

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

На правах рукописи

УЛАНТИКОВ Антон Александрович

**ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ С ЛИГАНДАМИ
ПИРИДИНОВОГО РЯДА: СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Гайфулин Яков Максумович

Новосибирск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	16
1.1. Основные понятия	16
1.1.1. Состав и строение октаэдрических кластерных комплексов рения, молибдена и вольфрама	16
1.1.2. Методы изучения электрохимических свойств	17
1.1.3. Электрохимический параметр Левера	23
1.2. Синтетические подходы к получению октаэдрических кластерных комплексов рения, молибдена и вольфрама.....	24
1.2.1. Методы получения полимерных соединений с ядрами $\{M_6X_8\}^{4+}$ и $\{Re_6Q_8\}^{2+}$	24
1.2.2. Методы получения молекулярных соединений с ядрами $\{M_6X_8\}^{4+}$ и $\{Re_6Q_8\}^{2+}$	25
1.2.3. Способы модификации внешнего лигандного окружения кластеров с ядрами $\{M_6X_8\}^{4+}$ и $\{Re_6Q_8\}^{2+}$	26
1.2.4. Методы получения кластерных комплексов молибдена и вольфрама с ядром $\{M_6Q_8\}$ (M = Mo, W)	29
1.3. Электрохимическое поведение октаэдрических кластерных комплексов рения.	31
1.3.1. Влияние внутренних халькогенидных лигандов и их замещения на галогенидные в ядре $\{Re_6Q_8\}^{2+}$ на электрохимические свойства октаэдрических кластерных комплексов рения.....	31
1.3.2. Влияние замещения внешних неорганических лигандов (L = Cl, Br, I, CN, NSC) в кластерах $[Re_6Q_8L_6]^{4-}$ на электрохимические свойства	33
1.3.3. Влияние органических лигандов L на электрохимические свойства кластерных комплексов $[Re_6Se_8(PEt_3)_5L]$	34

1.3.4. Влияние координации различных фосфиновых лигандов вида $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1 - 6$) на значение потенциала окисления кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$	38
1.3.5. Электрохимические свойства димеров и дендримеров на основе кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$	40
1.3.6. Корреляция значений потенциала окисления кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ со значениями pK_a и суммой электрохимических параметров Левера лигандов	43
1.3.7. Влияние координации редокс активных органических молекул пиридинового ряда L к кластерному ядру $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ на проявляемые кластерами $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{L})_n\text{Cl}_{6-n}]^{4-n-}$ электрохимические процессы восстановления	46
1.4. Окислительно-восстановительное поведение октаэдрических кластерных комплексов молибдена.....	49
1.4.1. Влияние внутренних и внешних галогенидных лигандов на электрохимические свойства октаэдрических кластерных комплексов молибдена $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{Y}_6]^{2-}$	49
1.4.2. Влияние замещения внутренних галогенидных лигандов на халькогенидные в ядре $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) на электрохимические свойства октаэдрических кластерных комплексов молибдена.....	51
1.4.3. Электрохимические свойства халькогенидного кластерного комплекса молибдена $[\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{7-}$	53
1.4.4. Влияние координации органических лигандов L к кластерному ядру $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) на значения потенциалов окисления кластерного ядра, и корреляция потенциалов со значениями pK_a лигандов	54
1.4.5. Электрохимические свойства халькогенидных кластеров молибдена $[\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и их изменения при модификации кластерного ядра.....	57
1.5. Окислительно-восстановительное поведение октаэдрических кластерных комплексов вольфрама.....	61
1.5.1. Влияние внутренних галогенидных X и внешних неорганических Y лигандов на электрохимические свойства октаэдрических кластерных комплексов вольфрама $[\text{W}_6\text{X}_8\text{Y}_6]^{2-}$	61

1.5.2. Влияние координации органических лигандов L к кластерному ядру $\{W_6I_8\}^{4+}$ на значения потенциалов окисления кластерного ядра и его корреляция со значениями pK_a лигандов.....	62
1.5.3. Электрохимические свойства халькогенидных кластерных комплексов вольфрама $\{W_6S_8\}L_6$ с фосфор- и серосодержащими органическими лигандами L .	63
1.6. Заключение	66
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	67
2.1. Приборы и материалы	67
2.2. Синтез кластерных комплексов	68
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	77
3.1. Синтез.....	77
3.2. Описание кристаллических структур	83
3.2.1. Кластерные комплексы $[Re_6Q_8(bpy)_4X_2]$	83
3.2.2. Кластерные комплексы $[Re_6Q_8(ppy)_4X_2]$	87
3.2.3. Кластерные комплексы $[Re_6S_8(bpy)_4(CN)_2]$ и $Cs_{1,7}K_{0,3}[Re_6S_8(bpy)_2(CN)_4]$	91
3.2.4. Кластерные комплексы $[Re_6Q_8(bpe)_4X_2]$	95
3.2.5. Изменения геометрических параметров кластерных фрагментов $[Re_6Q_8(L)_4X_2]$ (L = bpy, bpe и bpp) и $[Re_6S_8(bpy)_2(CN)_4]^{2-}$ с различными апикальными лигандами	99
3.3. Описание электронных структур	100
3.4. Люминесцентные свойства	104
3.4.1. Люминесцентные свойства кластеров $[Re_6Q_8(L)_4X_2]$	104
3.4.2. Изменение спектроскопических характеристик кластеров в зависимости от состава внутреннего и внешнего лигандного окружения.....	108
3.5. Электрохимические свойства и сопоставление с квантово-химическими расчетами.....	110
3.5.1. Электрохимические свойства производных пиридина	110

3.5.2. Смещение потенциалов восстановления лигандов L при координации к кластерному ядру	111
3.5.2.1. Кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$	111
3.5.2.2. Кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{ppy})_4\text{X}_2]$	119
3.5.2.3. Кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpe})_4\text{X}_2]$	119
3.5.2.4. Кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpp})_4\text{X}_2]$	122
3.5.2.5. Кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4\text{X}_2]$	126
3.5.3. Влияние природы органического лиганда L на способность полученных кластеров к процессам восстановления	129
3.5.4. Закономерности изменения расположения ВЗМО и НСМО полученных кластеров от типа лиганда L	130
3.5.5. Независимый контроль расположения ВЗМО и НСМО кластерных комплексов с помощью типа и количества координированных органических лигандов	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	136
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	137
БЛАГОДАРНОСТИ	139
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	140
ПРИЛОЖЕНИЯ	161

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- КСЭ – кластерные скелетные электроны
- МО – молекулярная орбиталь
- bpy – 4,4'-бипиридин
- ppy – 4-фенилпиридин
- bpe – 1,2-бис(4-пиридин)этилен
- bpp – 1,3-бис(4-пиридин)пропан
- TBP – 4-(*трет*-бутил)пиридин
- Fc – ферроцен
- SCE – каломельный электрод сравнения
- ACN – ацетонитрил
- DMCO – диметилсульфоксид
- NMP – N-метил-2-пирролидон
- DFT (density functional theory) – теория функционала плотности
- dppm – бис(дифенилфосфино)метан $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$
- dmpe – 1,2-бис(диметилфосфино)этан $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$
- dppp – 1,3-бис(диметилфосфино)пропан $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$
- dppb – 1,4-бис(диметилфосфино)бутан $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$
- dpppen – 1,5-бис(диметилфосфино)пентан $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2$
- dpph – 1,6-бис(диметилфосфино)гексан $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2$
- PPh₃ – трифенилфосфин
- ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь
- НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь
- λ – длина волны
- $\lambda_{\text{возб}}$ – длина волны возбуждения
- $\lambda_{\text{эм}}$ – длина волны, соответствующая максимуму спектра люминесценции
- $\tau_{\text{эм}}$ – время жизни эмиссии
- $\Phi_{\text{эм}}$ – квантовый выход эмиссии
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия или вольтамперограмма
- ДИВ – дифференциальная импульсная вольтамперометрия
- КВВ – квадратно-волновая вольтамперометрия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ИК – инфракрасная спектроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

СНН – элементный С, Н, N-анализ

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

м.д. – миллионная доля; единица измерения, равная 10^{-6} от выбранного значения

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Октаэдрические кластерные комплексы рения $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) являются объектом неугасаемого интереса исследователей на протяжении вот уже нескольких десятилетий [1,2], поскольку обладают рядом перспективных функциональных свойств, таких как яркая фосфоресценция в красной области спектра [3–7], способность генерировать синглетный кислород [8–10] и рентгеноконтрастность [11–13]. На основе этих свойств в последнее десятилетие было получено множество функциональных материалов, включающих люминесцентные наночастицы, препараты для биовизуализации и фотодинамической терапии [9,10] и жидкие кристаллы [14,15]. Важной особенностью кластеров рения является способность к обратимому окислению кластерного ядра [16,17]. При окислении происходит изменение заряда, спектроскопических свойств и магнитного момента кластерных комплексов, однако геометрия ядра не претерпевает значительных изменений, что позволяет обратимо «переключать» эти свойства при помощи приложенного потенциала. В сочетании с высокой химической и термической стабильностью это позволяет использовать кластеры рения в качестве катализаторов и сенсорных материалов [18–21].

Было показано, что потенциал окисления кластеров существенно зависит от типа внутренних лигандов Q и апикальных лигандов L , что позволяет получать соединения с требуемым значением потенциала с помощью варьирования лигандного окружения. В то же время, *восстановление* кластеров на основе ядер $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ в случае неорганических лигандов L необратимо и приводит к их разрушению. Координация редокс активных (в данном случае – способных к обратимым окислительно-восстановительным процессам) органических молекул, в частности, соединений пиридинового ряда, делает октаэдрические кластеры способными не только к одноэлектронному окислению кластерного ядра, но и к лиганд-центрированным процессам восстановления. Это направление исследований изучено слабо и представляет большой интерес, поскольку кластеры, способные к многоэлектронным восстановительным процессам, могут быть использованы в качестве катализаторов, магнитных меток и электронных резервуаров. После координации к кластерному ядру значения потенциалов восстановления органических лигандов смещаются в анодную область в сравнении с потенциалами свободных молекул в растворе из-за высокой Льюисовской кислотности ядер $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$, что делает лиганды способными к восстановлению при меньших значениях потенциала. За прошедшие два десятилетия было накоплено некоторое количество экспериментальных данных об

электрохимическом поведении кластеров рения с органическими лигандами, что позволило выявить закономерности между различными параметрами органической молекулы, такими как значение pK_a или параметром Левера лигандов, и значениями потенциалов протекания процессов окисления кластера. Однако следует отметить, что на сегодняшний день не обнаружено никаких корреляций, строго описывающих смещение потенциала восстановления органической молекулы при координации к кластерному ядру.

Таким образом, получение новых октаэдрических кластерных комплексов рения с редокс активными лигандами, изучение их электрохимического поведения и всестороннее исследование их свойств остаётся важной фундаментальной задачей, решение которой приведёт к принципиально новым возможностям в сфере дизайна новых функциональных материалов на основе кластеров рения.

Степень разработанности темы исследования

Химия октаэдрических кластерных комплексов рения с неорганическими терминальными лигандами хорошо изучена. Литература содержит большой объем информации о методах синтеза растворимых дискретных кластерных комплексов рения с формулой $[Re_6Q_8L_6]^{n-}$ ($Q = S, Se, Te$; $L =$ неорганический лиганд) [2,22–24]. Были всесторонне изучены их спектроскопические свойства как в растворе, так и в твердом теле [3–7], а также возможность использования кластеров рения в качестве строительных блоков для получения координационных полимеров [25–33] и их применения в медицине и биологии [34–37]. С начала 2000-х начали появляться работы, посвященные каталитической активности кластеров рения с неорганическими терминальными лигандами [19–21] и получению люминесцентных материалов на их основе [4,38–41].

Изучение же электрохимических свойств октаэдрических кластеров рения до недавнего времени имело несистематический характер и зачастую ограничивалось лишь записью циклической вольтамперограммы (ЦВА) для выявления способности кластеров к обратимым редокс процессам. Координация органических молекул к кластерному ядру предоставляет множество возможностей для варьирования различных свойств кластеров за счет изменения их электрохимического поведения. Эта область исследований имеет большой потенциал, однако степень её разработанности до начала данной работы была низкой ввиду сложности синтетической работы с кластерными комплексами с редокс активными лигандами пиридинового ряда. В частности, многие способы их получения демонстрируют невысокие выходы, образование смесей продуктов с различной степенью замещенности или низкую

растворимость продуктов, что осложняет получение чистых веществ для изучения электрохимическими методами. На момент начала данной работы более 250 кластерных комплексов рения с различными органическими лигандами было охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Среди них всего 14 соединений содержали редокс активные лиганды пиридинового ряда и были охарактеризованы электрохимическими методами. Из этих 14 соединений четыре содержат один редокс активный лиганд, восемь содержат два таких лиганда, и два соединения содержат по три редокс активных лиганда. В то же время, для кластеров с четырьмя органическими редокс активными лигандами исследований электрохимических свойств ранее не проводилось.

Целью данной диссертационной работы является синтез, изучение строения, окислительно-восстановительных и спектроскопических свойств тетразамещенных октаэдрических кластерных комплексов рения с общей формулой *транс*-[Re₆Q₈L₄X₂], где Q = S или Se, X = Cl⁻, Br⁻ или CN⁻, L = редокс активный апикальный лиганд пиридинового ряда, а также изучение корреляции электронной структуры и свойств получаемых соединений.

Для достижения этой цели были поставлены **следующие задачи**:

- разработка и оптимизация методов синтеза новых тетразамещенных октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими лигандами пиридинового ряда;
- установление состава и строения полученных соединений различными физико-химическими методами;
- изучение электрохимических свойств полученных кластеров в растворе с помощью циклической вольтамперометрии и других вольтамперометрических методов;
- изучение спектроскопических свойств полученных кластерных комплексов;
- проведение квантово-химических расчетов для установления электронной структуры ключевых соединений и интерпретации экспериментальных данных.

Научная новизна

Данное исследование направлено на развитие синтетических подходов и получение семейства новых октаэдрических кластерных комплексов рения, координированных органическими лигандами пиридинового ряда, а также изучение их строения, электрохимических и спектроскопических свойств. В рамках работы было синтезировано и

исследовано 22 новых соединения, строение 12 из которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. Впервые показана возможность ступенчатого термически контролируемого замещения цианидных лигандов у октаэдрических кластерных комплексов рения на органическую молекулу.

