

На правах рукописи



ЛАППИ Татьяна Игоревна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ
КЛАСТЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ С ЯДРОМ $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ И $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

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

Научный руководитель:

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Наумов Николай Геннадьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, член-корреспондент РАН,
заведующий кафедрой неорганической химии
Шевельков Андрей Владимирович
ФГАОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова», г. Москва

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Фокин Сергей Викторович
ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
г. Новосибирск

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,
г. Санкт-Петербург

Защита состоится «22» ноября 2023 г. в 10.00 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, д. 3, г. Новосибирск, 630090

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

Автореферат разослан «5» октября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Октаэдрические кластерные комплексы зарекомендовали себя как перспективные компоненты функциональных материалов во многих важных областях, таких как катализ, биотехнологии, фотоника, материалы для преобразования энергии и сенсорные устройства. В данных областях представлены октаэдрические кластерные комплексы переходных металлов 5-7 групп (Nb, Ta, Mo, W, Re, Tc), обладающие следующими свойствами: яркая люминесценция в красной и ближней ИК-областях, рентгеноконтрастность и обратимые электрохимические переходы (в водных и неводных растворах) в узком окне потенциалов, сопровождающиеся значительным изменением их электронных спектров поглощения. Свойства комплексов могут варьироваться в широком диапазоне за счет изменения внутренних и внешних лигандов. Внешние и внутренние лиганды вносят вклад в молекулярные орбитали всего кластерного комплекса, что, в совокупности с возможностью их химической модификации, открывает перспективы использования кластерных соединений в качестве строительных блоков в создании функциональных материалов.

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

Степень разработанности темы исследования

Первыми примерами гетерометаллических соединений являются фазы Шевреля составов $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{Q}_8$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), $\text{Mo}_4\text{Re}_2\text{Te}_8$, $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{S}_{8-x}\text{Se}_x$ ($x = 0-8$) и $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{Se}_{8-x}\text{Te}_x$ ($x = 0-1,2$); $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Q}_8$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$); $\text{Mo}_{6-x}\text{Ru}_x\text{Te}_8$ ($x = 0,5, 1, 1,5$) и $\text{Mo}_{5,5}\text{Rh}_{0,5}\text{Te}_8$ и $\text{Ru}_{6-x}\text{Nb}_x\text{Te}_8$ ($x = 2,83 - 3,50$). Изучение молекулярных гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов находится на начальной стадии. На данный момент известны примеры кластерных соединений, содержащих ядра $\{\text{Ta}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Cl}_{12}\}$ ($x = 1 - 2$), $\{\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x\text{Cl}_8\}$ ($x = 1 - 5$), $\{\text{Re}_{6-x}\text{Os}_x\text{Se}_8\}$ ($x = 1 - 3$), $\{\text{Mo}_5\text{NbI}_8\}$, $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8\}$ ($\text{Q} = \text{S}, x = 3; \text{Q} = \text{Se}; x = 1 - 4$), которые получены в форме твердых растворов, либо в виде индивидуальных соединений с целочисленными значениями x в кластерном ядре. На примере части этих соединений показано значительное изменение свойств кластеров с введением гетероатома. Создание различных материалов на основе гомометаллических кластерных комплексов широко освещено в литературе, однако

стоит отметить, что эта часть исследований практически не описана для гетерометаллических аналогов. Именно на это направлена данная работа. Мы изучили не только влияние неизовалентного замещения атомов металла в кластерном ядре на свойства соединений, но и получили ряд материалов на основе гетерометаллических и гомометаллических кластерных комплексов.

Целью диссертационной работы является получение, изучение строения и свойств гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ ($x = 2-3$) и создание на их основе фотоэлектродов. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Оптимизация методики синтеза и изучение состава фазы $\text{K}_6[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_5]$;
- Получение в виде индивидуальных соединений гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$;
- Изучение строения, состава и электрохимических свойств полученных соединений с использованием различных аналитических и спектроскопических методов анализа;
- Поиск условий для замещения CN-лигандов в полученных соединениях;
- Разработка методик получения фотоэлектродов на основе кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ и $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8\}$ ($x = 2-3$, $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и изучение состава и морфологии полученных покрытий;
- Исследование фотоэлектрохимических характеристик для электродов на основе комплексов с кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ и $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8\}$ ($x = 2-3$, $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$).

Научная новизна

Установлено, что высокотемпературная реакция смеси сульфидов MS_2 ($\text{M} = \text{Re}, \text{Mo}$) с KCN приводит к образованию твердого раствора $\text{K}_6[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_5]$ ($x = 2,75-3,25$), содержащего кластерные ядра $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ ($x = 2-4$). Показано, что состав образующейся фазы зависит от температуры получения ReS_2 и MoS_2 , а также температуры синтеза полимера. Кроме того, получены в индивидуальном виде кластерные комплексы, содержащие ядра $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$. Показано, что межатомные расстояния $\text{M}-\text{M}$ в анионах $[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{5-}$ и $[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$, определенные как теоретически методом квантово-химических расчетов, так и экспериментально из данных спектроскопии протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (**EXAFS** – extended X-ray absorption fine structure), хорошо согласуются друг с другом. Из данных EXAFS и квантово-химических расчетов установлено, что кластерные комплексы претерпевают искажение металлоостова при окислении. Методом циклической вольтамперометрии (**ЦВА**) показано наличие нескольких обратимых окислительно-восстановительных переходов для кластерных анионов $[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{5-}$. Было изучено замещение терминальных лигандов в кластерных комплексах $\text{K}_5[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_5[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ на N-донорные лиганды пиридинового ряда (*py*, *etpy*, *tbp*). В ходе работы получено и охарактеризовано 16 новых соединений, строение 11 из которых установлено методом рентгеноструктурного анализа (**РСА**). Разработана

экспериментальная методика получения фотоэлектродов на основе кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ или $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8\}$ ($x = 2-3$, $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и полупроводниковой подложке допированного фтором оксида олова (**FTO** – fluorine-doped tin oxide). Строение, морфология и оптические свойства полученных пленок были детально охарактеризованы и изучены фотоэлектрохимические характеристики. Установлено, что пленки на основе кластерных соединений проявляют амбиполярное поведение, что является редким явлением среди полупроводников. Для пленок, содержащих кластерные соединения с ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) была исследована возможность создания p-n переходов.

Практическая и теоретическая значимость работы

Получен большой объем новых данных о синтезе, строении и реакционной способности гетерометаллических кластерных комплексов. Получены экспериментальные данные, показывающие влияние условий синтеза на соотношение Re/Mo в составе фазы $\text{K}_6[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_5]$ ($x = 2,75-3,25$), которое определяется соотношением кластерных ядер $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ ($x = 2-4$). Различие в растворимости и окислительно-восстановительных свойствах соединений на основе ядер $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ с различными целочисленными значениями x позволяет выделить их в виде индивидуальных соединений. Помимо этого, разработаны методики замещения цианидных лигандов в анионах $[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ на органические молекулы – производные пиридина.

Установлено влияние состава гетерометаллических кластерных ядер на физико-химические свойства кластерных соединений. Впервые получены пленочные фотоэлектроды на основе соединений с кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ и $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8\}$ ($x = 2-3$, $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Фотоэлектрохимические свойства пленок различного состава были исследованы комплексом оптических, электрохимических и спектроскопических методов. Установлено, что, в зависимости от состава пленки, электроды могут демонстрировать амбиполярное поведение либо свойства полупроводников p-типа. Наличие амбиполярных свойств открывает возможности для интеграции кластерных фотоэлектродов в фотоэлектрокаталитические и фотогальванические системы.

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

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя разработку и оптимизацию методов синтеза гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ ($x = 2-3$), как в виде твердых растворов, так и в виде индивидуальных соединений, а также изучение состава, строения и физико-химических свойств полученных соединений. Для изучения состава кластерных соединений проводилось определение элементного состава полученных образцов методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), элементного CHNS анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и электроспрей масс-спектрометрии (ESI-MS – electrospray ionization mass spectrometry). Изучение строения полученных соединений осуществлялось методами РСА, EXAFS и квантово-химическими расчетами в рамках теории

функционала плотности (DFT – density functional theory). Оптические свойства изучали с помощью электронных спектров поглощения (ЭСП), а электрохимические свойства были исследованы методом ЦВА в растворах. Получение фотоэлектродов осуществлялось с помощью метода электрофоретического осаждения (EPD – electrophoretic deposition), состав и морфология полученных материалов был изучен с помощью ЭДС, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), РФА, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Оптические свойства материалов были определены с помощью спектроскопии диффузного отражения. Путем включения фотоэлектродов в 3-х электродную ячейку в качестве рабочего электрода, были изучены их фотоэлектрохимические характеристики.

