения  $\mu_{\text{эфф}}$  для исследованных комплексов Ni(II) монотонно уменьшаются и при температурах ниже 20 К стремятся к постоянной величине  $\sim 3$  М.Б., которая близка к чисто спиновому значению магнитного момента 2.87 М.Б. для  $s=1$ . Зарегистрированное магнитное поведение свидетельствует о том, что в данных комплексах реализуются антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами Ni(II), которые приводят к полному спариванию спинов внутри трехцентровых молекул соединений в области низких температур. Дальнейшее уменьшение  $\mu_{\text{эфф}}$  с понижением температуры обусловлено межмолекулярными обменными взаимодействиями антиферромагнитного характера.

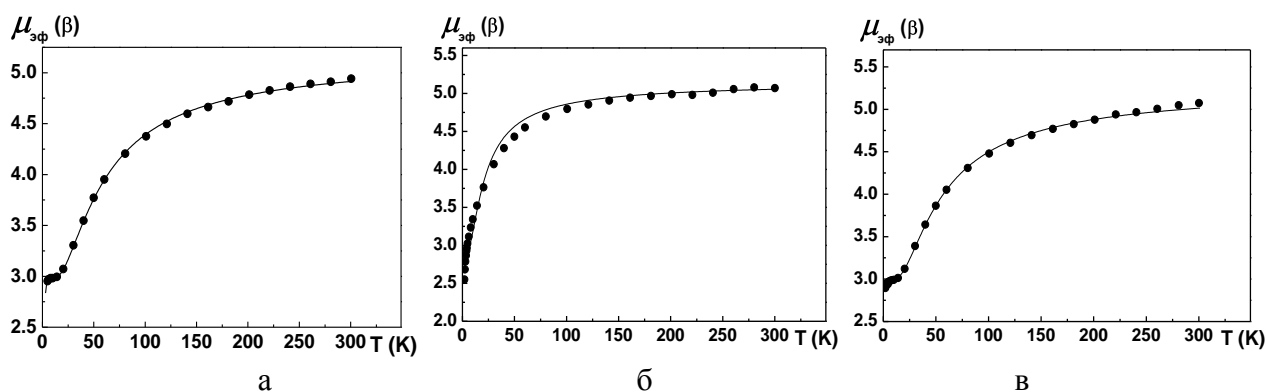


Рис. 26. Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплексов I (а), II (б) и III (в).

Теоретический анализ полученных экспериментальных зависимостей комплексов Ni(II) был выполнен в кластерном приближении с использованием изотропного спин-гамильтониана вида

$$\hat{H} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \hat{s}_i \hat{s}_j$$

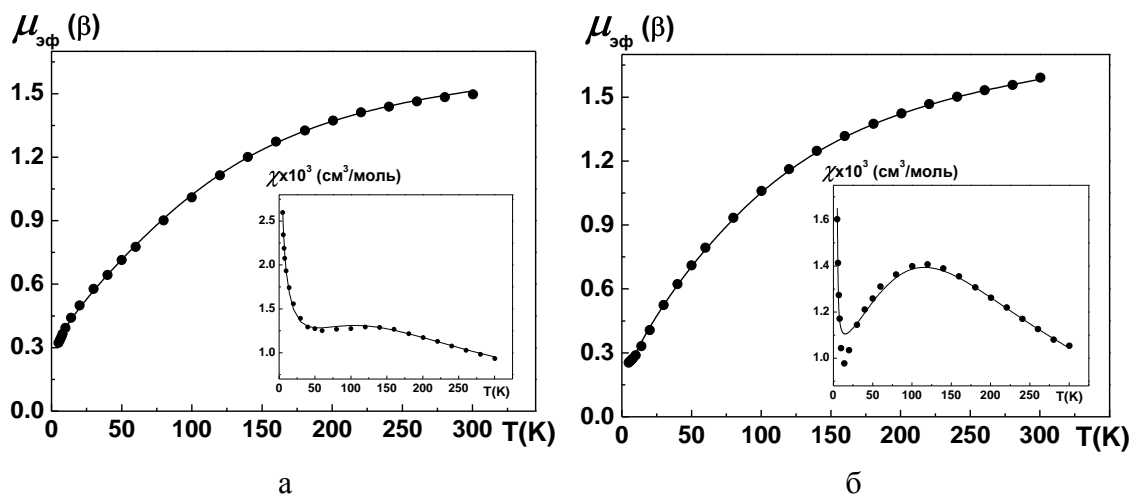
При аппроксимации был использован трехцентровый обменный кластер. Полученные оптимальные параметры спин-гамильтониана представлены в табл. 7, соответствующие им расчетные кривые – на рис. 26 (а–в) сплошными линиями.

**Табл. 7.** Рассчитанные магнетохимические параметры исследованных соединений с  $L^3$  и  $L^4$ .  
( $g$  – эффективный  $g$ -фактор,  $J$  – обменный параметр,  $nJ$  – параметр межмолекулярного взаимодействия)

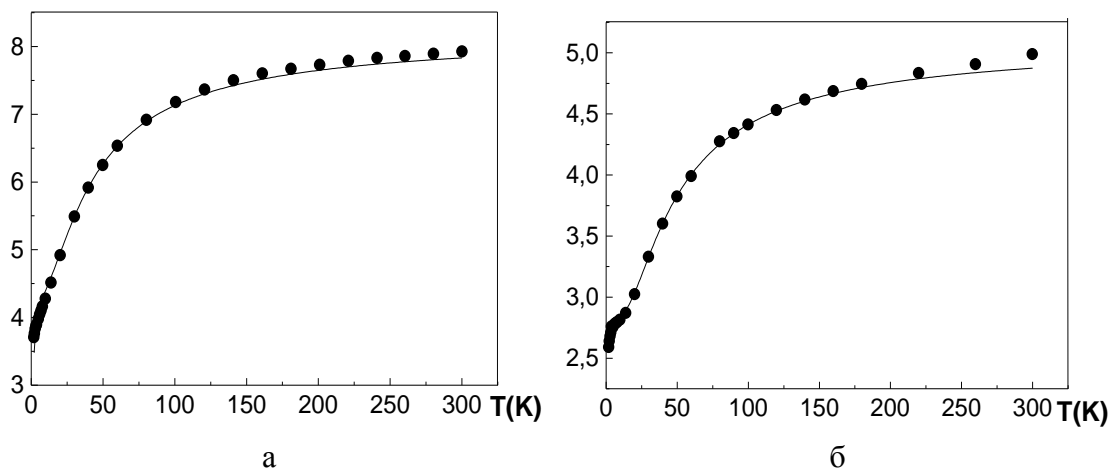
№	Соединение	Обменный кластер	$g$	$J$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$nJ$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\sigma$
I	$[\text{Ni}_3(\text{L}^3)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6$	тример	$2.12 \pm 0.01$	$-12.09 \pm 0.05$	$-0.06 \pm 0.03$	0.00001
II	$[\text{Ni}_3(\text{L}^3)_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$	тример	$2.11 \pm 0.01$	$-4.46 \pm 0.03$	$-0.02 \pm 0.01$	0.01956
III	$[\text{Ni}_3(\text{L}^4)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	тример	$2.15 \pm 0.01$	$-11.47 \pm 0.05$	$-0.12 \pm 0.01$	0.00063
IV	$[\text{Cu}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	цепь	2.06	-67.6	-	0.0029
V	$[\text{Cu}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	цепь	2.01	-61.9	-	0.0013

Иным является магнитное поведение исследованных соединений  $\text{Cu(II)}$ . Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  соединений **IV** и **V** представлено на рис. 27. Уже при комнатной температуре величины  $\mu_{\text{эфф}}$  равны 1.49 М.Б. и 1.59 М.Б. для **IV** и **V**, соответственно, что ниже теоретической величины 1.73 М.Б. для  $s=1/2$  с  $g=2$ . Это вызвано наличием эффективных обменных взаимодействий антиферромагнитного типа между ионами  $\text{Cu(II)}$ . Данные взаимодействия приводят к интенсивному монотонному уменьшению  $\mu_{\text{эфф}}$  при понижении температуры во всем исследованном температурном интервале.

В области 50-100 К на зависимостях  $\chi(T)$  наблюдается пологий максимум (вставка к рис. 27). Такое магнитное поведение **IV** и **V** характеризует их как обменно-связанные линейные цепи. Видно, что для исследованных соединений  $\text{Cu(II)}$  величины  $\mu_{\text{эфф}}$  не обращаются в ноль при  $T \rightarrow 0$ , что обусловлено порошкообразностью образцов, так называемый эффект «примеси мономера». Теоретический анализ полученных зависимостей для комплексов  $\text{Cu(II)}$  был проведен с использованием цепочечного обменного кластера с учетом эффекта «примеси мономера». Полученные оптимальные обменные параметры представлены в табл. 7. Соответствующие этим параметрам теоретические кривые хорошо соответствуют экспериментальным кривым (сплошные линии на рис. 27).



**Рис. 27.** Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  и  $\chi(T)$  (вставка) для комплексов **IV** (а) и **V** (б).



**Рис. 28.** Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплекса VI (а) и VII (б).  
Сплошные линии – теоретическая аппроксимация.

- Температурные зависимости эффективного магнитного момента исследованных комплексов Co(II) и Ni(II) с  $L^5$ .

Температурные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}$  для комплексов VI и VII представлены на а  
б

рис. 28. Видно, что при комнатной температуре  $\mu_{\text{эфф}}$  комплексов близки к их теоретическим чисто спиновым значениям для трех практически невзаимодействующих спинов с g-фактором, равным двум: 4.90 М.Б. для комплекса Ni(II) ( $s=1$ ) и 6.70 М.Б. для комплекса Co(II) ( $s=3/2$ ). При понижении температуры значения  $\mu_{\text{эфф}}$  уменьшаются, что свидетельствует об антиферромагнитных обменных взаимодействиях между парамагнитными ионами M(II). При низких температурах  $\mu_{\text{эфф}}$  стремятся к величинам, которые соответствуют значению спина S только для одного из парамагнитных ионов Ni(II) или Co(II). В области гелиевых температур наблюдается дальнейшее понижение  $\mu_{\text{эфф}}$ , которое обусловлено межмолекулярными обменными взаимодействиями.

Наилучшее совпадение теоретических (сплошные линии) и экспериментальных кривых получено при аппроксимации линейных трехъядерных обменных кластеров. В табл. 8 представлены оптимальные параметры эффективного g-фактора, обменного взаимодействия между парамагнитными ионами внутри кластера ( $J$ ) и межкластерного обменного взаимодействия ( $nJ'$ ), где n – число ближайших соседей.

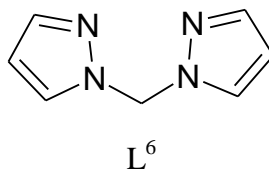
**Табл. 8.** Рассчитанные магнетохимические параметры исследованных соединений с  $L^5$ .  
(g – эффективный g-фактор, J - обменный параметр,  $nJ'$  - параметр межмолекулярного взаимодействия)

№	Соединение	g	J (см <sup>-1</sup> )	nJ' (см <sup>-1</sup> )
VI	[Co <sub>3</sub> (L <sup>5</sup> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	2.45±0.05	-7.0±0.6	-0.69±0.14

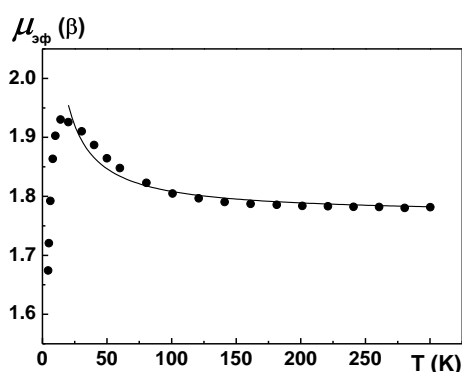
VII	$[\text{Ni}_3(\text{L}^5)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2.09 \pm 0.01$	$-14.7 \pm 0.3$	$-0.50 \pm 0.05$
-----	--	-----------------	-----------------	------------------

• **Комплексы Cu(II) с производными пиразола.**

Комплекс бромиды меди(II) с бис(пиразол-1-ил)метаном ( $\text{L}^6$ ) состава  $[\text{Cu}(\text{L}^6)\text{Br}_2]_n$  был получен и исследован нами ранее. На данном этапе НИР изучена зависимость эффективного магнитного момента от температуры в диапазоне 2–200 К для этого комплекса.