Изучены электрохимические свойства в растворах для 16 новых кластеров, растворимых в органических растворителях. Для одного из полученных нерастворимых соединений записана твердотельная ЦВА с использованием пастового электрода. Показано, что в случае тетразамещённых кластеров значения потенциалов первых процессов восстановления свободной органической молекулы всегда претерпевают анодный сдвиг при координации к кластерному ядру $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$. Величина анодного сдвига в основном определяется природой органического лиганда, и в меньшей степени – типом внутренних халькогенидных или внешних галогенидных лигандов кластерного комплекса. Такое поведение в корне отличается от поведения процесса окисления кластерного ядра, потенциал которого в значительной степени определяется типом внутреннего лигандного окружения металлоцентра. На основе полученных экспериментальных данных и их сопоставления с результатами квантово-химических расчетов показана возможность контролируемой независимой настройки положения ВЗМО и НСМО в зависимости от числа и типа органических лигандов.

Зарегистрированы спектры люминесценции и определены фотофизические характеристики для ранее неисследованных 22 халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения (данные в твердом теле получены для всех 22 комплексов, в растворе для 4 из них).

Практическая и теоретическая значимость работы

В ходе работы разработаны методы получения молекулярных октаэдрических кластерных комплексов рения, содержащих четыре органических лиганда пиридинового ряда и два неорганических лиганда в *транс*-положении. Все соединения были получены с высокими выходами и чистотой, достаточной для проведения высокочувствительных электрохимических исследований. Данные подходы к получению данного типа соединений могут быть распространены на получение широкого ряда комплексов с различными органическими лигандами.

Новые соединения были изучены широким набором физико-химических методов, а их электронная структура определена с помощью квантово-химических расчетов. Это позволило сопоставить и систематизировать закономерности в изменении свойств кластеров, наблюдаемые для соединений с различным числом и типом апикальных редокс активных лигандов, дополнив имеющиеся наблюдения. Выявленные закономерности могут быть использованы для целенаправленного получения кластерных комплексов рения с желаемыми характеристиками электронной структуры, такими, как ширина запрещенной зоны и потенциал окислительных и восстановительных переходов.

Было проведено систематическое изучение электрохимических свойств полученных соединений. Обнаружено, что все они проявляют способность к обратимому многоэлектронному восстановлению, что открывает перспективы для изучения функциональных свойств подобных соединений в таких областях, как катализ, магнетохимия и химические источники тока.

Строение 12 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 получение и выделение новых октаэдрических кластерных комплексов рения, координированных четырьмя органическими лигандами пиридинового ряда, выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, приготовление образцов для аналитических исследований, а также изучение их окислительно-восстановительных и спектроскопических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений использован набор физико-химических методов анализа: рентгеноструктурный анализ (РСА), элементный (CHNS) анализ, рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия (ЭДА), инфракрасная спектроскопия (ИК), электронная спектроскопия поглощения в видимой и УФ-области (ЭСП), диффузное отражение, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), термогравиметрия (ТГ), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), кулонометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия (КВВ) и дифференциальная импульсная вольтамперометрия (ДИВ). Для установления электронной структуры и интерпретации спектроскопических данных проводились квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (DFT).

Положения, выносимые на защиту:

- оптимизированные методики синтеза новых октаэдрических кластерных комплексов рения *транс*-[Re₆Q₈L₄X₂], где Q = S или Se, X = Cl⁻, Br⁻ или CN⁻, L = редокс активный апикальный лиганд пиридинового ряда;
- строение и сравнительный анализ межатомных расстояний в кристаллических структурах полученных соединений;
- данные об электрохимических и спектроскопических свойствах полученных соединений;
- результаты исследования электронного строения ключевых соединений.

Личный вклад автора

Диссертантом самостоятельно проводились все синтезы, указанные в экспериментальной части, а также все электрохимические исследования. Автор принимал непосредственное участие в расшифровке кристаллических структур и их описании, анализе и интерпретации данных, полученных физико-химическими методами, использованными в работе, а также в анализе электронной структуры соединений. Разработка плана исследования, обсуждение результатов и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с соавторами и научным руководителем.

Апробация работы

Результаты исследований были представлены на 7 международных и российских конференциях:

- Уланчиков А.А. Синтез, строение и электрохимические свойства кластерных комплексов [Re₆Q₈Hal₂(4,4'-bpy)₄]. // Международная научная студенческая конференция. 14-19 апреля 2019 г. – Новосибирск, 2019. С. 132.
- А. А. Уланчиков, Я. М. Гайфулин, А. И. Смоленцев, Ю. В. Миронов. Синтез, строение и электрохимические свойства октаэдрических кластеров рения с терминальными бипиридиновыми лигандами. // V Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019. 30 сентября – 4 октября 2019 г. – Новосибирск, 2019. С. 73

- Улантиков А.А., Гайфулин Я.М., Сухих Т.С., Миронов Ю.В. Дизайн электрохимически активных октаэдрических кластерных комплексов рения. // 13-й симпозиум с международным участием ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. 26-30 октября 2020 г. – Новосибирск, 2020, С. 55
- Улантиков А.А. Октаэдрические кластерные комплексы рения с электрохимически активными терминальными лигандами. // Международная научная студенческая конференция. 12-23 апреля 2021 г. – Новосибирск, 2021. С. 80.
- Улантиков А.А., Сухих Т.С., Миронов Ю.В., Гайфулин Я.М. Электрохимические свойства n-донорных гетероциклов, координированных к октаэдрическим кластерным комплексам рения. // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. 13-17 сентября 2021 г. – Плёс, 2021. С. 70.
- А.А. Улантиков, Я.М. Гайфулин, Т.С. Сухих, Ю.В. Миронов. Октаэдрические кластерные комплексы рения с электрохимически активными N-донорными лигандами: синтез, строение и свойства. // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 3-8 октября 2021 г. – Ольгинка, 2021. С. 211.
- Улантиков А.А., Сухих Т.С., Миронов Ю.В., Брылёв К.А., Гайфулин Я.М. Октаэдрические кластерные комплексы рения с редокс активными органическими лигандами пиридинового ряда. // Кластер-2022. 4–6 октября 2022 г. – г. Нижний Новгород, 2022. С. 119.

Публикации

Результаты работы опубликованы в виде 5 статей, из них 1 статья в российском журнале и 4 в международных. По теме работы в материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 7 докладов. Все издания индексируются информационно-библиографическими базами данных Web of Science, Scopus и входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности друг с другом экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов, а также с данными других

исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом говорит их публикация в высокорейтинговых рецензируемых международных журналах.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует направлениям исследований: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 171 странице, содержит 86 рисунков и 16 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), выводов, заключения, списка цитируемой литературы (227 ссылок) и приложений на 11 страницах, в которых приведены дополнительные данные по диссертационной работе.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Кроме того, работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 20-33-70112 и № 18-29-04007) и Российского научного фонда (проекты № 19-73-21196 и № 22-73-10181).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Основные понятия

1.1.1. Состав и строение октаэдрических кластерных комплексов рения, молибдена и вольфрама

Кластерные комплексы – это соединения с ковалентной связью между атомами металла, в которых также возможно наличие лигандов, связанных с металлическим ядром [42]. Они могут содержать разные металлы и могут иметь различную нуклеарность – количество атомов металла, связанных ковалентной связью. В данной работе рассматриваются гомометаллические шестиядерные октаэдрические кластерные комплексы: галогенидные кластеры молибдена и вольфрама с общей формулой $[\{M_6X_8\}L_6]^n$ ($M = Mo, W; X = Cl, Br, I$), халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама $[\{M_6Q_8\}L_6]$ ($M = Mo, W; Q = S, Se$) и халькогенидные кластерные комплексы рения $[\{Re_6Q_8\}L_6]^n$ ($Q = S, Se, Te$), которые являются одними из наиболее подробно изученных кластерных соединений. Во всех случаях L_6 – это набор из шести апикальных органических и/или неорганических лигандов.

Октаэдрические кластерные комплексы – это соединения, в состав которых входят шесть атомов металла, связанных двенадцатью двухэлектронными двухцентровыми связями, и восемь атомов халькогена или галогена, каждый из которых находится над треугольной гранью октаэдра M_6 , образуя кластерное ядро $\{M_6X_8\}$. Мостиковые халькогенидные или галогенидные лиганды, входящие в состав кластерного ядра, называются внутренними лигандами. Кроме того, каждый атом металла дополнительно координирован одним внешним лигандом L (рис. 1). В случае, если кластер содержит во внешнем лигандном окружении одинаковые лиганды, он называется апикально гомолептическим, если же к кластерному ядру координированы внешние лиганды различной природы, такой кластер носит название апикально гетеролептический. Степень окисления металла определяет количество кластерных скелетных электронов (КСЭ), участвующих в ковалентном связывании атомов металла. Так, в кластерах рения степень окисления металла равняется +3, следовательно, на металлоостов приходится 24 КСЭ. В галогенидных кластерах молибдена и вольфрама степень окисления каждого атома металла +2, что также дает 24 КСЭ. Таким образом, наличие 24 КСЭ отражает электрононасыщенное состояние для октаэдрических кластерных комплексов. Однако существуют электронодефицитные халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с нейтральным ядром $\{M_6Q_8\}$ ($M = Mo, W; Q = S, Se$), имеющие лишь 20 КСЭ, что открывает

доступ к уникальным для октаэдрических кластеров электрохимическим свойствам, о которых будет идти речь в разделах 1.4 и 1.5.

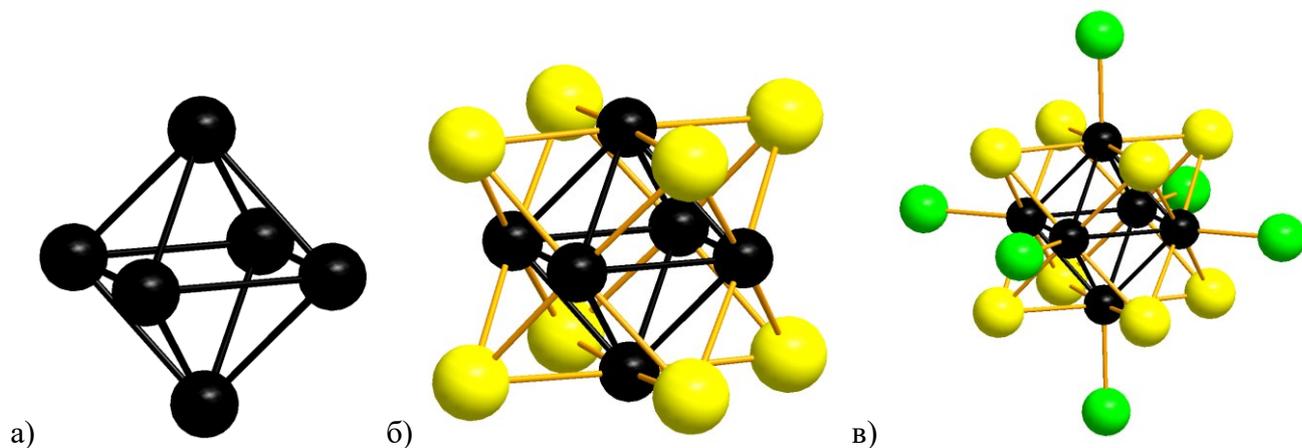


Рис. 1. Строение металлокластера M_6 (а), кластерного ядра $\{M_6X_8\}$ и дискретного кластерного фрагмента $[\{M_6X_8\}L_6]$.

1.1.2. Методы изучения электрохимических свойств

Поскольку данный литературный обзор в основном сосредоточен на соединениях, способных к электрохимическим превращениям, будет полезно прояснить несколько фундаментальных понятий, присущих электрохимическим процессам и методам, позволяющим их изучать [43–48].

Наиболее распространённым способом изучения электрохимических превращений, присущих электрохимически активным веществам, является вольтамперометрия — это группа методов, которые основаны на измерении тока при изменении потенциала между двумя электродами. Вольтамперометрические методы включают циклическую вольтамперометрию, а также такие электрохимические методы, как квадратно-волновая вольтамперометрия и дифференциально-импульсная вольтамперометрия. Во всех этих методах ток генерируется за счет переноса электронов между редокс активными частицами и двумя электродами. Диффузия и миграция ионов переносят этот ток через раствор.

В принципе, для циклической вольтамперометрии (и других видов вольтамперометрии) требуется только два электрода. Однако на практике трудно поддерживать постоянный потенциал при измерении сопротивления между рабочим электродом и раствором. Для решения этой проблемы используется трехэлектродная схема, включающая в себя рабочий электрод,

вспомогательный электрод, или противоэлектрод, и электрод сравнения, которая разделяет роль определения приложенного потенциала от роли балансировки производимого тока.

Для измерения и контроля приложенной разности потенциалов потенциостат изменяет потенциал рабочего электрода, в то время как потенциал электрода сравнения остается фиксированным. Чтобы поддерживать фиксированный потенциал, электрод сравнения должен содержать постоянную концентрацию каждого компонента реакции, такого как насыщенный раствор ионов серебра в случае хлорсеребряного электрода сравнения. Важно отметить, что между электродом сравнения и рабочим электродом проходит минимальный ток. Ток, наблюдаемый на рабочем электроде, полностью уравнивается током, проходящим на противоположном электроде, имеющем гораздо большую площадь поверхности.

Электродная реакция всегда представляет собой гетерогенный химический процесс, поскольку она включает переход электрона от электрода к химическому веществу в растворе или наоборот. Как показано на рис. 2, систему электрод/раствор можно условно разделить на четыре области – электрод, двойной слой, диффузионный слой и остальной объем раствора.