Положения, выносимые на защиту:

- Методика синтеза и исследование состава фазы $K_6[\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}(CN)_5]$ ($x = 2,75 - 3,25$), содержащей кластерные ядра $\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}$ ($x = 2-4$);
- Методики получения индивидуальных соединений, содержащих анионы $[\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}(CN)_6]^{n-}$ ($x = 2, n = 4-6$; $x = 3, n = 5-6$);
- Результаты изучения электрохимических свойств анионов $[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{4-}$ и $[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]^{5-}$;
- Результаты исследования полученных соединений методами ЭСП, масс-спектрометрии, элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФЭС, EXAFS и квантово-химических расчетов в рамках DFT;
- Методики замещения цианидных апикальных лигандов на производные пиридинового ряда, с получением продуктов состава $[\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}L_6]$ ($L = py, etpy, tbp$; $x = 2, 3$);
- Данные о 11 кристаллических структурах;
- Методики получения материалов на основе кластерных комплексов (ТВА) $_4[\{Re_4Mo_2Q_8\}(CN)_6]$ и (ТВА) $_3[\{Re_6Q_8\}Cl_6]$ ($Q = S, Se$) и результаты исследования их свойств.

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

Апробация работы

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

Публикации

Результаты работы опубликованы в виде 4 статей в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. По теме работы в материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 10 докладов.

Степень достоверности результатов исследований

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

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

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

Структура и объем работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы о строении, синтезе и свойствах октаэдрических гетерометаллических кластерных соединений переходных металлов 5–7 групп и покрытий на основе гомометаллических и гетерометаллических кластерных комплексов молибдена, ниобия и тантала.

В первой части литературного обзора описано общее строение октаэдрических кластерных комплексов, введены понятия внутренних и внешних лигандов, кластерных скелетных электронов (КСЭ), приведены схемы молекулярных орбиталей, участвующих в образовании связей М–М. Описано строение известных гетерометаллических кластерных соединений – строение металоостова, внутреннее и внешнее лигандное окружение. Приведены известные примеры получения гетерометаллических кластерных соединений и методы модификации их лигандного окружения. Описаны известные в литературе примеры взаимодействия гетерометаллических соединений с солями переходных металлов с образованием координационных полимеров. Описаны оптические и окислительно-восстановительные свойства гетерометаллических кластерных комплексов.

Во второй части литературного обзора описано получение покрытий на основе октаэдрических кластерных комплексов с помощью EPD. Для октаэдрических комплексов молибдена, ниобия и тантала показано влияние величины напряжения, времени его приложения и выбранного растворителя на морфологию и состав покрытия, образующегося в процессе EPD. Описана методика и предполагаемый механизм стабилизации кластерных слоев с помощью нанесения полимерных покрытий. Приведены примеры использования покрытий на основе кластерных комплексов в технологии «умных окон», в качестве фотоэлектродов в составе фотогальванических элементов и антибактериальных покрытий.

Во *второй главе* приведен перечень применяемых в работе оборудования и реактивов. Для выполнения работы использовалось следующее основное оборудование: монокристалльный дифрактометр Bruker D8 VENTURE; порошковые дифрактометры Philips PW 1820/1710 и Bruker D8 ADVANCE; CHNS анализатор EuroVector EA3000; ИК Фурье спектрометр Bruker Scimitar FTS 2000; сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM3000 TableTop SEM с приставкой ЭДС Bruker QUANTAX 70, JEOL JSM 7100 F, JEOL JXA-8100, оборудованного дисперсионным рентгеновским спектрометром; масс-спектрометр сверхвысокого разрешения Bruker maXis 4G ESI-q-TOF; потенциостаты Elins P-20X8 и Autolab PGSTAT204 (Metrohm AG) с использованием трехэлектродной ячейки с платиновым вспомогательным и стеклоуглеродным рабочим электродами и Ag/AgCl/3,5 М КCl электродом сравнения; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) проводилась на спектрометре VSW HA100; Раман-спектры были записаны на спектрометре LabRam, оснащенном конфокальным микроскопом Horiba Jobin Yvon; спектры диффузного отражения были получены с использованием спектрофотометра V-770 JASCO;

электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Agilent Cary 60; для ПЭМ был использован микроскоп Libra 120 (Zeiss, Germany). Фотоэлектрохимические измерения проводили на потенциостате Autolab PGSTAT204 (Metrohm AG), оснащенный модулем измерения электрохимического импеданса FRA32M. В качестве источника освещения использовалась лампа MI-LED illuminator source (Edmund Optics).

Далее в данной главе приведены методы получения и характеристики новых октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов рения-молибдена, а также методы получения фотоэлектродов на основе кластерных ядер $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}$ и $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$).

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению и состоит из трех основных частей. Первая часть посвящена описанию синтеза гетерометаллических соединений и выделению их в индивидуальном виде. Вторая часть посвящена подробной характеристике полученных соединений, в том числе изучению структуры, электрохимических свойств, а также их реакционной способности. В свою очередь, третья часть посвящена описанию получения, детальной характеристики и изучению полупроводниковых свойств материалов на основе гомо- и гетерометаллических кластерных комплексов.

Получение полимерной фазы.

Реакция ReS_2 и MoS_2 с избытком KCN при 700°C в течение 8 суток приводит к формированию полимера состава $\text{K}_6[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_5]$. Нами была изучена зависимость состава фазы $\text{K}_6[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_5]$ (**1**) от температуры синтеза полимера, а также от температуры получения исходных сульфидов рения и молибдена.

MS_2 ($\text{M} = \text{Re}, \text{Mo}$) были получены по реакции простых веществ, взятых в стехиометрических соотношениях, при температурах T_1 , равных 600, 800 или 1000°C . Оценка минимального размера частиц по формуле Шеррера из порошковых дифрактограмм для MS_2 , полученных при разных T_1 , показывает, что при увеличении температуры синтеза сульфидов увеличивается размер получаемых частиц. Полученные при разных температурах T_1 сульфиды рения и молибдена вводили в реакцию с избытком цианистого калия при температурах T_2 , равных 700, 750, 850°C . В результате были получены соединения состава $\text{K}_6[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_5]$ (**1**), значение x в которых меняется от 2,37 до 3,25, согласно данным ЭДС. При использовании сульфидов, полученных при более высоких температурах T_1 , то есть при увеличении размера частиц, образуется фаза с большим содержанием рения. Температура образования полимера T_2 аналогичным образом влияет на содержание металлов. Так, при одной температуре T_1 и при увеличении температуры T_2 от 700 до 850°C содержание рения в кластерной фазе возрастает.

Для того, чтобы установить природу твердого раствора $\text{K}_6[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_5]$ (**1**), были получены соли состава $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ ($x = 2,75 - 3,25$) (**4**), которые использовали для регистрации масс-спектров. Независимо от состава ядра все образцы содержат в масс-спектрах изотопные распределения, соответствующие анионным аддуктам, представленным на Рис. 1. Образец, полученный при $T_2 = 700^\circ\text{C}$ из MS_2 , полученных при $T_1 = 600^\circ\text{C}$, содержит значительное количество ад-

дукта с кластерным ядром $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{S}_8\}$, что коррелирует с высоким содержанием молибдена в $\text{K}_6[\{\text{Re}_{2,37}\text{Mo}_{3,63}\text{S}_8\}(\text{CN})_5]$. При повышении температуры синтеза полимера (T_2) или температуры спекания сульфидов (T_1) содержание $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$ увеличивается, а содержание $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ уменьшается. Таким образом, данные масс-спектрометрии показывают, что фаза $\text{K}_6[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_5]$ (**1**) содержит три кластерных ядра $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{S}_8\}$, $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$, $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$ с различных соотношением, которое обуславливает значения $x = 2,75 - 3,25$ в зависимости от условий синтеза.

