

На правах рукописи

ГУЩИН Артем Леонидович

**ТРЕУГОЛЬНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ
МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА:
ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ,
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2017

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

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой физической органической химии

Кукушкин Вадим Юрьевич

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник
Яхваров Дмитрий Григорьевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник
Пискунов Александр Владимирович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук, г. Нижний Новгород

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва

Защита состоится «25» октября 2017 г. в 10.00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте <http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet>

Автореферат разослан «25» августа 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Химия треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама празднует свой 50-ти летний юбилей. В 1967 году сотрудниками ИНХ СО РАН (А.А. Опаловский, В.Е. Федоров, К.А. Халдояниди) были впервые получены халькогалогениды молибдена $\text{Mo}_3\text{Q}_7\text{Cl}_4$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), для которых в 1974 году было установлено, что они имеют кластерную природу и содержат треугольные фрагменты $\{\text{Mo}_3\text{Q}_7\}$, связанные галогенидными лигандами в полимерные цепи. Следует отметить, что термин «кластер» появился всего лишь тремя годами раньше, в 1964 году, и был введен Ф.А. Коттоном, чтобы выделить из огромного пласта координационных соединений те, в которых реализуются связи металл–металл. В силу своей чрезвычайно низкой реакционной способности кластерные халькогалогениды долгое время оставались без внимания. Только в конце 1980-х годов были найдены эффективные способы их перевода в кластерные комплексы с островной структурой, и началось бурное развитие этой химии, в том числе и в ИНХ СО РАН (д.х.н. В.П. Федин, д.х.н. О.А. Герасько, д.х.н. Ю.В. Миرون, д.х.н. М.Н. Соколов).

На сегодняшний день можно сказать, что трехъядерные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама составляют наиболее обширное и хорошо изученное семейство кластерных соединений ранних переходных металлов. За последнюю четверть века достигнут большой прогресс в этой области, связанный с целенаправленной функционализацией этих кластеров с помощью лигандов различного типа (в том числе и редокс-активных) и исследованием функциональных свойств комплексов на их основе. Многие статьи по этой теме опубликованы в высокорейтинговых журналах. К числу важнейших свойств, которыми обладают кластерные комплексы данного типа, можно отнести каталитические, электрохимические, магнитные, электрофизические, нелинейно-оптические и люминесцентные, которые подробно рассматриваются в литературном обзоре и в обсуждении результатов диссертации.

Цель работы: разработка синтетических подходов для направленной модификации треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама путем изменения их внутренней структуры (введение атомов халькогена разной природы или координация ионов Cu^+ к μ_2 -мостиковым атомам серы) и внешнего окружения с помощью координации гетероциклических дииминов и ряда других лигандов. Для достижения этой цели **поставлены следующие задачи:**

— поиск новых подходов для получения смешанно-халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама, включая крайне редкие теллурсодержащие, и выявление закономерностей их образования;

— разработка методов синтеза новых комплексов с гетероциклическими дииминами и некоторыми другими лигандами;

— детальное исследование строения, электронной структуры, электрохимических, магнитных, люминесцентных, нелинейно-оптических и каталитических свойств новых соединений и установление основных закономерностей;

— систематическое изучение реакционной способности и механизмов реакций с помощью ЯМР-спектроскопии, спектрофотометрии (в том числе с применением метода остановленного потока) и квантово-химических методов.

Научная новизна. Разработаны оригинальные подходы для синтеза новых смешанно-халькогенидных комплексов, в которых атомы халькогена разной природы занимают строго определенные позиции. Один из них состоит в том, что в условиях самосборки из простых веществ в присутствии двух различных халькогенов кластерное ядро собирается вокруг более легкого атома, который, таким образом, занимает позицию максимальной связанности (μ_3 или μ_4). Другой подход основан на реакциях обмена халькогена в растворе с использованием дихлордисульфана (S_2Cl_2) и позволяет вводить атомы серы в экваториальные положения теллуридных кластеров. Впервые синтезированы комплексы, содержащие кластерные ядра $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se_2)_3\}^{4+}$, $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3\}^{4+}$, $\{W_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3\}^{4+}$, $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se_{ax}Se_{eq})_3\}^{4+}$, $\{Mo_3(\mu_3-O)_{0.5}(\mu_3-Se)_{0.5}(\mu_2-Te_2)_3\}^{4+}$ и $\{Mo_3(\mu_3-O)_{0.5}(\mu_3-S)_{0.5}(\mu_2-Te_2)_3\}^{4+}$, $\{W_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_{ax}Se_{eq})_3\}^{4+}$. Впервые структурно охарактеризованы комплексы с неорганическим лигандом TeS^{2-} .

Впервые разработаны высокоэффективные методы синтеза нового семейства гетеро- и гомолептических комплексов молибдена и вольфрама на основе гетероциклических дииминов. Также впервые получены комплексы, содержащие в своем составе одновременно π -акцепторные диимины и π -донорные дитиолаты. Найденные подходы к гетеролептическим комплексам $\{Mo_3S_7\}$ можно распространить на получение других смешанно-лигандных комплексов. Синтезированы лабильные к замещению комплексы $\{M_3S_4\}$ с тиомочевинной, которые являются доступными и удобными исходными соединениями для синтеза других производных этих кластеров.

Проведено детальное исследование электронного строения и его взаимосвязи с редокс-поведением дииминовых комплексов $\{M_3Se_7\}$ и $\{M_3S_4\}$. Найдено, что эти комплексы способны к обратимому одно-, двух- или трехэлектронному восстановлению при умеренных потенциалах, которое центрировано как на металле, так и лиганде (диимин).

Впервые обнаружена люминесцентная активность и сенсорные свойства комплексов молибдена с имидазофенантролиновыми и дипиридинодитиолоновыми лигандами. Координация имидазофенантролина к кластеру $\{Mo_3S_7\}$ позволяет регулировать фотофизические свойства, что открывает перспективы для получения новых гибридных материалов.

Проведено исследование нелинейно-оптических свойств дииминовых и диимино-дитиолатных би- и трехъядерных комплексов молибдена, в результате которого предложены новые оптические ограничители на основе кластеров $\{Mo_3S_7\}$. Определены закономерности влияния состава и структуры комплексов на характеристики оптического ограничения. Установлено, что увеличение нуклеарности, введение дитиолатных лигандов и присутствие электронодонорных заместителей на бипиридине способствует возрастанию значений этих характеристических величин.

Продемонстрирована возможность модификации наночастиц TiO_2 с помощью дииминовых комплексов $\{Mo_3S_7\}$. Обнаружена высокая фото- и электрокаталитическая активность полученных материалов в процессе восстановления воды с образованием водорода, сравнимая с демонстрируемой материалами на основе дисульфида молибдена.

Найдена высокая активность и селективность гомогенных катализаторов на основе дииминовых комплексов $\{Mo_3S_4\}$ в реакциях прямого гидрирования нитроаренов, содержащих другие потенциально восстанавливаемые функциональные группы (олефиновые, кетонные, сульфонамидные, цианидные, эфирные, амидные и др.), что позволяет получать малодоступные и важные с практической и синтетической точки зрения производные анилина. Найденные каталитические превращения протекают с более высокой атомной эффективностью, чем ранее известные с участием дифосфиновых и дииминовых комплексов $\{Mo_3S_4\}$ (в качестве катализаторов) и муравьиной кислоты или силанов (в качестве восстанавливающих агентов).

Проведено детальное исследование кинетики лигандного обмена и динамических процессов, протекающих в растворах дитиофосфатных комплексов $\{Mo_3S_4\}$.

Определены основные закономерности влияния состава и строения кластерного комплекса, а также природы алкина и растворителя на реакционную способность треугольных кластеров $\{M_3S_4\}$ по отношению к алкинам. Получены уникальные данные о кинетике и механизмах этих реакций.

Впервые обнаружены взаимопревращения между комплексами $[Mo_3S_4Cl_3(dbppy)_3]^+$ и $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbppy)_3]^+$ ($dbppy = 4,4'$ -ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридин) и проведено кинетическое исследование этих процессов. Найдено, что в присутствии избытка анионных лигандов (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NCS^-) происходит элиминирование фрагмента $CuCl$ от комплекса $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbppy)_3]^+$ с образованием $[Mo_3S_4Cl_3(dbppy)_3]^+$. Установлено, что этот процесс демеаллирования протекает по сложному механизму с участием внешнесферного аниона $[CuCl_2]^-$.

Теоретическая и практическая значимость. В работе получена фундаментальная информация о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, электрохимических, люминесцентных, электрофизических, нелинейно-оптических и каталитических свой-

ствах, а также реакционной способности новых комплексов на основе треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама. Разработанные методики синтеза гетеро- и гомолептических комплексов с гетероциклическими дииминами носят универсальный характер и могут быть распространены на получение других комплексов с широким набором лигандов, в том числе и для селективного получения смешанно-лигандных комплексов. Найденная избирательность люминесцентных комплексов на основе кластеров $\{Mo_3S_7\}$ по отношению к ионам галогена может использоваться для создания галогенидных сенсоров. Полученные данные о каталитической активности некоторых дииминных комплексов в процессах фоторазложения воды и восстановления нитроаренов можно использовать при разработке новых эффективных каталитических систем, в частности, для получения малодоступных и синтетически важных производных анилина в присутствии большого набора других функциональных групп. Данные о реакционной способности дииминных комплексов по отношению к алкинам представляют теоретический интерес и способствуют развитию представлений о путях активации органических молекул на металл-сульфидных системах.

Данные по кристаллическим структурам соединений, полученных в рамках настоящей работы, депонированы в Кембриджский банк структурных данных и доступны для научной общественности.

На защиту выносятся:

- оригинальные данные по методам синтеза новых гомо- и гетеролептических комплексов с гетероциклическими дииминами и другими лигандами на основе треугольных кластеров молибдена и вольфрама;

- новый подход к синтезу смешанно-халькогенидных кластеров, заключающийся в проведении реакций самосборки кластеров между простыми веществами в присутствии двух разных халькогенов; закономерности образования этих кластеров.

- уникальные данные о реакционной способности теллуродержащих комплексов по отношению к электрофильным реагентам; структурные данные комплексов с неорганическим лигандом TeS^{2-} .

- новые данные об электронном строении комплексов $\{M_3S_4\}$ и его взаимосвязи с электрохимическим поведением;

- фотофизические свойства (квантовый выход, время жизни, константы скорости излучательного и безызлучательного процессов) люминесцентных би- и трехъядерных дииминных и дипиридино-дитиолатных комплексов;

- закономерности нелинейно-оптического поведения дииминных и диимино-дитиолатных комплексов на основе кластеров $\{Mo_2O_2S_2\}$, $\{Nb_2S_4\}$ и $\{Mo_3S_7\}$;

- каталитические свойства дииминных комплексов в реакциях фоторазложения воды и восстановления ароматических нитросоединений;

– данные кинетического исследования обменных процессов, реакций лигандного замещения, координации и декоординации Cu^+ , а также реакций присоединения алкинов; представления о механизмах реакций.

Личный вклад автора. Цель и задачи работы, а также пути их решения определены и сформулированы автором с учетом советов д.х.н., профессора М.Н. Соколова (ИНХ СО РАН) и профессора Р. Юсар (Университет Хайме Первого, Кастельон, Испания). Автору принадлежит решающая роль в разработке экспериментальных подходов, интерпретации, обобщении результатов и написании статей. Значительная часть синтетической работы, а также исследования электрохимических и каталитических свойств проводилась автором или при его непосредственном участии. Часть экспериментальной работы выполнена соискателем в группе профессора Розы Юсар. Некоторые результаты получены аспирантом Университета Хайме Первого (Д. Рекатала) под руководством соискателя. Под руководством автора защищена одна кандидатская диссертация (Ю.А. Ларичева, ИНХ СО РАН), часть результатов которой вошла в данную работу.

Апробация. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях и семинарах: Ist, IInd, IIIrd, IVth International Workshop on Transition Metal Clusters (Рен, 2008; Ростов, 2010; Беникасим, 2012; Новосибирск 2014), VI и VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров (Казань, 2009; Новосибирск, 2012), International workshop: Perspectives in kinetic-mechanistic studies on clusters and other polynuclear metal complexes (Кадис, 2010), Школа-конференция молодых ученых «Неорганическая химия современных материалов, катализаторов и наносистем» (Новосибирск, 2011), The School for Young Scientists “Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics” (Новосибирск, 2012), Vth International Conference on Molecular Materials (Барселона, 2012), 15^a Reunion Cientifica Plenaria de Quimica Inorganica (Герона, 2012), XXV конференция «Современная химическая физика» (Туапсе, 2013), XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (Сантандер, 2013), Second EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (Иерусалим, 2013), 44th World Chemistry Congress (Стамбул, 2013), XXVI Международная Чугаевская Конференция по Координационной Химии (Казань, 2014), Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure (Сендай, 2015), Школа-конференция молодых ученых "Неорганические соединения и функциональные материалы" (Новосибирск, 2015), 4th International School - Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: from Molecular to Industrial Level” (Казань, 2015), 42nd International Conference on Coordination Chemistry (Брест, Франция, 2016), CLUSPOM-1 (Рен, 2016). 17^a Reunion Cientifica Plenaria de Quimica Inorganica (Малага, 2016), 3^d European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms (Краков, 2016).