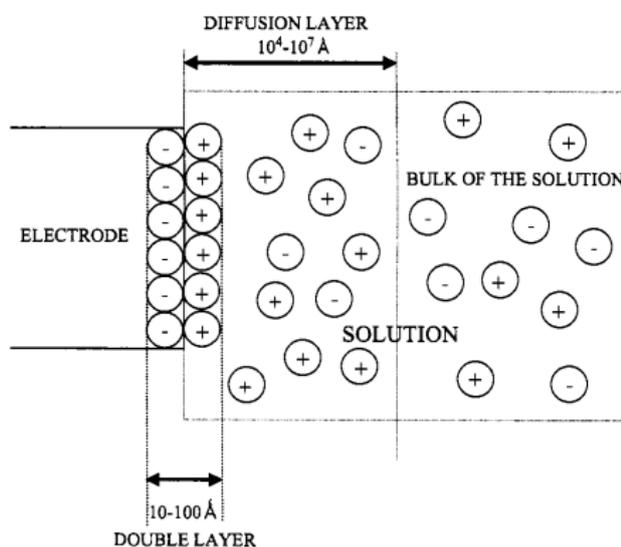


Рис. 2. Основные составляющие системы электрод/раствор [49].

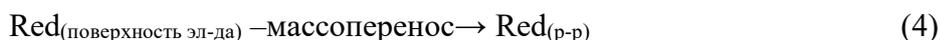
Перенос электронов между окислительно-восстановительными частицами на рабочем электроде и противоэлектроде генерирует ток, который переносится через раствор за счет диффузии ионов. Это формирует емкостной двойной электрический слой на поверхности электрода, который состоит из ионов и ориентированных электрических диполей, которые

служат для противодействия заряду на электроде. Так называемый диффузионный слой по-прежнему представляет собой область, в которой преобладает неравномерное распределение заряда (т.е. в такой зоне принцип электронейтральности не действует) из-за процессов переноса электронов, происходящих на поверхности электрода. Фактически, электрод действует как электростатический насос для частиц с определенным зарядом, в результате чего эти заряженные частицы перетекают из объема раствора к электроду или наоборот.

Рассмотрим химическое соединение, способное находиться в двух различных формах – окисленной (Ox) и восстановленной (Red), обе из которых устойчивы и растворимы в электролитической среде (растворитель + инертный электролит). Простейшая формулировка электродной реакции, которая превращает Ox в Red:



скрывает в себе последовательность элементарных процессов. Во-первых, поверхность электрода должна постоянно снабжаться реагентом, т.е. формой Ox. Затем происходит гетерогенный процесс переноса электрона от твердого электрода к веществу Ox. Наконец, продукт реакции (Red) должен быть удален от поверхности электрода, чтобы обеспечить доступ дополнительных количеств Ox к поверхности электрода. Таким образом, процесс, представленный уравнением (1), можно записать как три последовательных шага:



Становится ясно, что общая скорость процесса восстановления, характеризующаяся константой k_0 , будет обусловлена самой медленной элементарной стадией, которая может быть связана либо с массопереносом (из объема раствора к поверхности электрода и обратно), либо с гетерогенным переносом электронов (от электрода к редокс активным частицам или наоборот). Кроме того, измеряемый ток будет зависеть от концентрации редокс активных соединений (аналита) на поверхности рабочего электрода.

В приведенном ниже примере циклической вольтамперограммы (рис. 3) сканирование начинается из области отрицательного потенциала и продвигается вперед к более положительным окислительным потенциалам. Первоначально потенциала недостаточно для окисления аналита (а). При достижении потенциалом значения E_{onset} начинается процесс

окисления. После этого ток экспоненциально возрастает (b), так как аналит начинает окисляться на поверхности рабочего электрода. Для обратимого процесса здесь сила тока сначала возрастает, как будто концентрация окисляемого вещества не меняется. Сила тока определяется скоростью диффузии окисляемого вещества к электроду, а также долей, перешедшей в восстановленную форму. Постепенно, по мере продолжения сканирования, концентрация окисляемого вещества истощается. Именно это изменение вызывает появление пика на вольтамперограмме.

Ток достигает пикового максимума в точке «с». Ток в этой точке носит название анодный пиковый ток i_{pa} , который достигается при анодном пиковом потенциале E_{pa} . С этого момента значение тока ограничивается массопереносом аналита из объема раствора к поверхности двойного слоя, который является медленным в электрохимическом масштабе времени. Это приводит к уменьшению тока (d), что происходит до тех пор, пока не будет достигнуто устойчивое состояние, при котором дальнейшее увеличение потенциала не принесет никакого эффекта.

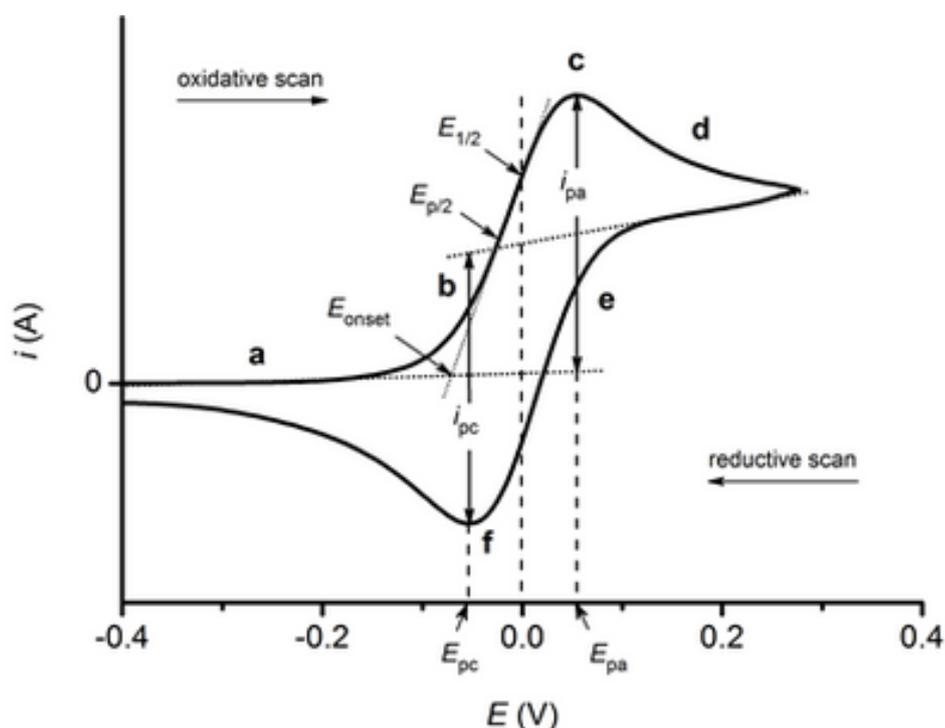


Рис. 3. Пример циклической вольтамперограммы электрохимически обратимого одноэлектронного окислительно-восстановительного процесса [50].

При изменении направления сканирования аналит продолжает окисляться. Это продолжается до тех пор, пока приложенный потенциал не достигнет значения, при котором окисленный аналит (который накопился на поверхности электрода) может быть восстановлен (e).

Процесс восстановления является зеркальным процессу окисления. Единственное отличие состоит в том, что это происходит с противоположным направлением сканирования и возникновением катодного пика (i_{pc}) (катодный пик измеряется относительно базовой линии после анодного пика) при потенциале катодного пика (E_{pc}) (f). Анодный и катодный пиковые токи в данном случае одинаковой величины, но с противоположным знаком – это один из признаков, сообщающий, что процесс обратим. Скорость переноса электрона от поверхности электрода к редокс активному веществу в таком процессе выше, чем скорость массопереноса вещества к поверхности и от поверхности электрода.

Другой крайний случай – необратимый процесс, определяется отсутствием у кривой ЦВА редокс процесса одной из полувольт, окисления или восстановления (рис. 4). Это происходит, когда электрохимический процесс сопровождается необратимым изменением геометрии электрохимически активного вещества. Также существуют процессы, происходящие в переходной зоне между обратимым и необратимым поведением, которые называются квазиобратимыми. Квазиобратимый процесс имеет место, когда скорость переноса электронов от поверхности электрода к редокс активному веществу в реакции (1) одного порядка со скоростью массопереноса вещества к поверхности и от поверхности электрода. В этом случае при малых скоростях развертки процесс протекает обратимо, а при больших скоростях развертки процесс ведет себя необратимо.

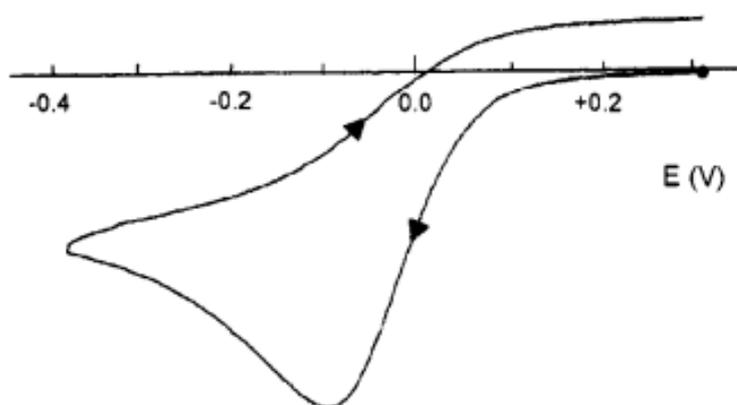


Рис. 4. Пример ЦВА электрохимически необратимого окислительно-восстановительного процесса [49].

На практике на графиках ЦВА часто можно увидеть не отдельно стоящие полувольты одноэлектронных редокс процессов, а группы последовательных процессов окисления или восстановления, протекающие при таких близких значениях потенциала, что они не могут быть адекватно разрешены для получения точного стандартного электродного потенциала для каждой

ступени, и часто выглядят не как различимые пики, а как плато. Такая ситуация обусловлена наличием емкостных токов, чья интенсивность сравнима или превосходит ток, проходящий через границу раздела и вызывающий электрохимическое превращение, который часто называют фарадеевским. Емкостной же ток – это ток, требуемый на зарядку или разряд двойного электрического слоя, формируемого на границе раздела «электрод – электролит», который в данном приближении можно рассматривать как конденсатор. В этих случаях удобно использовать импульсные методы. Целью всех импульсных методов является усиление фарадеевских токов при минимизации мешающих емкостных токов. В этих методах используется разная скорость затухания фарадеевских токов (которые затухают пропорционально квадратному корню из времени, т.е. довольно медленно) по сравнению со скоростью затухания емкостных токов (которые затухают экспоненциально со временем, т.е. быстро). Это означает, что через короткое время (от пс до мс) после приложения к рабочему электроду значения потенциала, необходимого для запуска переноса электрона, ток является чисто фарадеевским. В связи с этим при анализе частично перекрывающихся процессов особенно полезны два метода:

- дифференциальная импульсная вольтамперметрия (ДИВ)
- квадратно-волновая вольтамперметрия (КВВ)

Эти методы обычно используют то же оборудование, что и для циклической вольтамперметрии. Основным отличием методов является способ развертки потенциала (рис. 5а и б), а также момент времени, когда происходит измерение тока. Так, в случае ДИВ измерение тока происходит непосредственно до и сразу после короткого импульса (рис. 5а), из-за чего получают два значения тока, и вычитая один из другого, устраняем емкостную составляющую. В случае же КВВ ток измеряется в верхней и нижней точке каждого из циклов развертки спустя определенный промежуток времени (рис. 5б). Таким образом, время ожидания перед каждым измерением тока приводит к исчезновению емкостных токов.

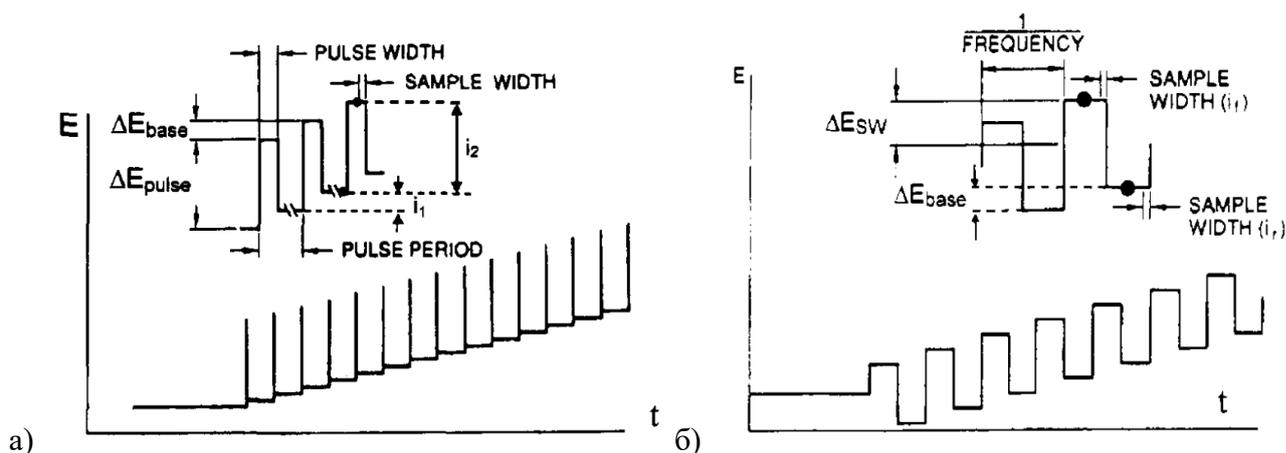


Рис. 5. Общий вид развертки потенциала от времени для методов ДИБ (а) и КВВ (б) [49].

1.1.3. Электрохимический параметр Левера

Для оценки электрондонорных и электроакцепторных характеристик лигандов хорошо подходит электрохимический параметр Левера (E_L), основанный на редокс потенциалах мооядерных комплексов рутения [51,52]. Это эмпирический параметр, за основу которого взято изменение значения потенциала процесса $Ru(III)/Ru(II)$ при координации различных органических лигандов. Одно из первых значений параметра Левера было определено для 2,2'-бипиридина. Для комплекса с катионом $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (рис. 6а) было экспериментально определено значение потенциала окисления, составляющее 1.53 В, и затем это значение поделили на шесть, по числу связей атома рутения с органическими лигандами, откуда и был получен параметр Левера для 2,2'-бипиридина, составляющий $E_L = 1.53/6 = 0.255$ В. Затем, используя экспериментальные значения потенциалов окисления комплексов вида $[Ru(bpy)_nL_{6-2n}]^{m+}$ (L – органический или неорганический лиганд) и формулу (5), где n это количество координированных молекул 2,2'-бипиридина, были определены значения параметра Левера для большого количества как органических, так и неорганических лигандов.

$$E_{1/2}(Ru^{III}/Ru^{II}) = 2n \times 0,255 + (6 - 2n) E_L(L), \quad (5)$$

К примеру, значение потенциала окисления для комплекса $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ (рис. 6б) составляет 0,32 В. Подставляя все необходимые переменные в формулу (5), получаем значение $E_L = -0,24$ В. Таким образом, данный параметр напрямую связан с влиянием координируемых лигандов на значение потенциала редокс процесса $Ru(III)/Ru(II)$, что делает его применимым, в том числе, для предсказания окислительно-восстановительных потенциалов комплексов с различным внешним лигандным окружением.