Стоит отметить, что помимо фазы $\text{K}_6[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_5]$, нерастворимой в воде без доступа кислорода, в реакции MS_2 и KCN образуются красно-оранжевые кристаллы, которые растворяются в деаэрированной воде в атмосфере Ar . Упаривание раствора этих кристаллов в воде приводит к образованию $\text{K}_5[\{\text{Re}_{4,2}\text{Mo}_{1,8}\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ (**3**) ($T_1 = 1000$, $T_2 = 700$ °C). Согласно данным ESI-MS, в растворе соответствующей тетрафенилфосфониевой соли соединения **3** в CH_3CN присутствуют кластерные анионы $[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_5]^{5-}$ и $[\{\text{Re}_5\text{MoS}_8\}(\text{CN})_5]^{5-}$.

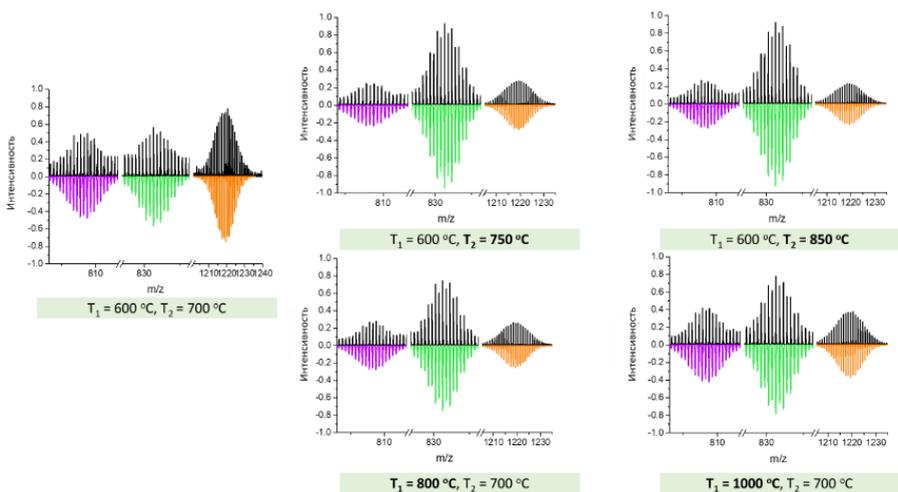


Рис. 1. Изотопные распределения кластерных аддуктов, представленных в растворе CH_3CN солей $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ приготовленных при различных T_1 (600, 800, 1000°C) и T_2 (700, 750, 850 °C) (верх). Рассчитанные изотопные распределения для соответствующих аддуктов (низ). Сигналы соответствуют аддуктам: $\{(\text{Ph}_4\text{P})[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6\}\cdot\text{H}_2\text{O}\}^{2-}$ ($m/z_{\text{расч}} = 808,75$ Да, слева), $\{(\text{Ph}_4\text{P})[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_5]\}^{2-}$ ($m/z_{\text{расч}} = 831,27$ Да, по центру), $\{\text{H}_2[\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{S}_8\}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{CN}\}^{2-}$ ($m/z_{\text{расч}} = 1220,39$ Да, справа).

Разделение смеси кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ ($x = 1-4$).

Вторым этапом работы было выделение соединений, содержащих кластерные ядра $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ с целочисленным значением x , из твердого раствора.

В реакции образования соединения **1** побочным продуктом является $\text{K}_5[\text{Re}_{4,2}\text{Mo}_{1,8}\text{S}_8(\text{CN})_6]$ (**3**), которое отделяют путем промывания продукта реакции водой без доступа воздуха. Для того, чтобы провести разделение анионов, содержа-

щих $\{\text{Re}_5\text{MoS}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$, была проведена градиентная элюэнтная хроматография. Раствор $(\text{Ph}_4\text{P})_5[\text{Re}_{4,2}\text{Mo}_{1,8}\text{S}_8(\text{CN})_6]$ в CH_3CN вводили в хроматографическую колонку, заполненную силикагелем. При дальнейшем последовательном промывании колонки CH_3CN , EtOH и H_2O , были собраны три фракции. Согласно данным масс-спектрометрии, первая фракция соответствует анионным аддуктам, содержащим только ядро $\{\text{Re}_5\text{MoS}_8\}$. В остальных же фракциях присутствует смесь кластерных анионов с ядрами $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_5\text{MoS}_8\}$. Таким образом, нам удастся выделить кластерный комплекс с ядром $\{\text{Re}_5\text{MoS}_8\}$, но с незначительным выходом.

Далее мы перешли к работе с кластерным комплексом $\text{K}_5[\{\text{Re}_{3,16}\text{Mo}_{2,84}\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ (**2**), полученным из полимерной фазы $\text{K}_6[\{\text{Re}_{3,16}\text{Mo}_{2,84}\text{S}_8\}(\text{CN})_5]$ (**1**) ($T_1 = 1000$, $T_2 = 700$ °C). Как было упомянуто, данное соединение содержит в себе кластерные ядра $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{S}_8\}$, $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$. Для разделения кластерных анионов с разным соотношением Re/Мо к раствору соединения **2** в H_2O добавляли избыток Bu_4NCl . Используя раствор 0,1 М KOH, значение pH реакционной смеси доводили до 10,5. Реакционную смесь оставили на воздухе на одну неделю, в результате образовался зеленый кристаллический осадок соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ (**5**). В ходе реакции происходит одноэлектронное окисление аниона $[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{5-}$ (23 КСЭ) до $[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (22 КСЭ) (**5**), тетрабутиламмонийная соль которого нерастворима в H_2O , в то время как анион $[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{5-}$ остается в растворе. Масс-спектрометрическое исследование раствора соединения **5** в ацетонитриле показало, что все интенсивные сигналы соответствуют аддуктам кластера $[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{n-}$ (Рис. 2).

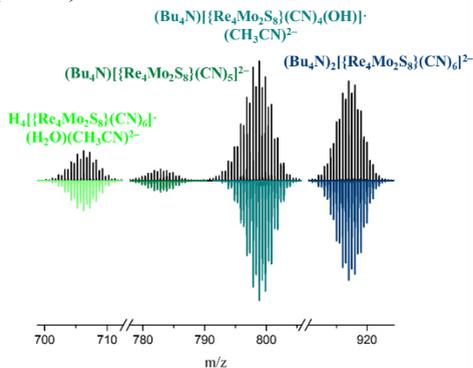


Рис. 2. Изотопные распределения кластерных аддуктов, представленных в растворе (черные линии) и рассчитанных (цветные линии): $\text{H}_4[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})_2^{2-}$ ($m/z_{\text{расч}} = 706,24$ Да, зеленая линия), $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_5]^{2-}$ ($m/z_{\text{расч}} = 782,85$ Да, темно-зеленая линия), $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2^{2-}$ ($m/z_{\text{расч}} = 798,86$ Да, бирюзовая линия), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{2-}$ ($m/z_{\text{расч}} = 916,99$ Да, синяя линия).

После осаждения соединения (**5**) маточный раствор остается интенсивно окрашенным. Оставшиеся в нем кластерные соли экстрагировали в CH_2Cl_2 . Органическую фракцию отделяли, выпаривали досуха при комнатной температуре и полученный маслянистый осадок растворяли в CH_3CN . К раствору в ацетонитриле добавляли избыток KSCN, что приводило к выпадению коричневого осадка

$K_5[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]$ (6), при этом раствор оставался окрашенным, однако по данным масс-спектрометрии в нем не содержатся анионы, содержащие кластерные ядра $\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}$ ($x = 2-4$). К водному раствору соединения (6) добавляли Ph_4PCl , что приводило к осаждению соединения (7). Масс-спектр раствора соединения (7) в CH_3CN содержит только набор пиков, соответствующих кластерным комплексам с ядром $\{Re_3Mo_3S_8\}$ (Рис. 3). На Рис. 4 приведена общая схема процесса разделения.