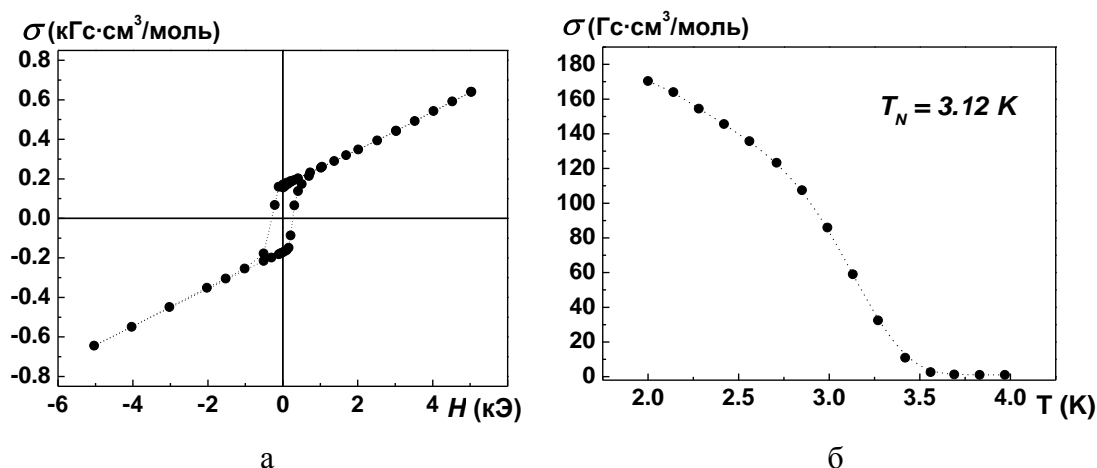
Величина  $\mu_{\text{эф}}$  при комнатной температуре равна 1.78 М.Б., что близко к ожидаемой величине 1.73 М.Б. для не взаимодействующих спинов, равных  $\frac{1}{2}$ , с g-фактором 2. При понижении температуры величина  $\mu_{\text{эф}}$  возрастает (рис. 29), что свидетельствует о доминирующих ферромагнитных взаимодействиях в  $[\text{Cu}(\text{L}^6)\text{Br}_2]_n$ . При 14 К кривая зависимости  $\mu_{\text{эф}}(\text{T})$  достигает максимума (1.93 М.Б.) и далее значения  $\mu_{\text{эф}}$  убывают вследствие проявления более слабых межмолекулярных взаимодействий антиферромагнитного типа.



**Рис. 29.** Температурная зависимость  $\mu_{\text{эф}}$  в парамагнитной области комплекса  $[\text{Cu}(\text{L}^6)\text{Br}_2]_n$ . Сплошная линия – теоретическая кривая.

Ниже 4.5 К величина  $\sigma$  зависит от приложенного магнитного поля как  $\sigma(\text{H}) = \sigma_0 + \chi\text{H}$ , где  $\sigma_0$  – спонтанная намагниченность, которая при 2 К составляет  $170 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$  (рис. 30 а). При перемагничивании зарегистрирован гистерезис с шириной петли 600 Э. Полученные данные свидетельствуют о том, что при низких температурах комплекс  $[\text{Cu}(\text{L}^6)\text{Br}_2]_n$  претерпевает магнитное фазовое превращение. Измерение намагниченности в малом магнитном поле ( $2 \pm 1$  Э) показало, что температура упорядочения равна 3.12 К (рис. 30 б). Сравнение данных для исследуемого комплекса с полученными нами ранее результатами для ферромагнитных комплексов галогенидов меди с производными тетразола [12-15] показало,

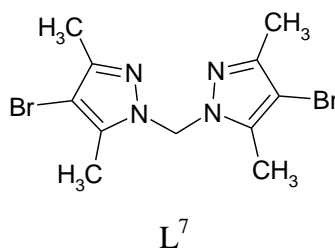
что для  $[\text{Cu}(\text{L}^6)\text{Br}_2]_n$  кривая  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  возрастает значительно менее резко. Это позволяет сделать предположение, что комплекс  $[\text{Cu}(\text{L}^6)\text{Br}_2]_n$  имеет цепочно-полимерное строение.



**Рис. 30.** (а) Кривая намагничивания комплекса  $[\text{Cu}(\text{L}^6)\text{Br}_2]_n$ . (б) Зависимость  $\sigma(T)$  для комплекса  $[\text{Cu}(\text{L}^6)\text{Br}_2]_n$  измеренная в нулевом магнитном поле.

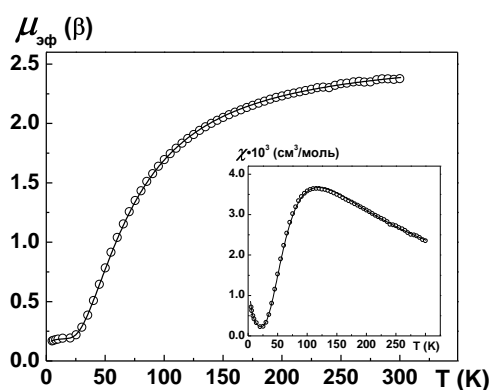
Аппроксимация экспериментальной зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  в температурном интервале 25-300 К известным выражением для линейных цепей с ферромагнитным обменным взаимодействием [16] показало хорошую сходимость, что является косвенным подтверждением цепочечного мотива в строении  $[\text{Cu}(\text{L}^6)\text{Br}_2]_n$ . Изображенная на рис. 29 теоретическая кривая соответствует оптимальным параметрам эффективного  $g$ -фактора ионов  $\text{Cu}(\text{II})$   $g=2.05\pm 0.02$  и обменного взаимодействия  $J=3.2\pm 0.2 \text{ см}^{-1}$ . Как показали результаты магнитных измерений, соединение  $[\text{Cu}(\text{L}^6)\text{Br}_2]_n$ , несмотря на ферромагнитный характер обменных взаимодействий внутри цепей, претерпевает переход в антиферромагнитное состояние со слабым ферромагнетизмом. Наиболее вероятно, что магнитная структура  $[\text{Cu}(\text{L}^6)\text{Br}_2]_n$  образована ферромагнитными цепочками, которые упорядочены антиферромагнитно.

Для комплекса хлорида меди(II) с  $\text{L}^7$  выращен монокристалл и сделан рентгеноструктурный анализ.



На рис. 31 представлены температурные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}$  и  $\chi$  соединения  $\text{Cu}_2(\text{L}^7)_2\text{Cl}_4$ . В области комнатных температур величина  $\mu_{\text{эфф}}$  равна 2.38 М.Б., что несколько ниже теоретической величины 2.45 М.Б. для двух практически не взаимодействующих спинов, равных  $\frac{1}{2}$  и  $g=2$ . Этот факт обусловлен тем, что эффективность антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами  $\text{Cu}(\text{II})$  достаточно велика по сравнению с  $kT$ . При понижении температуры значения  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  уменьшаются, что также свидетельствует о доминирующих антиферромагнитных обменных взаимодействиях в данном комплексе. На зависимости  $\chi(T)$  зарегистрирован максимум при 115 К (вставка к рис. 31).

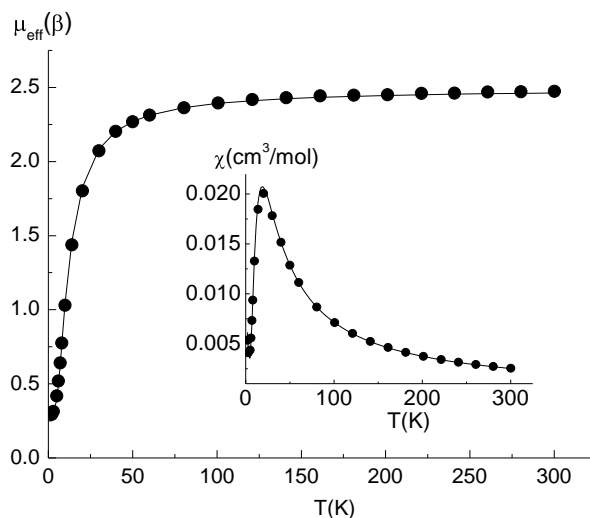
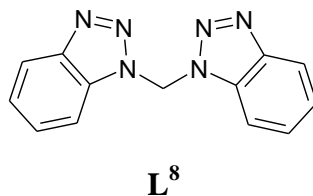
Обнаруженное магнитное поведение является характерным для веществ, чьи обменные кластеры состоят из четного количества парамагнитных центров с одинаковым спином. Согласно данным химического и рентгеноструктурного анализов, в данном случае обменным кластером является обменно-связанный димер, в котором обменный канал образован двумя мостиковыми атомами  $\text{Cl}$ . Мы провели теоретический анализ полученных зависимостей с использованием изотропного спин-гамильтониана. Для аппроксимации был использован двухцентровый обменный кластер, учитывался также эффект «примеси мономера» [17], который обусловлен порошкообразностью образцов. В результате были получены оптимальные параметры эффективного  $g$ -фактора ионов  $\text{Cu}(\text{II})$   $g=2.1\pm 0.4$ , обменного взаимодействия  $J=-66.7\pm 0.4 \text{ см}^{-1}$  при величине среднеквадратичных отклонений  $s=0.0034$ . Соответствующие этим параметрам теоретические кривые  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  и  $\chi(T)$  изображены на рис. 31 сплошными линиями.



**Рис. 31.** Температурные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}$  и  $\chi$  (вставка) комплекса  $\text{Cu}_2(\text{L}^7)_2\text{Cl}_4$ .

• **Комплексы  $\text{Cu}(\text{II})$  с бис(бензотриазол-1-ил)метаном.**

Комплексы меди(II) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном ( $\text{L}^8$ ), который является производным 1,2,3-триазола, состава  $[\text{Cu}(\text{L}^8)(\text{NO}_3)_2]_n$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^8)_2\text{Br}_4]_n$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{L}^8)_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$  и  $[\text{Cu}_3(\text{L}^8)_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{BF}_4)_6$  получены путем взаимодействия этанольных растворов соответствующих солей меди(II) и лиганда. Были выращены монокристаллы для всех соединений и проведен рентгеноструктурный анализ.



**Рис. 32.** Зависимости эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (вставка) для комплекса  $[\text{Cu}_2(\text{L}^8)_2\text{Br}_4]_n$ . Сплошные линии – теоретические кривые.

Все соединения с  $\text{L}^8$  были изучены с помощью метода статической магнитной восприимчивости. На рис. 32 показаны кривые зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  и  $\chi(T)$  (вставка) для  $[\text{Cu}_2(\text{L}^8)_2\text{Br}_4]_n$ . Значение  $\mu_{\text{эфф}}$  при 300 К равно 2.47 М.Б. и близко к значению 2.45 М.Б. ( $g=2$ ) для двух слабо взаимодействующих ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  со спинами  $S=1/2$ . При понижении температуры  $\mu_{\text{эфф}}$  уменьшается и достигает значения 0.29 М.Б. при 2 К. Магнитная восприимчивость в исследованном температурном интервале проходит через максимум при 20 К (вставка на рис. 32). Такой характер зависимости указывает на преимущество антиферромагнитных обменных взаимодействий в комплексе.

Анализ кристаллической структуры  $[\text{Cu}_2(\text{L}^8)_2\text{Br}_4]_n$  показывает, что в полимерных слоях существуют квазиизолированные димерные кластеры  $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ . Ионы  $\text{Cu}(\text{II})$  в димерах связаны между собой двумя мостиковыми бромид-ионами. Два оставшихся бромид-иона являются концевыми и в обменных взаимодействиях не участвуют. Димеры разделены длинной цепочкой связей через  $\text{L}^8$  и слабо взаимодействуют друг с другом. Поэтому при анализе экспериментальных кривых мы предположили, что значение параметра обмена  $J$  внутри димера должно значительно превосходить значение параметра обмена между димерами. Теоретический анализ экспериментальных зависимостей был проведен с



использованием уравнения Блيني-Бауэрса для димера со спинами  $\frac{1}{2}$  [18] (изотропный гамильтониан):

$$\hat{H} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \hat{s}_i \hat{s}_j$$

и с учетом возможной примеси мономерной формы ( $p$ ):

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \left[ 1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right]^{-1} \cdot (1-p) + \frac{0.375}{T} p$$

где первый член суммы – уравнение Блيني-Бауэрса,  $g$  –  $g$ -фактор Cu(II),  $J$  – параметр обмена внутри димера,  $p$  – доля мономерной примеси. В результате оптимизации методом МНК получены следующие значения параметров:  $g=2.06(1)$ ,  $J=-10.6(1) \text{ см}^{-1}$ ,  $p=0.032(1)$ ,  $R^2=0.997$ . Теоретические кривые (сплошные линии) представлены на рис. 32.