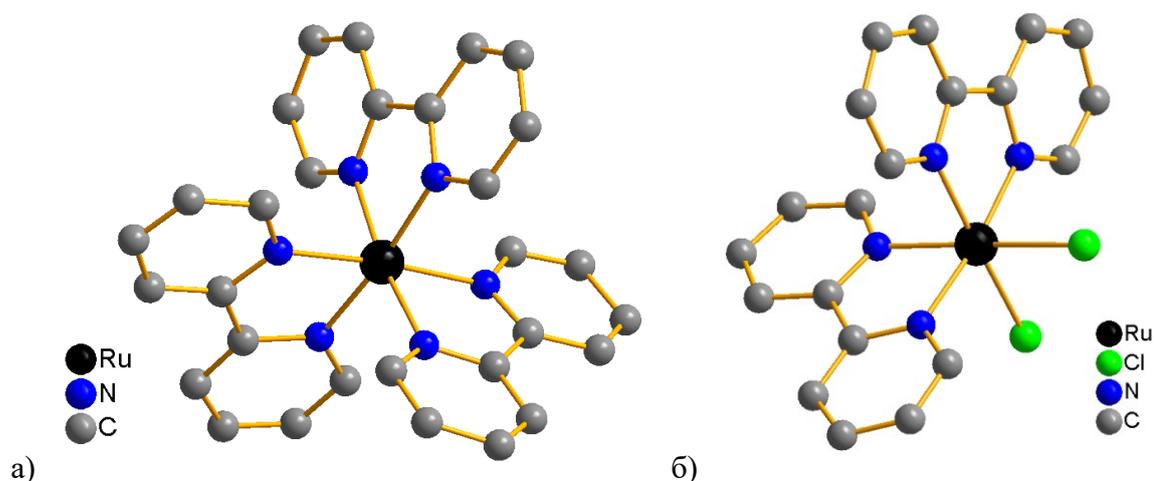


Рис. 6. Комплексный катион $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ и комплекс $[Ru(bpy)_2Cl_2]$.

1.2. Синтетические подходы к получению октаэдрических кластерных комплексов рения, молибдена и вольфрама

Основным методом синтеза октаэдрических кластерных комплексов рения, молибдена и вольфрама на сегодняшний день является высокотемпературный ампульный синтез, в ходе которого зачастую образуются полимерные соединения, из которых впоследствии получают дискретные кластеры.

1.2.1. Методы получения полимерных соединений с ядрами $\{M_6X_8\}^{4+}$ и $\{Re_6Q_8\}^{2+}$

Первый представитель кластерных полимерных соединений – дихлорид молибдена – был описан в 1848 году, но его структура была установлена только в 1967 году благодаря развитию рентгеноструктурных методов исследования [53]. Тогда же было показано, что дигалогениды вольфрама WX_2 также являются кластерными соединениями с аналогичным строением. Первые же кристаллические структуры полимерных кластеров рения были опубликованы для $Na_4Re_6S_{12}$, $K_4Re_6S_{12}$ и $Cs_4Re_6S_{13}$ в 1978 году [54].

Дихлорид молибдена $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_{4/2}Cl_2]$ был получен при разложении $MoCl_3$ в температурном градиенте (950 – 850 °C) [55,56]. В настоящее время, MoX_2 (X = Br, I) получают ампульным синтезом из стехиометрических количеств металлического молибдена и молекулярного брома или йода при температуре 500-700 °C в течение 24-72 часов [53]. Синтез кластеров вольфрама отличается. WCl_2 может быть получен разложением WCl_4 при 500 °C или же восстановлением WCl_6 различными металлами (ртутью, висмутом или сурьмой) [57,58]. Стоит отметить, что восстановление висмутом на данный момент является основным методом

получения хлоридных кластерных комплексов вольфрама. Кластер WBr_2 может быть получен из металлического вольфрама и брома при температурном градиенте (760 – 560 °С) или восстановлением WBr_6 металлической сурьмой [59], а WI_2 – при взаимодействии WCl_2 с избытком смеси KI/LiI при высокой температуре в вакууме [57]. В 2017-2018 годах была разработана более эффективная методика получения WI_2 путем последовательной реакции WCl_6 и SiI_4 , разложения образовавшегося W_3I_{12} до $W_6I_{12} \cdot 2I_2$, и последующего удаления I_2 до получения WI_2 [60,61].

Упомянутые выше полимерные соединения рения $Na_4Re_6S_{12}$, $K_4Re_6S_{12}$ и $Cs_4Re_6S_{13}$ были синтезированы реакцией металлического рения, карбоната щелочного металла и сероводорода при высокой температуре [62]. Были также получены халькогенидные комплексы рения с использованием карбоната стронция или бария, оксида европия (III) и др. [63–67]. Кроме того, взаимодействием металлического рения, брома и серы или селена при температурах от 800 до 1100 °С были получены такие соединения, как $\{Re_6Q_7Br\}Br_2$ (Q = S, Se) [65] и $Re_6Q_8Br_2$ (Q = S, Se) [68,69]. В настоящее время, наиболее часто используются в качестве прекурсоров для дальнейшего синтеза молекулярных кластеров рения с ядрами $\{Re_6Q_8\}^{2+}$ такие полимерные соединения, как $Re_6Q_8Br_2$ (Q = S, Se), получаемые из рения, халькогена и брома при температуре 850 °С, в то время как кластеры рения с теллуrom в качестве внутреннего лиганда Re_6Te_{15} получают из рения и теллура при 800 °С [70,71].

1.2.2. Методы получения молекулярных соединений с ядрами $\{M_6X_8\}^{4+}$ и $\{Re_6Q_8\}^{2+}$

Наряду с полимерными соединениями, в ампульном синтезе можно также получать и молекулярные кластерные комплексы. Так, из рения, халькогена, брома или йода и галогенида цезия были получены соединения $Cs_4\{Re_6Se_8\}I_6$, $Cs_4\{Re_6S_8\}X_6 \cdot CsX$ (X = Cl, Br), $Cs_4\{Re_6S_8\}I_6 \cdot 2CsI$ [72,73]. Молибденовые соединения $Cs_2\{Mo_6X_8\}X_6$ (X = Br, I) были получены из MoX_2 и CsX [74]. Соединения с анионами $\{W_6I_8\}I_6^-$ и $\{W_6I_8\}I_6^{2-}$ были получены из кластера меньшей нуклеарности W_3I_{12} и иодида щелочного металла при 550 °С [75]. Бромидный же кластер $Cs_2\{W_6Br_8\}Br_6$ был получен из WBr_6 , сурьмы и $CsBr$ при той же температуре [76].

Важно отметить работы по переходу от полимерных соединений, содержащих кластерные фрагменты, к молекулярным. Для соединений молибдена WX_2 (X = Cl, Br, I) первыми были проведены исследования реакционной способности в различных средах (кислых или щелочных водных, а также органических). Так была получена хлоромолибденовая кислота $(H_3O)_2\{Mo_6Cl_8\}Cl_6$ путем кипячения $MoCl_2$ в концентрированной HCl [77]. Кроме того, были

получены смешаннолигандные соединения $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{X}_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) заменой соляной кислоты на другие галогенводородные кислоты [78]. Методом растворения MoCl_2 в органических растворителях получены комплексы $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{DMSO}$ или DMF) и полностью замещенные комплексы $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{L}_6](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L} = \text{DMSO}$ или DMF), если растворение идет в присутствии перхлората серебра [79]. Для соединений вольфрама было продемонстрировано получение $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{W}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{X} \neq \text{Y}$) при кипячении WX_2 с концентрированными HY [57].

Что касается кластеров рения, наибольший интерес представляет работа, в которой группа Федорова разработала подход получения молекулярных кластерных комплексов плавлением твердых полимерных веществ с цианидом калия. Такая реакция приводит к образованию кластерного комплекса ионного строения с формулой $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$, где $\text{Q} = \text{S}$ или Se . Для получения аналогичного кластера с $\text{Q} = \text{Te}$, вместо полимера $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ используется бинарное соединение $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ [80–83]. Продолжая начатую ими стратегию получения цианидных комплексов, те же авторы провели реакцию вырезания кластерных фрагментов из двумерного каркаса $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) плавлением в щёлочи, получив практически с количественным выходом удобный прекурсор с анионом $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]$, растворимый в воде [84].

1.2.3. Способы модификации внешнего лигандного окружения кластеров с ядрами $\{\text{M}_6\text{X}_8\}^{4+}$ и $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$

Возможность получения молекулярных форм кластерных комплексов рения, молибдена и вольфрама, растворимых в воде или органических растворителях, дало начало богатой химии, посвященной модификации внешнего лигандного окружения и получению комплексов как с органическими, так и неорганическими лигандами. Так, первые соединения с органическими лигандами (PEt_3 и ацетонитрилом) были получены группой ученых под руководством профессора R.H. Holm [85]. Проведение реакций в присутствии пролиганда приводило к замещению иодидных лигандов в соединении $(\text{TBA})_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$ на PEt_3 с образованием смеси соединений с общей формулой $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_n\text{I}_{6-n}]^{4-n}$. Реакция как этих новых соединений, так и исходного кластера в ацетонитриле с тетрафторборатом серебра приводила к замещению иодидных лигандов на молекулы растворителя. В последующих исследованиях была продемонстрирована возможность координации других растворителей, таких как ДМСО, ДМФА, триметилацетонитрил и пиридин [86]. В дальнейшем были получены как полностью замещенные комплексы с ДМФА, пиридином, 4,4'-бипиридином и др., так и смешаннолигандные с триэтилфосфином [87]. Кроме кластера $(\text{TBA})_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$, в подобных реакциях были в дальнейшем использованы и другие халькогалогенидные комплексы, такие как

(TBA)₄{Re₆S₈}Br₆] и (TBA)₄{Re₆S₈}Cl₆], что также привело к большой серии комплексов с PEt₃ и ACN в качестве внешних лигандов [88,89].

Соединения с формулой [$\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_{6-x}(ACN)_x\}^{2+}$] являются хорошими исходными материалами для получения различных сложных структур. Они содержат прочную связь между атомами рения и фосфора, а также слабо связанные лабильные ацетонитрильные лиганды. Эти соединения были использованы для получения дендримероподобных [90,91], многомерных [92–94], связанных с порфирином [95] и супрамолекулярных структур [96]. В дальнейшем, замещением лабильных ACN-лигандов на другие органические лиганды, были получены молекулярные комплексы различного состава, с такими лигандами как изоникотиновая кислота [97], никотинамид [98] и другие [99,100]. Свободные ацетонитрильные лиганды могут быть вовлечены в клик-реакции с азидами и аммиаком, что приводит к образованию комплексов с различными лигандами, такими как тетразолат [101,102], имины [103,104], оксазин, оксазолин, карбоксамида [18] и ацетамида [105].

Профессор Y. Sasaki и его группа исследовали взаимодействия халькогалогенидных комплексов рения с избытком N-донорных пролигандов в органических растворителях [3,106,107]. Они получили комплексы рения с такими органическими молекулами, как пиридин, 4-цианопиридин, пиразин, 4,4'-бипиридин, 4-метилпиридин, 4-(диметиламино)пиридин, 4-фенилпиридин и 1,2-бис(4-пиридил)этаном. Однако соединения с этими лигандами в данных условиях образовывались в виде смеси продуктов различной степени замещенности. Даже при использовании 20-40 эквивалентов органического пролиганда, обычно замещению подвергались только 2 или 3 внешних неорганических лиганда. Все полученные комплексы были выделены из смеси хроматографически.

Все замещения лигандов, описанные ранее, были проведены в органических растворителях, но появление водорастворимых кластеров привело к изучению замещения лигандов в водных растворах. Водорастворимые комплексы с гидроксидными лигандами оказались хорошими исходными соединениями для получения комплексов с внешними галогенидными лигандами. Так, при добавлении к раствору комплекса $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ солей CsCl или CsBr и соответствующих галогенводородных кислот, после кипячения и упаривания образуются кристаллические соединения состава $(Cs,K)_4[Re_6Q_8Hal_6] \cdot nH_2O$, где Q = S, Se; Hal = Cl, Br [84,108]. Этот синтетический подход используется по сей день, ввиду того что такие кластеры являются хорошими прекурсорами для получения гетеролептических кластерных комплексов за счет лабильности терминальных галогенидных лигандов.

Одним из способов синтеза кластерных комплексов рения с органическими лигандами является синтез в расплаве пролиганда. Это позволяет, например, используя в качестве прекурсора гексагалогенидные кластеры с анионом $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Hal}_6]^{4-}$, где $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$, получать комплексы с различным зарядом кластерного фрагмента в зависимости от наличия у пролиганда лабильного протона [109]. Например, использование протонных (т.е. содержащих лабильный протон) лигандов, таких как 3,5-диметилпиразол [110], 3-(дифенилфосфино)пропионовая кислота [12], имидазол [111] и 4-аминопиридин [112], приводит к замещению всех шести галогенидных лигандов на органический с образованием анионных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^{4-}$, а использование апротонных лигандов, таких как трифенилфосфин [113], трифениларсин, трифенилстибин [114] и пиразин [115], приводит к образованию нейтральных соединений $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_4\text{Hal}_2]$. Авторы объясняют данную закономерность предпочтительным образованием более энергетически выгодной нейтральной формы кластерного комплекса.