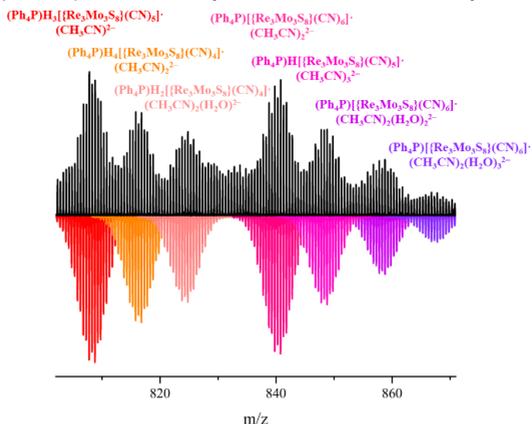


Рис. 3. Изотопные распределения кластерных аддуктов, представленных в растворе (черная линия) и рассчитанных (цветные линии): $(Ph_4P)H_3[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6] \cdot (CH_3CN)_2^{2-}$ ($m/z_{расч} = 808,27$ Да), $(Ph_4P)H_2[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6] \cdot (CH_3CN)_2^{2-}$ ($m/z_{расч} = 816,29$ Да), $(Ph_4P)H_2[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6] \cdot (CH_3CN)_2(H_2O)_2^{2-}$ ($m/z_{расч} = 824,29$ Да), $(Ph_4P)H[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6] \cdot (CH_3CN)_2^{2-}$ (840,28 Да), $(Ph_4P)H[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6] \cdot (CH_3CN)_2(H_2O)_2^{2-}$ ($m/z_{расч} = 848,29$ Да), $(Ph_4P)[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6] \cdot (CH_3CN)_2(H_2O)_2^{2-}$ ($m/z_{расч} = 858,29$ Да), $(Ph_4P)[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6] \cdot (CH_3CN)_2(H_2O)_2^{2-}$ ($m/z_{расч} = 867,29$ Да).

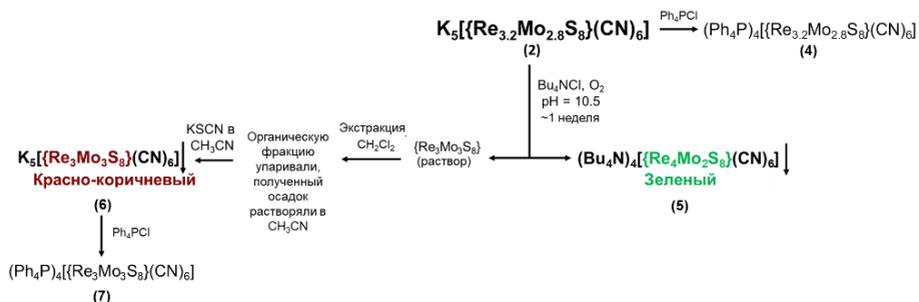


Рис. 4. Схема получения соединений, содержащих кластерные комплексы с ядрами $\{Re_3Mo_3S_8\}$ и $\{Re_4Mo_2S_8\}$, в индивидуальном виде.

Электрохимические свойства кластерных комплексов с ядрами $\{Re_4Mo_2S_8\}$ и $\{Re_3Mo_3S_8\}$.

Методом ЦВА были изучены электрохимические свойства кластерных анионов $[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{4-}$ и $[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]^{5-}$. В растворе CH_3CN соль

(Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆] демонстрирует два квазиобратимых перехода с E_{1/2} = -0,303 В и -1,186 В (относительно Ag/AgCl) (Рис. 5, а). Представленные переходы соответствуют восстановлению аниона [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]⁴⁻ (22 КСЭ) → [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]⁵⁻ (23 КСЭ) → [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]⁶⁻ (24 КСЭ).

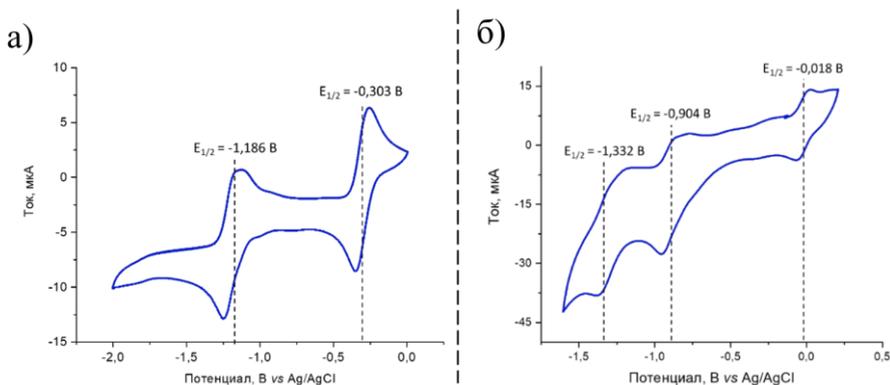


Рис. 5. а) ЦВА (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆] (5) относительно Ag/AgCl в ацетонитриле; б) ЦВА (Ph₄P)₅[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆] (7) относительно Ag/AgCl в ацетоне.

Циклическая вольтамперограмма для кластерного аниона [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁵⁻ (22 КСЭ, соединение 7) в ацетоне содержит три квазиобратимых перехода (Рис. 5, б). E_{1/2} этих процессов составляют -0,018 В, что соответствует окислительному процессу [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁵⁻ (22 КСЭ) → [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁴⁺ (21 КСЭ), и E_{1/2} -0,904 В и -1,332 В, что соответствует двум восстановительным процессам [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁵⁻ (22 КСЭ) → [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁶⁻ (23 КСЭ) → [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁷⁻ (24 КСЭ), относительно Ag/AgCl. Таким образом, введение атомов молибдена в состав металлоостова приводит к увеличению числа окислительно-восстановительных переходов и смещению их в анодную область.

Геометрия металлоостова, квантово-химические расчеты и рентгеновская спектроскопия поглощения.

Методом PCA были изучены соединения (Bu₄N)₄[{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]·2H₂O (5) и K₃[{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]·8H₂O (6), в которых кластерные анионы [{Re₄Mo₂S₈}(CN)₆]⁴⁻ и [{Re₃Mo₃S₈}(CN)₆]⁵⁻ содержат 22 КСЭ и обладают характерной для кластерных комплексов типа [M₆Q₈]L₆ геометрией. Атомы рения и молибдена в обеих структурах разупорядочены по всем позициям атомов металла, что не дает информации о локальной структуре. Свободное уточнение заселенности позиций позволяет определить состав как Re_{3,87(3)}Mo_{2,13(3)} и Re_{2,94(12)}Mo_{3,06(12)}. На основе данных масс-спектрометрии, ЭДС и элементного анализа, составы {Re₄Mo₂S₈} и {Re₃Mo₃S₈} были зафиксированы, при этом значения параметров R и wR² практически не изменились. Из-за разупорядочения невозможно установить изомерный состав полученных кластеров, а также определить межатомные расстояния Re–Re, Mo–Mo и Re–Mo.

Исследование локального координационного окружения атомов рения и молибдена 22-электронных металлических остовов {Re₃Mo₃} и {Re₄Mo₂} в соединениях

$K_2[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]$ (**6**) и $(Bu_4N)_4[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]$ (**5**) проводили методом EXAFS. В случае как соединения **5**, так и соединения **6**, расстояния Re–Re короче средних расстояний M–M, а расстояния Mo–Mo заметно длиннее. Из данных EXAFS видно, что металоостовы $\{Re_3Mo_3\}$ и $\{Re_4Mo_2\}$ в 22-электронных кластерных анионах сильно искажены (разница между самой длинной и самой короткой связью M–M составляет 0,142 и 0,129 для *гран*- и *ос*- $[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]^{2-}$, а также 0,207 и 0,052 для *цис*- и *транс*- $[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{4-}$, соответственно (Табл. 1)).

Для *цис*- и *транс*-изомеров кластерного аниона $[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{n-}$ ($n = 4-6$) и для *ос*- и *гран*-изомеров $[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]^{n-}$ ($n = 4-7$) были проведены квантово-химические расчеты в рамках DFT. Согласно расчетам, металоостов $\{Re_3Mo_3\}$, содержащий 24 КСЭ, является практически неискаженным октаэдром, а расстояния Re–Re, Re–Mo и Mo–Mo по данным оптимизированной геометрии отличаются слабо (Рис.6, а; 24 КСЭ). Удаление одного или двух электронов приводит к значительному укорочению расстояний Re–Re и удлинению расстояний Mo–Mo в металлическом ядре как в случае *ос*-, так и *гран*-изомеров (Рис. 6, а; 23 КСЭ и 22 КСЭ).