Публикации. Результаты работы опубликованы в профильных российских (9 статей) и международных (20 статей) журналах. Все журналы входят в списки индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ. Кроме того, результаты представлены в тезисах 32 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 344 страницах, включая 209 рисунков и 29 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (539 источников). Все представленные в работе результаты опубликованы, поэтому необходимые детали могут быть найдены в соответствующих статьях.

Диссертационная работа выполнялась в рамках планов научно-исследовательской работы ИНХ СО РАН, а также при поддержке грантов РФФИ (12-03-00305, 12-03-33028 и 15-03-02775).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** представлено обоснование актуальности работы, суммированы достижения, а также некоторые нерешенные проблемы в этой области науки на момент начала работ соискателя (до 2008 г.), поставлены цель и задачи работы, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации содержит обзор литературных данных и состоит из трех частей. Первая часть посвящена смешанно-халькогенидным моно- и полиядерным комплексам металлов. В ней говорится о подходах к синтезу и особенностях строения комплексов такого типа. Во второй части обзора рассматриваются функциональные свойства треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама и их гетерометаллических производных, представлены данные об электронном строении, электрохимических, магнитных свойствах и каталитических свойствах комплексов на их основе. В третьей части собрана информация о механизмах и кинетике реакций с участием трехядерных кластеров молибдена и вольфрама. На основе анализа литературных данных по каждой части обзора делается заключение об актуальности данной тематики и определяются основные направления исследования.

Во **второй главе** собраны данные об исходных реагентах, растворных, высокотемпературных и механохимических синтезах, общей процедуре восстановления нитроаренов, оборудовании и методах исследования, приведены методики синтеза новых соединений.

Третья глава состоит из трех блоков. Первый блок посвящен описанию разработанных методик синтеза и кристаллических структур новых смешанно-халькогенидных кластерных комплексов. Во втором блоке приводится описание методик синтеза кластерных комплексов молибдена и вольфрама

с 1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридином и их аналогами. Описывается электронное строение, электрохимические, люминесцентные, нелинейно-оптические и каталитические свойства полученных соединений. В третьем блоке рассматривается реакционная способность трехъядерных комплексов, приводятся данные о кинетике и механизмах реакций.

Смешанно-халькогенидные кластерные комплексы: подходы к синтезу, спектральные характеристики и кристаллическое строение

Разработка селективных методов синтеза смешанно-халькогенидных комплексов переходных металлов является нетривиальной задачей и своеобразным вызовом для химика-синтетика. В случае металлокластеров, в которых присутствуют мостиковые атомы халькогена, отличающиеся по геометрическому окружению, селективность может быть достигнута либо путем кластерной самосборки, при которой два разных атома халькогена входят в их специфические позиции, отвечающие минимальной энергии (термодинамический подход), либо с помощью селективного обмена атомов халькогена благодаря различной реакционной способности структурно неэквивалентных атомов халькогена (кинетический подход). С этой точки зрения трехъядерные кластеры $\{M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q_2)_3\}^{4+}$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se, Te$) являются подходящими объектами для изучения селективности.

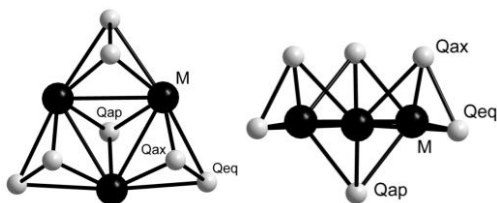


Рис. 1. Строение кластера $\{M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q_2)_3\}^{4+}$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se, Te$): вид сверху (слева) и сбоку (справа)

Они содержат три сорта атомов халькогена: один апикальный атом (Q_{ap} или μ_3-Q), три экваториальных атома, лежащих практически в плоскости M_3 (μ_2-Q_{eq}), три аксиальных атома, расположенных над плоскостью треугольника, противоположной апикальному атому (μ_2-Q_{ax}) (рис. 1). Таким образом, каждый мостиковый лиганд μ_2-Q_2 можно представить как $\mu_2-Q_{eq}Q_{ax}$.

Для получения смешанно-халькогенидных трехъядерных кластеров можно использовать несколько подходов. Один из них подробно описан в литературном обзоре и основан на том, что в реакциях замещения халькогена в первую очередь замещаются экваториальные атомы как наиболее реакционноспособные. Так, взаимодействие сульфидных кластеров $\{M_3S_7\}$ с $SePPh_3$ или $KNCS_e$ в растворах приводит к селективному замещению трех экваториальных атомов серы на селен с образованием $\{M_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_{ax}Se_{eq})_3\}^{4+}$ ($M = Mo, W$). В рамках диссертационной работы проводились реакции малоодступных теллуридных кластеров $\{M_3Te_7\}$ в виде дитиофосфатных комплексов $[M_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$ с S_2Cl_2 с целью замещения атомов Te_{eq} на серу. Эти реакции протекают с меньшей степенью региоселективности

и приводят к образованию комплексов $[\text{M}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}})_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$ в качестве основного продукта. Эти комплексы являются единственными примерами структурно-охарактеризованных соединений с лигандом $\mu_2\text{-TeS}^{2-}$.

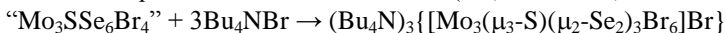
Другой подход основан на реакциях присоединения халькогена и позволяет превращать селенидные кластеры $\{\text{Mo}_3\text{Se}_4\}^{4+}$ и $\{\text{W}_3\text{Se}_4\}^{4+}$ в кластеры $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}})_3\}^{4+}$ под действием источника серы (к примеру, P_4S_{10} в этаноле). В этих реакциях монохалькогенидные лиганды $\mu_2\text{-Se}^{2-}$ превращаются в дихалькогенидные $\mu_2\text{-Se}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}}^{2-}$. Комбинируя эти два подхода, нам удалось синтезировать изомерные комплексы $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-SSe})_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Cl}$, отличающиеся способом координации лиганда $\mu_2\text{-SSe}^{2-}$, что является особым случаем связевой изомерии (см. ниже).

Все перечисленные подходы затрагивают только реакционноспособные μ_2 -мостиковые лиганды и не могут быть использованы для селективной замены гораздо более инертных апикальных атомов халькогена. Для решения этой проблемы в данной работе был разработан новый подход (т.н. метод «самосборки»), основанный на установленном экспериментальном факте, что в процессе высокотемпературного синтеза кластерных халькогалогенидов $\text{M}_3\text{Q}_7\text{Br}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; Q – халькоген) из простых веществ в присутствии двух разных халькогенов (в заданном стехиометрическом соотношении) кластерное ядро собирается вокруг более легкого атома халькогена, который, таким образом, занимает позицию максимальной связности (μ_3 в случае трехъядерных кластеров). Применяя этот подход, нами были получены новые кластеры молибдена и вольфрама $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\}^{4+}$, $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$, $\{\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$, $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})_{0.5}(\mu_3\text{-Se})_{0.5}(\mu_2\text{-Te}_2)_3\}^{4+}$ и $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})_{0.5}(\mu_3\text{-S})_{0.5}(\mu_2\text{-Te}_2)_3\}^{4+}$ (см. следующий раздел).

Метод самосборки для синтеза новых смешанно-халькогенидных кластерных комплексов. Для введения атома серы в апикальную позицию ($\mu_3\text{-Q}$) с целью получения ранее не известных кластеров $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\}^{4+}$ и $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) использовалась следующая последовательность манипуляций. На первом этапе проводили высокотемпературные реакции между простыми веществами (металл, халькоген, галоген) в вакуумированных запаянных ампулах в присутствии одновременно серы и селена в мольном соотношении $\text{S}:\text{Se} = 1:6$. Данная процедура аналогична той, что используется для получения халькогалогенидов $\text{M}_3\text{Q}_7\text{X}_4$. Отличие состоит лишь в том, что вместо одного халькогена в реакцию вводятся два разных халькогена в заданном стехиометрическом соотношении. При взаимодействии M , S , Se и Br_2 в соотношении $3:1:6:2$ при 350°C были получены продукты, имеющие, предположительно, состав “ $\text{M}_3\text{SSe}_6\text{Br}_4$ ”, исходя из заданной стехиометрии.

На второй стадии эти продукты (без предварительной характеристики) вводились в твердофазные реакции с Vu_4NBr в вибрационной мельнице с

последующей экстракцией ацетонитрилом. В случае молибдена нам удалось выделить и охарактеризовать бромидный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_3\{[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\text{Br}_6]\text{Br}\}$ (**I**). Комплекс содержит новое кластерное ядро $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\text{Se}_2)_3\}^{4+}$, в котором атом серы занимает апикальную позицию, что подтверждено спектроскопическими методами (КР, ^{77}Se ЯМР).



Реакция “ $\text{W}_3\text{SSe}_6\text{Br}_4$ ” с Bu_4NBr приводит к коричневому раствору $[\text{W}_3\text{Q}_7\text{Br}_6]^{2-}$ ($\text{Q} = \text{S/Se}$) после экстракции CH_3CN , который постепенно превращается в зеленый раствор предположительного состава $[\text{W}_3\text{Q}_4(\text{CH}_3\text{CN})_6\text{Br}_x]^{(4-x)+}$ с выпадением осадка красного селена.

Акватация $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\text{Br}_6]^{2-}$ в 4М Нрпс с последующим добавлением стехиометрического количества PPh_3 в CH_2Cl_2 и хроматографической очисткой на катионообменной смоле Dowex 50W-X2 приводит к образованию ранее не известного аква-комплекса $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (с выходом 80%) согласно уравнению:

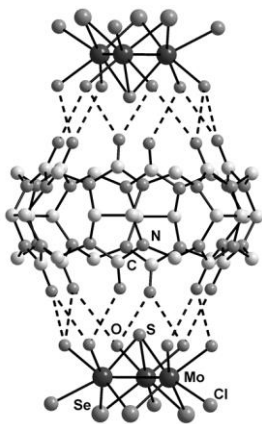
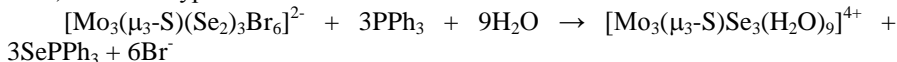


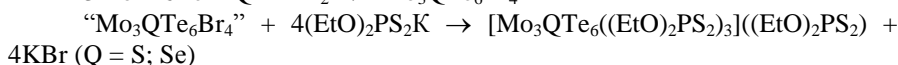
Рис. 2. Строение супрамолекулярного аддукта $\{[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]_2\text{CB}[6]\}^{2-}$ в **III**. Взаимодействия $\text{O}\cdots\text{O}$ показаны пунктиром

Известно, что аква-комплексы кластеров $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) образуют супрамолекулярные аддукты с макроциклическими кавитандами, в частности, с кукурбит[6]урилом (CB[6]). Эти аддукты хорошо кристаллизуются даже из миллимолярных водных растворов. Так был получен и структурно охарактеризован аддукт состава $\{[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]_2\text{CB}[6]\}\text{Cl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**III**) (рис. 2) из концентрированного раствора $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ в 2М HCl.

После окончания реакции с PPh_3 раствор продукта разбавлялся водой и наносился на катионообменную смолу. После этого смола промывалась последовательно растворами 0.1М и 0.2М H_2SO_4 . В качестве элюента использовался раствор 0.5М H_2SO_4 . Электронный спектр поглощения (ЭСП) очищенного раствора в 1М HCl показывает две полосы поглощения в видимой области при $\lambda_{\text{max}} = 430$ нм ($\epsilon = 7065 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ на Mo_3) и 650 нм ($\epsilon = 630 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ на Mo_3). Вторая полоса смещена на 31 нм в более коротковолновую область по сравнению с $[\text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (681 нм).

Для получения аква-комплекса вольфрама $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ полимер состава “ $\text{W}_3\text{SSe}_6\text{Br}_4$ ” вводился в реакцию с H_3PO_2 . Неожиданно продуктами этой реакции оказались все возможные формы в ряду $[\text{W}_3\text{S}_x\text{Se}_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, что говорит о низкой селективности самосборки в данном случае. Наличие в растворе сразу пяти форм, демонстрирующих схожее поведение на катионообменной смоле, крайне затруднило их полное разделение. Лишь в условиях очень медленного элюирования с помощью 0.5M H_2SO_4 при 4°C удалось выделить зеленую фракцию, обогащенную $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (74%), но содержащую также $[\text{W}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (20%) и $[\text{W}_3\text{S}_2\text{Se}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (6%) по данным электроспрей-масс-спектрометрии. Полное разделение этих селен-содержащих кластеров не было достигнуто из-за их неустойчивости в условиях очень больших времен элюирования (дни и даже недели). Тем не менее, зеленые кристаллы состава $\{[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cl}_2]_2\text{CB}[6]\}\text{Cl}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**IV**) были получены при добавлении CB[6] к зеленому раствору в 2M HCl с преимущественным содержанием $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$. Результаты PCA для соединений молибдена и вольфрама (**III** и **IV**) показывают, что атомы серы занимают исключительно апикальную позицию, а атомы селена присутствуют только в μ_2 -положениях.