Для получения октаэдрических комплексов молибдена с органическими лигандами используются подходы, отличные от методов получения комплексов рения. Один из основных способов синтеза заключается в получении комплексов с лабильными лигандами, например, метилатами (OMe), и их последующем замещении. Другой способ заключается в использовании солей серебра в реакции с апикально галогенидными кластерами без их предварительной модификации. Комплексы молибдена обычно связываются с карбоновыми кислотами или другими O-донорными лигандами, в то время как для соединений рения известны преимущественно комплексы с N- или P-донорными лигандами.

Для соединений с ядрами $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) были первыми изучены свойства в реакциях замещения. Метилатные комплексы $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OMe})_6]$ получены из MoX_2 и метилата натрия в абсолютном метаноле [116,117], их лабильность позволила получить многочисленные соединения с различными алкокси-, карбокси- и тио-лигандами [118–122]. Комплексы с трифлатными лигандами $(\text{TBA})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$, полученные из $(\text{TBA})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ [123,124], также перспективны для получения шестизамещенных галогенидных, ацетатных, изоционатных, роданидных, пиридин-производных, фосфиноксидных и др. комплексов [123–127]. Также можно использовать соли серебра (AgNO_3 , AgBF_4) для получения комплексов при непосредственном добавлении пролиганда в реакционную смесь. Это позволяет получать комплексы с анионом $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^n$ с галогенидными, цианидными, роданидными и другими лигандами [128–131]. Нитрат и нитрит анионы также могут выступать в роли лигандов [132]. Кроме того, можно использовать и другие

соли серебра, такие как ацетат [133], тозилат [134], трифторацетат [135], производные бензоата серебра [136], чтобы получить шестизамещенные комплексы $[\{Mo_6X_8\}L_6]^{2-}$ [137].

Йодидные кластерные комплексы, которые содержат кластерное ядро $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ и органические лиганды, изучены наиболее широко. Одними из первых были синтезированы соединения $(TBA)_2[\{Mo_6X_8\}(n-C_3F_7COO)_6]$ ($X = Br, I$), используя соли серебра [138]. Затем были проведены исследования возможности замещения внешних галогенидных лигандов на другие органические лиганды, такие как карбоновые и бензосульфоновые кислоты, фенолы и тио-соединения [139–147]. Также был получен комплекс с нитратными лигандами [38], который оказался лабильным и может быть замещен на другие лиганды, такие как азид (N_3^-) [148], хлорид (Cl^-) [149], роданид (SCN^-) [150] и ДМСО [151]. Метилатный иодидный комплекс $Na_2[\{Mo_6I_8\}(OMe)_6]$ [152] также показал перспективы для развития данного направления, так как он был использован для получения различных соединений с органическими лигандами [152–155].

Кластерные комплексы вольфрама имеют схожую структуру с молибденовыми соединениями, из-за чего синтетические подходы к их получению повторяют путь молибденовых кластеров, однако более сложный путь получения кластеров вида $[\{W_6X_8\}X_6]^{2-}$, пригодных для дальнейшей модификации внешнего лигандного окружения, затрудняет дальнейшие исследования. Несмотря на это, используя соли серебра, были получены комплексы вольфрама с такими лигандами, как CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_2F_5COO^-$, OTs^- , NO_3^- и др [76,156–161].

1.2.4. Методы получения кластерных комплексов молибдена и вольфрама с ядром $\{M_6Q_8\}$ ($M = Mo, W$)

В литературе встречается не так много исследований по координационной химии халькогенидных кластерных комплексов молибдена. В 1988 году Т. Saito получил первый растворимый халькогенидный кластерный комплекс молибдена $[\{Mo_6S_8\}(PEt_3)_6]$ в результате восстановления треугольного халькогалогенидного кластера $[Mo_3S_4Cl_4(PEt_3)_4(MeOH)]$ металлическим магнием в тетрагидрофуране при комнатной температуре [162]. Выход реакции был всего 30%. Затем был получен аналогичный кластерный комплекс $[\{Mo_6Se_8\}(PEt_3)_6]$ с использованием той же методики [163]. Другой способ получения кластерных комплексов халькогенидов молибдена — это замещение μ_3 -мостиковых лигандов в дигалогенидах молибдена. Этот метод был использован для получения комплексов с пиридином $[\{Mo_6S_8\}Py_6]$ [164], 4-трет-бутилпиридинон $[\{Mo_6S_8\}(4-tBuPy)_6]$ [165] и трифенилфосфином $[\{Mo_6Se_8\}(PPh_3)_6]$ [166], которые, в свою очередь, использовались в качестве прекурсоров для получения

комплексов с другими лигандами, такими как метиламин, н-пропиламин, пирролидин, пиперидин и 4,4'-бипиридин [165,167]. Для этого пиридин или 4-трет-бутилпиридин заменяли на соответствующий амин путем кипячения или перемешивания в органических растворителях. Единственный водорастворимый кластерный комплекс халькогенидов молибдена был получен путем сплавления селенида молибдена Mo_6Se_8 с цианистым калием при 650°C , а затем перекристаллизации из воды [168]. Так было выделено соединение $\text{K}_7[\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Изучение октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов вольфрама проходило менее активно, чем галогенидных комплексов. W_6Cl_{12} является исходным соединением для всех халькогенидных кластерных комплексов вольфрама. Получение первых октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов вольфрама было описано в 1989 году [169]. В этой работе методика, используемая для молибденовых комплексов, была применена для восстановления треугольного халькогалогенидного кластерного комплекса магнием. Однако для вольфрама на тот момент не было подходящих треугольных кластерных комплексов, поэтому авторы сначала восстановили W_6Cl_{12} элементарной серой при 300°C , получив $\text{W}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$, который затем был вовлечен в реакцию с триэтилфосфином и восстановлен магнием. В результате был получен комплекс $[\{\text{W}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ с выходом около 10%

Группа F.J. DiSalvo дальше других продвинулась в изучении синтетических подходов к получению халькогенидных кластеров вольфрама. Полученный ими взаимодействием дихлорида вольфрама W_6Cl_{12} с избытком NaHS в ДМФА при нагревании в течение 2 дней кластерный комплекс $[\{\text{W}_6\text{S}_8\}(\text{tBuPy})_6]$ [170] использовался в качестве стартового соединения для всех синтезов. Описанный метод замещения терминальных молекул третбутилпиридина заключается во взаимодействии исходного кластерного комплекса с избытком пролиганда при температуре $70\text{-}100^\circ\text{C}$ в течение нескольких дней. В результате была получена обширная серия комплексов с общей формулой $[\{\text{W}_6\text{S}_8\}\text{L}_6]$, где в качестве L выступают различные соединения, такие как трициклогексил- [171], триэтил- [172], трибутил- и трифенилфосфины, метил- и трет-бутиламин, морфолин, трет-бутилизонионат [173], бис(дифенилфосфино)этан, 4,4'-бипиридин [174], изоникотинамид, 4-гидроксипиридин, 4-пиридинацетамид, изоникотиновая кислота, 4-аминопиридин [175], а также фосфино-тиофеновые [176] и фосфино-тетратиофульваленовые [177] лиганды [178].

1.3. Электрохимическое поведение октаэдрических кластерных комплексов рения.

За время изучения октаэдрических кластерных комплексов рения было получено большое количество растворимых октаэдрических кластерных комплексов рения с различными апикальными лигандами, как гомолептических, так и гетеролептических.

1.3.1. Влияние внутренних халькогенидных лигандов и их замещения на галогенидные в ядре $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ на электрохимические свойства октаэдрических кластерных комплексов рения

Ядра $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ способны к одноэлектронному обратимому окислению. Этот процесс соответствует удалению одного электрона с ВЗМО, что приводит к уменьшению КСЭ до 23. Окислительно-восстановительный потенциал этого процесса сильно зависит от природы лигандов, как внутренних, так и внешних. Так, среди кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, в ряду $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, потенциал полуволны этого перехода в растворе CH_3CN составляет 0,60, 0,37 и 0,11 В (относительно Ag/AgCl (3,5М KCl)), соответственно [179]. Такое различие объясняется значениями электроотрицательности атомов халькогена, наибольшим для серы и наименьшим для теллура, ввиду чего кластерное ядро $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ оказывается наиболее сильным акцептором электронов, который, естественно, труднее окислить, чем теллуридное ядро $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$. Дальнейшее окисление до 22 КСЭ, равно как и попытка восстановить кластер до 25 КСЭ, являются необратимыми процессами, вероятно, вследствие разрушения кластерного ядра.

Совершенно иное поведение можно наблюдать у кластеров со смешанным халькогалогенидным составом внутренних лигандов в ядре $\{\text{Re}_6\text{Q}_{8-n}\text{X}_n\}^{(2+n)+}$, содержащих, впрочем, также по 24 КСЭ. На графиках ЦВА для $[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_8(\text{DMF})]$, $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_9]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_8]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Re}_6\text{S}_7\text{Cl}_7]$ можно видеть, как изменяется вид кривой для кластеров различного состава (рис. 7 и рис. 8) [180]. Так, кластеры с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_3\}^{5+}$ проявляют способность к нескольким процессам восстановления, первый из которых протекает при потенциале, близком к нулю. Кроме того, наблюдаются значительные отличия в кривых ЦВА для кластеров с различным составом внешних лигандов – $[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_8(\text{DMF})]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_9]$ (рис. 7). Кластер с DMF в качестве внешнего лиганда необратимо восстанавливается, после чего, при уменьшении значения потенциала претерпевает два квазиобратимых процесса восстановления, в то время как кластер с шестью внешними неорганическими лигандами $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_9]$ изначально способен к обратимому восстановлению, и лишь дальнейшее восстановление

является необратимым. Такие различия могут быть связаны с диссоциацией кластера, содержащего молекулу растворителя во внешней координационной сфере и теряющего ее при восстановлении.

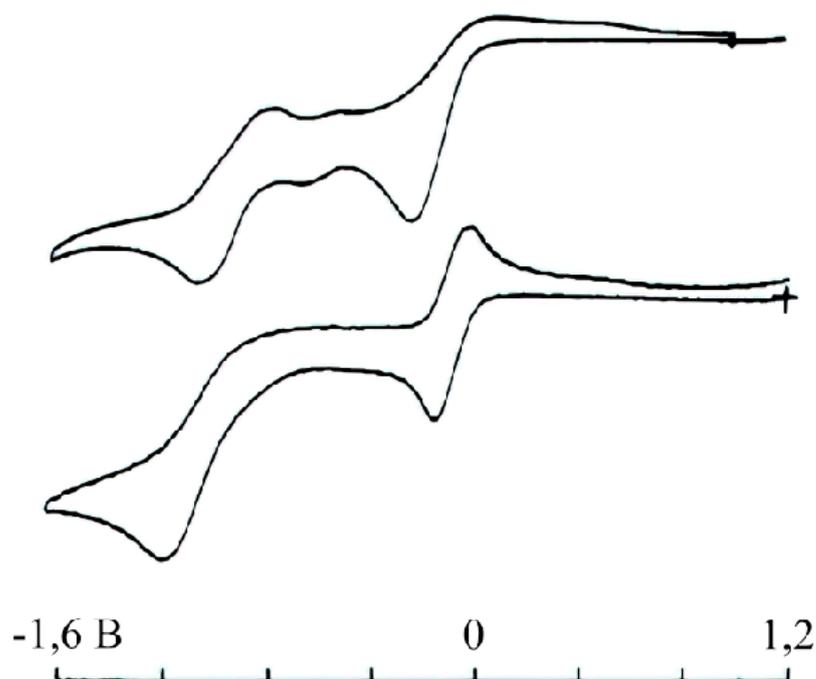


Рис. 7. ЦВА кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_8(\text{DMF})]$ (сверху), $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_9]$ (снизу) в 0,1 М $(\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ растворе ацетонитрила [180].

Интересно отметить различия в графиках ЦВА для соединений с кластерными анионами $[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Cl}\}\text{Cl}_6]^{3-}$ (рис. 8). Можно видеть, что значения потенциала $E_{1/2}$ окисления кластерного ядра практически не изменяется для комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Cl}\}\text{Cl}_6]$. Однако замена последнего атома галогена в составе кластерного ядра на халькоген приводит к резкому катодному смещению данного потенциала окисления на 0,75 В к значению 0,31 В для кластера $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]$ [106].

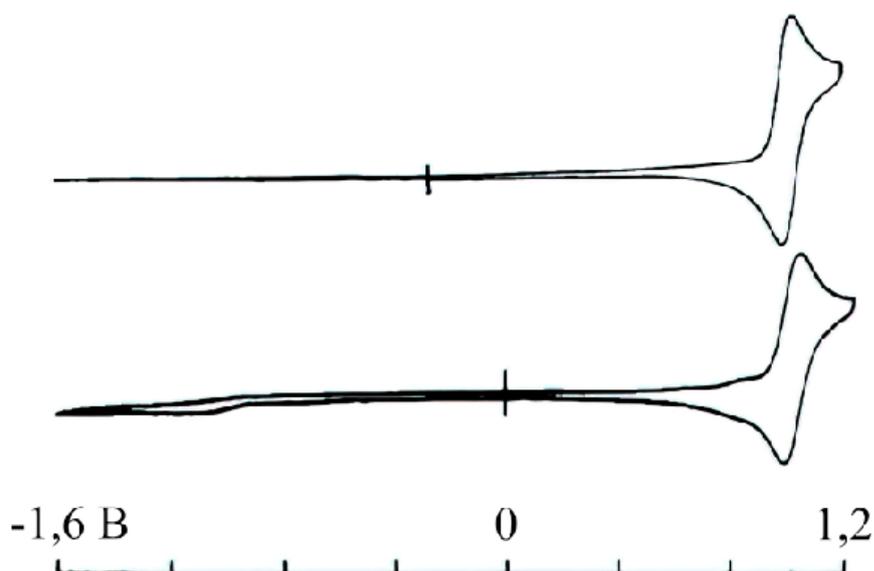


Рис. 8. ЦВА кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_8]$ (сверху), $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Re}_6\text{S}_7\text{Cl}_7]$ (снизу) в 0,1 М $(\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ растворе ацетонитрила [180].

Замена атомов хлора в ядре на серу приводит к появлению на ЦВА обратимого процесса окисления и отсутствию процессов восстановления в доступном окне потенциала, однако не влияет на изначальное количество КСЭ. По всей видимости, при изменении заряда вследствие замены галогена на халькоген происходит смещение расположения ВЗМО и НСМО кластера на шкале энергии, из-за чего в доступное для ЦВА окно потенциала ацетонитрила попадают процессы или окисления, или же восстановления (рис. 9).