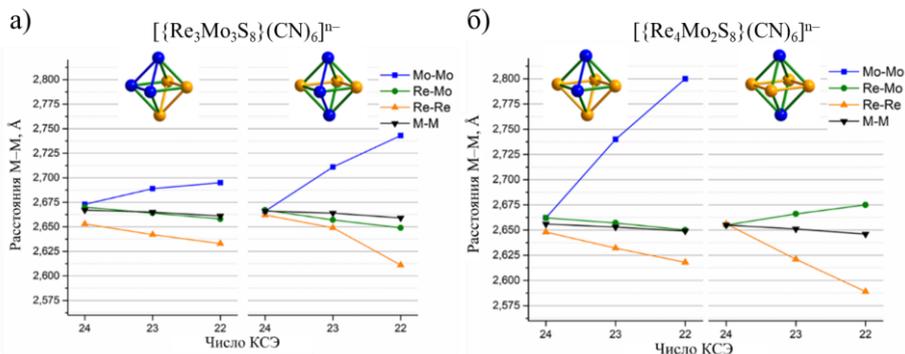


Рис. 6. Основные расстояния связей M–M (Å) по данным DFT (средние для Mo–Mo, Re–Mo, Re–Re и общее среднее M–M) для а) $[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]^{n-}$ и б) $[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{n-}$ в зависимости от КСЭ для соответствующего кластерного аниона.

Близкая картина наблюдается для кластерных анионов $[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{n-}$ ($n = 4-6$), видно, что искажение металоостова $\{Re_4Mo_2\}$ происходит при уменьшении числа КСЭ, как это было показано для $\{Re_3Mo_3\}$. Удаление одного или двух электронов в кластерном ядре $\{Re_4Mo_2S_8\}$ приводит к укорочению расстояний Re–Re и удлинению расстояний Mo–Mo (Рис. 6, б).

Таким образом, данные расчетов и EXAFS показывают, что металоостовы $\{Re_3Mo_3\}$ и $\{Re_4Mo_2\}$ в анионах с 22 КСЭ сильно искажены, а структурные данные дают усредненную картину из-за несовпадения симметрии решетки кристалла и локальной симметрии кластерного аниона. Показано, что межатомные расстояния M–M в анионах $[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]^{2-}$ и $[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{4-}$, определенные теоретически методом квантово-химических расчетов и экспериментально из спектров EXAFS, хорошо согласуются друг с другом (Табл. 1, 2).

Табл. 1. Сравнительный анализ расстояния М–М (Å) для $[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{5-}$, определенных методами EXAFS, DFT (PCA $R_{M-M} = 2.623(3)$).

Å	<i>тран</i> - $[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{5-}$		<i>оc</i> - $[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{5-}$	
	EXAFS	DFT	EXAFS	DFT
R_{Mo-Mo}	2,75(2)	<2,695>	2,741	<2,743>
R_{Mo-Re}	2,630(6)	<2,658>	2,642	<2,649>
R_{Re-Re}	2,608(4)	<2,633>	2,612	<2,611>
R_{M-M}	<2,655>	<2,661>	<2,659>	<2,659>

Табл. 2. Сравнительный анализ расстояния М–М (Å) для $[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$, определенных методами EXAFS, DFT (PCA $R_{M-M} = 2,597(1)–2,623(1)$ <2,615>).

Å	<i>цис</i> - $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$		<i>транс</i> - $[\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$	
	EXAFS	DFT	EXAFS	DFT
R_{Mo-Mo}	2,80(3)	<2,800>	–	–
R_{Mo-Re}	2,644(3)	<2,650>	2,644(3)	<2,675>
R_{Re-Re}	2,593(4)	<2,618>	2,592(4)	<2,589>
R_{M-M}	<2,635>	<2,649>	<2,627>	<2,646>

Взаимодействие кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ с производными пиридина.

Изначально, для замещения цианидных лигандов была отработана методика, в которой использовался кластерный комплекс $\text{K}_5[\{\text{Re}_{3,2}\text{Mo}_{1,8}\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$, содержащий смесь кластерных ядер $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ ($x = 2–4$). Для замещения CN-лигандов в ампулу помещали соль $\text{K}_3[\{\text{Re}_{3,2}\text{Mo}_{1,8}\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ в смеси H_2O , CH_3CN и EtOH , взятых в различном соотношении. Синтез проводили в запаянной ампуле при 160°C в течение 96–120 часов с медленным охлаждением реакционной смеси. Так были получены соединения состава $[\{\text{Re}_{3,3}\text{Mo}_{2,7}\text{S}_8\}(\text{py})_6]$ (**8**), $[\{\text{Re}_{3,7}\text{Mo}_{2,3}\text{S}_8\}(\text{etpy})_6]$ (**11**) и $[\{\text{Re}_{3,5}\text{Mo}_{2,5}\text{S}_8\}(\text{tbp})_6]$ (**14**) (Рис. 7). После отработки методики синтеза и выделения пиридиновых комплексов на соединениях, содержащем смесь кластерных ядер, мы провели реакции замещения с использованием индивидуальных соединений **5** и **6** с целочисленными значениями x в кластерном ядре. Это позволило нам получить серию соединений $[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{py})_6]$ (**9**), $[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{py})_6]$ (**10**), $[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{etpy})_6]$ (**12**), $[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{etpy})_6]$ (**13**), $[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{tbp})_6]$ (**15**), $[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{tbp})_6]$ (**16**).

Было отмечено, что, в случае использования пиридина и 4-этилпиридина, для всех комплексов образуются изоструктурные соединения. В случае проведения синтеза с 4-трет-бутилпиридином кристаллическая упаковка получаемых соединений зависит от состава вступающего в реакцию кластерного комплекса. Так, соединение $[\{\text{Re}_{3,5}\text{Mo}_{2,5}\text{S}_8\}(\text{tbp})_6]$ (**14**) кристаллизуется в тетрагональной сингонии в пр. гр. $P42/n$, а между молекулами 4-трет-бутилпиридина соседних кластерных комплексов возникает $\text{CH}\dots\pi$ взаимодействие и π - π стекинг. В кристаллической структуре $[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{tbp})_6]$ (**15**) и $[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{tbp})_6]$ (**16**) на одну формульную единицу приходится две кристаллизационные молекулы ацетонитрила, больше не наблюдается π - π стекинг между пиридиновыми кольцами, однако остается слабое $\text{CH}\dots\pi$ взаимодействие. Однако стоит отметить, что во всех случаях для кластерных комплексов состава $[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}L_6]$ при переходе от $x = 3$ к $x = 2$ происходит изменение числа КСЭ от 23 до 24, что отражается в укорочении средних расстояний связей металл-металл, металл-сера и металл-азот. Также во всех соединениях кластерные фрагменты связаны многочисленными слабыми взаимодействиями, такими как π - π стекинг и $\text{CH}\dots\pi$ взаимодействие, что в совокупности с их электронейтральностью приводит к тому, что полученные соединения не растворимы в доступных неполярных и полярных растворителях.

Фотоэлектроды на основе кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}$ и $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ (Q = S, Se).

В настоящей работе были получены и охарактеризованы фотоэлектроды на основе растворимых в ацетонитриле кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{Cl}_6]$ (Q = S, Se). С помощью метода EPD проводили осаждение $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{Cl}_6]$ (Q = S, Se) на поверхность FTO. В раствор кластерного комплекса в ацетонитриле помещали электроды – стальную пластинку и пластинку FTO, после чего прикладывали постоянное напряжение 40 В в течение 30 секунд (Рис. 8). Таким образом нами были получены четыре фотоэлектрода $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}@FTO$ и $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}@FTO$ (Q = S, Se).

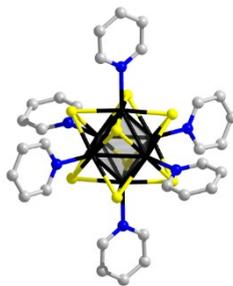


Рис. 7. Структура кластерных комплексов $[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{py})_6]$. Цветовой код: Re/Mo (черный), S (желтый), N (синий), C (серый).