Изучение зависимостей  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для других комплексов меди(II) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном показало, что в соединении  $[\text{Cu}(\text{L}^8)(\text{NO}_3)_2]_n$  также наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия, при понижении температуры  $\mu_{\text{эфф}}$  уменьшается. Однако, по сравнению с КС  $[\text{Cu}_2(\text{L}^8)_2\text{Br}_4]_n$ , эти взаимодействия являются более слабыми:  $J=-0,33 \text{ см}^{-1}$  (рис. 33). Значения  $\mu_{\text{эфф}}$  комплексов  $[\text{Cu}_3(\text{L}^8)_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$  и  $[\text{Cu}_3(\text{L}^8)_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{BF}_4)_6$  практически постоянны во всем диапазоне температур.

Анализ данных РСА для комплексов  $[\text{Cu}(\text{L}^8)(\text{NO}_3)_2]_n$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{L}^8)_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$  и  $[\text{Cu}_3(\text{L}^8)_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{BF}_4)_6$  показал, что во всех случаях  $\text{L}^8$  координируется к атомам меди по бидентатно-мостиковому типу атомами N(3), N(3') триазольных циклов с образованием соединений со слоистой структурой. Слои образуются как за счет образования мостиков бис(бензотриазол-1-ил)метана, так и за счет мостиковой функции нитрат-ионов ( $[\text{Cu}(\text{L}^8)(\text{NO}_3)_2]_n$ ). В результате расстояния между ионами меди(II) в этих КС достаточно велики, поэтому между парамагнитными центрами отсутствуют обменные взаимодействия.

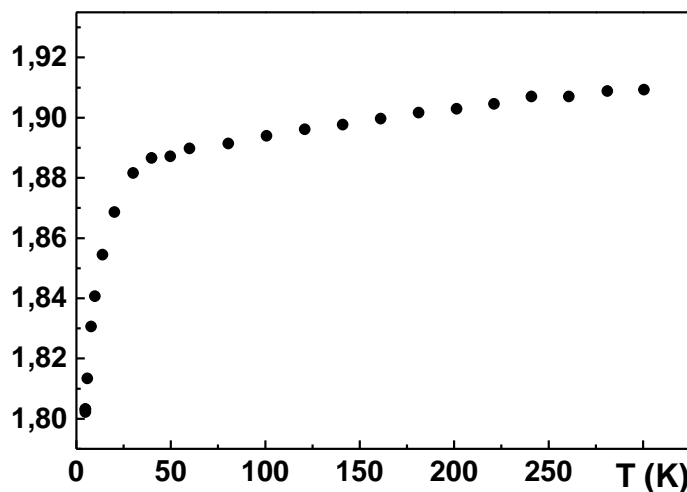
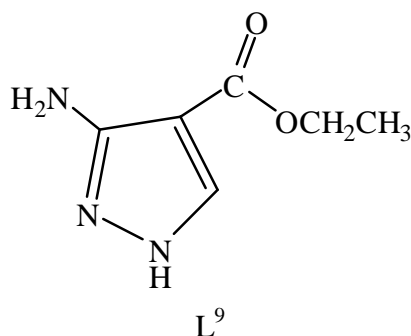


Рис. 33. Зависимость эффективного магнитного момента от температуры для комплекса  $[\text{Cu}(\text{L}^8)(\text{NO}_3)_2]_n$ .

• **Комплексы  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$  с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом.**

Разработаны методики синтеза комплексов хлоридов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом ( $\text{L}^9$ ) состава  $\text{M}(\text{L}^9)_2\text{Cl}_2$ . Комплексы исследованы методами электронной и ИК-спектроскопии, РФА, статической магнитной восприимчивости.



Экспериментальные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для данных комплексов представлены на рис. 34. При 300 К величины  $\mu_{\text{эфф}}$  для данных комплексов равны 5.51 М.Б. ( $\text{Co}(\text{L}^9)_2\text{Cl}_2$ ), 3.54 М.Б. ( $\text{Ni}(\text{L}^9)_2\text{Cl}_2$ ), 1.93 М.Б. ( $\text{Cu}(\text{L}^9)_2\text{Cl}_2$ ) и при понижении температуры до 100 К практически не меняются. При дальнейшем охлаждении  $\mu_{\text{эфф}}$  постепенно возрастает, что указывает на наличие ферромагнитных обменных взаимодействий между неспаренными электронами ионов  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$ . Высокотемпературные величины  $\mu_{\text{эфф}}$  хорошо согласуются с типичными значениями для комплексов  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$  соответственно.

Для комплексов  $\text{Co}(\text{L}^9)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Ni}(\text{L}^9)_2\text{Cl}_2$  в области низких температур наблюдается нелинейная зависимость намагниченности образцов от величины внешнего магнитного поля (рис. 35).

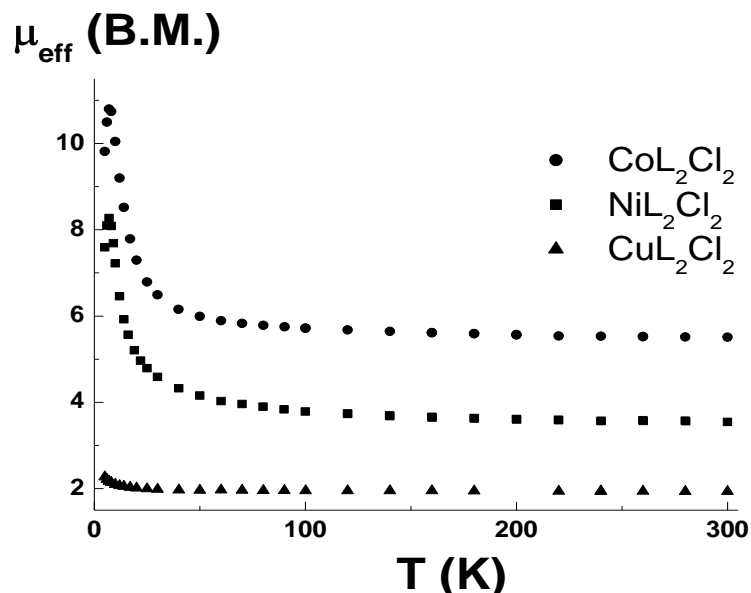


Рис. 34. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплексов хлоридов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с  $L^9$ .

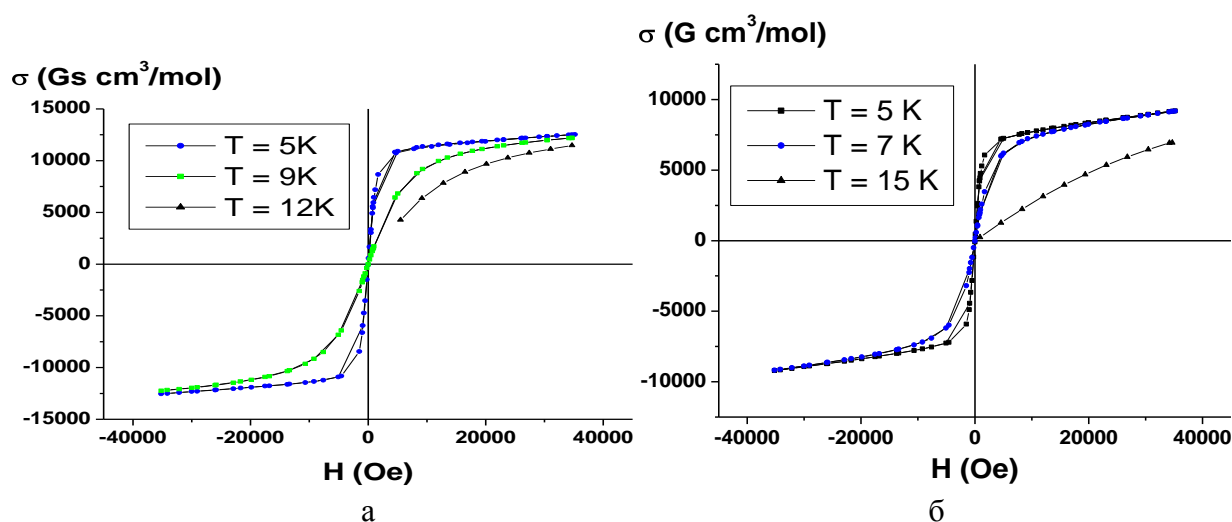


Рис. 35. Полевые зависимости намагниченности  $\sigma_m$  для  $\text{Co}(L^9)_2\text{Cl}_2$  (а) и  $\text{Ni}(L^9)_2\text{Cl}_2$  (б).

Значения спонтанной намагниченности при 5 К, полученные из анализа полевой зависимости намагниченности с использованием выражения

$$\sigma = \sigma_0 + \chi H,$$

где  $\chi$  – магнитная восприимчивость образца и  $H$  – величина приложенного магнитного поля, равны 10950 и 7178  $\text{Gs cm}^3/\text{mol}$  для  $\text{Co}(L^9)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Ni}(L^9)_2\text{Cl}_2$  соответственно. Температуру Кюри для  $\text{Co}(L^9)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Ni}(L^9)_2\text{Cl}_2$  и можно оценить как  $T_c \cong 10\text{-}12$  К.

Таким образом, проведенные магнетохимические исследования показали, что в комплексах  $\text{Co}(L^9)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ni}(L^9)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cu}(L^9)_2\text{Cl}_2$  реализуются обменные взаимодействия

ферромагнитного характера. Для соединений  $\text{Co}(\text{L}^9)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Ni}(\text{L}^9)_2\text{Cl}_2$  обнаружен переход в магнитно-упорядоченное состояние, температура Кюри  $T_c \cong 10\text{-}12\text{ К}$ .

## 6.7. Оценка полноты решения задач и эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем

В соответствии с пунктом 6.7 календарного плана была проведена оценка полноты решения поставленных перед НИР задач и проведено сравнение полученных результатов с мировым уровнем. Проведенные работы в рамках данного Государственного контракта преследовали две основные задачи:

- ✓ **научно-исследовательская:** проведение коллективом НОЦ научно-исследовательских работ в области современной неорганической, координационной и аналитической химии;
- ✓ **образовательная:** привлечение, подготовка и закрепление в сфере науки и образования молодых сотрудников, а также формирование с их участием эффективных и жизнеспособных научных коллективов.

Обе поставленные задачи были *успешно решены*. Подведем краткие итоги по проделанной в рамках Государственного контракта работе в сопоставлении с известными до этого результатами.

### **Научно-исследовательская работа**

Выполненные научные исследования были посвящены: разработке эффективных методов синтеза, определению строения, химических, физико-химических и функциональных свойств новых неорганических соединений, в том числе:

- гомо- и гетерометаллических высоковалентных и низковалентных кластерных соединений металлов 2-го и 3-го переходных рядов (Nb, Mo; Ta, Re);
- микро- и мезопористых металл-органических координационных полимеров, в том числе гомохиральных;
- наноразмерных биметаллических систем, полученных при термическом разложении двойных комплексных солей на основе благородных металлов;
- координационных соединений меди(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II), родия(III) и нитрозорутения с азотсодержащими лигандами, обладающих фотоактивными, термохромными, магнитными свойствами.

### ***Гомо- и гетерометаллические высоковалентные и низковалентные кластерные соединения металлов 2-го и 3-го переходных рядов (Nb, Mo; Ta, Re)***

Первые октаэдрические кластерные халькогениды молибдена  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  и  $\text{Mo}_6\text{Te}_8$  были синтезированы из простых веществ, взятых в стехиометрических количествах при 1150 °С и

950 °С соответственно [19]. Широко известен целый класс тройных халькогенидов молибдена с общей формулой  $M_xMo_6Q_8$ , называемых «фазами Шевреля» [20] ( $Q = S, Se$ ;  $M =$  катион непереходного металла, переходного металла или лантаноида;  $x = 0 - 3,66$  (область изменения  $x$  в существенной степени определяется электронными факторами). Синтезу различных «фаз Шевреля» и их изучению уделялось очень большое внимание с момента их открытия, что было вызвано, прежде всего, присущими им замечательными сверхпроводящими свойствами. Время и температура термообработки зависят от ряда факторов, среди которых природа металла  $M$  и халькогена. Обычно первая реакция происходит в интервале температур между 800 и 1100°С, а несколько последующих термообработок необходимы для гомогенизации полученного продукта.

В отличие от молибдена все попытки получить халькогенидные октаэдрические кластерные комплексы вольфрама, исходя из чистого металла или его простых соединений, до сих пор были безуспешны.

Химия гомометаллических октаэдрических кластеров переходных металлов (рения, молибдена, вольфрама, ниобия) уже достаточно хорошо развита. Получены представительные серии комплексов с ядрами  $Mo_6X_8$ ,  $Re_6X_8$  ( $X = S, Se, Te, Cl, Br, I$ ) как в виде полимерных материалов, так и в виде молекулярных комплексов с различными терминальными лигандами.