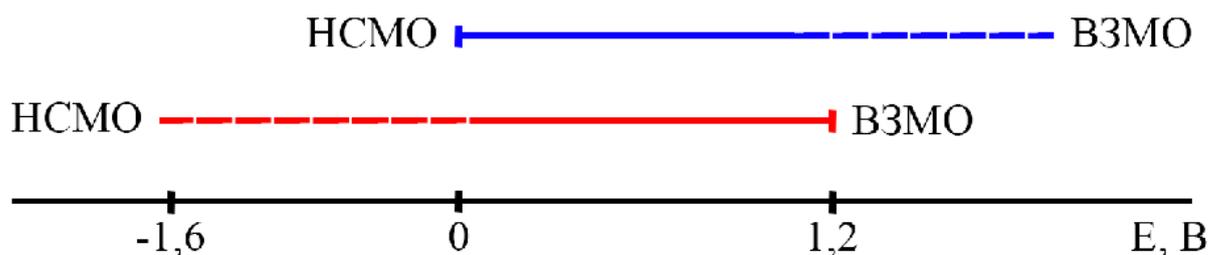


Рис. 9. Предполагаемое расположение НСМО и ВЗМО кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_8(\text{DMF})]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_9]$ (синяя) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_8]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Re}_6\text{S}_7\text{Cl}_7]$ (красная) относительно окна потенциалов электрохимического эксперимента.

1.3.2. Влияние замещения внешних неорганических лигандов ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{NSC}$) в кластерах $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^{4-}$ на электрохимические свойства

Влияние неорганических апикальных лигандов на потенциал окисления кластерного ядра ничем не уступает таковому от внутренних халькогенидных лигандов. Это открывает доступ к настройке потенциала процесса окисления. Так, координация к кластерному ядру $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$

различных галогенов в ряду Cl–Br–I приводит к слабому смещению потенциала окисления кластерного ядра в сторону положительных потенциалов [73]. Однако же кластеры с шестью цианидными или же изотиоцианатными лигандами демонстрируют резкий анодный сдвиг потенциала окисления примерно на 0,30 и 0,45 В, соответственно [106,181]. В таблице 1 приведены значения потенциалов окисления для всех упоминаемых октаэдрических кластеров рения с шестью неорганическими терминальными лигандами. Можно видеть, что комбинирование различных внутренних и внешних неорганических лигандов позволяет тонко изменять потенциал протекания процесса окисления кластерного ядра в широком диапазоне потенциалов от 0,1 до более чем 1,0 В.

Таблица 1. Значения потенциалов окисления кластерных комплексов вида $[\{Re_6Q_8\}L_6]$ и $[Re_6Q_nX_{8-n}]X_6$ отн. Ag/AgCl в ацетонитриле.

Кластер	$E_{1/2}$, В
$[Re_6Te_8(CN)_6]^{4-}$	0,11
$[Re_6Se_8I_6]^{4-}$	0,12
$[Re_6S_8Cl_6]^{4-}$	0,31
$[Re_6S_8Br_6]^{4-}$	0,35
$[Re_6S_8I_6]^{4-}$	0,36
$[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$	0,37
$[Re_6S_8(CN)_6]^{4-}$	0,60
$[Re_6Se_8(NCS)_6]^{4-}$	0,70
$[Re_6S_8(NCS)_6]^{4-}$	0,84
$[Re_6S_6Cl_8]^{2-}$	1,03
$[Re_6S_7Cl_7]^{3-}$	1,06

1.3.3. Влияние органических лигандов L на электрохимические свойства кластерных комплексов $[Re_6Se_8(PEt_3)_5L]$

Химия октаэдрических кластеров рения с фосфорсодержащими органическими лигандами долго время являлась преобладающим направлением в изучении свойств дискретных кластерных комплексов, так как именно с такими лигандами были впервые получены гетеролептические соединения. Использование кластеров $[Re_6Se_8(PEt_3)_nI_{6-n}]^{(n-4)+}$ ($n = 3 - 6$) в качестве прекурсоров для дальнейшей модификации внешнего лигандного окружения путём замены атомов иода на легкоходящие группы открыло богатые возможности для получения

растворимых кластеров, содержащих различные органические лиганды и изучения влияния их координации на электрохимические свойства получаемых соединений. Заместив иодидный лиганд в кластере с катионом $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5\text{I}]^+$ на молекулу ацетонитрила и получив кластер с катионом $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{NCCH}_3)]^{2+}$, группе под руководством проф. L. Szczepura (США) удалось синтезировать соединение $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-CH}_3\text{CN}_4)](\text{BF}_4)$, содержащее N-донорный лиганд, образовавшийся в результате клик-реакции азид-иона с ацетонитрильным лигандом [101]. Интересно отметить, что помимо очевидного смещения потенциала процесса окисления кластерного ядра (рис. 10а), при увеличении диапазона потенциала на ЦВА наблюдается возникновение нового необратимого процесса окисления при $E_{\text{ра}} = 1,292 \text{ В}$, что приводит к изменению кривой процесса при $E_{1/2} = 0,622 \text{ В}$ (рис. 10б). Авторы предполагали, что это связано с процессом разложения до исходного соединения с ацетонитрильным лигандом, однако окислительно-восстановительный потенциал для предполагаемого продукта разложения не совпадает со значением для исходного комплекса. По всей видимости, под действием напряжения при $E_{\text{ра}} = 1,292 \text{ В}$ протекает третий процесс с образованием нового соединения.

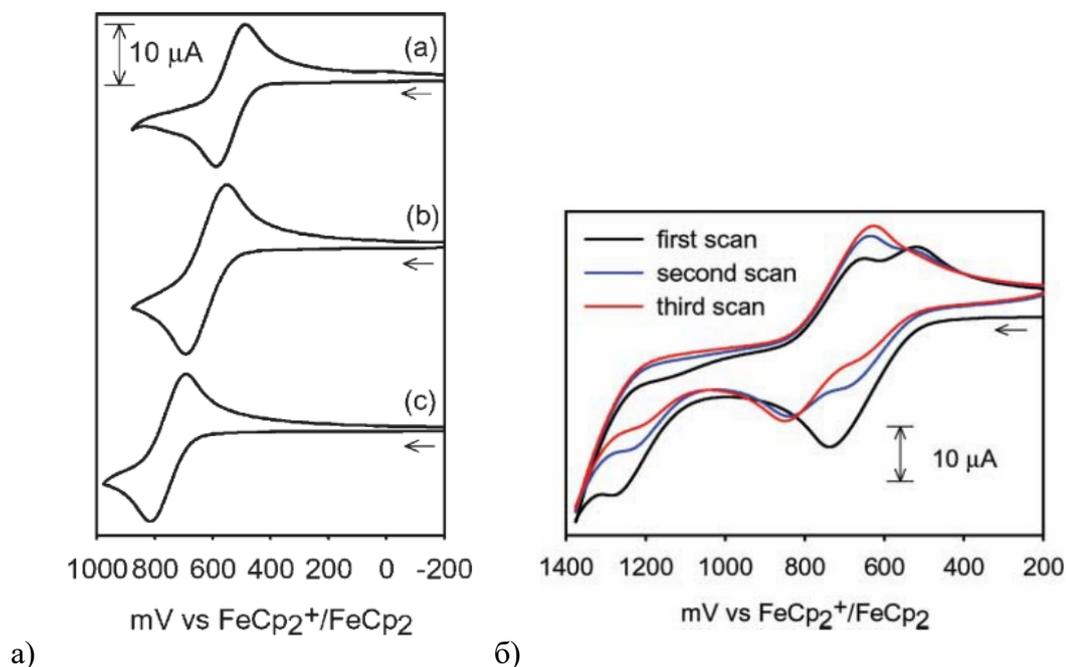


Рис. 10. ЦВА для (сверху вниз) $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5\text{I}](\text{SbF}_6)$, $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-CH}_3\text{CN}_4)](\text{BF}_4)$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{ACN})](\text{BF}_4)_2$ в CH_2Cl_2 при 100 мВ/с (а). ЦВА $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-CH}_3\text{CN}_4)](\text{BF}_4)$ в CH_2Cl_2 при 400 мВ/с [101].

В дальнейшем, был также получен ряд соединений $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{L})]$ с различными производными бензонитрила в качестве лиганда L (рис. 11а) [102]. Заместители в *para*-положении лигандов не оказали существенного влияния на значения потенциалов процессов

окисления, ввиду удалённости от кластерного ядра. Это влияние столь мало, что значения $E_{1/2}$ процессов окисления кластеров с пятью различными производными бензонитрила составляют 0,767 В с незначительными отличиями [5]. Для соединений с бензонитрилом, *p*-аминобензонитрилом, *p*-ацетилбензонитрилом и *p*-метоксибензонитрилом характерна кривая ЦВА, представленная на рис. 11б – обратимый процесс окисления, необратимый процесс восстановления при $E_{pc} = -1,87$ В, а также образование нового квазиобратимого процесса окисления при $E_{1/2} \sim 0,57$ В.

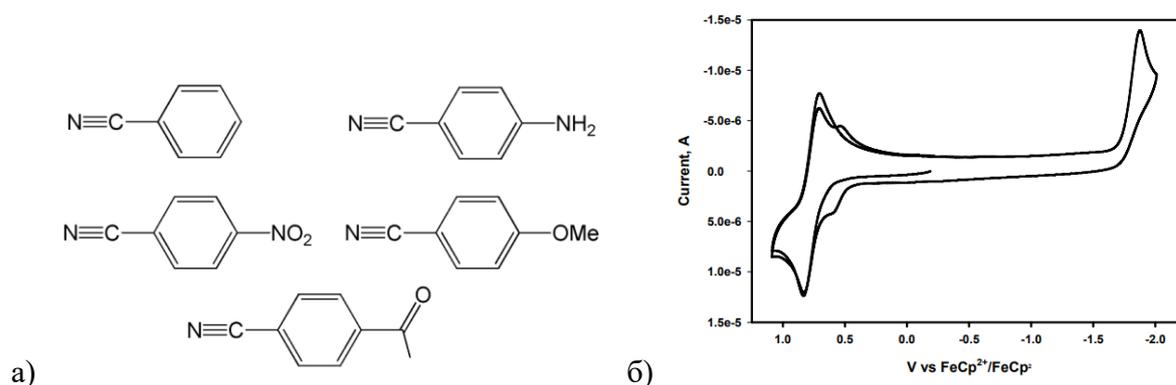


Рис. 11. Производные бензонитрила (а) и ЦВА для $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(p\text{-C}_8\text{H}_7\text{NO})][\text{SbF}_6]_2$ в CH_2Cl_2 при 100 мВ/с (б) [102].

Однако интересно отметить, что вид кривой в отрицательной области потенциала существенно отличается для кластера с *p*-нитробензонитрилом $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(p\text{-C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)][\text{SbF}_6]_2$ (рис. 12). Вместо необратимого процесса восстановления, как у других кластеров этой серии, наблюдается квазиобратимый процесс восстановления при значении потенциала $-1,09$ В (рис. 12 (сверху)). Однако, при увеличении окна потенциала до значения $-2,0$ В этот процесс также теряет признаки обратимости и наблюдается еще один пик необратимого процесса восстановления при $-1,67$ В (рис. 12 (снизу)), аналогичный тем, что показывала ЦВА для предыдущих четырех соединений.

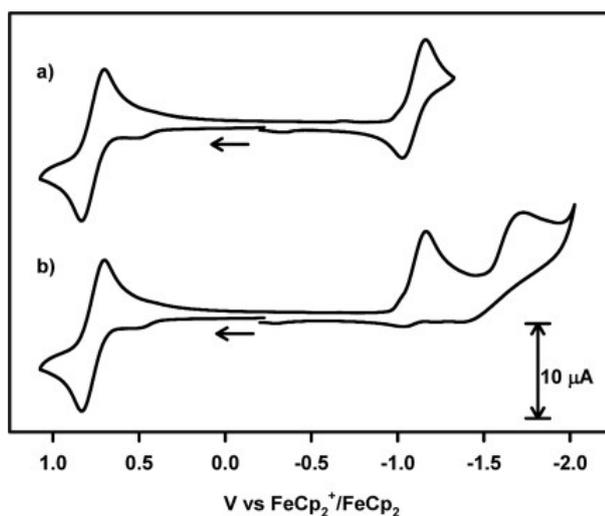


Рис. 12. ЦВА для $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(p\text{-C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)][\text{SbF}_6]_2$ в CH_2Cl_2 при 100 мВ/с до $-1,3$ и $-2,0$ В [102].

Для этих пяти соединений с производными бензонитрила в качестве лигандов также были проведены клик-реакции с азид-ионом, однако электрохимические свойства изучались лишь для одного продукта клик-реакции $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(2,5\text{-фенилтетразолат})](\text{BF}_4)$ [102]. На графиках ЦВА для него наблюдалась схожая с соединением $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-CH}_3\text{CN}_4)](\text{BF}_4)$ картина – процесс окисления кластерного ядра смещался в сторону отрицательных значений потенциала, а также претерпевал изменения при увеличении диапазона потенциала (рис. 13а и 13б).