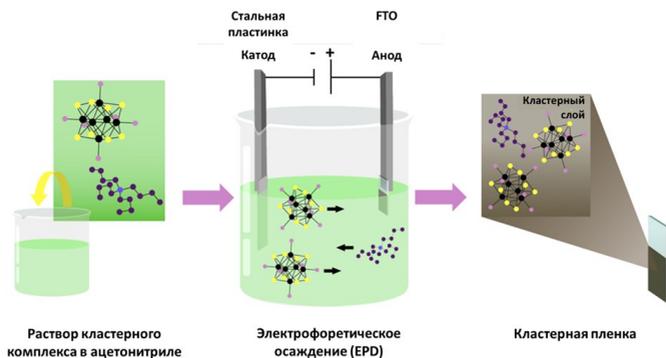


Рис. 8. Схематический процесс электрофоретического осаждения (EPD) кластерных комплексов с ядрами $\{Re_6Q_8\}$ и $\{Re_4Mo_2Q_8\}$ на подложку FTO.

Для определения состава и подтверждения сохранения кластерного ядра в процессе EPD, $\{Re_6Q_8\}@FTO$ и $\{Re_4Mo_2Q_8\}@FTO$ исследовали рядом методов: ЭДС, спектроскопии комбинационного рассеяния и РФЭС. Согласно полученным данным, после осаждения на поверхность FTO кластерное ядро $\{Re_6Q_8\}$ ($Q = S, Se$) сохраняется, а часть хлоридных лигандов замещается на молекулы воды. В свою очередь, данные, полученные для $\{Re_4Mo_2Q_8\}@FTO$, показывают, что кластерное ядро и цианидные лиганды сохраняются в процессе осаждения. Процесс EPD не приводит к изменению числа КСЭ. Для всех пленок наблюдается частичная потеря катионов Vi_4N^+ , при этом изменение заряда компенсируется H_3O^+ .

Для того чтобы изучить фотоэлектрохимические свойства $\{Re_6Q_8\}@FTO$ и $\{Re_4Mo_2Q_8\}@FTO$ ($Q = S, Se$), их интегрировали в качестве рабочего электрода в трехэлектродную электрохимическую ячейку. Фотоотклик и полупроводниковый характер полученных пленок показывают кривые зависимости тока от потенциала (I-U), записанные при переключаемом освещении (Рис. 9, Рис. 10).

Полученные электрохимические характеристики указывают на различный тип проводимости для $\{Re_6S_8\}@FTO$ и $\{Re_6Se_8\}@FTO$. Кривые I-U для $\{Re_6S_8\}@FTO$ показывают амбиполярный характер свойств полученного электрода (Рис. 7, а). В области низких потенциалов наблюдается ток фотовосстановления при освещении электрохимической ячейки и, наоборот, в области более высоких потенциалов, после 0,25 В (относительно Ag/AgCl) – ток фотоокисления, что говорит о смене основных носителей заряда. При этом для $\{Re_6Se_8\}@FTO$ в кривой I-U наблюдается только ток фотовосстановления, вне зависимости от приложенного потенциала (Рис. 9, б).

Для определения неосновных носителей заряда наблюдали за изменением потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) при освещении $\{Re_6Q_8\}@FTO$ (Рис. 9, в и г). Известно, что уменьшение (или увеличение) ПРЦ при освещении указывает на то, что дырки (либо электроны) являются неосновными носителями заряда, что показывает n-тип (либо p-тип) проводимости полупроводника. Таким образом, для амбиполярной пленки $\{Re_6S_8\}@FTO$ преобладает движение электронов (Рис. 9, в), что согласуется с более низким током фотовосстановления по сравнению с током фотоокис-

ления (Рис. 9, а). И наоборот, пленка на основе кластерного ядра $\{Re_6Se_8\}$ представляет собой полупроводниковый слой р-типа (Рис. 9, г).

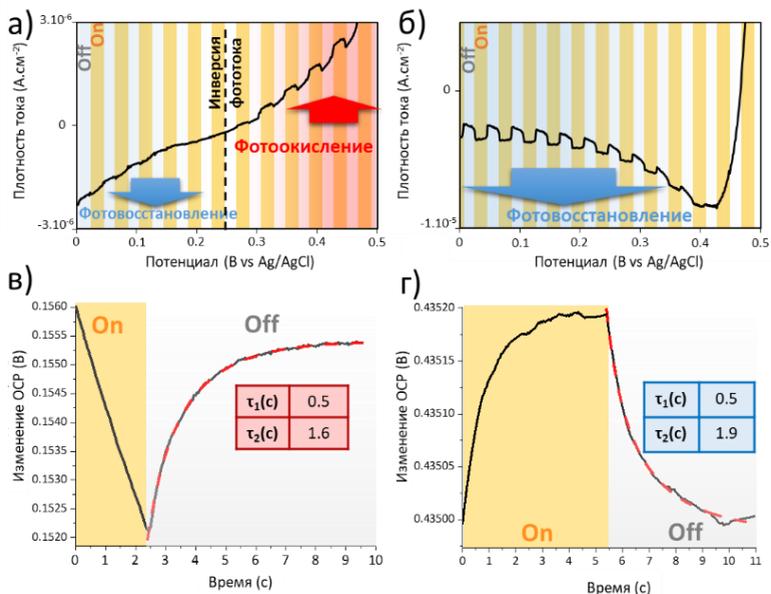


Рис. 9. Кривые тока от потенциала при переключаемом освещении для а) $\{Re_6S_8\}@FTO$ и б) $\{Re_6Se_8\}@FTO$.

Для определения свойств $\{Re_4Mo_2Q_8\}@FTO$ измерения проводили в ацетонитриле, содержащем KI (6 ммоль/л) и I₂ (0,3 ммоль/л). Согласно кривой зависимости плотности тока от потенциала пленки $\{Re_4Mo_2S_8\}@FTO$ и $\{Re_4Mo_2Se_8\}@FTO$ проявляют амбиполярные свойства: в положительной области потенциалов наблюдается ток фотоокисления, а в отрицательной ток фотовосстановления (Рис. 10). Стоит отметить, что фотоотклик для $\{Re_4Mo_2Q_8\}@FTO$ меньше, чем для аналогичных электродов $\{Re_6Q_8\}@FTO$. Ток фотоокисления пленки $\{Re_4Mo_2Se_8\}@FTO$ меньше, чем ток фотовосстановления, что может свидетельствовать о преобладании дырок как основных носителей заряда.

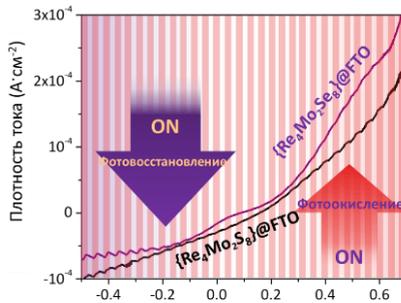


Рис. 10. Поляризационная кривая при переключаемом освещении для $\{Re_4Mo_2S_8\}@FTO$ (черная) и $\{Re_4Mo_2Se_8\}@FTO$ (фиолетовая).

Энергетические диаграммы полученных материалов (Рис. 11) были построены по положению уровней Ферми, положению валентной зоны (разница $E_{VB} - E_F$ оце-

нивалась по измерениям РФЭС) и величине оптических запрещенных зон ($E_{CB} - E_{VB}$). Положение энергетических уровней согласуется с типом проводимости, определенным из фотоэлектрохимических измерений. Уровень Ферми для $\{Re_6S_8\}@FTO$ расположен близко к валентной зоне, как и должно быть для полупроводника p-типа. Напротив, уровень Ферми для $\{Re_6S_8\}@FTO$ расположен близко к середине запрещенной зоны и ближе к зоне проводимости, что объясняет амбиполярное поведение полупроводниковых пленок на основе $\{Re_6S_8\}$ с преобладанием движения электронов.