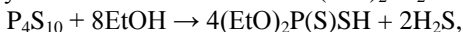
Аналогичный подход применялся для получения комплексов, содержащих смешанные по халькогену (S/Te и Se/Te) кластерные ядра. Для этого брали Mo, Te, Q (Q = S, Se) и Br_2 в мольном соотношении 3:6:1:2. Полученные продукты подвергались твердофазным реакциям с диэтилдитиофосфатом калия ((EtO)₂PS₂K) в условиях механической активации в вибрационной мельнице. Таким путем были получены дитиофосфатные комплексы $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Te}_2)_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$, содержащие в μ_3 -позиции атом серы или селена:



По данным ^{31}P , ^{77}Se , ^{125}Te ЯМР-спектроскопии и электроспрей-масс-спектрометрии вторым продуктом этих реакций является оксопроизводное $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Te}_2)_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$ (смесь комплексов не удается разделить хроматографически на силикагеле). Это согласуется с составом кристаллического продукта, установленного с помощью PCA – $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})_{0.5}(\mu_3\text{-Se})_{0.5}(\mu_2\text{-Te}_2)_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]((\text{EtO})_2\text{PS}_2)$.

Связевая изомерия в $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-SSe})_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Cl}$. Получение двух изомеров с разным типом координации лиганда $\mu_2\text{-SSe}$. Для синтеза двух изомеров состава $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-SSe})_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Cl}$ применялись два разных подхода (рис. 3). Первый из них основан на взаимодействии рассмотренного выше аква-комплекса $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ со свежеприготов-

ленным раствором P_4S_{10} в этаноле. В этих превращениях сульфид фосфора выступает как источник аниона $(EtO)_2PS_2^-$ согласно уравнению:



так и в качестве источника «активной» серы, которая превращает лиганд μ_2 -Se в μ_2 -SSe. Наиболее вероятно, что источником этой «активной» серы является смесь ди-, три- и тетрасульфидов, $(EtO)_2P(S)_nP(S)(OEt)_2$, которая также образуется из P_4S_{10} и EtOH.

Таким способом был получен комплекс $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se_{ax}Se_{eq})_3(((EtO)_2PS_2)_3)_3]Cl$ (VII) с ранее не известным кластерным ядром

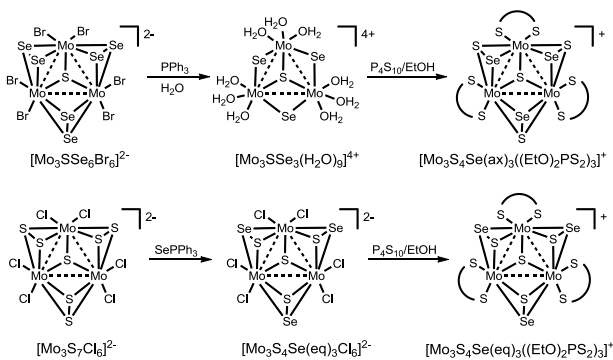
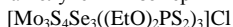


Рис. 3. Схема получения изомерных комплексов



$[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_{ax}Se_{eq})_3]Cl_6]^{2-}$. На второй стадии при взаимодействии этого комплекса с P_4S_{10} в этаноле образуется дитиофосфатный комплекс $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_{ax}Se_{eq})_3(((EtO)_2PS_2)_3)_3]Cl$ (VIII), в котором атомы серы находятся в аксиальных позициях (рис. 3 внизу).

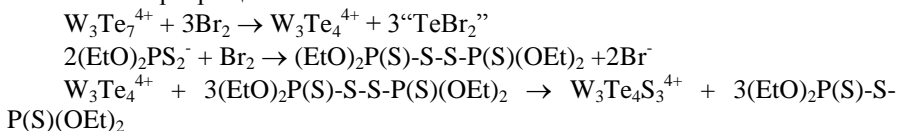
Полученные изомеры можно различить по спектрам ^{77}Se ЯМР (131 м.д. для $\mu_2-Se_{ax}Se_{eq}$ и -107 м.д. для $\mu_2-S_{ax}Se_{eq}$), а также по характеристичным реакциям фрагментации, протекающим в газовой фазе, в условиях диссоциации, индуцированной столкновениями (CID). Поскольку в этих условиях элиминирование молекулы “ Q_2 ” происходит только из экваториальных позиций, то на основании этих данных можно надежно установить природу халькогена в этих положениях. В масс-спектре CID $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_{ax}Se_{eq})_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$ наблюдается отщепление фрагмента Se_2 , в то время как спектр $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se_{ax}Se_{eq})_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$ показывает элиминирование фрагмента S_2 в этих же условиях.

Реакции кластеров $\{M_3Te_7\}^{4+}$ ($M = Mo, W$) с электрофилами: обмен теллура и комплексы с лигандом TeS^{2-} . Реакционная способность дисульфидных и деселенидных лигандов в кластерах $\{M_3Q_7\}^{4+}$ резко отличается от дителлуридных. Мостиковые группировки S_2 и Se_2 в $\{M_3Q_7\}^{4+}$ взаимодействуют с такими нуклеофилами, как CN^- , фосфины, тиолы, с образованием

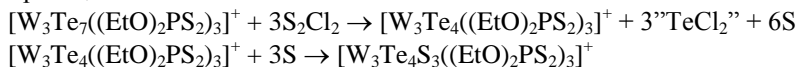
кластеров $\{M_3Q_4\}^{4+}$, в то время как кластеры $\{M_3Te_7\}^{4+}$ в этих условиях остаются не затронутыми. Напротив, сульфидные и селенидные кластеры весьма устойчивы по отношению к электрофильным реагентам (H^+ , дигалогены). Мы ожидали, что более низкая электроотрицательность теллура делает дителлуридные лиганды более восприимчивыми к электрофилам.

Для изучения реакционной способности теллуридных кластеров по отношению к электрофильным реагентам (Ph_3PX_2 ($X = Cl, Br$), Br_2 и S_2Cl_2) были синтезированы диэтилдитиофосфатные комплексы $[Mo_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3((EtO)_2PS_2)_3]I$ (**IX**) и $[W_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3((EtO)_2PS_2)_3]Br$ (выходы 15–20%) в результате твердофазных реакций теллуругалогенидов $Mo_3Te_7I_4$ или $W_3Te_7Br_4$ с $(EtO)_2PS_2K$ в вибрационной мельнице.

Изначально мы обратились к идее найти способ превращения кластеров $\{M_3Te_7\}$ в $\{M_3Te_4\}$ путем окислительного элиминирования теллура под действием электрофилов. Однако, комплекс $[W_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3((EtO)_2PS_2)_3]Br$ не вступал в реакции с такими мягкими электрофилами, как Ph_3PX_2 ($X = Cl, Br$). Напротив, он реагировал с Br_2 , но вместо ожидаемого комплекса $[W_3Te_4((EtO)_2PS_2)_3]^+$ был выделен продукт состава $[W_3Te_{4.25}S_{2.75}(EtO)_2PS_2)_3]Br$ (**X**) (выход 18%) с лигандом TeS^{2-} . Образование смешанно-халькогенидного комплекса $[W_3Te_4S_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$ можно объяснить следующей последовательностью превращений:



Образование дисульфида $(EtO)_2P(S)-S-S-P(S)(OEt)_2$ возможно только в случае диссоциации комплекса с образованием свободного $(EtO)_2PS_2^-$, что понижает выход конечного продукта. Для предотвращения этого нежелательного процесса мы решили использовать дихлордисульфид S_2Cl_2 , который мог бы одновременно хлорировать теллур и предоставлять серу, образуя *in situ* кластерное ядро $\{W_3Te_4\}^{4+}$. Действительно, при взаимодействии $[W_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3((EtO)_2PS_2)_3]Br$ с S_2Cl_2 был выделен продукт $[W_3Te_{4.30}S_{2.70}((EtO)_2PS_2)_3]Br_{0.62}Cl_{0.38}$ (**XI**) с более высоким выходом (31%). Образование комплекса $[W_3Te_4S_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$ можно представить следующими реакциями:



Согласно данным PCA, замещение теллура на серу происходит преимущественно в экваториальных положениях, т.е. реакции протекают с высокой степенью региоселективности, независимо от использования Br_2 или S_2Cl_2 .

Кластерные комплексы молибдена и вольфрама с 1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридином и их аналогами. Функциональные свойства

Несмотря на большое разнообразие моно- и полиядерных комплексов металлов с 2,2'-бипиридином и его аналогами, которые обладают уникальной комбинацией структурных, электронных и фотофизических свойств, примеров координации этих лигандов к халькогенидным кластерам не так много, а дииминовые комплексы на основе треугольных кластеров $\{M_3Q_7\}$ и $\{M_3Q_4\}$ и вовсе не были известны к началу работ соискателя. С учетом π -акцепторной природы лигандов этого типа мы ожидали, что их координация к кластерам $\{M_3Q_7\}$ и $\{M_3Q_4\}$ повлияет на электронное строение этих кластеров и появятся новые особенности их редокс-поведения, реакционной способности и других физико-химических аспектов.

Гомолептические дииминовые комплексы $\{M_3Se_7\}$ ($M = Mo, W$). Реакции полимеров $M_3Se_7Br_4$ с избытком 1,10-фенантролина (**phen**) в расплаве (250°C) приводят к образованию комплексов $[M_3Se_7(phen)_3]Br_4$ (выходы 36-

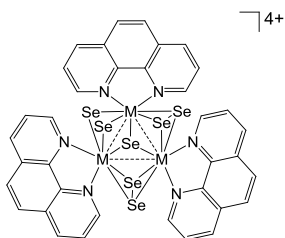


Рис. 4. Строение комплексов $[M_3Se_7(phen)_3]^{4+}$ ($M = Mo, W$)

63%), в которых все три атома молибдена координированы бидентатным лигандом (рис. 4). Следует отметить, что вхождение трех молекул фенантролина в координационную сферу кластера возможно только в этих достаточно жестких условиях. Реакции в растворах даже в присутствии избытка диимина приводят к гетеролептическим комплексам $[Mo_3S_7Br_4(диимин)_3]$, которые рассматриваются в следующем разделе. Медленное охлаждение раствора $[Mo_3Se_7(phen)_3]Br_4$ в концен-

трированной соляной кислоте дает кристаллы состава $[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-Se)_2(phen)_3]Cl_4 \cdot 12H_2O$ (**XVII**) по данным PCA.

Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) комплекса $[Mo_3Se_7(phen)_3]Br_4$, иммобилизованного на графитовом электроде, показывает наличие полностью обратимого процесса обмена электрона с $E_{1/2}^c = -0.086$ В и $E_{1/2}^a = -0.086$ В (отн. Ag/AgCl). С увеличением скорости развертки (ν) с 25 до 300 мВ/с потенциал полуволны ($E_{p/2c}$) сдвигается в сторону более отрицательных значений, что может быть описано следующим уравнением регрессии с достоверностью аппроксимации 0.997: $E_{p/2c} = 0.02051g\nu - 0.045$. Применяя уравнение для полностью обратимого электродного процесса: $dE/dlg\nu = 0.059/n$, было рассчитано количество электронов, участвующих в этом процессе, равное $2.88 \approx 3$. Таким образом, наблюдаемый процесс может быть интерпретирован, как трехэлектронное восстановление комплекса.

В ЦВА комплекса вольфрама $[W_3Se_7(phen)_3]Br_4$, полученной в тех же экспериментальных условиях, наблюдаемые катодные и анодные потенциалы полуволны составляют -0.60 В и -0.65 В, соответственно. Таким образом,

переход от Mo к W сдвигает электродный потенциал на -0.51 В, что согласуется с металл-центрированным восстановлением ($M^{IV}_3 \leftrightarrow M^{III}_3$), либо со смешанным металл/лиганд-центрированным восстановлением, при котором имеет место делокализация электронной плотности между π^* -орбиталями диимина и d-орбиталями металла. Последняя ситуация отвечает промежуточному варианту между двумя предельными случаями – $[M^{IV}_3Se_7(phen^-)_3]Br$ (одноэлектронное восстановление phen) и $\{[M^{III}_3Se_7(phen)_3]Br\}$ и подтверждается квантово-химическими расчетами. Расчеты для исходного комплекса $\{[Mo_3Se_7(phen)_3]Br\}^{3+}$ и его трижды восстановленной формы $\{[Mo_3Se_7(phen)_3]Br\}^0$ показывают, что в результате восстановления $\{[Mo_3Se_7(phen)_3]Br\}^{3+}$ три электрона должны поступать на низшие вакантные молекулярные орбитали, которые имеют сопоставимые вклады от орбиталей 4d-Mo и 2p-C (соответствующие π^* -орбиталям фенантролина).

Это первый пример обратимого восстановления кластеров $\{M_3Q_7\}^{4+}$. Ранее для кластеров такого типа наблюдалось только необратимое шестиэлектронное восстановление с превращением Q_2^{2-} в Q^{2-} и образованием кластеров $\{M_3Q_4\}^{4+}$. Участие редокс-активных дииминовых лигандов в переносе электронов, по-видимому, является ключевым фактором для возникновения электрохимической обратимости.