Такие комплексы могут быть как нейтральными, так и в виде анионных форм с разными зарядами. Число кластерных валентных электронов (КВЭ) в таких комплексах, как правило, равно 24. Это согласуется с количеством электронов, необходимых для образования двенадцати двухэлектронных связей металл-металл. Октаэдрические галогенидные кластеры ниобия существенным образом отличаются от кластеров молибдена, вольфрама, рения. Типичными представителями кластерных комплексов ниобия являются соединения типа  $Nb_6X_{12}Y_6$ , в структуре которых 12 внутренних лигандов  $X$  координированы по ребрам октаэдра  $Nb_6$ . Металлокластер  $Nb_6$  в соединениях подобного типа является резко электронодефицитным, что позволяет говорить о реализации в металлооктаэдре двухэлектронных трехцентровых ( $2e3c$ ) связей металл-металл.

Известный в литературе низший иодид ниобия  $Nb_6I_{11}$  является уникальным соединением, поскольку он кристаллизуется не в системе  $Nb_6X_{12}Y_6$ , а в структурном типе  $[Nb_6I_8]I_{6/2}$ , который близко родственен галогенидным кластерам молибдена и вольфрама. Однако в отличие от последних (кластеров металлов VI группы) он содержит рекордно низкое количество КВЭ – всего 19 (вместо 24, характерных для галогенидных комплексов молибдена и вольфрама). Как следствие, связи Nb-Nb заметно удлинены, что приводит к фазовому переходу (симметрия решетки понижается при уменьшении температуры, пространственная группа от  $R\bar{3}cn$  переходит в  $P2_1cn$  при 274К). При таком искажении

кристаллической структуры наблюдается изменение межатомных расстояний в металлокластере  $Nb_6$ , которое сопровождается «спин-кроссоверным» переходом [21]. Вследствие электронодефицитности кластерного ядра в  $Nb_6I_{11}$  соединение способно сорбировать молекулярный водород. В образующемся  $HNb_6I_{11}$  атом водорода встраивается в центр кластерного ядра, а кластерное ядро  $Nb_6I_8$  увеличивает КВЭ на один электрон (до 20 КВЭ). Благодаря этим структурным, химическим и электронным особенностям, соединение  $Nb_6I_{11}$  представляет большой интерес для изучения его физических свойств при химической модификации путем получения гетерометаллических металлокластеров (разновалентные металлы) или замещения иодид-ионов на лиганды другой природы (халькогенид-ионы).

Принципиально важным способом модификации электронодефицитных кластеров  $Nb_6I_8$  может служить замещение одного или нескольких атомов ниобия на другие неизоэлектронные металлы. В частности, молибден или вольфрам, как элементы VI группы, способны образовывать кластерные соединения с галогенид- и халькогенид-ионами с такой же топологией кластерного ядра  $Mo_6X_8$ . В рамках нашего проекта проведено замещение части атомов ниобия на молибден (или вольфрам), что привело к увеличению КВЭ. Принципиальность исследования системы  $Nb_6I_{11} - Mo_6I_{12}$  ( $Nb_6I_8I_{6/2} - Mo_6I_8I_4$ ) состояла в том, что здесь представлялась возможность выяснить влияние величины КВЭ на устойчивость кристаллических структур этих двух типов соединений и физические свойства фаз, содержащих гетерометаллические кластеры  $Nb_{6-x}Mo_x$ .

В ходе выполнения работ были синтезированы кластерные полимеры, содержащие кластерные ядра  $Mo_5NbI_8$ ,  $Ta_6Br_9O_3$ ,  $Re_{12}CS_{17}$ ,  $Mo_3S_4$ , и  $Re_6Q_8$  ( $Q = S, Se, Cl, Br$ ), а также гетерометаллические фрагменты  $Re_{6-x}Mo_xS_8$  ( $x = 1-3$ ). Была детально исследована термическая стабильность синтезированных кластерных соединений, идентифицированы промежуточные продукты термолиты указанных соединений, установлен их состав и строение. Выяснены условия координации сенсорно-активных центров, биологически активных молекул и фотохимически активных центров к кластерам, в том числе инкорпорированных в ПОМ. Современными физико-химическими методами (порошковой и монокристаллической дифракции рентгеновского излучения (РСА и РФА), энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (EDAX), ИК-, ЭПР- и ЯМР-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения (СДО), EXAFS и элементного анализа) проведена фазовая, спектральная и аналитическая характеристика, установлены состав и строение и изучены физико-химические свойства кластерных полимеров металлов 2-го и 3-го переходных рядов (Nb, Mo; Ta, Re).

Проведены исследования реакций замещения галогена и халькогена в различных кластерных ядрах, что позволило получить реагенты для целенаправленной модификации кластерных и полиоксометаллатных структур. Обнаружено, что реакция

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{PF}_6$  с  ${}^t\text{BuSNa}$  приводит к трансформации кластерного остова и образованию нового парамагнитного тригонально-бипирамидального кластера  $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{dppe})_3]^+$ . С помощью изотопной метки показано, что источником дополнительного атома S в кластерном остове является  ${}^t\text{BuSNa}$ . Для октаэдрических бромидного и иодидного кластеров молибдена с терминальными перфторбутиратными лигандами  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$  зафиксированы рекордно высокие для семейства октаэдрических кластеров квантовые выходы люминесценции.

Были разработаны методики получения новых типов халькоген-карбонильных кластерных предшественников с остовом  $\text{Fe}_3\text{Q}$  (для  $\text{Q} = \text{Se}$  и  $\text{Te}$ ). Проведено исследование каталитических свойств халькогенокарбонильных кластеров железа  $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{As-X})(\text{CO})_9]$  ( $\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$ ) в реакции Фишера-Тропша. Для изучения каталитических свойств этих кластеров было проведено исследование термической стабильности «свободных», координированных и нанесенных кластеров, а также изучение термораспада кластеров  $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{As-C}_6\text{H}_4\text{COOH})(\text{CO})_9]$  в средах с различными концентрациями  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ .

Определено строение ряда шестиядерных галогенидных и оксо-галогенидных кластеров вольфрама. Показано, что присутствие влаги и оксогалогенидов вольфрама при высокотемпературных реакциях, используемых для синтеза кластерных галогенидов вольфрама (II), приводят к образованию  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\alpha\text{-W}_6(\mu_2\text{-O})_6(\mu_2\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]$  и  $\text{Na}[\text{W}_6\text{OBr}_{18}]$ . Впервые показана возможность замещения хлоридных лигандов на гидроксидные в  $[\alpha\text{-W}_6(\mu_2\text{-O})_6(\mu_2\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]^{2-}$  с образованием  $[\alpha\text{-W}_6(\mu_2\text{-OH})_4(\mu_2\text{-O})_6(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_6]^{2-}$ . В отсутствие источников кислорода восстановление  $\text{WCl}_6$  висмутом с последующей экстракцией  $\text{HCl}$  приводит к образованию  $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , который является удобным стартовым материалом для синтеза хлоридных кластеров вольфрама. Таким образом впервые был получен и структурно охарактеризован перфторбутиратный комплекс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ . Определены кристаллические структуры восьми новых кластерных комплексов вольфрама с различными типами кластерных ядер. Показано, что в реакции  $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$  с селеноводородом происходит очень медленное замещение одного мостикового хлоридного лиганда на селенидный.

Все полученные результаты в рамках выполнения НИР по Государственному контракту являются новыми и оригинальными, сопоставимы или превосходят мировой научно-технический уровень, что подтверждается качеством публикаций. Работы выполнены с привлечением современного оборудования и методик проведения эксперимента и анализа, а также современных теоретических представлений, в том числе квантово-химических методов расчёта. Для реализации некоторых исследований привлекалось уникальное научное оборудование в ведущих мировых научных центрах, такое как установка рентгеноструктурного исследования строения монокристаллов с использованием



синхротронного излучения (Пхоханг, Ю. Корея) или суперкомпьютерный вычислительный кластер (Тохоку, Япония). Разработанные синтетические методы являются оригинальными, ранее не публиковались в мировой научной литературе.

***Микро- и мезопористые металл-органические координационные полимеров,  
в том числе гомохиральные***

Каркасные координационные полимеры (в англоязычной литературе – Metal Organic Frameworks, MOFs) – новый класс комплексных полимерных соединений, имеющих регулярный микро- или мезопористый каркас, связь в котором между атомами металлов осуществляется через полидентатные мостиковые лиганды [22]. Огромный интерес к таким соединениям обусловлен богатыми возможностями структурного и функционального дизайна этих веществ и перспективами создания на их основе функциональных материалов нового поколения. На сегодняшний день это, прежде всего, материалы пригодные для обратимой сорбции и последующего хранения газов различной природы (аккумуляторы газов, в первую очередь водорода) или материалы для их тонкой очистки [23-26].

Молекулярные контейнеры и металл-органические каркасы обладают сходными особенностями – в структуре тех и других имеется пространство, которое может быть свободным или наоборот, занятым «гостями» [27, 28]. В молекулярных контейнерах имеется только одна внутренняя полость, в координационных полимерах – множество таких высокоупорядоченных свободных пространств.

Включение «гостей» в полость обусловлено различными межмолекулярными взаимодействиями – электростатическими силами, водородными связями, ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Наибольший интерес к супрамолекулярным соединениям с органическими макроциклическими кавитандами кукурбит[*n*]урилами (CB[*n*]) в настоящий момент вызван возможностью включения в его полость металлокомплексов, обладающих биологической активностью [29]. Это используется для создания нового поколения фармацевтических препаратов пролонгированного действия, в которых молекула кавитанда предохраняет комплекс «гостя» от быстрого разложения, снижает его токсичность и выполняет транспортную функцию активного компонента в организме [30].

Недавние исследования показали существенное снижение токсичности полиаминовых комплексов платины, обладающих противораковой активностью, при включении их в CB[*n*] [31]; имеются патенты на противоопухолевые препараты, содержащие в своем составе соединения включения в CB[7] и CB[8] комплексов платины, палладия и золота [32].

Примеры координационных полимеров, имеющих каркасную структуру за счет дополнительной координации атомами металла соседних цепей мостиковых лигандов-линкеров, к настоящему моменту в литературе отсутствуют. Интерес к таким соединениям

обусловлен огромными возможностями функционального дизайна их структуры: с помощью подбора и модификации молекул линкера можно регулировать размер и форму полостей, а также свойства поверхности в каркасах. Использование жестких молекул СВ[n] для построения каркасных металл-органических материалов представляется перспективным.

При выполнении работ по данному Государственному контракту синтезировано 10 новых микропористых координационных полимеров, 9 из которых являются гомохиральными. Современными физико-химическими методами (порошковой и монокристаллической дифракции рентгеновского излучения (РСА и РФА), ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементного анализа) проведена фазовая, спектральная и аналитическая характеристика, установлены состав и строение и изучены физико-химические свойства этих пористых координационных полимеров. Проведены термические исследования устойчивости каркасов этих полимеров, не содержащих молекулы гостей. Показано, что вплоть до 250-300°C полученные полимерные каркасы устойчивы и нагревание может быть использовано для регенерации их сорбционной стереоселективной способности.

Важную роль играют гомохиральные пористые координационные полимеры, для получения которых используются оптически чистые лиганды, что обеспечивает одинаковую структуру оптических центров. Такие соединения являются наиболее перспективными материалами для разделения оптических изомеров в рацемических смесях или для гетерогенного энантиоселективного катализа. В литературе представлено небольшое число работ, посвящённых стереоселективному разделению и катализу с использованием гомохиральных координационных полимеров. Во многом это связано с тем, что для их синтеза преимущественно используются дорогие сложные оптически чистые органические лиганды, что значительно снижает возможности исследования каталитических и сорбционных свойств, и тем более применения в промышленных процессах. В этой связи разработка методов получения гомохиральных каркасов на основе доступных дешёвых хиральных реагентов, являлась актуальной задачей. Нами получены высокопористые металл-органические каркасные соединения со значениями удельной поверхности, достигающими 5900 м<sup>2</sup>/г, что является абсолютным рекордом для всех пористых материалов.

Таким образом, при выполнении работ по Государственному контракту в части сорбционных свойств металл-органических каркасов достигнут значительный прогресс. Получен широкий ряд пористых координационных полимеров на основе карбоксилатов цинка и других металлов 3d-ряда, изучены их сорбционные свойства по отношению к таким газам, как водород, метан, ацетилен, азот и диоксид углерода. Для гомохиральных полимеров исследованы сорбционные свойства по отношению к оптически активным молекулам (R- и S-1-фенил-1-этанола, R- и S-метилфенилсульфоксида). Полученные

результаты находятся на высоком мировом уровне и опубликованы в ведущих научных журналах.