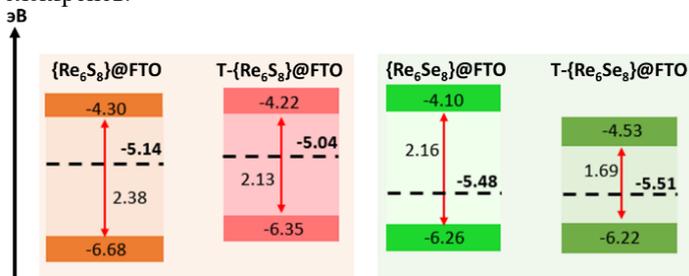


Рис. 11. Рассчитанные энергетические диаграммы для $\{Re_6S_8\}@FTO$ и $T-\{Re_6S_8\}@FTO$ (оранжевая часть), и для $\{Re_6Se_8\}@FTO$ и $T-\{Re_6Se_8\}@FTO$ (зеленая часть).

Положение энергетических уровней для $\{Re_4Mo_2Q_8\}@FTO$ подтверждает наблюдаемые амбиполярные электронные свойства. Уровни Ферми, полученные из наклонов графиков Мотта-Шоттки, располагаются практически в середине запрещенной зоны, что соответствует полученным фотоэлектрохимическим свойствам (Рис. 12).

Чтобы достичь более высокого фототклика, увеличить проводимость фотополупроводников за счет увеличения контактов между кластерными строительными блоками, $\{Re_4Q_8\}@FTO$ и $\{Re_4Mo_2Q_8\}@FTO$ отжигали при $200^\circ C$ в течение 1 часа. Согласно ЭДС, данным спектроскопии комбинационного рассеяния и РФЭС доказано, что кластерные ядра в пленках сохраняют зарядовое состояние и состав в процессе отжига. Из-за термической стабильности кластерных халькогенидных комплексов до $200^\circ C$ в процессе нагрева, изменение их физических свойств связано с уменьшением расстояния между кластерными строительными блоками, что сопровождается уменьшением толщины отожженных пленок в несколько раз.

Таким образом, в результате отжига изменяются энергетические уровни, уровень Ферми становится ближе к зоне проводимости для $T-\{Re_6S_8\}@FTO$ и валентной зоне для $T-\{Re_6Se_8\}@FTO$ из-за изменения потенциалов плоских зон, расстояния $E_F - E_{VB}$ и уменьшения ширины запрещенной зоны. Наконец, для $T-\{Re_6Q_8\}@FTO$

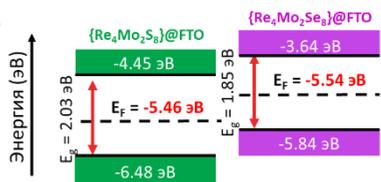


Рис. 12. Рассчитанные энергетические диаграммы для пленок $\{Re_4Mo_2S_8\}@FTO$ (слева) и $\{Re_4Mo_2Se_8\}@FTO$ (справа).

уровень Ферми расположен несколько глубже в запрещенной зоне и находится ближе к середине запрещенной зоны (Рис. 11). Происходит усиление амбиполярных свойств $T\text{-}\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{@FTO}$ и улучшение фотопроводимости, а токи фотоокисления и фотовосстановления увеличиваются. Для $T\text{-}\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{@FTO}$ отжиг приводит к появлению низкого тока фотоокисления в положительной области потенциалов, однако перенос заряда по-прежнему обусловлен переносом дырок. Усиление фотоотклика для $T\text{-}\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{@FTO}$ скорее всего обусловлено: уменьшением ширины запрещенной зоны и улучшением собственной проводимости, приводящей к уменьшению электронно-дырочной рекомбинации.

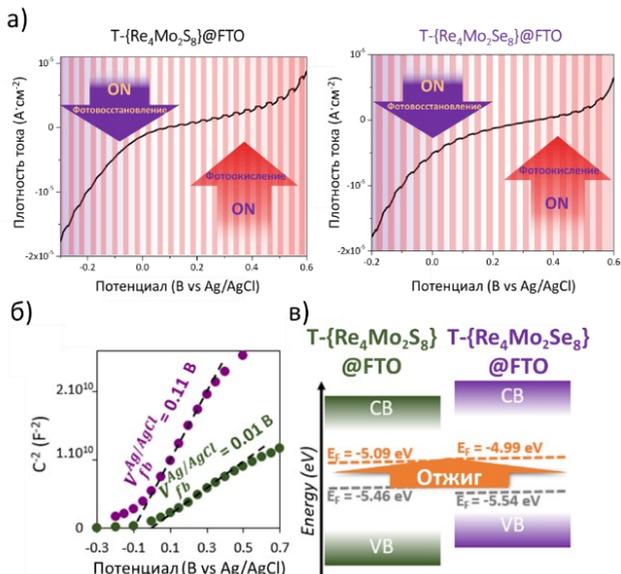


Рис. 13. а) Поляризационные кривые для $T\text{-}\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}\text{@FTO}$ (слева) и $T\text{-}\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}\text{@FTO}$ (справа); б) Графики Мотта-Шоттки для $T\text{-}\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}\text{@FTO}$ (зеленая) и $T\text{-}\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Se}_8\}\text{@FTO}$ (фиолетовая); в) Сравнение Уровня Ферми (E_f) $T\text{-}\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}\text{@FTO}$ (оранжевый) и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}\text{@FTO}$ (серый).

Для $T\text{-}\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}\text{@FTO}$ изменяется стабильность полученных пленок, поэтому кривые зависимости плотности тока от потенциала были измерены в водном растворе (Рис. 13, а). По поляризационным кривым видно, что оба нагретых фотоэлектрода демонстрируют амбиполярное поведение. Ток фотоокисления преобладает над током фотовосстановления, что согласуется с графиками Мотта-Шоттки, которые имеют положительный наклон (Рис. 13, б). Тем не менее, значения E_b незначительно отличаются и смещены в сторону больших значений относительно $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}\text{@FTO}$ (Рис. 13, в).

Поскольку проводимость в $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{@FTO}$ обусловлена электронами, а в $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{@FTO}$ дырками, мы исследовали возможность создания микро p-n переходов в пленках, содержащих смесь $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$. Цель состояла в улучшении

фотоотклика пленок за счет увеличения разделения носителей заряда из-за электрического поля, индуцируемого микро-p-n переходами ($\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ (p-тип) – $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$ (n-тип)). Пленку, содержащую кластерные комплексы с ядрами $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$, получали методом EPD (напряжение 40 В в течение 30 с) из растворов содержащих одновременно $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]$, взятых в объемном отношении 2,5:1, которое привело к получению пленки, содержащей по данным ЭДС $\text{S}/\text{Se} = 1:1$ ($\{\text{Re}_6\text{S}_8\}/\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}@/\text{FTO}$).

При смешении ядер кластеров $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$ поведение p-типа преобладает для всех соотношений $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}:\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$. Полученные экспериментальные данные показывают создание p-n-перехода и наличие взаимодействия между кластерными фрагментами в составе $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}/\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}@/\text{FTO}$. Между двумя кластерными частицами генерируются микроэлектрические поля, которые облегчают разделение фотогенерированных электронно-дырочных пар. Это приводит к улучшению свойств фотопроводимости пленок $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}/\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}@/\text{FTO}$. Генерируемый фототок значительно выше, чем фототоки, зарегистрированные для фотоэлектродов $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}@/\text{FTO}$ и $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}@/\text{FTO}$ (Рис. 14). Более высокие характеристики были достигнуты при отжиге $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}/\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}@/\text{FTO}$ при 200 °С в течение 1 ч (Рис. 14), как это было сделано в случае $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}@/\text{FTO}$ (Q = S, Se).

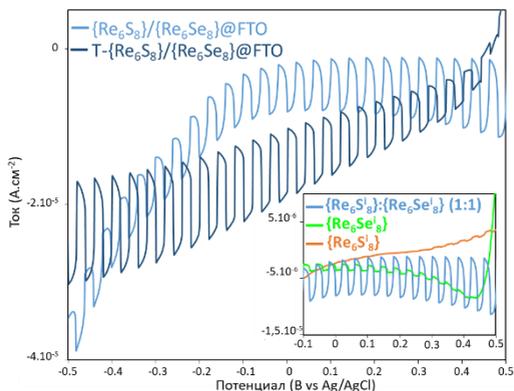


Рис. 14. Кривые тока от потенциала при переключаемом освещении для $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}/\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}@/\text{FTO}$ и $\text{T-}\{\text{Re}_6\text{S}_8\}/\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}@/\text{FTO}$ и сравнение полученных кривых с пленками на основе кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$ соответственно.