Гетеролептические дииминовые комплексы $\{Mo_3S_7\}$. Доступность и относительная лабильность кластерных анионов $[M_3(\mu_3-S)(\mu-S)_2X_6]^{2-}$ широко эксплуатируется для получения большого ряда производных кластеров $\{Mo_3S_7\}$ с различными моно- и полидентатными лигандами. В данной работе проводились реакции $[Mo_3S_7X_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br$) с 1,10-фенантролином (**phen**) и его производными: 5,6-диметил-1,10-фенантролин (**Me₂phen**), 1H-имидазо[4,5-f][1,10]-фенантролин-2-[3,4-бис(додецилокси)фенил] (**IPDOP**), 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (**bphen**), 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролин (**tmphen**), а также 2,2'-бипиридином и его производными: 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин (**dmbpy**), 4,4'-динонил-2,2'-бипиридин (**dnbpy**) и 4,4'-диметоксикарбонил-2,2'-бипиридин (**dcmbpy**) в растворах CH_2Cl_2 или CH_3CN при комнатной температуре или нагревании. Эти реакции приводят к замещению только двух атомов брома и образованию нейтральных комплексов $[Mo_3S_7X_4(\text{диимин})]$ (рис. 5) с выходами от 67 до 98%.

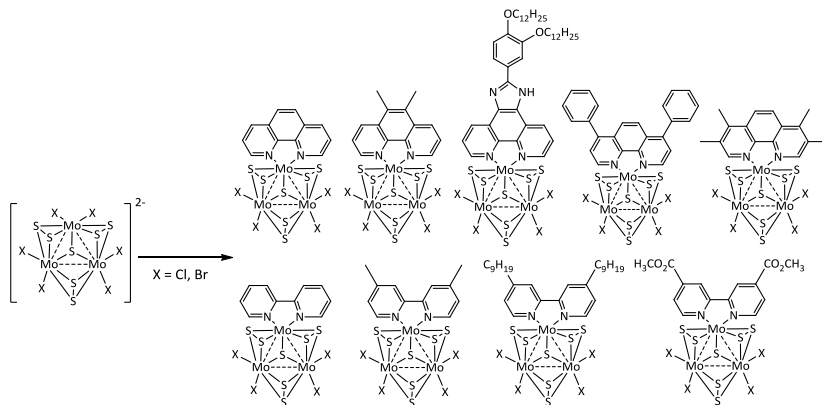


Рис. 5. Схема получения гетеролептических комплексов типа $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4(\text{диимин})]^{2-}$

Идентификация полученных соединений проводилась совокупностью физико-химических методов анализа (^1H ЯМР, ESI-MS, ИК, ЭСП, ЦВА, элементный анализ, PCA), что подробно описано в экспериментальной части диссертации.

Наличие четырех галогенидных лигандов в $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4(\text{диимин})]^{2-}$ побудило нас к изучению возможности их замещения на S-донорные бидентатные лиганды и получению других смешанно-лигандных производных.

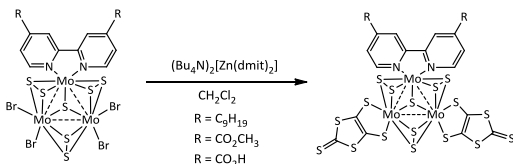


Рис. 6. Схема образования диимино-дителиатных комплексов

и структурно-охарактеризованного в виде $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dte})_2(\text{Me}_2\text{phen})]\text{Br}\}(\text{PF}_6)$. Аналогично получена серия диимино-дителиатных комплексов при замещении бромидов на 1,3-дитиа-2-тион-4,5-дителиат (dmit): $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dnbpy})(\text{dmit})_2]$ (**XXXII**), $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dcmbpy})(\text{dmit})_2]$ (**XXXIII**) и $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dcbpy})(\text{dmit})_2]$ (**XXXIV**, **dcbpy** = 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоновая кислота) (рис. 6).

Гомолептические дииминовые комплексы $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). С целью получения дииминовых комплексов $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{диимин})_3]^+$ нами была разработана новая методика, основанная на использовании лабильных прокомплексов $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ с тиомочевиной (**tu**), вместо аква-комплексов, устойчивых только в сильноокислых средах. Схема синтеза $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{tu})_8]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) представлена на рис. 7. Для этого к растворам аква-комплексов $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ в 2M HCl добавляли избыток тиомочевины. Продукты реакций были выделены в виде игольчатых кристаллов состава $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{tu})_8]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**XL**) и $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XLI**) с выходами выше 90%. Соединения детально охарактеризованы, включая PCA.

Реакции $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с 1,10-фенантролином или 2,2'-бипиридином в ДМФА при 105°C приводит к полному замещению молекул тиомочевины и воды и образованию $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**XLII**) и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XLIII**) (рис. 7). Эти дииминовые комплексы не удается получить напрямую из аква-комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$.

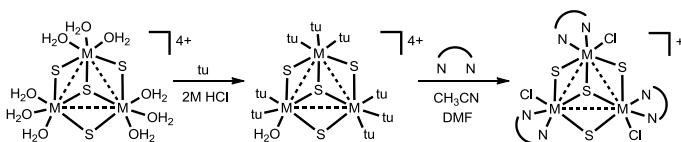


Рис. 7. Схема получения гомолептических дииминовых комплексов $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{диимин})_3]^+$ через $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{tu})_8]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

ЦВА полученных комплексов **XLII** и **XLIII**, иммобилизованных на графитовом электроде, демонстрируют обратимое двухэлектронное восстановление при потенциале полуволны -0.09 и 0.116 В (отн. Ag/AgCl), соответственно. Принимая во внимание рассуждения, изложенные выше для $[\text{M}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]\text{Br}_4$, этот процесс может быть истолкован как смешанное металл/лиганд-центрированное восстановление, что было подтверждено квантово-химическими расчетами, проведенными для комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$ и его дважды восстановленной формы $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$.

Полученные соединения $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**XLII**) и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XLIII**) имеют низкую растворимость в большинстве органических растворителей (даже в ДМФА), что затрудняет их использование для дальнейших превращений и изучения реакционной способности. Для повышения растворимости были использованы коммерчески доступные замещенные в 4,4'-положения производные 4,4'-ди-*т*-бутил-2,2'-бипиридин (**dbbpy**) и 4,4'-динонил-2,2'-бипиридин (**dnbpy**). В результате реакций $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с этими лигандами в кипящем CH_3CN были получены соответствующие комплексы $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{диимин})_3]^+$ (рис. 7), выделенные в виде хлоридных и гексафторфосфатных солей с высокими выходами. В этих комплексах, так же как и в **XLII** и **XLIII**, диимины координируются к кластерному ядру асимметрично, так что один атомом азота находится в *транс*-, а другой в *цис*-положении относительно плоскости треугольника M_3 и лиганда $\mu_3\text{-S}$. В связи с этим пиридиновые кольца лиганда становятся неэквивалентными, что проявляется в ^1H ЯМР-спектрах в виде группы из шести сигналов в ароматической области и группы из двух (*t*-Bu) или восьми (*n*- C_9H_{19}) сигналов в области сильного поля.

Дииминовые комплексы $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ были модифицированы далее путем координации ионов Cu^+ к μ_2 -мостиковым атомам серы. В результате реакций $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ с хлоридом меди(I) были получены гетерометаллические комплексы $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$, в которых кластерное

ядро $\{M_3CuS_4\}$ имеет искаженное кубановое строение. Реакционная способность этих комплексов обсуждается ниже.

Люминесцентные свойства комплексов $[Mo_3S_7X_4(IPDOP)]$. Учитывая важность соединений, содержащих имидазо-фенантролиновые фрагменты, как компонентов солнечных ячеек и материалов с сенсорными и электролюминесцентными свойствами, а также для фотодинамической терапии, в данной работе изучались фотолюминесцентные свойства IPDOP и комплексов $[Mo_3S_7Cl_4(IPDOP)]$ (XXII) и $[Mo_3S_7Br_4(IPDOP)]$ (XXIII). Фотофизические параметры суммированы в табл. 1.

В качестве примера на рис. 8 приведены спектры поглощения и эмиссии комплекса XXII. Эмиссия свободного IPDOP и комплексов на его основе

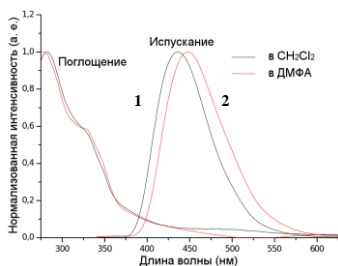


Рис. 8. Спектры поглощения и эмиссии 5 мкМ раствора XXII в CH_2Cl_2 (черная линия (1)) и ДМФА (красная линия (2)). Длина волны возбуждения 330 нм

наблюдается при 435-436 нм (в CH_2Cl_2) и 448-451 нм (в ДМФА) и обусловлена внутрелигандными переходами (ILCT). Координация IPDOP к кластеру $\{Mo_3S_7\}$ приводит к существенному падению квантового выхода (ϕ_F) (см. табл. 1).

В табл. 1 также приведены данные о временах жизни (τ) и константах скорости излучательного (k_r) и безызлучательного (k_{nr}) переходов.

Т а б л и ц а 1

Флуоресцентные данные для IPDOP и комплексов XXII и XXIII, полученные при возбуждении светом с $\lambda = 330$ нм

Растворитель	Соединение	ϕ_F^a	τ^b , нс	k_r^b , c^{-1}	k_{nr}^c , c^{-1}	λ_{em} , нм
CH_2Cl_2	IPDOP	0.21	5.5	3.8×10^7	1.4×10^8	435
	XXII	0.06	5.4	1.1×10^7	1.7×10^8	436
	XXIII	0.11	5.5	2.0×10^7	1.6×10^8	436
ДМФА	IPDOP	0.29	7.5	3.9×10^7	9.5×10^7	450
	XXII	0.10	7.6	1.2×10^7	1.2×10^8	448
	XXIII	0.15	7.5	2.0×10^7	1.1×10^8	451

а) Квантовый выход

б) Время жизни возбужденного синглетного состояния

в) Константа скорости излучательной деактивации возбужденного синглетного состояния

г) Константа скорости безызлучательной деактивации возбужденного синглетного состояния

Интересной особенностью флуоресцентного поведения комплексов XXII и XXIII является то, что при добавлении таких анионов, как F^- , OH^- и AcO^- , происходит значительный батохромный сдвиг эмиссионной полосы (примерно на 90 нм). При этом другие анионы (Cl^- , Br^- и SCN^-) не оказывают влияние на флуоресцентные свойства комплексов. Это поведение можно объяснить перераспределением электронной плотности за счет образования

водородных связей между атомом водорода группы N-H имидазольного фрагмента лиганда и анионами F⁻, OH⁻ и AcO⁻.

Таким образом, полученные комплексы **XXII** и **XXIII** являются первыми примерами рецепторов, состоящих из имидазо-фенантролиновых лигандов, координированных к кластерам молибдена. Селективность этих комплексов на анионы F⁻, Cl⁻ и Br⁻ могла бы использоваться в будущем для создания сенсоров на галогенид-ионы.

Свойства оптического ограничения. Ранее было показано, что трех- и четырехъядерные кластеры {M₃(μ₃-Q)(μ₂-Q)₃}⁴⁺ и {M₃Cu(μ₃-Q)(μ₂-Q)₃}⁵⁺ (M = Mo, W; Q = S, Se) в окружении дифосфиновых лигандов демонстрируют высокую стабильность к облучению светом и являются оптическими ограничителями лазерного излучения в видимом диапазоне спектра (значения $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0$ варьируются от 1.1 до 12). Поскольку π -сопряженные системы, как известно, усиливают нелинейно-оптические характеристики материалов, нами было проведено исследование оптического ограничения кластерными комплексами молибдена, содержащими π -донорные дитиолаты и/или π -акцепторные диимины ([Mo₃S₇(dmit)₂(диимин)], [Mo₃S₇X₄(диимин)]), а также структурных и электронных факторов, влияющих на эти свойства. В сравнительных целях изучалось также нелинейное поглощение биядерного комплекса (Et₄N)₂[Mo₂O₂S₂(BPyDTS₂)₂] (**XXXVII**) с *bis*(2-пиридил)метилена-1,3-дитиолатом (BPyDTS₂).

Все рассматриваемые комплексы показывают широкие низкоинтенсивные полосы поглощения в видимой области электронных спектров поглощения. Характеристики оптического ограничения измерялись методом Z-сканирования. Соответствующие данные суммированы в табл. 2. Для оценки эффективности оптического ограничения выбирались специфические длины волн, при которых комплексы поглощали слабо.

Рассчитанные значения эффективных поперечных сечений доминирующих возбужденных состояний σ_{eff} приведены в табл. 2. За исключением биядерного комплекса молибдена **XXXVII**, значения σ_{eff} превышали значения сечений основных состояний σ_0 , что является критерием для проявления эффекта оптического ограничения по механизму обратного насыщенного поглощения. Из данных в табл. 2 следует, что увеличение π -делокализации электронов за счет введения π -донорных лигандов dmit (при переходе от дииминовых к диимино-дитиолатным комплексам) приводит к возрастанию σ_{eff} . В ряду диимино-дитиолатных комплексов значение σ_{eff} уменьшается при введении электроноакцепторных карбоксильной или сложноэфирной групп, которые уменьшают энергию π -системы бипиридиновых лигандов. Максимальное значение σ_{eff} (21.3) достигается для комплекса [Mo₃S₇(dnbpy)(dmit)₂] (**XXXII**), содержащего π -донорные дитиолатные лиганды (**dmit**) и электронодонорные нонильные (C₉H₁₉) заместители при бипиридине.