***Наноразмерные биметаллические системы, полученные при термическом разложении двойных комплексных солей на основе благородных металлов***

Аморфные и нанокристаллические мягкие и жесткие (непостоянные и постоянные, соответственно) магнитные материалы имеют множество практических применений, включая использование в трансформаторах, индукционных приборах, сенсорах и т.д. К тому же создание однородных магнитных наночастиц очень важно для разработки сенсоров и магнитных запоминающих устройств с ультравысокой плотностью записи.

Есть несколько подходов получения магнитных наночастиц. Наибольшее распространение получили мицеллярные методы синтеза. Как правило, данный метод синтеза использует четыре основных реагента. Ими являются соединения-предшественники, содержащие металлы, растворитель, восстановитель и поверхностно-активное вещество (ПАВ). с помощью ПАВ формируются мицеллы, в которых восстанавливаются растворенные соединения-предшественники. Так, авторы [33] предлагают способ получения высокодисперсного магнитного сплава Pt–Ni в водном растворе путем совместного восстановления гидразином  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  и  $\text{NiSO}_4$ . В качестве поверхностно-активного вещества в этом случае был выбран бромид цетилтриметиламмония (СТАВ). Оказалось, что на форму частиц сильно влияет концентрация ПАВ. При более высоких концентрациях в мицеллах происходит рост «стержнеобразных» частиц (nanorods), а при более низких преобладают сферические. Также было показано, что размер частиц находился в обратной зависимости от концентрации благородного металла.

Довольно распространен и способ получения рассматриваемых материалов из металлоорганических предшественников, особенно часто карбониллов и ацетилацетонатов. Например, порошки состава  $\text{CoPt}$  и  $\text{CoPt}_3$  можно получить из таких предшественников, как  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и  $\text{Pt}(\text{hfac})_2$  (hfac – гексафторацетилацетонат) путем окислительно-восстановительного трансметаллирования [34].

Наконец, синтез наночастиц можно проводить и из мономолекулярных предшественников. Подобным предыдущему способом твердый раствор  $\text{Pt}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$  можно получить путем ультразвукового разложения карбонильного комплекса  $\text{Pt}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{15}$  [35].

Из ацетилацетонатов Pt и Co возможно получение наночастиц и другим, оригинальным способом. Так, в [36] «наностержни» (nanorods)  $\text{CoPt}$  толщиной ~5 нм были получены из  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  и  $\text{Co}(\text{acac})_3$  в присутствии стабилизатора СТАВ. В качестве растворителя использовали ионную жидкость.

Способы получения высокодисперсных сплавов без использования растворов также весьма разнообразны. Способы обработки предшественников, как правило, термические, механохимические и волновые.

Так, в 1997 году японские исследователи впервые предложили использовать для синтеза биметаллических наночастиц уже давно и успешно применяющийся в других областях синтеза ультразвук [37]. Данный метод был применен и для получения сплавов железа [38].

В работе [39] метастабильный твердый раствор  $Fe_{0,8}Cu_{0,2}$  был получен путем обработки порошков чистых металлов, взятых в нужном соотношении, в вибрационной мельнице в атмосфере аргона.

В [40] механохимической обработке в шаровой мельнице подвергалась смесь окидов NiO и  $Fe_2O_3$ . Образующийся композит в дальнейшем подвергался восстановлению в атмосфере водорода с образованием фазы  $\gamma$ -FeNi. Как указывают авторы, время перемалывания сильно влияет на скорость дальнейшего восстановления – на первом участке времени она растет с увеличением времени помола, однако чрезмерно долгая обработка (30 ч) приводит к обратному эффекту.

Таким образом, на сегодняшний момент в литературе описано большое количество методов получения наноразмерных биметаллических порошков. Причем их отличает не только количество, но и разнообразие подходов. Если сравнивать вышеописанные способы с термическим разложением ДКС, то основным преимуществом этого метода являются его простота и надежность. Иными словами, с точки зрения постановки эксперимента синтез и разложение комплексных солей являются операциями не самой высокой степени сложности, и в тоже время у экспериментатора имеется возможность контролировать как качественный состав образующейся металлической фазы путем выбора соответствующих комплексов, так и параметры процесса восстановления, в частности атмосферу, температуру, время. Тем не менее, для осознанного получения целевого продукта требуется большая работа по определению свойств ДКС и подбору оптимальных температурных режимов.

Что касается магнитных свойств, то явление ферромагнетизма с давних времен привлекает внимание исследователей как с теоретической (фундаментальной) точки зрения, так и в целях разнообразного применения. По магнитным свойствам принято разделять материалы на магнитомягкие (с малой коэрцитивной силой), пригодные для использования, в частности, в качестве сердечников трансформаторов и электрических машин, и магнито жесткие (с большой коэрцитивной силой), из которых можно изготавливать постоянные магниты. На современном этапе появилась потребность в магнитных материалах и с иными магнитными характеристиками. В частности, для нужд вычислительной техники интерес представляют системы с прямоугольной петлей гистерезиса и малым, порядка

нескольких эрстед, значением коэрцитивной силы. Два устойчивых состояния в этом случае позволяют создавать как ячейки памяти, так и другие вычислительные устройства.

Из металлических ферромагнетиков кобальт обладает самой высокой температурой Кюри и самой большой величиной спонтанного намагничивания. Эти свойства способствуют широкому применению кобальта, а также сплавов на его основе, в различных магнитных системах. В частности, эквиатомный сплав Co – Fe, известный как пермендюр, является превосходным мягким магнитным материалом с высокой намагниченностью. Основное его применение – наконечники электромагнитов, позволяющие создавать сильные магнитные поля при меньших энергетических затратах.

Хорошо известны также высокие потребительские качества эквиатомных сплавов  $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ . Массивные образцы этого сплава отличаются высокой намагниченностью насыщения, а также коэрцитивной силой близкой к 3 кЭ. Такие характеристики определяются большой энергией анизотропии, связанной со слоистостью структуры и тетрагональной решеткой. Существенную роль в намагничивании играют необратимые процессы, как смещения, так и вращения доменных границ. Результаты подробного исследования магнитных свойств указанного сплава, выполненного в Институте физики металлов Уральского отделения РАН, можно найти в статье [41]. Для дальнейшего нам понадобится учесть именно то обстоятельство, что рассматриваемый сплав в упорядоченном состоянии представляет собой слои кобальта и платины, образуя как бы квазидвумерные образования.

В настоящее время, однако, повышенный интерес вызывают исследования размерного эффекта в физике магнитных явлений. Хорошо известно, что при уменьшении размеров образца примерно до 100 нм, разбиение магнитной структуры на домены оказывается энергетически невыгодным, образец переходит в однодоменное состояние. Намагничивание в этом случае происходит путем процессов вращения. Однако и это представление в ряде случаев оказывается несправедливым. К примеру, изучение магнитных свойств сверхтонких пленок эквиатомного сплава  $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ , проведенное в [42], показало, что при намагничивании в поле, перпендикулярном поверхности пленки, в образце наблюдается структура цилиндрических магнитных доменов (ЦМД), а петля гистерезиса оказывается прямоугольной. Значение коэрцитивной силы, однако, составляло около 3 кЭ. Авторы связывают высокое значение коэрцитивной силы с напряженным состоянием пленок (пленки с тетрагональной структурой осаждались на подложку кубической симметрии) и с наличием примесей.

Следует также упомянуть важное исследование магнетизма тонких, нанометровой толщины, пленок чистого кобальта, выполненного группой зарубежных исследователей [43]. Авторами была обнаружена и изучена вихревая структура распределения магнитных

моментов. Группой индийских исследователей [44] были синтезированы и подробно изучены наночастицы кобальта размером не более 10 нм различной формы – сферические, кубические и дискообразные. Магнитные характеристики образцов оказались зависящими от формы частиц и антиферромагнитных свойств окисных пленок, покрывающих ферромагнитные частицы металла.

Применительно к получению сплавов на основе благородных и тугоплавких металлов удобными соединениями-предшественниками являются двойные комплексные соли (ДКС) активно изучающиеся в ИНХ СО РАН. Достигнутые успехи в изучении ДКС, содержащих различные сочетания платиновых и неблагородных металлов в катионной и анионной частях таких солей, позволяют целенаправленно подходить к расширению круга соединений-предшественников. Наряду с очевидными экономическими преимуществами, такое сочетание металлов может наделять как предшественник, так и продукты его превращений, новыми свойствами, которыми не обладают ни ДКС на основе платиноидов, ни тем более монометаллические системы. Важным вопросом является изучение термической устойчивости этого класса соединений-предшественников при варьировании условий экспериментов (атмосфера термолиза, температурные режимы и др.). Такие данные дают возможность подбирать условия получения той или иной металлической фазы, при этом можно рассчитывать как на получение нового семейства би- или полиметаллических порошков, так и наиболее эффективно подбирать режимы их использования, в частности, как нанесенных катализаторов.

Для получения твердого раствора  $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$  нами за последнее время было синтезировано 4 двойных комплексных соли:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$  [45],  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_4]$  [46],  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  [47],  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  [48], установлены их кристаллические структуры и изучены термические свойства.

Результаты наших экспериментов показывают, что природа (состав) комплексных ионов является определяющим фактором в процессе образования биметаллических фаз – продуктов термолиза ДКС. Установлено, что процессы разложения катионной и анионной составляющих ДКС существенно разделены по температурному диапазону. Платина в металлическом состоянии во всех случаях выделяется раньше, чем более активный кобальт. Так, наибольшая разница температур разложения катионной и анионной частей ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) соответствует соли (2) из-за образования термически устойчивого промежуточного продукта бромида кобальта  $\text{CoBr}_2$ . Наименьшая разница температур соответствует соли (4), что обусловлено низкими степенями окисления обоих металлов (+2) и присутствием лигандов-восстановителей оксалат-ионов.

Важным фактором в описываемых процессах является атмосфера, в которой проводится разложение. Катионы кобальта обладают слабыми окислительными свойствами,

поэтому в большинстве случаев для его восстановления эксперимент требуется проводить в соответствующей атмосфере. Так, в атмосфере гелия полному разложению (до металлов) подвергается только соль (4), использование же атмосферы водорода позволяет получать биметаллические продукты и при использовании комплексов другого состава.

Однако, существенная разница температур, при которых выделяются благородный и неблагородный металлы, приводит к тому, что на момент выделения кобальта платина формируется в виде относительно крупных частиц ( $>5$  нм). Это затрудняет диффузии атомов кобальта в эти частицы и образованию твердого раствора. В этом случае продуктом будет являться твердый раствор металлов с преобладанием платины и металлический кобальт, который быстро окисляется на воздухе до оксида. Преодоление данного препятствия может помочь варьирование третьего параметра – температурного режима. Для предотвращения агломерации частиц платины во время нагревания производится остановка при температуре  $\sim 400^\circ\text{C}$  на 1 час, после чего нагревание продолжается. Используемый прием позволяет получать однофазный твердый раствор.

В системе Pt–Co возможно образование упорядоченного твердого раствора – интерметаллида PtCo. Достичь этого удастся выдерживанием твердого раствора при  $400^\circ\text{--}500^\circ\text{C}$ . Продолжительность данного отжига определяется дисперсностью частиц, которая, в свою очередь, зависит от способа получения.

Таким образом, в синтетическом аспекте нами были выявлены основные факторы определяющие характеристики биметаллического продукта разложения – состав, дисперсность и степень упорядоченности. Такими факторами являются природа ДКС, атмосфера и температурный режим.

Нами было предпринято независимое исследование размерного эффекта в ферромагнитном сплаве  $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$  [49]. Образцы эквиатомного состава были получены описанным ниже способом. Полученные образцы представляли собой ансамбль наночастиц эквиатомного сплава  $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$  со средним размером 10 нм. Размер частиц определен по измерению областей когерентного рассеяния кристаллитов и подтвержден данными электронной микроскопии. Частицы неправильной формы, поверхность их, по-видимому, покрыта тонким слоем оксида кобальта. Ансамбль, таким образом, похож на металлокерамику, поскольку частицы в объеме образца представляют собой единое целое.

Магнитные измерения выполнены методом Фарадея при напряженности магнитного поля до 11 кЭ. Основные измерения магнитного момента, кривых намагничивания и магнитного гистерезиса проводились при комнатной температуре, кроме того, измерялась температурная зависимость момента насыщения от 77 до 300 К. Результаты выявили почти постоянное значение магнитного момента, что не должно вызывать удивление, поскольку весь температурный диапазон находился существенно ниже точки Кюри (около 1000 К).

Дополнительно при помощи СВВД-магнитометра были получены кривые намагничивания в поле до 50 кЭ.

Обращают на себя внимание следующие обстоятельства. Во-первых, основная (первичная) кривая намагничивания практически линейно зависит от приложенного поля вплоть до 12 кЭ. Петля же гистерезиса оказывается близкой к прямоугольной. Это относится ко всем частным петлям. Коэрцитивная сила во всех случаях составляла, по нашим оценкам, не более нескольких десятков эрстед.