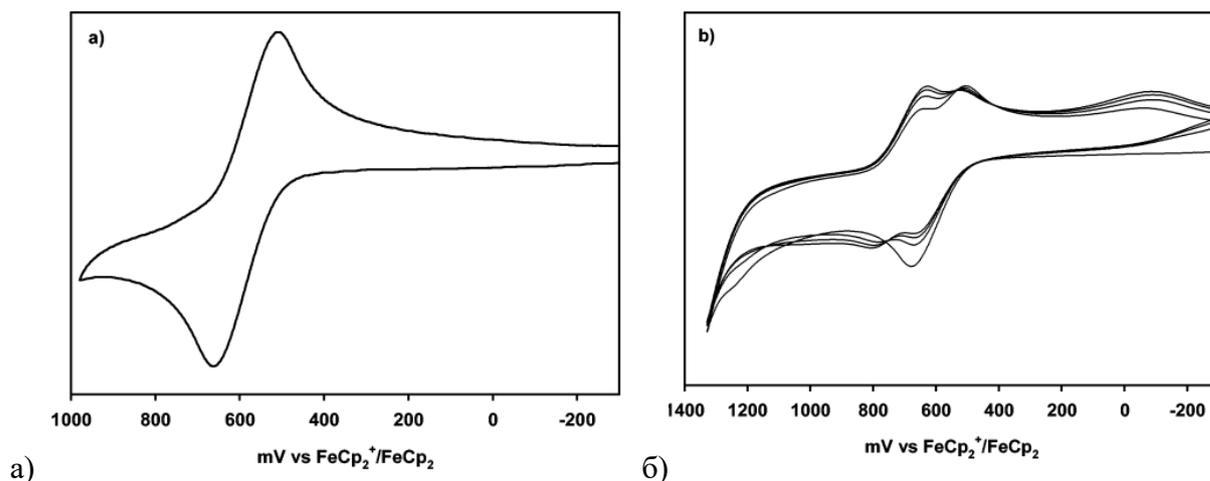
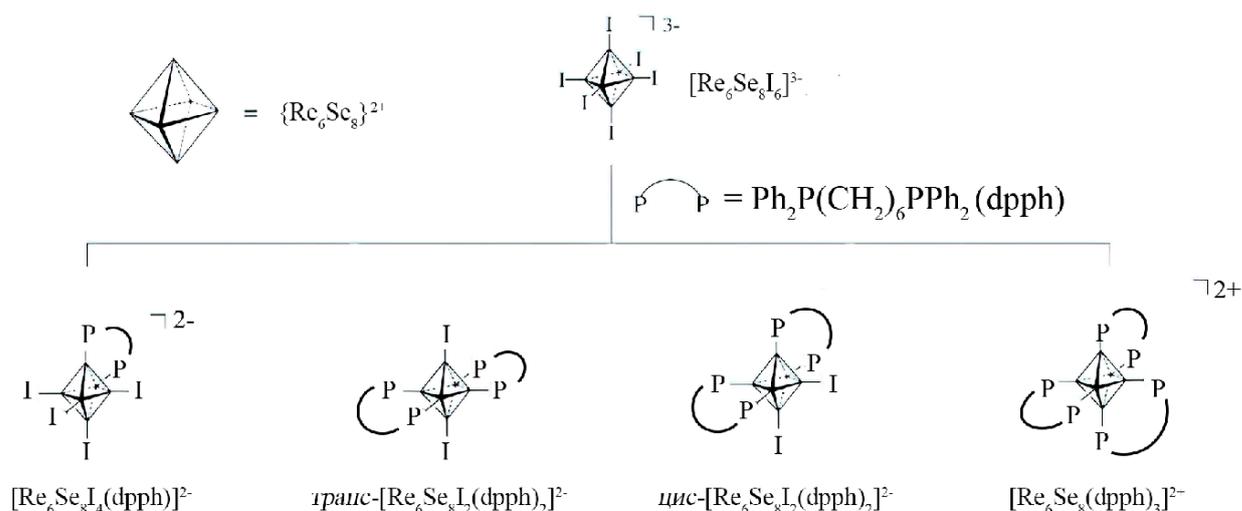


Рис. 13. ЦВА для $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(2,5\text{-фенилтетразолат})][\text{SbF}_6]_2$ в CH_2Cl_2 при 100 мВ/с (а) и несколько последовательных циклов при 400 мВ/с (б) [102].

1.3.4. Влияние координации различных фосфиновых лигандов вида $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1 - 6$) на значение потенциала окисления кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$

Любопытные данные были получены группой проф. Kitamura в начале века. Им удалось синтезировать уникальную серию соединений, содержащих бидентатные дифосфиновые лиганды, координированные сразу к двум атомам рения одного кластерного ядра [182,183]. Было показано, что для получения соединения с хелатной координацией лигандов в результате синтеза в растворе ДМФА, необходимое значение n для молекулы $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ составляет 6. В таком случае синтез протекает по схеме 1. Если же углеродная цепочка короче, хелатного эффекта не наблюдается, и лиганды координируются монодентатно, причём концевой атом фосфора окисляется в случае лигандов с $n = 2 - 5$.

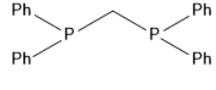
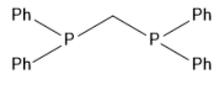
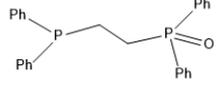
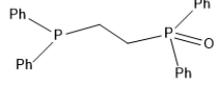
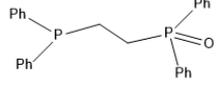
Схема 1. Структурные формулы dpph -замещенных октаэдрических кластеров рения, показывающие способ замещения и геометрию dpph -лигандов вокруг кластерного ядра [183].

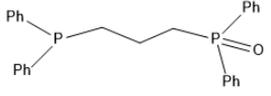
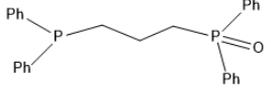
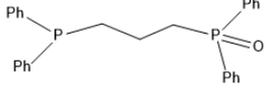
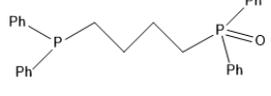


Для всех полученных в этом исследовании соединений были записаны ЦВА, все значения потенциалов протекания процесса окисления представлены в таблице 2. В целом, координация дифосфинов приводит к смещению потенциала процесса окисления в сторону положительных потенциалов, делая кластерное ядро менее способным к окислению. Можно видеть, что увеличение длины углеродной цепочки в случаях кластеров с одинаковой степенью замещения монодентатно координированными лигандами, например, *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_2(\eta\text{-dpprO})_4]$ ($n = 2$) ($E_{1/2} = 1,02$ В), *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_2(\eta^1\text{-dpppO})_4]$ ($n = 3$) ($E_{1/2} = 1,0$ В), *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_2(\eta^1\text{-dppbO})_4]$ ($n = 4$) ($E_{1/2} = 0,94$ В), *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_2(\eta^1\text{-dpppenO})_4]$ ($n = 5$) ($E_{1/2} = 0,91$ В), приводит к постепенному уменьшению анодного сдвига, ввиду пространственного удаления

электроотрицательного атома фосфора от кластерного ядра и, соответственно, ослаблению эффекта стягивания электронной плотности. Если же сравнивать два соединения с одинаковым количеством органических лигандов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\mu\text{-dpph})_3] (\text{SbF}_6)_2$ ($n = 6$) и $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_3(\eta^1\text{-dpppenO})_3]$ ($n = 5$), можно отметить, что, в случае бидентатной координации, значение потенциала окисления значительно превосходит таковое в случае монодентатной $E_{1/2} = 1,20$ В и 0,84 В, соответственно. Это связано, в первую очередь, с количеством атомов иода во внешней координационной сфере кластера, более слабого акцептора электронов, чем фосфины, а также с различными зарядами кластерных фрагментов.

Таблица 2. Значение потенциала окисления для *dpph*-замещенных октаэдрических кластеров рения отн. Ag/AgCl в ацетонитриле и схематичная структура соответствующих органических лигандов.

	Орг. лиганд	$E_{1/2}$, В
$(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Re}_6\mu_3\text{-Se}_8\text{I}_6]$	-	0,12
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_4(\mu\text{-dpph})]$ ($n = 6$)		0,49
<i>транс</i> - $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_2(\mu\text{-dpph})_2]$ ($n = 6$)		0,90
<i>цис</i> - $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_2(\mu\text{-dpph})_2]$ ($n = 6$)		0,93
$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\mu\text{-dpph})_3] (\text{SbF}_6)_2$ ($n = 6$)		1,20
<i>транс</i> - $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_2(\eta^1\text{-dppm})_4]$ ($n = 1$)		0,86
<i>цис</i> - $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_2(\eta^1\text{-dppm})_4]$ ($n = 1$)		0,88
<i>транс</i> - $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_2(\eta^1\text{-dppeO})_4]$ ($n = 2$)		1,02
<i>цис</i> - $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_2(\eta^1\text{-dppeO})_4]$ ($n = 2$)		1,01
$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\eta^1\text{-dppeO})_6] (\text{SbF}_6)_2$ ($n = 2$)		1,24

<i>транс</i> -[Re ₆ Se ₈ I ₂ (η ¹ -dpppO) ₄] (n = 3)		1,0
<i>цис</i> -[Re ₆ Se ₈ I ₂ (η ¹ -dpppO) ₄] (n = 3)		1,0
[Re ₆ Se ₈ (η ¹ -dpppO) ₆] (SbF ₆) ₂ (n = 3)		1,22
<i>транс</i> -[Re ₆ Se ₈ I ₂ (η ¹ -dppbO) ₄] (n = 4)		0,94
<i>цис</i> -[Re ₆ Se ₈ I ₂ (η ¹ -dppbO) ₄] (n = 4)		0,95
[Re ₆ Se ₈ (η ¹ -dppbO) ₆] (SbF ₆) ₂ (n = 4)		1,26
(Bu ₄ N)[Re ₆ Se ₈ I ₃ (η ¹ -dpppenO) ₃] (n = 5)		0,84
<i>транс</i> -[Re ₆ Se ₈ I ₂ (η ¹ -dpppenO) ₄] (n = 5)		0,91
<i>цис</i> -[Re ₆ Se ₈ I ₂ (η ¹ -dpppenO) ₄] (n = 5)		0,89
[Re ₆ Se ₈ I(η ¹ -dpppenO) ₅] (n = 5)		0,99
[Re ₆ Se ₈ (η ¹ -dpppenO) ₆](SbF ₆) ₂ (n = 5)		1,31

1.3.5. Электрохимические свойства димеров и дендримеров на основе кластерного ядра {Re₆Se₈}²⁺

Нельзя не отметить также и работу проф. Zheng и Holm (США), которым удалось, используя свои предыдущие наработки, получить уникальный пример димерного кластера [Re₁₂Se₁₆(PEt₃)₁₀](SbF₆)₄ (рис. 14а) посредством удаления с помощью динамического вакуума молекулы растворителя в кластерах *цис*-[Re₆Se₈(PEt₃)₄(ACN)₂](SbF₆)₂ [86]. Интересно, что в случае дикластера, в сравнении с исходным соединением (E_{1/2} = 1,12 В), наблюдается два процесса окисления при потенциалах 1,37 и 1,59 В (рис. 14б). По всей видимости, в данном случае каждый из кластеров Re₆ играет роль лиганда в отношении другого, что и приводит к смещению потенциала окисления относительно исходного соединения. Образование же второй

волны окисления свидетельствует о неодновременном окислении кластерных ядер ввиду зарядового эффекта, увеличивающего значение потенциала при котором происходит окисление второго металлоостова.

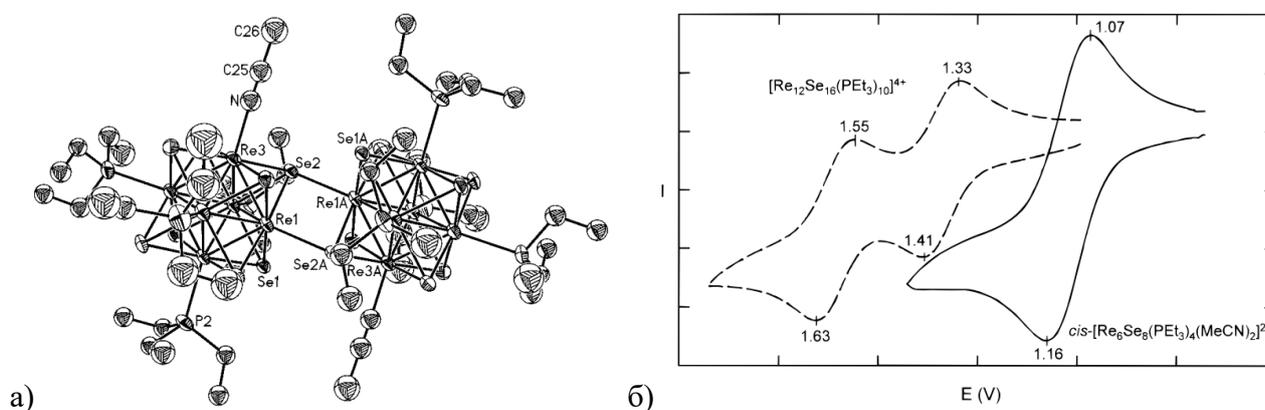


Рис. 14. Строение димерного кластерного катиона $[\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}(\text{PEt}_3)_{10}]^{4+}$ (а) и ЦВА исходного кластера *cis*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_4(\text{ACN})_2](\text{SbF}_6)_2$ (четная сплошная) и димера $[\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}(\text{PEt}_3)_{10}](\text{SbF}_6)_4$ (пунктир) отн. Ag/AgCl в ацетонитриле при 50 мВ/с (б) [86].

Подобное межкластерное взаимодействие наблюдалось и в другой работе Zheng, на этот раз, однако, не через внутренние лиганды, а через органические лиганды-линкеры – 1,2-бис-(4-пиридин)этилен, 1,2-бис-(4-пиридин)этан, 1,3-бис-(4-пиридин)пропан. Была получена серия дендримерных соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов рения, в которых шесть фрагментов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{L})]^{2+}$, через органический лиганд L, объединены вокруг центрального кластерного иона $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}]^{2+}$ в одну молекулу (рис 15а) [184]. Таким образом, можно выделить шесть внешних эквивалентных кластерных фрагментов и один центральный. Было показано, что, в зависимости от используемого линкера, наблюдается существенное отличие в электрохимическом поведении данных соединений (рис. 15б). В случае, когда пиридиновые кольца линкеров соединены через алкановый мостик, содержащий три атома углерода, ЦВА показывает лишь один многоэлектронный процесс, в котором, по данным кулонометрии, участвуют семь электронов – по одному на каждое кластерное ядро. Образование каких-либо дополнительных плечей у полувольт редокс процессов не наблюдается. При укорачивании алканового мостика в линкерах до двух атомов углерода, на ЦВА появляется плечо, а при замене алканового мостика на этиленовый, то есть использование линкера с сопряженной π -системой, процессы окисления явственно делятся на два. В одном из них участвуют приблизительно шесть электронов, а во втором, протекающем при более отрицательном значении потенциала, лишь один электрон. Таким образом, можно говорить, что

использование линкера с сопряженной π -системой приводит к взаимодействию между кластерными ядрами, в результате чего сначала окисляются шесть внешних ядер, а затем одно внутреннее ядра. Однако эта гипотеза не соотносится с другими данными, полученными теми же авторами. В работе [185] было показано, что соединение из четырёх кластерных фрагментов $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8(\text{PEt}_3)_5]^{3+}$, объединённых одной молекулой порфирина, демонстрирует лишь один многоэлектронный редокс переход на графике ЦВА, то есть никакого взаимодействия через π -систему порфирина не происходит. Возможно, такое отличие связано с различным количеством атомов углерода и азота, разделяющих кластерные ядра – в случае порфирина их 13, а в случае 1,2-бис-(4-пиридин)этилена их 10. С другой стороны, возможно, к таким различиям приводит отсутствие внутреннего кластерного ядра, как в примере на рис. 15а, поскольку все четыре кластера в порфириновом олигомере являются эквивалентными, и именно поэтому на ЦВА не наблюдается расщепления волн редокс процессов.