**Данные по линейным и нелинейным оптическим свойствам
для трехъядерных комплексов XVIII, XXVII – XXIX и XXXII – XXXIV
и биядерного комплекса XXXVII**

Комплекс	Поглощение λ , нм (ε , 10^3 дм ³ моль ⁻¹ см ⁻¹)			λ_m (ε_m) ^a	$F_{15\%}$ (Дж см ⁻²) ^b	Поперечное сечение (10^{-18} см ²)	
	λ_1 (ε_1)	λ_2 (ε_2)	λ_3 (ε_3)			ОС ^b , σ_0	ВС ^b , $\sigma_{\text{эф}}$
XXXVII	341 (32)	423 (10.1)	525 (2.4)	570 (1590)	0.32	6.1	5.5
XXVIII	320 (11.1)	370 (5.3)	450 (2.3)	570 (310)	0.25	1.2	2.1
XXIX	313 (21.1)	375 (7.5)	461 (3.7)	570 (830)	0.14	3.2	3.4
XXVII	313 (16.5)	370 (5.2)	471 (2.4)	570 (790)	0.13	3.0	3.2
XVIII	304 (14.9)	352 (6.1)	493 (1.9)	570 (820)	0.20	3.2	3.9
XXXII	307 (27.7)	-	497 (5.1)	570 (4410)	0.19	16.9	21.3
XXXIII	332 (17.1)	407 (7.4)	493 (10.2)	500 (9920)	0.31	37.9	37.0
				532 (6330)	0.30	24.2	23.4
				570 (3540)	0.22	13.5	15.3
				640 (1560)	0.19	5.9	9.3
XXXIV	311 (24.8)	335 (17)	500 (9.7)	570 (3060)	0.20	11.7	12.7

а) λ_m – длина волны в нм, на которой проводились измерения, ε_m – коэффициент экстинкции в дм³ моль⁻¹ см⁻¹ при λ_m

б) Величина $F_{15\%}$ (пороговая плотность) определяется как плотность потока энергии, необходимая, чтобы уменьшить коэффициент пропускания через образец на 15%

в) ОС и ВС – основное и возбужденное состояния, соответственно

Электро- и фотокаталитические свойства в реакциях восстановления воды. Работы последних лет свидетельствуют о высоком потенциале кластеров $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ и $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ в процессах электро- и фотокаталитического расщепления воды с образованием водорода и кислорода. Эти кластеры рассматриваются как альтернатива дорогим катализаторам на основе благородных металлов. В данной работе изучались электро- и фотокаталитические свойства наночастиц TiO_2 P25 с адсорбированным комплексом $(\text{Bu}_4\text{N})\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dcmbrpy})]\text{Br}\}$ (**XXXI**) в процессе образования водорода (HER) из воды в присутствии смеси $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ в качестве донора электронов.

Электрохимические эксперименты. Для приготовления модифицированных электродов на проводящее стекло (диоксид олова, допированный фтором) сначала наносилась пленка диоксида титана, на которую затем адсорбировался комплекс **XXXI** из раствора ацетона, что контролировалось с помощью спектров диффузного отражения.

Циклические вольтамперограммы для пленок TiO_2 до и после модификации комплексом **XXXI** при одних и тех же скоростях развертки (20 мВ/с) в деаэрированных азотом растворах 0.1 М Na_2S + 0.020 М Na_2SO_3 и 0.1 М HClO_4 приведены на рис. 9. До адсорбции комплекса **XXXI** на кривых ЦВА проявляется характерная область накопления заряда (голубая линия), которая исчезает после нанесения **XXXI** (красная и черная линии). Вместо этого появляются фарадеевские токи в области низких потенциалов (красные линии) как в кислой, так и основной средах, обусловленные переносом электронов с TiO_2 на кластер, приводя к его восстановлению (см. ниже).

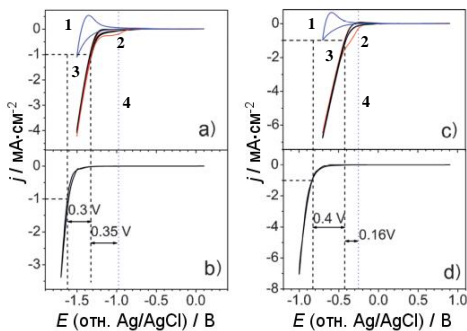


Рис. 9. Стационарные ЦВА для модифицированных TiO_2 электродов (толщина пленки около 3 мкм) до (синяя линия (1)) и после выдерживания в 72 мкМ растворе **XXXI** в ацетоне в течение 1 часа (красная (2) и черная линии (3) показывают первый и последующие циклы, соответственно). (а) 0.1 М Na_2S + 0.02 М Na_2SO_3 (N_2 -обогащенный раствор); (с) 0.1 М HClO_4 (N_2 -обогащенный раствор). Скорость сканирования: 20 мВ/с. (б) ЦВА для TiO_2 , нанесенного на Ti , при скорости 2 мВ/с; (д) ЦВА для TiO_2 , нанесенного на Ti , при скорости 0.2 мВ/с. Вертикальная пунктирная линия синего цвета (4) показывает значение $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ при соответствующем значении pH

для MoS_2 на различных подложках. Значения коэффициента Тафеля (несколько сотен 10^{-1} мВ) и TOF (1.4 c^{-1} в 0.1 М Na_2S + 0.02 М Na_2SO_3) сопоставимы с данными для MoS_2 .

В ходе вольтамперометрических экспериментов наблюдается необратимое восстановление кластерного комплекса, что следует из сравнения первой записанной кривой (красная линия на рис. 9а и 9с) с последующими сканами (черные линии), а в спектрах диффузного отражения после ЦВА исчезает полоса, характерная для комплекса **XXXI**. Необратимое восстановление кластерных комплексов $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ является хорошо известным фактом и связано с восстановлением дисульфидных лигандов и образованием комплексов $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$, которые, как известно, катализируют реакции восстановления органических субстратов и воды с образованием водорода. На основании данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроско-

пии диффузного отражения для модифицированных электродов до и после ЦВА электрокатализатор, который образуется в результате восстановления **XXXI** как в 0.1 М HClO_4 , так и в 0.1М Na_2S + 0.02 М Na_2SO_3 , имеет состав Mo_xS_y и содержит атомы молибдена в степени окисления +4, которые окружены преимущественно группами S^{2-} вместо S_2^{2-} , в пределе приближаясь, таким образом, к составу MoS_2 .

Фотокаталитические свойства. Модификация наночастиц TiO_2 осуществлялась адсорбцией комплекса **XXXI** из раствора ацетона в течение 24 ч в ультразвуковой бане с последующим упариванием растворителя, чтобы получить образец с 5% содержанием комплекса по массе. Полученный бледно-розовый порошок диспергировался в смесь 0.1 М Na_2S + 0.02 М Na_2SO_3 .

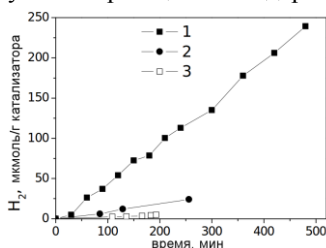
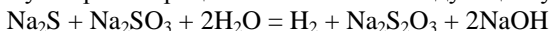


Рис. 10. Кинетические кривые для образования водорода из Ag-насыщенного водного раствора 0.1 М Na_2S + 0.02 М Na_2SO_3 в присутствии 1) 1 г/л суспензии **XXXI**/ TiO_2 ; 2) 0.31 г/л суспензии **XXXI**; 3) 0.77 г/л суспензии **XXXI** в смеси H_2O /ацетон

Модифицированные наночастицы TiO_2 демонстрировали наибольшую скорость выделения, равную 30 нмоль/мин. Это соответствует квантовой эффективности 0.6% и числу оборотов TON (число молекул H_2 на один атом Mo катализатора) 2.3 после 8 часов облучения. Рассчитанное число TOF, $8 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ (на атом Mo), значительно меньше, чем полученное из электрохимических экспериментов. Это связано с тем, что движущая сила для разделения заряда в условиях фотокаталитического эксперимента меньше, чем в электрохимических условиях, при которых электроны легко переходят с электрода на TiO_2 . Важно отметить, что скорость выделения H_2 практически не меняется на протяжении 8 ч, что указывает на стабильность катализатора. Наночастицы TiO_2 без **XXXI** не проявляют фотокаталитической активности. Выделение водорода также не наблюдается при использовании бромидного комплекса $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ вместо **XXXI**, что можно объяснить тем, что комплекс не сорбируется на TiO_2 .

Суммарный процесс описывается следующим уравнением:



Каталитические свойства в реакциях восстановления нитроаренов.

Недавние исследования показали, что кластеры $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$, функционализированные диметилфосфиноэтаном или диметилэтилендиамином, могут выступать в качестве селективных катализаторов восстановления нитро- и азосо-

единений в достаточно мягких условиях. Хотя эти системы привлекательны с точки зрения синтеза анилинов с различными функциональными группами в лабораторных условиях, они характеризуются низкой атомной эффективностью, обусловленной использованием муравьиной кислоты или силанов в качестве восстановителей. С этой точки зрения более подходящими являются каталитические системы, использующие молекулярный водород, который является дешевым и экологически чистым восстановителем. В данной работе проводилось исследование реакций прямого гидрирования широкого ряда ароматических нитросоединений, катализируемых комплексами $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**XL**), $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3](\text{PF}_6)$ (**XLV**) и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$ (**XLVII**). Комплекс **XLV** показал наилучшие результаты, поэтому дальнейшее обсуждение связано с этим комплексом.

Оптимизация условий реакций проводилась на модельной реакции восстановления нитробензола в анилин. Было показано, что максимальные конверсия (>99%) и выход анилина (>99%) достигаются при давлении H_2 20 бар, и температуре 70°C в метаноле при использовании 4 мольных % комплекса. Сохранение кластерного остова в процессе каталитической реакции подтверждено с помощью электроспрей-масс-спектрометрии.

Применимость комплекса **XLV** в качестве катализатора реакций восстановления других нитроаренов (рис. 11) была продемонстрирована на примере восстановления 30 различных субстратов.

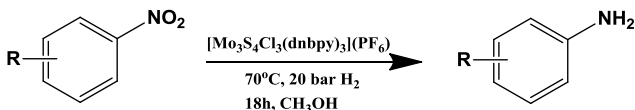


Рис. 11. Схема и условия каталитического восстановления нитросоединений в присутствии дииминового комплекса **XLV**

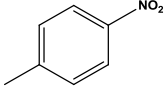
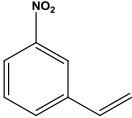
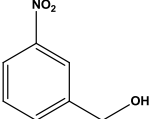
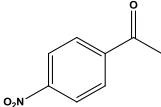
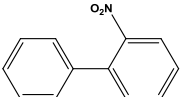
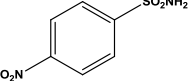
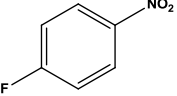
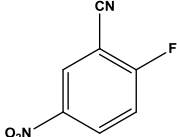
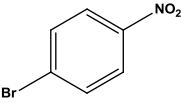
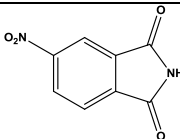
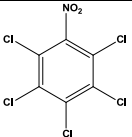
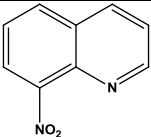
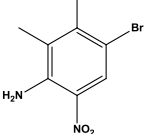
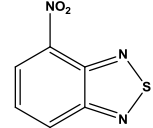
В табл. 3 представлены некоторые субстраты. Среди них нитроарены, содержащие инертные

и/или менее реакционноспособные функциональные группы, такие как алкильные, гидроксид-, алкокси-, бифенильные, которые дают соответствующие анилины с выходами вплоть до количественных (соединения **1-3**). Промышленно значимые галоген-замещенные нитроарены гидрируются без каких-либо процессов дегалогенирования, давая желаемые галоген-замещенные анилины с высокими выходами независимо от природы галогена и занимаемых им позиций в кольце (соединения **4-7**). Важно отметить, что легко восстанавливаемые олефиновые группы практически не затрагиваются в этих реакциях, и соответствующие анилины получаются с высокими выходами (субстрат **8**). Примечательно, что кетоны и сульфонамиды превращаются в соответствующие анилины с выходами от хороших до высоких (субстраты **9, 10**). Цианидные, эфирные и амидные группы также мало затрагиваются в этих реакциях (субстраты **10-12**). Кроме того, некоторые гетероароматические амины, которые являются ценными строительными блоками

для получения разнообразных агрохимикатов и фармацевтических препаратов, получены с выходами 91-99% (соединения **13**, **14**).

Т а б л и ц а 3

Восстановление нитроаренов, катализируемое комплексом XLV^a

№	Субстрат	Конверсия (%) ^б	Выход (%) ^б	№	Субстрат	Конверсия (%) ^б	Выход (%) ^б
1		>99	>99	8		98	85
2		>99	>99	9		>99	94
3 ^б		>99	97 (90)	10		>99	80
4 ^б		>99	95	11		>99	94 (87)
5		>99	99 (80)	12		>99	95
6		>99	>99	13		>99	>99
7		>99	>99	14		>99	97 (93)

а) Условия реакции: субстрат (0.1 ммоль), 20 бар H₂, катализатор (5 мольн. %), MeOH (2 мл), 18 часов, 70°C

б) Определены с помощью газовой хроматографии (внутренний стандарт – н-гексадекан), в скобках приведен выход выделенного продукта восстановления

Реакционная способность треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама. Механизмы реакций

Динамические процессы в растворах дитиофосфатных комплексов $\{Mo_3S_4\}$ с хиральными карбоксилатами. В данной работе были синтезированы новые комплексы $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu-(S)\text{-манделат})(py)]$ (**LX**) и $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu-(S)\text{-фениллактат})(py)]$ (**LXI**) и с помощью 1H и $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР-спектроскопии изучены динамические процессы в их растворах.