Исследованные в настоящей работе образцы, как указывалось выше, представляли собой ансамбль частиц наноразмерного масштаба, кристаллизующихся в тетрагональной решетке. При этом сохраняется квазидвумерная слоистая структура, характерная для массивного сплава. При первичном намагничивании происходит переориентация векторов намагничивания, что выражается в, практически, линейной зависимости магнитного момента от поля. Далее образец оказывается в устойчивом намагниченном состоянии в соответствии с изложенными теоретическими представлениями. Характерно, что, в отличие от результатов [50], коэрцитивная сила весьма мала.

Таким образом, полученные результаты позволят предложить технологию создания магнитных наноматериалов с заданными характеристиками. Данные экспериментальных и теоретических исследований являются оригинальными и сопоставимыми с мировым научным уровнем.

***Координационные соединения меди(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II), родия(III) и нитрозорутения с азотсодержащими лигандами, обладающие фотоактивными, термохромными, магнитными свойствами***

В результате проведенных работ в рамках данного Государственного контракта были разработаны методики синтеза новых координационных соединений железа(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II), родия(III) и нитрозорутения с азотсодержащими гетероциклическими лигандами – пиридином, пиколином, производными пиразола, 1,2,3- и 1,2,4-триазола – различного состава и строения. Идентификация полученных комплексов проведена с помощью современных методов исследования, такие как РСА, элементный анализ, электронная, ИК-, EXAFS и ЯМР спектроскопия, РФА. Физико-химические свойства большинства полученных соединений изучены методами статической магнитной восприимчивости, месбауэровской спектроскопии, термогравиметрии, вакуумной адиабатической и дифференциальной калориметрии.

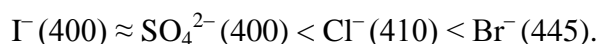
Результаты исследований показали, что большинство полученных соединений обладают магнитной активностью. В комплексах Co(II), Ni(II) и Cu(II) обнаружены обменные взаимодействия между неспаренными электронами ионов антиферро- и



ферромагнитного характера. Показано, что в комплексах Co(II), Ni(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом состава  $[ML_2Cl_2]$ , которые имеют полядерное строение, наблюдается переход в магнитно-упорядоченное состояние. В области низких температур для данных соединений наблюдается нелинейная зависимость намагниченности образцов от величины внешнего магнитного поля. Значения спонтанной намагниченности при 5 К, полученные из анализа полевой зависимости намагниченности с использованием выражения  $\sigma = \sigma_0 + \chi H$ , где  $\chi$  – магнитная восприимчивость образца и  $H$  – величина приложенного магнитного поля, равны 10950 и 7178 Gs cm<sup>3</sup>/mol для CoL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и NiL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> соответственно. Температура Кюри, T<sub>c</sub>, составляет 10-12 К.

Синтезировано и охарактеризовано около 20 новых гетерометаллических соединений на основе нитрозокомплексов рутения, содержащих фрагмент RuNO(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH. Показано, что образование комплексов возможно для широкого круга гетерометаллов (Co, Ni, Cu, Zn, Ce, Pr, Nd, Eu) и лигандов (ТФФО, Py, PyO). На основании квантово-химических расчетов показано, что образование гетерометаллических соединений сопровождается перераспределением электронной плотности с терминальных нитро- и нитрозогрупп фрагмента RuNO(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH на атом цветного металла. При этом электронная плотность на мостиковых группах меняется незначительно. Были измерены температурные зависимости эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{eff}}$ ) и обратной магнитной восприимчивости ( $1/\chi$ ) для комплексов  $PyH[PyLn(NO_3)\{RuNO(NO_2)_4OH\}_2Ln(NO_3)_2]$  и  $[PyLn(NO_3)\{RuNO(NO_2)_4OH\}_2Ln(H_2O)NO_3]$  (Ln = Ce, Nd, Pr, Eu).

Разработаны методики синтеза новых моноядерных соединений железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном (HC(Pz)<sub>3</sub>) и трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном (HC(3,5-Me<sub>2</sub>Pz)<sub>3</sub>) состава  $[FeL_2]A_n \cdot mH_2O$  (n=1,2; m=0-2). Большинство полученных соединений обладают спин-кроссовером  $^1A_1 \Leftrightarrow ^5T_2$ . Изменение спиновой мультиплетности сопровождается термохромизмом, наблюдается обратимое изменение цвета пурпурный  $\Leftrightarrow$  белый. Показано, что температура спин-кроссовера зависит от состава комплекса, заместителя в лиганде, присутствия и числа молекул воды, а также природы внешнесферного аниона. В зависимости от аниона для комплексов состава  $[Fe(HC(Pz)_3)_2]A_n$  наблюдается следующий ряд значений T<sub>c</sub>:



В комплексе  $[Fe(HC(3,5-Me_2Pz)_3)_2](NO_3)_2$  наблюдается резкий спин-кроссовер  $^1A_1 \Leftrightarrow ^5T_2$  с гистерезисом на кривой зависимости  $\mu_{\text{эф}}$  (Т), T<sub>c</sub>↑=231 К, T<sub>c</sub>↓=227 К (T<sub>c</sub>↑ – температура прямого перехода, при нагревании, T<sub>c</sub>↓ – температура обратного перехода, при охлаждении). Для этого комплекса получены данные PCA при двух температурах – до перехода (123 К) и после перехода (240 К). Показано, что при переходе от высокоспиновой (ВС) к

низкоспиновой (НС) форме комплекса наблюдается некоторое изменение валентных углов и изменяются расстояния Fe–N: при T=240 К расстояния Fe<sup>BC</sup>–N составляют 2.14-2.18 Å, при T=123 К расстояния Fe<sup>HC</sup>–N равны 1.97-1.99 Å.

Синтезировано разнолигандное соединение железа(II) с HC(Pz)<sub>3</sub> (L) состава [FeL<sub>2</sub>][FeL(NCS)<sub>3</sub>](NCS)·2H<sub>2</sub>O. По данным РСА соединение содержит как комплексный катион [FeL<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, так и комплексный анион [FeL(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Магнетохимическое изучение данного комплекса показало, что только комплексный катион претерпевает спин-кроссовер, комплексный анион остается высокоспиновым во всем исследованном интервале температур.

Для комплексов родия(III) с пиридином удалось зафиксировать достаточно высокие значения квантового выхода люминисценции. Эти свойства не были изучены ранее, несмотря на обширные исследования d-d излучательных переходов в полипиридинных комплексах. Полученные нами теоретические и экспериментальные данные заполняют пробел в знаниях о гетероциклических комплексах родия(III).

С использованием данных электронной спектроскопии (спектры диффузного отражения) оценена сила поля лигандов, производных 1,2,4-триазола и трис(пиразол-1-ил)метанов. Рассчитаны величины 10Dq<sub>HC</sub> (для низкоспиновых форм) и 10Dq<sub>BC</sub> (для высокоспиновых форм) комплексов с этими лигандами. Сделан вывод, что сила поля лиганда влияет на температуру спин-кроссовера.

Таким образом, задачи, поставленные в НИР, полностью решены с привлечением современных методов и оборудования, полученные результаты не уступают или превосходят мировой уровень.

### **Привлечение, подготовка и закрепление в сфере науки и образования**

#### **молодых сотрудников**

За время выполнения работ по Государственному контракту была создана новая лаборатория ИНХ «Лаборатория химии полядерных металл-органических соединений» (заведующий лабораторией д.х.н., доцент С.Н. Конченко).

В рамках выполнения работ по Госконтракту студентами младших курсов ФЕН НГУ были выполнены более 20 курсовых работ, посвящённых синтезу и физико-химической характеристике кластерных комплексов молибдена, вольфрама, рения, пористых металл-органических координационных полимеров, координационных соединений переходных металлов. Многие из этих студентов сейчас успешно влились в коллектив лабораторий, в которых выполняли курсовые работы, и продолжают свою научно-исследовательскую работу.

Студентами старших курсов ФЕН НГУ успешно защищено более 10 дипломных работ и сейчас они продолжили свою научную работу, поступив в аспирантуру ИНХ СО РАН. За время выполнения работ по Государственному контракту защищено 11 диссертаций на соискание степени кандидата наук и 2 докторские диссертации. В настоящий момент подготовлена к защите еще 1 кандидатская диссертация (защита запланирована на ноябрь 2012 г.) За период выполнения работ Проекта были привлечены 46 молодых исследователей.

По результатам работ опубликовано более 100 научных статей, более 35 из которых представлены в ведущих российских журналах и более 70 – в зарубежных. Получено 3 патента на изобретения. Результаты выполненных работ доложены на Всероссийских и Международных конференциях (более 150 тезисов, большая половина из которых представлена молодыми учеными).

Таким образом, выполнение НИР обеспечило достижение научных результатов мирового уровня, подготовку и закрепление в сфере науки и образования научных и научно-педагогических кадров, формирование эффективных и жизнеспособных научных коллективов. Все достигнутые показатели полностью соответствуют требованиям, предъявляемым Техническим заданием на 6 этапе выполняемых работ.

## 6.8. Разработка программы внедрения результатов НИР в образовательный процесс

В соответствии с пунктом 6.8 календарного плана была разработана программа внедрения результатов, полученных при выполнении Государственного контракта, в образовательный процесс.

Результаты, полученные в процессе научных исследований по данному Проекту, в настоящее время активно используются в учебном процессе – лекционных курсах, семинарских занятиях, преподаваемых для студентов естественнонаучных специальностей ФГБОУ ВПО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»:

- ✓ дополнения курса лекций дисциплины *«Неорганическая химия»* для студентов 1 курса химического отделения;
- ✓ дополнения курса лекций дисциплины *«Неорганическая химия»* для студентов 1 курса биологического отделения;
- ✓ дополнения курса лекций дисциплины *«Координационная химия»* для студентов 3 курса химического отделения;
- ✓ дополнения курса лекций дисциплины *«Химия кластерных соединений»* для студентов 4 курса ФЕН НГУ, специализирующихся в области неорганической химии;
- ✓ дополнения курса лекций *«Термохромные сенсоры»* для студентов 5 курса, специализирующихся в области аналитической химии;
- ✓ новый лекционный курс *«Избранные главы металлоорганической химии»* для студентов 5 курса, специализирующихся в области неорганической химии.

Курсы лекций и семинаров дисциплин «Неорганическая химия» для студентов 1 курса химического и биологического отделения ФЕН НГУ были дополнены сведениями о методах получения и некоторых свойствах комплексных соединений платиновых металлов и кластерных соединений на основе рения и молибдена. Разработан Учебно-методический комплекс «Неорганическая химия для химиков» для студентов 1 курса химического отделения ФЕН НГУ, издано 2 методических пособия, посвященных методам синтеза неорганических соединений. В рамках выполнения работ по Госконтракту были определены темы курсовых работ, ежегодно предлагаемых для студентов 1 курса химического отделения ФЕН НГУ при изучении дисциплины «Неорганическая химия».

Новые результаты по синтезу, изучению строения, реакционной способности и физико-химических свойств кластерных комплексов переходных металлов существенно дополнили раздел «Соединения со связями металл-металл и кластерные соединения» курса

«Координационная химия», читающегося для студентов химического отделения ФЕН НГУ. Например, в тему «Кластеры, их классификация по нуклеарности, геометрии и топологии» были включены данные о способах получения халькогалогенидных кластерных комплексов переходных металлов из простых веществ, полученные в ходе выполнения работ по Государственному контракту.

В тему «Реакционная способность кластерных соединений» были добавлены результаты работы по Госконтракту по замещению лигандов на октаэдрических кластерных комплексах молибдена и некоторые сведения о превращениях треугольных кластерных соединений молибдена и рения с  $t\text{-BuSNa}$  и фосфинами. Некоторые результаты по разработке новых методов синтеза, изучению строения, устойчивости и реакционной способности пористых координационных полимеров, а также их использованию для хранения и разделения газов и оптически активных веществ на энантиомеры дополнили эту же тему.

Тема «Соединения металлов в медицине» курса «Координационная химия» была дополнена примерами по разделению оптических антиподов прекурсоров лекарственных препаратов на гомохиральных металл-органических координационных полимерах, полученных в результате экспериментальной работы в рамках Государственного контракта или анализа литературных данных.