В результате работы были получены первые фотоэлектроды на основе кластерных комплексов рения, а также кластерных комплексов рения-молибдена. Оказалось, что морфология и стабильность $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}@/\text{FTO}$ сильно отличается от $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}@/\text{FTO}$ (Q = S, Se). При сравнении фотоэлектрохимических характеристик полученных фотоэлектродов, видно, что для $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}@/\text{FTO}$ плотность носителей заряда (N), выше чем для $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}@/\text{FTO}$. При этом значения фототока (I_{ph}) для $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}@/\text{FTO}$ больше, чем для гомометаллических аналогов, что может быть связано с уменьшением ширины запрещенной зоны. Отжиг полученных покрытий при 200 °С приводит в случае $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}@/\text{FTO}$ к значительному увеличению фото-

электрохимических характеристик. Еще лучшие характеристики были получены при создании микро-p-n-перехода, за счет того, что для сульфидной и селенидной пленки характерны противоположные основные носители заряда. Отжиг в случае $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}$ @FTO приводит к увеличению стабильности полученных пленок, однако основной тип носителей заряда становится одинаковым.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что состав твердого раствора $\text{K}_6[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8(\text{CN})_5]$ ($x = 2,75-3,25$) зависит от температуры спекания сульфидов MS_2 ($M = \text{Re}, \text{Mo}$) и температуры синтеза. Фаза с большим содержанием Re в кластерном ядре образуется при повышении этих температур, а фаза с большим содержанием Mo – при понижении. Установлено, что полученная фаза содержит кластерные ядра $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$, $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{S}_8\}$.
2. На основе различной растворимости и окислительно-восстановительных свойств гетерометаллических кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ разработаны методики их выделения в виде индивидуальных соединений. Соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_5[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ получены в препаративных количествах.
3. Согласно данным ЦВА для соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и $(\text{Ph}_4\text{P})_5[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ увеличение содержания Mo в кластерном ядре приводит к увеличению числа электрохимических переходов и смещению их потенциалов в катодную область.
4. Данные EXAFS и квантово-химических расчетов в рамках метода DFT для кластерных анионов $[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 4-7$) и $[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 4-6$) показывают, что межатомные расстояния Re–Re уменьшаются, а Mo–Mo увеличиваются при окислении кластерного ядра, что сопровождается значительным искажением металлоостова, средние расстояния M–M при этом меняются слабо.
5. Найдены условия замещения цианидных терминальных лигандов на производные пиридина в соединениях $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_5[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$. В результате получен ряд соединений $[\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}\text{L}_6]$ ($x = 2-3$; $L = \text{py}, \text{etpy}, \text{tbp}$).
6. Разработаны методики нанесения кластерных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ и $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{Q}_8\}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) на подложку FTO с образованием стабильных покрытий с полупроводниковой проводимостью, обеспечиваемой наличием электронов и дырок в качестве основных носителей заряда. Для пленок, содержащих одновременно кластерные комплексы с ядрами $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ и $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$, показана возможность создания микро p-n перехода.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Lappi, T. I., Gaifulin, Y. M., Yanshole, V. V., Cordier, S., Naumov, N. G. Evidences of the non-stoichiometry and control of the composition of the cluster-based solid solution $\text{K}_6[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8(\text{CN})_5]$ ($x=2.75-3.63$) // J. Solid State Chem. – 2023. – V. 319. – 123785.
2. Muravieva, V. K., Gayfulin, Y. M., Lappi, T. I., Dorcet, V., Sukhikh, T. S., Lemoine, P., Ryzhikov, M. R., Mironov, Y. V., Cordier, S., Naumov, N. G. Apical Cyanide Ligand Substitution in Heterometallic Clusters $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019. – N. 22. – P. 2685–2690.

3. Lappi, T., Cordier, S., Gayfulin, Y., Ababou-Girard, S., Grasset, F., Uchikoshi, T., Naumov, N. G., Renaud, A. Nanoarchitectonics of Metal Atom Cluster-Based Building Blocks Applied to the Engineering of Photoelectrodes for Solar Cells // Solar RRL. – 2023. – V. 7. – N. 6. – 2201037.
4. Lappi, T. I., Gayfulin, Y. M., Renaud, A., Prestipino, C., Lemoine, P., Yanshole, V. V., Muravieva, V. K., Cordier, S., Naumov, N. G. From $K_6[Re_{6-x}Mo_xS_8(CN)_5]$ Solid Solution to Individual Cluster Complexes: Separation and Investigation of $[Re_4Mo_2S_8(CN)_6]^{4-}$ and $[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]^{3-}$ Heterometallic Clusters // Molecules. – 2023. – V. 28. – N. 15. – 5875.
5. Лаппи Т.И., «Синтез, строение и реакционная способность кластерных комплексов с ядром $\{Re_3Mo_3S_8\}$ » // 56-я Международная Научная Студенческая Конференция. – Новосибирск, 2018. С. 83.
6. Lappi T.I., Gayfulin Y.M., Sukhikh T.S., Naumov N.G., Mironov Y.V., «Cluster compounds with $\{Re_3Mo_3S_8\}$ core: synthesis, structure and reactivity» // Всероссийская конференция по неорганической химии «InorgChem 2018». – Астрахань, 2018. С. 258.
7. Лаппи Т.И., «Синтез, строение и реакционная способность кластерных комплексов с ядром $\{Re_3Mo_3S_8\}$ » // II Всероссийская «Байкальская школа-конференция по химии». – Иркутск, 2018. С. 80.
8. Лаппи Т.И., «Изучение гетерометаллических кластерных комплексов с ядром $\{Re_3Mo_3S_8\}$ » // 57-я Международная Научная Студенческая Конференция. – Новосибирск, 2019. С. 119.
9. Лаппи Т.И., Гайфулин Я.М., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., «Синтез, строение и реакционная способность кластерных комплексов с ядром $\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}$ ($x = 1-4$)» // V Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM. – Новосибирск, 2019. С. 49.
10. Lappi T.I., Renaud A., Gayfulin Y.M., Lemoine P., Cordier S., Grasset F., Uchikoshi T., Naumov N.G., «Heterometallic Re-Mo clusters-based chalcogenides: From solid state chemistry to functional building blocks for solar cell applications» // CLUSPOM-MiniSymposium. – Новосибирск, Ренн, Версаль, 2021. С. 5.
11. Lappi T.I., Gayfulin Y.M., Naumov N.G., Cordier S., «Cluster complexes with $\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}$ ($x = 1-4$) core: synthesis, structure and reactivity» // JED 3M. – Ренн, 2022.
12. Lappi T.I., Gayfulin Y.M., Lemoine P., Prestipino C., Naumov N.G., Cordier S., «Cluster complexes with $\{Re_{6-x}Mo_xS_8\}$ ($x = 2-4$) core: synthesis, structure and reactivity» // JDD 2022. – Ренн, 2022.
13. Renaud A., Lappi T., Jouan P., Dumait N., Ababou-Girard S., Gayfulin Y., Barreau N., Jobic S., Naumov N., Uchikoshi T., Grasset F., Cordier S., «Evidences of the Ambipolar Behaviour of Mo_6 cluster iodides in All Inorganic Solar Cells: A new example of Nanoarchitectonic concept» // Matériaux 2022. – Лиль, 2023.
14. Renaud A., Lappi T., Gayfulin Y., Naumov N., Ababou-Girard S., Uchikoshi T., Grasset F., Cordier S., «Nanoarchitectonics of metal atom cluster-based building blocks applied to the engineering of photoelectrodes for solar cell applications» // Congress SCF 2023. – Нант, 2023.

Благодарности

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

ЛАПШИ Татьяна Игоревна

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ЯДРОМ $\{Re_3Mo_3S_8\}$ И $\{Re_4Mo_2S_8\}$

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 13.09.2023

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 148

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090