Комплексы получены по реакциям лигандного обмена между $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu-dtp)(H_2O)]$ (**dtp** = $(EtO)_2PS_2^-$) и (S)-(+)-миндальной ($C_6H_5CH(OH)CO_2H$) или L-(-)-3-фенилмолочной ($C_6H_5CH_2CH(OH)CO_2H$) кислотами в присутствии пиридина (**py**). Особенностью этих комплексов

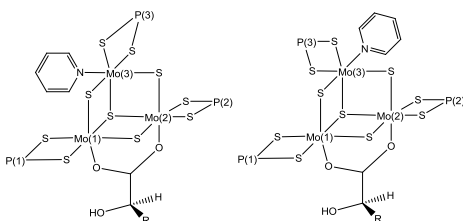


Рис. 12. Схематическое изображение двух диастереомеров *MS* (слева) и *PS* (справа)

является то, что стереогенные атомы Mo(3) и атом углерода (S) в карбоксилатном мостике генерируют пару диастереомеров, обозначаемых (*PS*) и (*MS*) (рис. 12). Абсолютные конфигурации *P* и *M* относятся к определенной ориентации пиридина, координированного к Mo(3) с сохранением атома $\mu_3\text{-S}$ позади плоскости Mo_3 .

Было установлено, что в растворе эти диастереомеры превращаются друг в друга из-за легкого взаимобмена между координационными местами пиридиновых и дитиофосфатных лигандов при атоме Mo(3). При низких температурах эта изомеризация замедляется, и три неэквивалентных атома фосфора каждого изомера (C_1 симметрия) дают шесть (1:1:1:1:1:1 для **LX**) или (1:1:1:1:2 для **LXI**) различных сигналов в спектре $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР.

Особенностью низкотемпературного спектра ^{31}P ЯМР комплекса **LX** является наличие двух групп линий с различными индивидуальными интенсивностями. Это указывает на то, что диастереомеры *PS* и *MS* находятся в смеси в разных концентрациях, что в свою очередь свидетельствует о заметной разнице в энергии (ΔE) между ними. Из анализа интегральных интенсивностей в области температур $-40 \div -60^\circ C$ была оценена величина ΔE , которая составила 570(30) Дж/моль. Напротив, спектр ^{31}P ЯМР комплекса **LXI** показывает присутствие диастереомеров примерно в равных соотношениях, и разница в энергии гораздо ниже и составляет 90(20) Дж/моль. Об этом свидетельствуют и низкотемпературные спектры 1H ЯМР. Разница в поведении **LX** и **LXI** может быть связана с тем, что фенильное кольцо в **LXI** более удалено от стереогенного атома по сравнению с **LX**. Таким образом, для заметной передачи хиральности от лиганда на кластерный комплекс в целом требуется наличие достаточно объемного заместителя вблизи стереогенного атома (типа фенильной группы в **LX**).

Увеличение температуры вызывает обмен *ru-dtp* при Mo(3) в обоих комплексах, т.е. превращение одного диастереомера в другой. Как результат, в спектрах $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР при 50°C наблюдаются три (1:1:1) или два (2:1) резонанса для **LX** и **LXI**, соответственно. Температурные зависимости констант скорости обменного процесса, k , для **LX** и **LXI** в области -10 ÷ 50°C практически идентичны и могут быть описаны следующими параметрами активационного процесса: $\Delta H^\ddagger = 70 \pm 2$ кДж моль $^{-1}$ и $\Delta S^\ddagger = 39 \pm 5$ Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$.

Еще два динамических процесса при центре Mo(3) были обнаружены по эволюции резонансных линий от *орто*-протонов пиридина с изменением температуры в спектрах ^1H ЯМР: вращение пиридина вокруг связи Mo-*ru* и обмен пиридина при добавлении свободного пиридина. Повышение температуры с -60 до -30°C приводит к увеличению частоты вращения пиридина и слиянию двух резонансов от *орто*-протонов в синглетную линию при $\delta = 8.71$ м.д. Анализ формы линий показывает, что температурные зависимости скоростей вращения пиридина для **LX** и **LXI** практически идентичны и соответствуют следующим активационным параметрам: $\Delta H^\ddagger = 53.8 \pm 0.5$ кДж моль $^{-1}$ и $\Delta S^\ddagger = 35 \pm 2$ Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$, что хорошо согласуется с литературными данными для $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-S})\text{-лактат}(\text{py})]$. Обмен координированного пиридина со свободным при $\delta(\text{орто-протоны}) = 8.63$ м.д. изучался для комплекса **LXI** в CDCl_3 . Энтальпия активации составляет 52 ± 2 кДж моль $^{-1}$ с пред-экспоненциальным фактором $2 \cdot 10^9$ с $^{-1}$.

Реакционная способность комплексов $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ по отношению к алкинам. Реакции трехъядерных комплексов $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3\}^{4+}$ (M = Mo, W; Q

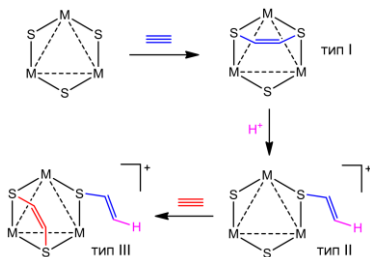


Рис. 13. Основные структурные типы продуктов, полученных при взаимодействии алкинов с комплексами $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$

= O, S) с алкинами, приводящие к формированию связей C-S в мягких условиях, открыты еще в начале 1990-х годов. При этом реализуются различные структурные типы, представленные на рис. 13. Кинетика этих реакций практически не изучалась. В данной работе проводились кинетические исследования реакций ацетилацетонатных и дииминовых комплексов $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3](\text{PF}_6)$ (**acac** – ацетилацетонат) и $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$ (M = Mo, W) с алкинами различной природы.


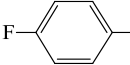
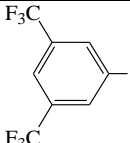
Для выяснения различий в реакционной способности комплексов и алкинов применялись квантово-химические расчеты.

Реакции $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3](\text{PF}_6)$ с алкинами. Список исследованных алкинов приведен в табл. 4. Кинетические данные для реакций $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3](\text{PF}_6)$ (**1**)(PF_6)), полученные с помощью стандартной спек-

трофотометрии, а также с привлечением метода остановленного потока, суммированы в табл. 5.

Т а б л и ц а 4

Список исследованных в работе алкинов

Полное название	Аббревиатура	R-C1≡C2-R'	
		-R	-R'
пропаргиловый спирт	PrA	-H	-CH ₂ OH
1-бутин-1,4-диол	btd	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH
ацетилендикарбоновая кислота	adc	-COOH	-COOH
диметиловый эфир ацетиленди-карбоновой кислоты	dmac	-COOCH ₃	-COOCH ₃
фенилацетилен	PhA		-H
1-этинил-4-фторбензол	^F PhA		-H
1-этинил-3,5-бис(трифторметил)бензол	^{CF₃} PhA		-H

В отличие от комплекса [1]⁺, который реагирует со всеми алкинами, представленными в табл. 4, комплекс [W₃S₄(асас)₃(py)₃](PF₆) ([2](PF₆)) не вступает в реакции ни с одним из них в тех же экспериментальных условиях.

Спектральные изменения для реакций с [1]⁺ показывают появление характерных полос поглощения в ближней ИК-области (845-900 нм) на первой кинетической стадии (уравнение 1), что соответствует образованию интермедиатов – продуктов [3+2] циклоприсоединения (структурный тип I). Согласно расчетным данным эти полосы относятся к переносу заряда с алкина на кластерное ядро {Mo₃S₄}. После этого следует гораздо более медленный процесс, приводящий к исчезновению этих полос, который также протекает в одну стадию, и описывается уравнением 2. Для некоторых алкинов наблюдаемые константы скорости для первой стадии подчиняются уравнению 3.

$$k_{1\text{obs}} = k_1[\text{алкин}] \quad (1)$$

$$k_{2\text{obs}} = k_1[\text{алкин}]/(1 + K[\text{алкин}]) \quad (2)$$

$$k_{1\text{obs}} = k_1[\text{алкин}] + k_{-1} \quad (3)$$

Интересно, что реакция [1]⁺ с избытком adc протекает в три кинетические стадии (табл. 5). На второй стадии происходит смещение полосы

поглощения с 870 до 855 нм, что, по всей видимости, обусловлено замещением пиридина на η^2 -алкин с образованием интермедиата $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\eta^2\text{-adc})(\text{py})_2\text{adc}]^+$. Это предположение подтверждается кинетическими экспериментами в присутствии избытка пиридина.

Т а б л и ц а 5

Кинетические данные для реакций комплекса $[\text{I}]^+$ с алкинами в CH_3CN или CH_2Cl_2 при 25.0°C

Алкин	Растворитель	Полоса (нм) ^а	k_1 ($\text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$) ^б	k_{-1} (c^{-1})	$k_2^в$	K (M^{-1})
adc	MeCN	870 855	7.8 ± 0.2		$(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$ г,д	
btd	MeCN	880	$(8.1 \pm 0.1) \times 10^{-3}$		$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$	
dmad	MeCN	870	35 ± 1		$(3.4 \pm 0.4) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$	38 ± 5
dmad	CH_2Cl_2	845 875	8.0 ± 0.2		$(5.6 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$ д,е	
PrA	MeCN	898	$(3.74 \pm 0.07) \times 10^{-3}$	$(9 \pm 1) \times 10^{-5}$	$(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$	
PhA	MeCN	890	$(3.3 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	$(2.7 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$	1.2 ± 0.4
PhA	CH_2Cl_2	890	$(4 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(1.15 \pm 0.04) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$	
¹ PhA	MeCN	892	$(8.7 \pm 0.2) \times 10^{-3}$		ж	
^{CF3} PhA	MeCN	892	$(1.36 \pm 0.07) \times 10^{-2}$		$(1.42 \pm 0.04) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$	

а) Максимум полосы поглощения для продукта типа I. В тех случаях, когда появляются две длины волны, они соответствуют положению полос для двух различных промежуточных продуктов, последовательно образующихся. Первая длина волны соответствует первому интермедиату. б) Появление полосы поглощения в ближней ИК-области. в) Исчезновение полосы поглощения в ближней ИК-области. В зависимости от природы алкина константы скорости для этой стадии либо показывают насыщение по отношению к алкину (значения K в уравнении 2 включены в табл. 5), либо имеют нулевой или первый порядок по отношению к алкину (c^{-1} или $\text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$). г) Три кинетические стадии, вторая стадия показывает сдвиг полосы от 870 к 855 нм. Константы скорости для второй стадии показывают зависимость от концентрации алкина вида $a + b$ [adc] с $a = (4.7 \pm 0.6) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ и $b = 0.19 \pm 0.02 \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$. д) В этом случае приведенное значение соответствует третьей стадии, которая описывается уравнением вида $a + b$ [adc] с $a = (2.4 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ и значением b , приведенным в табл. 5. е) Три кинетические стадии, вторая стадия показывает сдвиг полосы от 845 к 875 нм. Константа скорости для второй стадии не зависит от концентрации алкина, $k_{2\text{obs}} = (6 \pm 2) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. ж) Кинетические данные для этой стадии не получены

Данные в табл. 5 показывают, что значения констант скорости находятся в широком диапазоне (разница может достигать четырех порядков). Реакция с dmad является самой быстрой. Такие активированные ацетиленкарбоксилаты обычно используются в клик-химии. Замена ацетонитрила

на хлористый метилен не значительно сказывается на константах (разница меньше, чем один порядок). Для фенилацетилена и его производных скорость реакции увеличивается с ростом числа электроноакцепторных заместителей на фенильном кольце, но эти изменения не столь значительны (разница в пределах одного порядка). Реакция с btd лишь в два раза быстрее, чем реакции с PrA, т.е. скорость реакции мало зависит от того, внутренний или терминальный алкин вступает в реакцию.

Образование продукта [3+2] циклоприсоединения на первой стадии также подтверждается масс-спектрами (ESI-MS) и спектрами ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР.

Рассчитанные значения свободной энергии активационного процесса (ΔG^\ddagger) и свободной энергии образования продукта циклоприсоединения (ΔG_r) для реакций $[1]^+$ не превышают 10 ккал/моль, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Как с термодинамической, так и с кинетической точек зрения алкины можно разделить на две группы. Первая группа – это adc и dmad, содержащие электроноакцепторные заместители COOH и COOCH₃, соответственно, вторая группа – оставшиеся алкины. Значения ΔG^\ddagger для реакций с adc и dmad существенно ниже таковых для алкинов второй группы, что коррелирует с экспериментальными константами скорости. Это объясняется тем, что заместители COOH и COOCH₃ приводят к понижению энергии орбиталей HOMO и LUMO алкинов, что обеспечивает более эффективное взаимодействие с кластером. Реакции с внутренним алкином btd и терминальным PhA имеют близкие активационные барьеры, что объясняет схожие значения констант скорости.