Все перечисленные выше дополнения курса «Координационная химия» были отражены в учебном пособии «Координационная химия. Часть II: Металлоорганические соединения, катализ с участием комплексов переходных металлов, кластерные соединения», изданном в конце 2011 г. в издательстве НГУ. Пособие содержит теоретический материал и вопросы для самостоятельной подготовки, оно состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен химии металлоорганических соединений и комплексов переходных металлов. Во втором разделе приводятся примеры каталитических систем с участием переходных металлов. Третий раздел посвящен химии кластерных комплексов переходных и непереходных металлов. Пособие содержит обширный иллюстративный материал. Особое внимание уделено практически важным соединениям, в том числе полученным в рамках Государственного контракта.

Синтезированные в рамках работ по Проекту термохромные соединения железа(II) с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами, производными 1,2,4-триазола и трис(пиразол-1-ил)метана, находят применение в учебном процессе на кафедре аналитической химии ФЕН НГУ. Данные комплексы используются для демонстрационных опытов в курсе «Термохромные сенсоры» для студентов 5-го курса ФЕН НГУ.

Кроме того, в настоящее время функционирует **новый учебный курс** для студентов 4-5 курсов и магистрантов ФЕН НГУ, посвященный методам синтеза металл-органических соединений «Избранные главы металлоорганической химии». Программа этого лекционного

курса включает следующие темы (в том числе содержащие информацию, полученную при выполнении работ по данному Государственному контракту (эти темы выделены *курсивом*)):

**1. Предмет металлоорганической химии.** Условность разделения на металло- и элементоорганическую химию, разделы, рассматриваемые в данном курсе. Краткая история развития металлоорганической химии — основные события и люди. Связь металл–углерод как основной отличительный элемент металлоорганических соединений: степень ионности и ковалентности связей С–М, и влияние этих факторов на строение и реакционную способность металло- и элементоорганических соединений. Влияние поляризации органических фрагментов и поляризации металла на структуру соединений. Обзор лигандов:  $\sigma$ -лиганды, лиганды  $\pi$ -донорного и  $\pi$ -акцепторного типов, их классификация и номенклатура.

**2. Соединения щелочных металлов ( $M^1 = Li, Na, K$ ):** методы синтеза соединений  $M^1$ . Основные закономерности строения органических соединений  $M^1$  в кристаллической фазе, растворах и газовой фазе. Основные химические свойства соединений  $M^1$ : реакции с гетеролитическим разрывом связи С– $M^1$  и отдельные примеры реакций без разрыва связи С– $M^1$ . Влияние растворителя на реакционное поведение органических соединений  $M^1$ . Процессы, использующие эти вещества в промышленности. Соединения щелочноземельных металлов ( $M^2 = Be, Mg, Ca, Sr, Ba$ ). Методы синтеза магнийорганических соединений, их значение и использование в органическом и неорганическом синтезе. Соединения  $Mg(I)$ . Соединения других  $M^2$  в степени окисления +II: синтез, строение, основные свойства.

**3. Соединения металлов 12 группы ( $M^{12} = Zn, Cd$  и  $Hg$ ).** Основные типы:  $\sigma$ - и  $\pi$ -комплексы металлов  $M^{12}(II)$  и  $M^{12}(I)$ . Природа связей  $M^{12}-C$  и  $M^{12}-M^{12}$ , структурные особенности органических соединений ртути. Неорганические соли ртути как основные исходные соединения для синтеза органических соединений ртути. Реакция обмена радикалов в органических соединениях ртути: симметризация, диспропорционирование, реакции с соединениями других металлов. Ртутьорганические соединения как основа исследования механизмов реакций металлоорганических соединений с  $\sigma$ -связью металл–углерод. Соединения ртути с различными функциональными заместителями в органических радикалах. Органические соединения металлов 11 группы ( $M^{11} = Ag, Au$ ): методы синтеза и основные свойства.

**4. Органические соединения металлов 13 группы ( $M^{13} = Al, Ga, In, Tl$ ):** методы синтеза и реакции образования органических соединений  $M^{13}$  в степенях окисления +III, +II и +I, структура в растворах, твердой и газовой фазах, димеризация и олигомеризация. Термодинамические и структурные закономерности. Основные химические свойства. Взаимные превращения соединений  $Tl(I)$  и  $Tl(III)$ . Основные направления использования соединений таллия в тонком органическом синтезе. Функционально замещенные таллийорганические соединения.

5. Органические соединения редкоземельных элементов (Ln: Sc, Y, La ÷ Lu) и актиноидов (An: Th–Am). Соединения ЦЗМ и Ln в степени окисления +II: синтез, строение, основные свойства, сопоставление с органическими комплексами  $M^{12}(II)$ . Соединения Ln в степенях окисления +III: синтез, строение, основные свойства, подобие и отличия от органических комплексов An(III) и  $M^{13}$ . Соединения Ln(IV) и An (IV).

6. Органические соединения кремния, германия, олова и свинца ( $M^{14}$ ): особенности структуры и электронного строения тетраэдрических органических соединений Si, Ge, Sn. Сравнительная полярность и реакционная способность  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей  $M^{14}-C$ . Важнейшие методы синтеза кремнийорганических соединений. Важнейшие реакции соединений кремния. Важнейшие методы синтеза соединений Ge, Sn и Pb. Важнейшие химические свойства германий- и оловоорганических соединений. Некоторые примеры реакций соединений свинца. Полиэлементные соединения Si, Ge, Sn. Соединения со связями Si=Si, Si=C, Ge=Ge, Sn=Sn.

7. Органические соединения металлов 15 группы ( $M^{15} = As, Sb, Bi$ ): методы синтеза и реакции образования моно- и полиядерных органических соединений  $M^{15}$ : цепи, кольца и «клетки». Основные свойства. Кратные связи  $M^{15}-M^{15}$  и  $M^{15}-E$  ( $E = p$ - или  $d$ -элемент). Органические соединения металлов 16 группы ( $M^{16} = Se, Te$ ): методы синтеза и основные свойства.

8. *Органические соединения непереходных металлов, содержащие функциональные заместители в органическом радикале. Соединения электроположительных металлов, содержащие функциональный органический заместитель у  $\alpha$ -атома углерода, у  $\beta$ -атома и  $\alpha, \beta$ -замещенные соединения. Синтез, термические и фотохимические перегруппировки; термодеструкция. Основные особенности химических реакций.*

9. Введение в химию органических комплексов переходных металлов. Принятые определения и язык области. Формальность представлений о валентном состоянии металла и характере связи металл-лиганд. Классификация органических комплексов переходных металлов. Условное разделение переходных металлов на «ранние», «металлы середины ряда» и «поздние». Правило 18 электронов и метод Гиллеспи — возможность применения и ограничения.

10. *Карбонильные комплексы переходных металлов. Область существования. Закономерности строения: моно- и биядерные соединения, кластеры. Методы синтеза и основные химические свойства. Карбонильные анионы, карбонилгидриды и карбонилгалогениды: строение и свойства.*

11. Олефиновые комплексы переходных металлов. Природа связи металл-олефин. Модели ДЧД. Методы синтеза и область существования. Превращение олефинового лиганда в координационной сфере металла.  $\sigma$ -органические соединения переходных металлов как

исходные соединения и как продукты превращения олефиновых комплексов. Методы синтеза  $\sigma$ -органических соединений: реакции переметаллирования; реакции окислительного присоединения галогеноводородов; структурные перегруппировки других металлоорганических соединений. Причины низкой термической устойчивости  $\sigma$ -алкильных соединений, содержащих  $\beta$ -водородные атомы.  $\pi$ -аллильные комплексы переходных металлов. Строение, синтез и свойства. Каталитические процессы.

**12.** Полиеновые сэндвичевые комплексы переходных металлов. Металлоцены как наиболее изученный класс сэндвичевых комплексов переходных металлов. Природа связи металл-кольцо в сэндвичевых комплексах: электронность связи, кратность связи, прочность связи. Электронное строение металлоценов, причина несоблюдения правила 18-ти электронов. Ферроцен и его аналоги, цимантрен, циклобутадиежелезотрикарбонил: синтез, строение, свойства; механизм реакций замещения, участие атома металла. Химические свойства металлоценов. Клиновидные сэндвичи, многопалубные сэндвичи, полусэндвичи, гетеролигандные сэндвичи.

**13.** *Органические соединения ранних переходных металлов 4 и 5 групп. Органические соединения металлов середины переходных рядов — 6–8 группы. Органические соединения поздних переходных металлов 9 и 10 групп. Важнейшие типы соединений. Методы синтеза и свойства.*

**14.** Основные представления о типах и механизмах реакций в металло- и элементоорганических соединениях. *Реакции замещения лигандов (радикалов).* Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование. Редокс-реакции. *Реакции химической модификации органического лиганда (радикала), протекающие без участия центрального атома металла или элемента.* Применение металлоорганических соединений в катализе и материаловедении.

Таким образом, результаты, полученные при выполнении работ по Проекту позволили существенно дополнить ряд основополагающих курсов для студентов ФЕН НГУ и способствовало появлению нового учебного курса, посвященного синтезу, строению и исследованию свойств координационных, кластерных и металл-органических соединений. Все достигнутые показатели в области внедрения результатов НИР в образовательный процесс полностью соответствуют требованиям, предъявляемым Техническим заданием для выполненных работ.



## **6.9. Разработка научно-методических материалов для пособия по курсу, посвященному методам тонкого неорганического синтеза кластерных и супрамолекулярных соединений и координационных соединений металлов платиновой группы**

В соответствии с пунктом 6.9 календарного плана на основе результатов научно-исследовательской работы по Проекту были разработаны учебно-методические материалы для ряда пособий, посвященных синтезу и исследованию свойств кластерных, супрамолекулярных и координационных соединений металлов платиновой группы. Некоторые из этих пособий в настоящее время уже изданы и активно используются в образовательном процессе при подготовке студентов химического отделения ФЕН НГУ (авторы-участники Проекта выделены *курсивом*):

- *М.А. Ильин*, Л.Ф. Крылова, А.Н. Голубенко. Учебно-методический комплекс «Неорганическая химия для химиков». Новосибирск: Изд-во НГУ, 2012.
- Л.Ф. Крылова, *М.А. Ильин*, Г.И. Шамовская. Учебно-методическое пособие «Практикум по неорганической химии. Часть III "Химия переходных элементов"». Новосибирск: Изд-во ИНХ СО РАН, 2010.
- *М.Н. Соколов*, *Д.Г. Самсоненко*. Учебное пособие «Координационная химия. Часть II: Металлоорганические соединения, катализ с участием комплексов переходных металлов, кластерные соединения». Новосибирск: Изд-во НГУ, 2011.

В настоящее время разработана программа нового учебного курса для студентов 4-5 курсов и магистрантов ФЕН НГУ, посвященный методам синтеза металл-органических соединений «Избранные главы металлоорганической химии». Эта программа доступна по Интернет-адресу: <http://icchair.niic.nsc.ru/lectures/18.shtml>. В ближайшее время планируется создание учебно-методического пособия по этому курсу и размещение его на этом же Интернет-ресурсе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работ по Государственному контракту были проведены теоретические и экспериментальные исследования, дана сравнительная оценка полученных результатов НИР с данными научных информационных источников (статьи в ведущих зарубежных и российских научных журналах, монографии). Для поиска научной информации были задействованы ресурсы данных в Интернете (Scopus, Scirus, ScienceDirect) и вебпорталов издательств научных журналов (Elsevier, PubMed, Springer, ACS).

Результаты выполнения работ по Государственному контракту включали в себя материалы теоретических и экспериментальных исследований, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач, в том числе:

– синтез, установление строения, исследования химического поведения, определение физико-химических и функциональных свойств гомо- и гетерометаллических высоковалентных и низковалентных кластерных комплексов металлов 2-го и 3-го переходных рядов (Nb, Mo; Ta, Re);

– разработку методов получения микро- и мезопористых металл-органических координационных полимеров (в том числе гомохиральных), изучение термической стабильности координационных каркасов, исследование сорбции хиральных молекул;

– получение, установление строения и изучение физико-химических свойств двойных комплексных солей (ДКС) на основе металлов платиновой группы, исследование последовательных стадий формирования наночастиц метастабильных полиметаллических твердых растворов при термолизе ДКС, изучение областей устойчивости этих полиметаллических систем и исследование их магнитных свойств;

– синтез новых координационных соединений меди(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II), родия(III) и нитрозорутения с азотсодержащими лигандами, обладающих фотоактивными, термохромными, магнитными свойствами; установление их кристаллической структуры, исследование их фотолюминесцентных, магнетохимических и термических свойств.

Результаты Проекта были получены с использованием современной технической базой НОЦ ИНХ СО РАН и современных методик синтеза и характеристики полученных веществ и образцов. Были использованы методы порошковой и монокристаллической дифракции рентгеновского излучения (РСА и РФА), энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (EDAX), ИК-, ЭПР- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, спектроскопии диффузного отражения (СДО), EXAFS, элементного анализа, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. При необходимости проводились также квантовомеханические расчеты DFT.