Схожие расчеты были проведены и для реакций $[2]^+$ с алкинами. Замещение молибдена на вольфрам приводит к увеличению значений ΔG_r (приблизительно на 10 ккал/моль), что соответствует эндергоническим реакциям со всеми алкинами. При этом вычисленные значения ΔG^\ddagger увеличиваются незначительно по сравнению с молибденовым аналогом (больше на 0.5-4.1 ккал/моль). Эти значения являются типичными для реакций, протекающих при комнатной температуре. Таким образом, отсутствие реакций между $[2]^+$ и алкинами не связано с высокими активационными барьерами (кинетическими причинами), а вызвано термодинамическим запретом.

Реакции дииминовых комплексов $\{M_3S_4\}$ с алкинами. В этом случае реакции $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$ с алкинами приводят к появлению интенсивной полосы поглощения при 1000 нм и плеча при 800 нм в ЭСП. Детальный анализ данных свидетельствует об одноэкспоненциальной кинетической модели для всех реакций и, следовательно, отсутствии последующих процессов.

Как и $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$, комплекс вольфрама $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ не вступает в реакцию ни с одним из изученных алкинов. Это также можно объяснить тем, что свободная энергия Гиббса реакций $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$

с алкинами систематически на 5-7 ккал/моль больше, чем для реакций $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$, что отвечает эндергоническим процессам в случае вольфрама.

В условиях псевдо-первого порядка значения наблюдаемой константы скорости линейно зависят от концентрации алкина, а аппроксимация согласно уравнению 1 приводит к следующим значениям констант скорости второго порядка k_1 ($\text{M}\cdot\text{c}^{-1}$): 6.3 ± 0.1 для *adc*; 9.0 ± 0.1 для *dmad*; $(8.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-1}$ для *ep*; $(4.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$ для *PrA*; $(3.64 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$ для *PhA*. Следует отметить, что в случае реакции с *btd* линейная зависимость показывает ненулевой отрезок на оси ординат, что свидетельствует об обратимости процесса. Этот процесс описывается уравнением 3 с $k_1 = (1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$ ($\text{M}\cdot\text{c}^{-1}$) и $k_{-1} = (1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ c^{-1} . Как и в случае ацетилацетонатного комплекса, реакции с *adc* и *dmad* идут быстрее, чем с остальными алкинами.

Чтобы проверить возможность дальнейшего превращения продукта циклоприсоединения в продукты, относящиеся к структурным типам II и III (рис. 13), дополнительно изучалась кинетика реакции $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ с *dmad* в присутствии избытка трифторуксусной кислоты. В этих условиях наблюдались аналогичные спектральные изменения, а аппроксимация полученных данных приводит к $k_1 = 9.8 \pm 0.6$ ($\text{M}\cdot\text{c}^{-1}$), что близко к значению, полученному в отсутствие кислоты. С другой стороны, эксперименты ^1H ЯМР в присутствии избытка кислоты показывают отщепление лигандов *dbbpy* и, следовательно, разрушение комплекса. Кинетические данные подтверждают, что диссоциация лиганда может происходить, но в большем временном масштабе, чем начальное циклоприсоединение. Таким образом, протонирование сильными кислотами приводит к разрушению комплекса, в то время как реакции в отсутствие каких-либо кислот или в присутствии слабой кислоты, какой является ацетилендикарбоновая кислота *adc*, останавливаются на образовании продукта типа I. Это поведение отличается от комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$, который реагирует с *adc* в несколько кинетических стадий с участием двух молекул алкина и возможным замещением относительно лабильного пиридина на алкин.

Масс-спектрометрический мониторинг реакции $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ с *dmad* также указывает на присоединение только одной молекулы алкина. Комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_2(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$ был выделен и охарактеризован с помощью ЯМР-спектроскопии.

Кинетика образования кластера $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}\}$. В данной работе изучалась кинетика процесса [3+1] координации меди(I) к трехъядерному комплексу $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ с образованием $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$. Для этого проводилась реакция $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ с $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ в ацетоне. Поскольку реакция очень быстрая, кинетические эксперименты проводились с использованием метода остановленного потока при пониженной температуре. Спектральные изменения, связанные с появлением полосы при

480 нм, удовлетворяют модели с одной кинетической стадией и константой скорости второго порядка $k = (2.63 \pm 0.05) \cdot 10^4 \text{ (M} \cdot \text{c)}^{-1}$ при -85°C . Следует отметить, что при проведении реакции в условиях избытка Pr_4NCl спектральные изменения незначительны и происходят гораздо медленнее. Это свидетельствует о том, что избыток хлорида ингибирует образование гетерометаллического кластера, что хорошо согласуется с особенностями взаимодействия $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ с хлорид-ионом, описанными ниже. Найденное значение константы скорости на порядок больше, чем описанные ранее для реакций комплексов $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) с Cu^+ в подкисленном водном растворе (около $10^3 \text{ (M} \cdot \text{c)}^{-1}$ при комнатной температуре).

Кинетика взаимодействия $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$ с источниками галогенид- и тиоцианат-ионов. Реакционная способность $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$ (**ЛII**) изучалась в присутствии избытка галогенидов или псевдогалогенидов тетраалкиламмония или фосфония. Электронный спектр поглощения исходного комплекса **ЛII** в дихлорметане показывает характерную для кластеров $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}\}$ полосу при 509 нм. Добавление к раствору избытка солей Pr_4NCl , Bu_4PBr или Bu_4NF вызывает исчезновение этой полосы и изменение окраски с винно-красной на желтую. Во всех

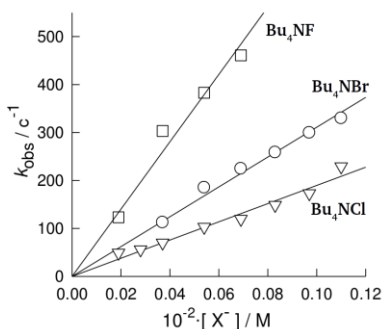


Рис. 14. Графики зависимости k_{obs} от концентрации галогенида для реакций **ЛII** с Bu_4NF ($k_1 = (702 \pm 29) \cdot 10^3 \text{ (M} \cdot \text{c)}^{-1}$), Pr_4NCl ($k_1 = (190 \pm 6) \cdot 10^3 \text{ (M} \cdot \text{c)}^{-1}$) и Bu_4NBr ($k_1 = (311 \pm 5) \cdot 10^3 \text{ (M} \cdot \text{c)}^{-1}$) в CH_2Cl_2 . Константа скорости реакции с $\text{Bu}_4\text{N}(\text{NCS})$ должна быть выше, поскольку реакция успевает завершиться за характерное время измерения в методе остановленного потока

случаях быстрые спектральные изменения удовлетворительно описываются моделью с одной кинетической стадией, а значения наблюдаемых констант скорости k_{obs} линейно зависят от концентрации галогенида $[\text{X}^-]$: $k_{\text{obs}} = k_1[\text{X}^-]$ (рис. 14).

Реакция **ЛII** с $\text{Bu}_4\text{N}(\text{NCS})$ вызывает схожие изменения, но протекает настолько быстро, что кинетические данные не были получены.

Наблюдаемый процесс во всех случаях связан с отщеплением CuCl от $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ с образованием $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$, что было подтверждено с помощью ЯМР и масс-спектрометрии. Подобные процессы демеаллирования избытком лиганда для кубановых кластеров крайне редки.

Интересно, что при взаимодействии **ЛII** с избытком Bu_4NF наблюдаются последующие более медленные спектральные изменения, связанные с замещением dbbpy на F^- , что подтверждается спектрами ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР и масс-спектрами.

Для выяснения возможного влияния внешнесферного аниона $[\text{CuCl}_2]^-$ на процесс деме­таллирования проводились дополнительные исследования для комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$ (**LIII**), результаты которых свидетельствуют о неожиданном влиянии аниона $[\text{CuCl}_2]^-$ на кинетику разрушения кубанового кластера. Для объяснения этого факта можно предложить два альтернативных механизма реакции, отличающиеся природой лимитирующей стадии (рис. 15). Она может быть связана с атакой X^- на анион $[\text{CuCl}_2]^-$ с образованием аниона $[\text{CuCl}_2\text{X}]^{2-}$ (путь А), который затем может атаковать фрагмент CuCl в $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$. В пользу этой гипотезы говорит также то, что хлорид меди(I) в водном растворе с ионной силой от 0.2 до 5 М находится в равновесии с анионами $[\text{CuCl}_2]^-$ и $[\text{CuCl}_3]^{2-}$. Логично предположить, что это равновесие отвечает за отщепление CuCl от кластера с образованием аниона $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$, который часто встречается в соединениях с относительно небольшими катионами, например $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$. Образование этого биядерного аниона в растворе приводит к появлению сигналов от различных медно-галогенидных форм в масс-спектрах, а окисление $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ дополнительно сдвигает равновесие в сторону разрушения кластера. Другим возможным вариантом является ассоциативная атака X^- по фрагменту $\text{Cu}-\text{Cl}$ в кластере на лимитирующей стадии (путь Б) без участия аниона $[\text{CuCl}_2]^-$. Этот механизм наблюдается для замещения хлорида в $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ и включает разрыв одной связи $\text{Cu}-\text{S}$. Последующая атака анионом $[\text{CuCl}_2]^-$ фрагмента CuClX кластера приводит к удалению меди из кластера.

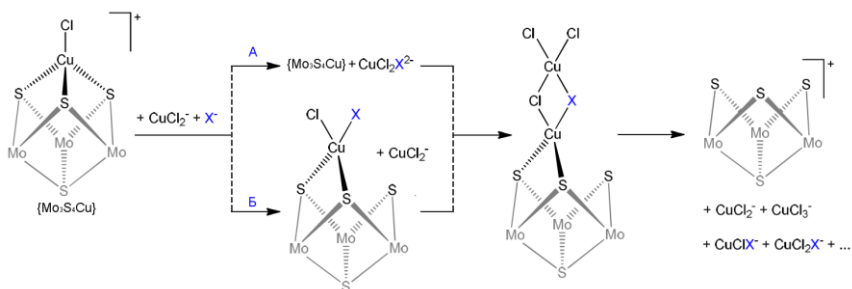


Рис. 15. Предполагаемые маршруты отщепления CuCl от кластера $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}\}$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Развита синтетическая химия треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама для модификации внутренней структуры кластерного ядра (путем селективного введения атомов халькогена разной природы в определенные положения) и его координационного окружения (путем координации лигандов с заданными свойствами), направленной на разработку новых функциональных материалов с люминесцентными, нелинейно-оптическими и каталитическими свойствами.

2) Методом самосборки из простых веществ в присутствии двух разных халькогенов синтезированы новые смешанно-халькогенидные трехъядерные кластерные комплексы. Установлено, что в условиях синтеза кластерное ядро собирается вокруг более легкого атома халькогена, который, занимает позицию максимальной связности (μ_3). Впервые получены два изомерных комплекса, отличающихся способом координации лиганда μ_2 -SSe, что является особым типом связевой изомерии. Показано, что изомер с экваториальным расположением атомов селена является более устойчивым.

3) Обнаружена высокая реакционная способность теллурсодержащих дитиофосфатных комплексов $[M_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_2)_3(\text{dtp})_3]^+$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) по отношению к электрофильным реагентам. Реакции этих комплексов с S_2Cl_2 или W_2 приводят к замещению теллура на серу преимущественно в экваториальных положениях. Полученные комплексы являются первыми примерами структурно-охарактеризованных соединений с неорганическим лигандом TeS^{2-} .

4) Разработаны методы синтеза нового семейства гомо- и гетеролептических комплексов на основе кластеров $\{M_3Q_7\}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $Q = \text{S}, \text{Se}$) и $\{M_3S_4\}$ с 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и их производными. Синтезированы уникальные диимино-дитиолатные комплексы $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$, которые сочетают в себе природу как π -акцепторного (диимин), так и π -донорного (дитиолат) лиганда. Методом ЦВА показано, что гомолептические комплексы кластеров $\{M_3\text{Se}_7\}$ и $\{M_3\text{S}_4\}$ способны к обратимому одно-, двух- или трехэлектронному восстановлению при умеренных потенциалах. С помощью квантово-химических расчетов установлено, что восстановление протекает как с участием металла, так и лиганда.

5) Определены фотофизические параметры (квантовый выход, время жизни, константы скорости излучательного и безызлучательного процессов) 1H-имидазо[4,5-f][1,10]-фенантролина-2-[3,4-бис(додецилокси)фенил] и гетеролептических комплексов на его основе. Установлено, что эмиссия комплексов обусловлена внутрилигандными переходами (ILCT). Обнаружено, что положение полосы эмиссии изменяется в присутствии анионов F^- , OH^- , AsO_4^{3-} , в то время как анионы Cl^- и Br^- не влияют на положение эмиссионной полосы. Полученные соединения являются первыми примерами модификации треугольных кластеров молибдена и вольфрама с помощью координации к ним люминесцентно-активных лигандов.

6) Проведено сравнительное исследование линейных и нелинейных оптических свойств ряда гетеролептических дииминовых и диимино-дитиолатных комплексов на основе кластеров $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$, $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}$ и $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$. Показано, что комплексы имеют широкие низкоинтенсивные полосы поглощения в видимой области электронных спектров. Установлено, что комплексы $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}$ и $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ являются оптическими ограничителями лазерного излучения. Значение $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0$ варьируется в диапазоне от 3.4 до 38.3 (для комплек-

сов ниобия) и от 1.1 до 1.8 (для комплексов молибдена). Обнаружено, что введение электронодонорных нонильных заместителей на бипиридине, а также введение π -донорных дитиолоновых лигандов способствует возрастанию σ_{eff} , в то время как электроноакцепторные группы (CO_2Me и CO_2H) приводят к уменьшению этой величины.