За время выполнения работ по Государственному контракту была создана новая лаборатория ИНХ СО РАН «Лаборатория химии полиядерных металл-органических соединений» (заведующий лабораторией д.х.н., доцент С.Н. Конченко).

Результаты, полученные в процессе научных исследований на 1-6 этапах, используются в учебном процессе – лекционных курсах, семинарских занятиях, преподаваемых для студентов естественнонаучных специальностей ФГБОУ ВПО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». Дополнены курсы лекций и семинаров дисциплин «Неорганическая химия» (для студентов 1 курса химического и биологического отделения), «Координационная химия» (для студентов 3 курса), «Химия кластерных соединений» (для студентов 4 курса), «Термохромные сенсоры» (для студентов 5 курса). Функционирует новый учебный курс, посвященный методам синтеза металл-органических соединений «Избранные главы металлоорганической химии» (для студентов 5 курса, специализирующихся в области неорганической химии). Разработано и издано в издательствах НГУ и ИНХ СО РАН 3 учебно-методических пособия для студентов и магистрантов.

В рамках выполнения работ по Госконтракту студентами младших курсов ФЕН НГУ были выполнены более 20 курсовых работ. Многие из этих студентов сейчас успешно влились в коллектив лабораторий, в которых выполняли курсовые работы, и продолжают свою научно-исследовательскую работу. За время выполнения работ по Государственному контракту защищено 11 диссертаций на соискание степени кандидата наук и 2 докторские диссертации. В настоящий момент подготовлена к защите еще 1 кандидатская диссертация (защита аспиранта А.Ю. Ледневой запланирована на ноябрь 2012 г.) и 1 докторская диссертация (предзащита к.х.н. В.А. Емельянова состоится в ноябре 2012 г.). За весь период выполнения работ Проекта в качестве исполнителей участвовало 56 молодых исследователя.

По результатам работ опубликовано более 100 научных статей, около 40 из которых представлены в ведущих российских журналах и более 60 – в зарубежных. Результаты выполненных работ сообщены на Всероссийских и Международных конференциях (около 150 тезисов, большая часть которых представлена молодыми учеными).

Таким образом, выполнение НИР обеспечило достижение научных результатов мирового уровня, подготовку и закрепление в сфере науки и образования научных и научно-педагогических кадров, формирование эффективных и жизнеспособных научных коллективов. Задачи, поставленные в Календарном плане на 6 этап, выполнены полностью. Все достигнутые показатели соответствуют требованиям (а по некоторым пунктам превосходят таковые), предъявляемым Техническим заданием на 6 этапе выполняемых работ.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фадеева, В.П., Тихова, В.Д., Никуличева, О.Н. Возможности использования автоматических анализаторов Carlo Erba и Euro EA3000 в элементном анализе органических соединений // Сб. научн. тр. межд. научн. конф. «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» г. Томск 11–16 сентября 2006 г., с.136-138.
2. Бокштейн Б.С. Строение и свойства металлических сплавов// М. Металлургия, 1971.
3. Бокштейн Б.С. Атомы блуждают по кристаллу // М., Наука, 1984.
4. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Хасин А.А. и др. Структура когерентных гетерогенных состояний в высокодисперсных частицах металлического кобальта // ДАН. – 1999. – Т. 366, N 2. – С. 216-220.
5. Paterson M.S. // J. Appl. Phys. – 1952. – V.23. – P. 805-811.
6. Устинов А.И., Олиховская Л.А., Шмытько И.М. Дифракция рентгеновских лучей в полидоменных кристаллах, модулированных поперечными волнами атомных смещений. Двух-волновая модуляция кристалла. // Кристаллография. – 2000. – Т.45 – С.417-422.
7. Guinier A. Theorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris, 1956.
8. Цыбуля С. В., Черепанова С. В., Соловьева Л. П. Система программ ПОЛИКРИСТАЛЛ для IBM/PC // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37, № 2. С. 379–382.
9. JCPDS–PDF database – International Centre for Diffraction Data. – 1999. – PCPDFWIN. – v.2.02.
10. Блохина М. // Порошковая металлургия – 1996. – Т. 35. – с. 118-121.
11. Seddon E.A., Seddon K.R. // The chemistry of ruthenium. – Elsevier – Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo – 1984 – 1133 с.
12. Лавренова Л.Г., Богатиков А.Н., Шелудякова Л.А. и др. Комплексы переходных металлов с N-производными тетразола // Журн. неорг. химии.–1991.–Т. 36, №5.–С. 1220-1225.
13. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Ларионов С.В. и др. Новый ферромагнетик – комплексное соединение дихлоробис(1-аллилтетразол)медь // Журн. неорг. химии.–1993.–Т. 38, №9.–С. 1517-1518.
14. Шведенков Ю.Г., Вировец А.В., Лавренова Л.Г. Магнитные свойства и кристаллическая структура комплексного соединения дихлоро-бис(1-аллилтетразол)кобальта(II) // Изв. АН. Сер. хим.–2003.–№6.–С. 1281-1285.
15. Shvedenkov Yu., Bushuev M., Romanenko G. et al. Magnetic Anisotropy of New Layered Copper(II) Bromide Complexes of 1-Substituted Tetrazoles // Eur. J. Inorg. Chem.–2005.–№9.–P. 1678-1682.
16. Овчаренко И.В., Шведенков Ю.Г., Мусин Р.Н., Икорский В.Н. Определение параметров обменных взаимодействий в гетероспиновых обменных кластерах // Журн. структур. химии.-1999.-Т.40.-№1.-С.36-43.

17. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. Наука. Санкт-Петербург.– 1994.–272 с.
18. Bleaney V., Bowers K.D. // *Prog. Roy. Soc. (London)*.–1952.–V. 25.–P. 29.
19. Х. Имото, Н. Г. Наумов, А. В. Вировец, Т. Саито, В. Е. Федоров, Примитивная кубическая упаковка анионов в кристаллах  $Cs_4Re_6Te_8(CN)_6 \cdot 2H_2O$  и  $Ba_2Re_6Te_8(CN)_6 \cdot 12H_2O$  // *Журн. структ. хим.* - 1998. - Т. 39, № 5. - С. 885-893.
20. R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, New molybdenum ternary sulfide phases // *J. Solid State Chem.* - 1971. - V. 3, No. 4. - P. 515-519.
21. H. Imoto, A. Simon, Structural study of the spin-crossover transition in the cluster compounds  $Nb_6I_{11}$  and  $HNb_6I_{11}$  // *Inorg. Chem.* - 1982. - vol. 21. - p. 308-319.
22. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.-i. Functional Porous Coordination Polymers. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43 – P. 2334-2375.
23. Morris R. E., Wheatley P. S. Gas Storage in Nanoporous Materials. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47 – P. 4966-4981.
24. Li J.-R., Kuppler R. J., Zhou H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38 – P. 1477-1504.
25. Zou R., Abdel-Fattah A. I., Xu H., Zhao Y., Hickmott D. D. Storage and separation applications of nanoporous metal–organic frameworks. // *Cryst. Eng. Comm.* – 2010. – V. 12 – P.1337-1353.
26. Ma S., Zhou H.-C. Gas storage in porous metal–organic frameworks for clean energy applications. // *Chem. Commun* – 2010. – V. 46 – P. 44-53.
27. Kesanli, B., Lin, W. Chiral porous coordination networks: rational design and applications in enantioselective processes // *Coord. Chem. Rev.* – 2003 – V. 246 – P. 305-326.
28. Ma L., Abney C., Lin W. Enantioselective catalysis with homochiral metal–organic frameworks. // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38 – P. 1248-1256.
29. Ferey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surble S., Margiolaki, I. A Chromium Terephthalate–Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area // *Science* – 2005. – V. 309 – P. 2040-2042.
30. Jeon Y.J., Kim S.-Y., Ko Y.H., Sakamoto S., Yamaguchi K., Kim K. Novel molecular drug carrier: encapsulation of oxaliplatin in cucurbit[7]uril and its effects on stability and reactivity of the drug // *Org. Biomol. Chem.* – 2005. – Vol. 3. – P. 2122-2125.
31. Wheate N.J., Buck D.P., Day A.I., Collins J.G. Cucurbit[n]uril binding of platinum anticancer complexes // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2006. – P. 451-458.
32. S. Korea Pat. WO 0324978 A1 20030327; K. Kim, et al., Postech Foundation, S. Korea, PCT Int. Appl., 2002, 42.
33. Park J.-I., Cheon J. Synthesis of "Solid Solution" and "Core-Shell" Type Cobalt-Platinum Magnetic Nanoparticles via Transmetalation Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123 (24). – P. 5743–5746.
34. Rutledge R.D., Morris W.H, Wellons M.S., Gai Z., Shen J., Bentley J., Wittig J.E., Lukehart C.M. Formation of FePt Nanoparticles Having High Coercivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128(44). – P. 14210–14211.
35. Gonsalves K.E., Rangarajan S.P., Garcia-Ruiz A., Law C.C. Sonochemical synthesis and characterization of nanostructured iron and its alloys // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1996. – V. 15 – P. 1261-1263.

36. Abbate M., Schreiner W.H., Grandi T.A., Lima J.C. Evidence of chemical bonding in the electronic structure of a metastable Fe<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub> alloy // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2001. – V. 13. – P. 5723–5729.
37. Yong W., Hong Y. Synthesis of CoPt Nanorods in Ionic Liquids // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 5316–5317.
38. Mizukoshi Y., Okitsu K., Maeda Y., Yamamoto T.A., Oshima R., Nagata Y. Sonochemical Preparation of Bimetallic Nanoparticles of Gold/Palladium in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101(36). – P. 7033–7037.
39. Mandal M., Kundu S., Sau T.K., Yusuf S.M., Pal T. Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Ni-Pt Nanoalloy // *Chem. Mater.* – 2003 – V. 15(19). – P. 3710–3715.
40. Lee J.S., Nam J.G., Knorr P. Synthesis and consolidation of gamma-Ni-Fe nanoalloy powder // *Metals and Materials.* – 1999. – V. 5. – №2. – P. 115–120.
41. Власова Н.И., Кандаурова Г.С., Щеголева Н.Н. Влияние параметров двойниковой микроструктуры на магнитную доменную структуру и гистерезисные свойства сплавов типа CoPt (обзор) // *ФММ.-2000.-Т, 90.-№ 3.-С. 31-50.*
42. Ким П.Д., Турпанов И.А., Столяр С.В. и др. Перпендикулярная магнитная анизотропия в монокристаллических пленках Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>/MgO (100) // *ЖТФ 2004. Т.74.- № 4.-С. 53-57.*
43. Cebollada A., Garcia-Martin J.M., Clavero C. et al. Growth and magnetic characterization of Co nanoparticles obtained by femtosecond pulsed laser deposition // *Phys. Rev. B.-2009.-V.79.-N.014414.-13 p.*
44. Srikala D., Singh V.N., Banerjee A. et al. Synthesis and characterization of ferromagnetic cobalt nanospheres, nanodiscs and nanocubes // *Cond-mat.- 2009.- 0908.0665.- 20p.*
45. Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В. и др. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов – предшественников металлических материалов // *Журн. структ. химии.* – 2003. – Т.44. – №1. – С.58–73.
46. Шубин Ю.В., Задесенец А.В., Венедиктов А.Б. и др. Синтез, рентгенометрические характеристики и термические свойства двойных комплексных солей [M(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl][M'Br<sub>4</sub>] (M = Rh, Ir, Co, Cr, Ru; M' = Pt, Pd). // *Журн. неорг. хим.* – 2006, – Т.51, №2, – С. 245–252.
47. Юсенко К.В., Васильченко Д.Б., Задесенец А.В. и др. Синтез и исследование двойных комплексных солей [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl][M(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]•nH<sub>2</sub>O (M = Fe, Co, Cr) // *Журн. неорг. химии.* – 2007. – Т. 52, № 10. – С.1589–1593.
48. Задесенец А.В., Филатов Е.Ю., Шубин Ю.В. и др. Двойные комплексные соли аммиакатов Pt и Pd с оксалатными комплексами Zn, Ni, Cu, Co – прекурсоры наноразмерных сплавов. // *XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. – Одесса, 2007. – С. 123–125.*

49. Боярский Л.А., Далецкий В.А., Коренев С.В. и др. Магнетизм ансамбля наночастиц эквивалентного сплава CoPt // Вестник НГУ, серия «Физика». – 2009.- Т.4.- вып. 3.- 5с.
50. Cebollada A., Garcia-Martin J.M., Clavero C. et al. Growth and magnetic characterization of Co nanoparticles obtained by femtosecond pulsed laser deposition // Phys. Rev. B.-2009.-V.79.- N.014414.-13 p.