7) Показано, что дииминовые комплексы $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ способны сорбироваться и восстанавливаться на поверхности наночастиц TiO_2 с образованием электрокатализатора, который уменьшает перенапряжение для реакции выделения водорода из воды. Методом РФЭС исследована природа каталитически активных центров. Установлено, что модифицированные наночастицы имеют высокую фотокаталитическую активность в процессе образования водорода из воды под действием видимого излучения в присутствии смеси $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ в качестве донора электронов.

8) Экспериментально доказана высокая активность и селективность гомогенных катализаторов на основе дииминовых комплексов $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ в реакциях прямого гидрирования функционализированных нитроаренов под действием молекулярного водорода. Найденная процедура позволяет получать производные анилина, содержащие синтетически значимые функциональные группы, с выходами до 99%. Доказана стабильность кластерного ядра во время каталитического процесса.

9) Получены оригинальные данные о кинетике реакций лигандного обмена и динамических процессов с участием диэтилдитиофосфатных комплексов $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$, а также реакций образования и разрушения медьсодержащих кубановых комплексов. Определены термические параметры активационных процессов. Предложены механизмы этих реакций.

10) Проведено систематическое исследование реакций ацетилацетонатных и дииминовых комплексов $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ с различными алкинами. Определены основные закономерности влияния состава и строения комплекса, а также природы растворителя и алкина на кинетику этих реакций. Установлено, что первая стадия реакций протекает по механизму [3+2] циклоприсоединения, при котором формирование двух связей C-S происходит одновременно без образования интермедиатов. Показано, что реакции комплексов вольфрама не протекают по термодинамическим причинам.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Peresyphkina E.V., Virovets A.V., Kozlova S.G., Zakharchuk N.F., Fedin V.P. Crystal structure, electronic structure, and electrochemistry of cluster complexes of $M_3Se_7^{4+}$ ($M = Mo, W$) with o-phenanthroline // *Europ. J. Inorg. Chem.* 2008. P. 3964-3969.
2. Гушин А.Л., Соколов М.Н., Наумов Д.Ю., Федин В.П. Кристаллическая структура $K_2[Mo_3(PdPPh_3)_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3] \cdot 0.5H_2O$ // *Журн. структур. химии.* 2008. Т. 49. № 4. С. 775-778.
3. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Abramov P.A., Zakharchuk N.F., Fedin V.P. Novel tantalum cluster chalcogenide $Ta_4S_{1.5}Se_{7.5}I_8$ // *J. Clust. Sci.* 2008. V. 19. P. 659-666.
4. Gushchin A.L., Ooi B.-L., Harris P., Vicent C., Sokolov M.N. Synthesis and characterization of mixed chalcogen triangular complexes with new $Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_2^{4+}$ and $M_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3^{4+}$ ($M = Mo, W$) cluster cores // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 3832-3839.
5. Гушин А.Л., Соколов М.Н., Коваленко К.А., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Алферова Н.И., Федин В.П. Кубановые пиридин-ацетилацетонатные кластерные комплексы $M_3CuS_4^{5+}$ ($M = Mo, W$) // *Коорд. химия.* 2009. Т. 35. № 6. С. 403-409.
6. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Vicent C., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Fedin V.P. Reactions of $M_3Te_7^{4+}$ ($M = Mo, W$) clusters with electrophilic reagents: Chalcogen exchange in the Te_2 ligand and the first complexes of $(TeS)^{2-}$ // *Polyhedron.* 2009. V. 28. P. 3479-3484.
7. Абрамов П.А., Гушин А.Л., Соколов М.Н., Федин В.П. Новые супрамолекулярные соединения хлороаквакомплексов $[M_3(\mu_3-S)S_{3-x}Se_xCl_y(H_2O)_{9-y}]^{(4-y)+}$ ($M = Mo, W$) с кукурбит[6]урилом // *Журн. структур. химии.* 2010. Т. 51. № 2. С. 391-395.
8. Gushchin A., Llusar R., Recatala D., Abramov P. First heteroleptic Mo_3S_7 clusters containing non-innocent phenanthroline ligands // *Коорд. химия.* 2012. Т. 38. № 3. С. 185-189.
9. Gushchin A.L., Llusar R., Vicent C., Abramov P.A., Gómez-García C.J. Mo_3Q_7 ($Q = S, Se$) clusters containing dithiolate/diselenolate ligands: synthesis, structures, and their use as precursors of magnetic single-component molecular conductors // *Europ. J. Inorg. Chem.* 2013. P. 2615-2622.
10. Гушин А.Л., Абрамов П.А., Пересыпкина Е.В., Соколов М.Н. Механохимические реакции халькогалогенидов молибдена и вольфрама с $(Bu_4N)_2[Zn(dmit)_2]$. Кристаллическая структура $(Bu_4N)_2[Mo_3Se_{5.88}S_{1.12}(dmit)_3] \cdot 1.15CH_2Cl_2$ // *Коорд. химия.* 2013. Т. 39. № 1. С. 8-13.
11. Гушин А.Л., Рыжиков М.Р., Вировец А.В., Соколов М.Н. Теллуридные кластерные комплексы молибдена: синтез, строение, ЯМР спектры // *Коорд. химия.* 2013. Т. 39. № 2. С. 92-97.

12. Recatalá D., Gushchin A.L., Llusar R., Galindo F., Brylev K.A., Ryzhikov M.R., Kitamura N. Dithiolene dimetallic molybdenum(V) complexes displaying intraligand charge transfer (ILCT) emission // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. N 36. P. 12947-12955.
13. Гушин А.Л., Ларичева Ю.А., Алферова Н.И., Вировец А.В., Соколов М.Н. Биядерные кластерные комплексы молибдена, содержащие 2,2'-бипиридил или 1,10-фенантролин: синтез и строение // *Журн. структур. химии.* 2013. Т. 54. № 4. С. 707-713.
14. Hernández-Molina R., Gushchin A., Gonzalez-Platas J., Lopez Martinez M., Rodriguez C., Vicent C. Tungsten and molybdenum incomplete cuboidal clusters bearing a single substitutionally labile position; kinetic-mechanistic studies and association in dimers // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 15016-15027.
15. Гушин А.Л., Ларичева Ю.А., Пирязев Д.А., Соколов М.Н. Синтез и строение смешаннолигандного кластерного комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Dtp})_2(\mu\text{-AcO})\text{Cl}(\text{Me}_2\text{Vipy})]$ // *Коорд. химия.* 2014. Т. 40. № 1. С. 8-13.
16. Gushchin A.L., Laricheva Yu.A., Abramov P.A., Virovets A.V., Vicent C., Sokolov M.N., Llusar R. Homoleptic Molybdenum Cluster Sulfides Functionalized with Noninnocent Diimine Ligands: Synthesis, Structure, and Redox Behavior // *Europ. J. Inorg. Chem.* 2014. P. 4093-4100.
17. Recatalá D., Llusar R., Gushchin A.L., Kozlova E.A., Laricheva Y.A., Abramov P.A., Sokolov M.N., Gómez R., Lana-Villarreal T. Photogeneration of Hydrogen from Water by Hybrid Molybdenum Sulfide Clusters Immobilized on Titania // *ChemSusChem.* 2015. V. 8. P. 148-157.
18. Hernandez-Molina R., Gushchin A., Vicent C., Gili P. Linkage isomerism in $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-SSe})_3(\text{dtp})_3]\text{Cl}$: preparation and characterization of two isomers with different coordination mode of the $\mu_2\text{-SSe}$ ligand // *J. Clust. Sci.* 2015. V. 26. P. 83-91.
19. Recatalá D., Llusar R., Barlow A., Wang G.M., Samoc M., Humphrey M.G., Gushchin A.L. Synthesis and optical power limiting properties of heteroleptic Mo_3S_7 clusters // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 13163-13172.
20. Pino-Chamorro J.A., Gushchin A.L., Fernandez-Trujillo M.J., Hernandez-Molina R., Vicent, C., Algarra A.G., Basallote M.G. Mechanism of [3+2] Cycloaddition of Alkynes to the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3][\text{PF}_6]$ Cluster // *Chem. Europ. J.* 2015. V. 21. P. 2835-2844.
21. Recatalá D., Llusar R., Galindo F., Brylev K.A., Gushchin A.L. Heteroleptic Phenanthroline Complexes of Trinuclear Molybdenum Clusters with Luminescent Properties // *Europ. J. Inorg. Chem.* 2015. P. 1877-1885.
22. Rogachev A.V., Gushchin A.L., Abramov P.A., Kozlova E.A., Vicent C., Piryazev D., Barlow A., Samoc M., Humphrey M.G., Llusar R., Fedin V.P., Sokolov M.N. Binuclear Sulfide Niobium Clusters Coordinated by Diimine Ligands: Synthesis, Structure, Photocatalytic Activity and Optical Limiting Properties // *Europ. J. Inorg. Chem.* 2015. P. 2865-2874.

23. Bustelo E., Gushchin A.L., Fernandez-Trujillo M.J., Basallote M.G., Algarra A.G. On the Critical Effect of the Metal (Mo vs. W) on the [3+2] Cycloaddition Reaction of M_3S_4 Clusters with Alkynes: Insights from Experiment and Theory // Chem. Europ. J. 2015. V. 21. P. 14823-14833.
24. Ларичева Ю.А., Гушчин А.Л., Абрамов П.А., Соколов М.Н. Строение и термические свойства сульфидного кластера вольфрама, координированного тиомочевинной // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 5. С. 1000-1007.
25. Гушчин А.Л., Рыжиков М.Р., Компаньков Н.Б., Мороз Н.К., Соколов М.Н. Катион-анионные взаимодействия в растворах $[Mo_3S_7(Et_2dtc)_3](Et_2dtc)$ // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 2. С. 408-412.
26. Gushchin A.L., Hernandez-Molina R., Anyushin A.V., Gallyamov M.R., Gonzalez-Platas J., Moroz N.K., Sokolov M.N. Synthesis, structure and NMR studies of trinuclear Mo_3S_4 clusters coordinated with dithiophosphate and chiral carboxylate ligands // New J. Chem. 2016.V. 40. P. 7612-7619.
27. Pino-Chamorro J.A., Laricheva Y.A., Guillamon E., Fernandez-Trujillo M.J., Bustelo E., Gushchin A.L., Shmelev N.Y., Abramov P.A., Sokolov M.N., Llusar R., Basallote M.G. Algarra A.G. Cycloaddition of alkynes to diimino Mo_3S_4 cubane-type clusters: a combined experimental and theoretical approach // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 7872-7880.
28. Pino-Chamorro J.Á., Laricheva Y.A., Guillamón E., Fernández-Trujillo M.J., Algarra A.G., Gushchin A.L., Abramov P.A., Bustelo E., Llusar R., Sokolov M.N., Basallote M.G.. Kinetics aspects of the reversible assembly of copper in heterometallic Mo_3CuS_4 clusters with 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 9912-9922.
29. Pedrajas E., Sorribes I., Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Junge K., Beller M., Llusar R. Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes Catalyzed by Molybdenum Sulphide Clusters // ChemCatChem. 2017. V. 9. P. 1128-1134.
30. Gushchin A., Sokolov M., Ooi B.L. Synthesis and reactivity of new mixed chalcogen triangular cluster complexes of Ta, Mo and W // International workshop on transition metal clusters, Rennes (France), 2008, P. C9.2 (*oral communication*).
31. Gushchin A. M_3Q_7 (M = Mo, W; Q = S, Se) clusters coordinated to polypyridine ligands: synthesis, structure and their use in photocatalytical water splitting process // IIIrd International Workshop on Transition Metal Clusters, Benicassim (Castellon, Spain), September 6-9 2012, P. 34 (*oral communication*).
32. Gushchin A. Chalcogenide molybdenum clusters coordinated to 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine and their functionalized derivatives // VII Russian conference on chemistry of polynuclear compounds and clusters, Novosibirsk, 17-22.06.2012, P. 11. (*oral communication*).
33. Recatala D., Gushchin A., Llusar R. Sulphide Molybdenum clusters functionalized by non-innocent polypyridine ligands // 44th World Chemistry Congress. Istanbul, 08.08.-16.08.2013, P. 555 (*oral communication*).

34. Gushchin A.L. Triangular chalcogenide molybdenum clusters with heterocyclic diimines: synthesis, photoluminescent and catalytic properties // School-Conference for Young Scientists «Inorganic compounds and functional materials» ICFM-2015, Novosibirsk, October 5-9, 2015, P. 51 (*oral communication*).
35. Gushchin A. New aspects of the chemistry of tri- and tetrametallic molybdenum cluster sulfides // 42nd International Conference on Coordination chemistry, July 3-8, 2016, Brest, France. S4A.OC4, P. 121 (*oral communication*).

ГУЩИН Артем Леонидович

**ТРЕУГОЛЬНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА
И ВОЛЬФРАМА: ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ, РЕАК-
ЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени доктора химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 23.06.2017.

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

Печать оперативная. Печ. л.2,5. Уч.-изд. л. 2,25 Тираж 120. Заказ № 256
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090