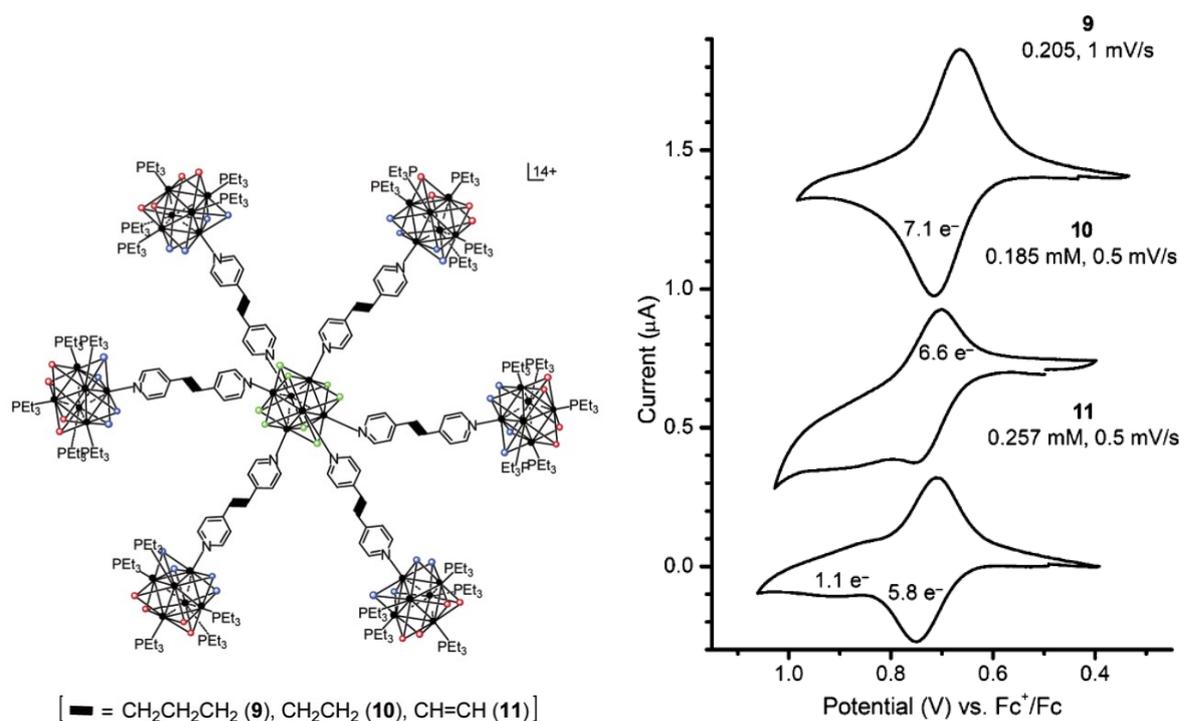


Рис. 15. Строение дендримеров $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{L})]_6(\text{SbF}_6)_{14}$ (а) и их ЦВА в ацетонитриле при 100 мВ/с (а) [184].

1.3.6. Корреляция значений потенциала окисления кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ со значениями pK_a и суммой электрохимических параметров Лавера лигандов

Наиболее систематический подход к изучению влияния координации органических молекул к кластерному ядру на проявляемые свойства полученных соединений описывает группа проф. Yoshimura. Получив в сольвотермальных условиях серию соединений с кластерными анионами $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{L})_2\text{Cl}_4]^{2-}$, где L – bpy, bpe, cpy, ppy, pz, dmap, mpy, lut и ru [3,106,107,186]. Сразу было отмечено, что координация редокс активных лигандов оказывает значительное влияние на значение потенциала окисления кластерного ядра. Данное смещение хорошо коррелирует с константами основности органических молекул:

$$E_{1/2} = 0,8724 - 0,0195(\text{pK}_a) \quad (6)$$

Таким образом, чем более основным является лиганд, тем меньше оказывается величина анодного смещения потенциала окисления. Интересно, что для серии соединений с кластерными анионами $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_5(\text{L})]^{3-}$, где L – bpy, cpy, ppy, pz, dmap, mpy, lut и ru, наблюдается схожая корреляция, но со значением наклона $-0,010$ В (рис. 16), что показывает отсутствие единой зависимости от значения pK_a для кластеров различной степени замещенности.

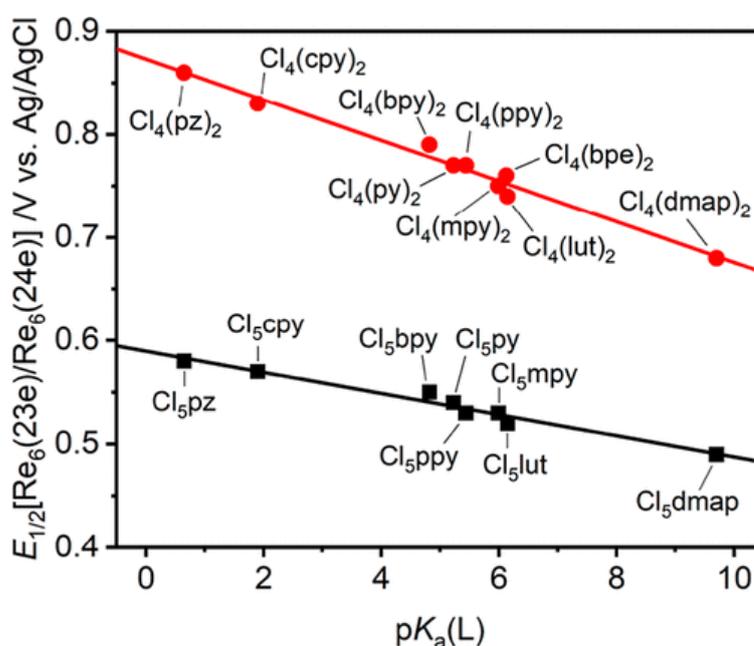


Рис. 16. График потенциала $\text{Re}_6(23\text{e})/\text{Re}_6(24\text{e})$ для $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_5(\text{L})]^{3-}$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_4(\text{L})_2]^{2-}$ в ацетонитриле в зависимости от $\text{pK}_a(\text{L})$ лиганда [186].

Однако в недавней работе те же авторы использовали электрохимический параметр Левера, чтобы обойти эту проблему. Поскольку данный параметр доступен для большого числа как органических, так и неорганических лигандов, использование суммы данных параметров всех шести внешних лигандов позволило обнаружить линейную корреляцию со значениями потенциалов окисления кластерного ядра (рис. 17).

$$E_{1/2} = 0,99 + 0,47(\Sigma E_L) \quad (7)$$

Можно видеть, что использование данного параметра позволяет учитывать также и влияние количества лигандов различного типа, координированных к кластерному ядру. Так, в ряду $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_6]^{4-}$, $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_5(\text{py})]^{3-}$, $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{py})_2]^{2-}$, $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_3(\text{py})_3]^{-}$ значения потенциалов окисления анодно сдвигаются и составляют 0,31, 0,54, 0,77 и 0,97 В, соответственно. Таким образом, используя данную корреляцию, можно предсказывать значения потенциалов окисления у синтезируемого соединения на этапе подбора лигандов. Все значения потенциалов окисления, использованные для построения данной зависимости, а также суммы электрохимических параметров Левера для них собраны в таблице 3.

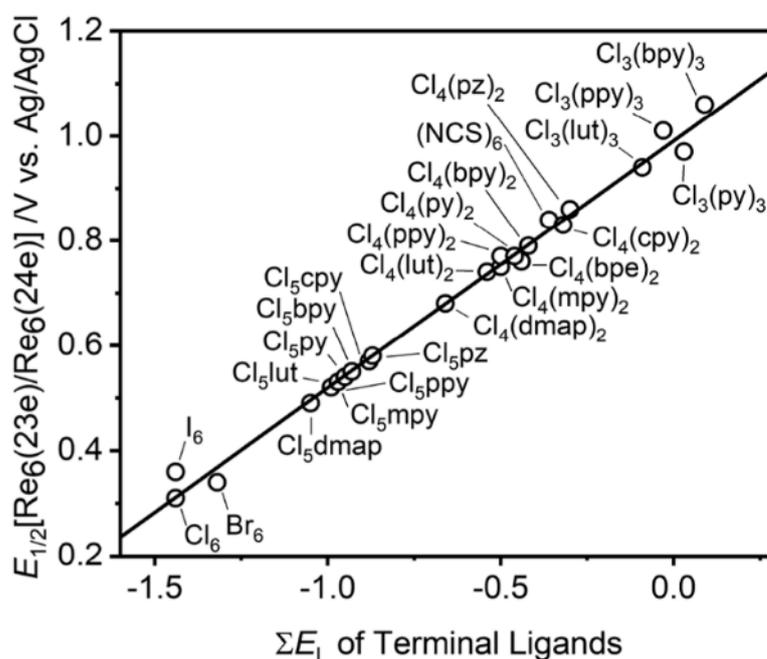


Рис. 17. Линейная корреляция между потенциалом $\text{Re}_6(23\text{e})/\text{Re}_6(24\text{e})$ кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_{6-n}(\text{L})_n]^{n-4}$ в ацетонитриле и ΣE_L концевых лигандов [186].

Таблица 3. Значения потенциала окисления кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_{6-n}(\text{L})_n]^{n-4}$ отн. Ag/AgCl в ацетонитриле, и сумма электрохимических параметров Левра (ΣE_L).

	$E_{1/2}$, В	ΣE_L
$[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_6]^{4-}$	0,31	-1,44
$[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Br}_6]^{4-}$	0,34	-1,32
$[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{I}_6]^{4-}$	0,36	-1,44
$[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_5(\text{dmap})]^{3-}$	0,49	-1,05
$[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_5(\text{PEt}_3)]^{3-}$	0,50	-0,86
$[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_5(\text{lut})]^{3-}$	0,52	-0,99
$[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_5(\text{mpy})]^{3-}$	0,53	-0,97
$[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_5(\text{py})]^{3-}$	0,54	-0,95
<i>транс</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_2]^{2-}$	0,665	-0,28
<i>цис</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_2]^{2-}$	0,664	-0,28
<i>транс</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{dmap})_2]^{2-}$	0,68	0,66
<i>цис</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{dmap})_2]^{2-}$	0,68	0,66
<i>транс</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{lut})_2]^{2-}$	0,74	-0,54
<i>цис</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{lut})_2]^{2-}$	0,74	0,54
<i>транс</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{mpy})_2]^{2-}$	0,75	-0,50
<i>цис</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{mpy})_2]^{2-}$	0,75	-0,50
<i>транс</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{bpe})_2]^{2-}$	0,76	-0,44
<i>цис</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{bpe})_2]^{2-}$	0,76	-0,44
<i>транс</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{py})_2]^{2-}$	0,77	-0,46
<i>цис</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{py})_2]^{2-}$	0,77	-0,46
<i>ос</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_3(\text{PEt}_3)_3]^-$	0,819	-0,30
<i>гран</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_3(\text{PEt}_3)_3]^-$	0,83	-0,30
$[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8(\text{NCS})_6]^{4-}$	0,84	-0,36
<i>ос</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_3(\text{lut})_3]^-$	0,94	-0,09
<i>ос</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_3(\text{py})_3]^-$	0,97	0,03
<i>транс</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_4]$	0,980	0,88
<i>цис</i> - $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_4]$	1,00	0,88

1.3.7. Влияние координации редокс активных органических молекул пиридинового ряда L к кластерному ядру $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ на проявляемые кластерами $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{L})_n\text{Cl}_{6-n}]^{4-n-}$ электрохимические процессы восстановления

Координация редокс активных органических молекул к кластерному ядру приводит к появлению на ЦВА, в дополнение к процессу окисления, процессов восстановления. Эти редокс переходы октаэдрических кластеров рения, расположенные в отрицательном диапазоне потенциала и ассоциированные с восстановлением лигандов, гораздо менее изучены. При координации органических редокс активных молекул к кластерному ядру наблюдается анодный сдвиг значения потенциала первого процесса восстановления по сравнению с потенциалом свободной молекулы. Авторы сходились во мнении, что подобное поведение говорит о встраивании разрыхляющих МО лиганда в энергетический зазор между ВЗМО и НСМО исходного кластерного комплекса [106]. Интересно, что анодный сдвиг первого процесса восстановления свободной и координированной молекулы сильно варьируется в зависимости от типа лиганда. Так, можно видеть, что значения потенциалов окисления кластеров $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})\text{Cl}_5$, $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})\text{Cl}_5$, $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{cpu})\text{Cl}_5$, $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{pz})\text{Cl}_5$ находятся в диапазоне от 0,55 до 0,58 В, в то время как смещение значения потенциала лиганд-ассоциированного восстановления изменяется от 0,41 до 0,66 В. Кроме того, смещение потенциала восстановления представленных кластерных соединений, в сравнении со свободными органическими молекулами, растет с увеличением степени замещения. Значения этих анодных сдвигов представлены в таблице 4. Примечательно, что, хотя значения потенциалов окисления для кластеров различного состава линейно коррелируют с суммой электрохимических параметров Левера терминальных лигандов, как было описано в предыдущем разделе **1.3.6.**, использование этого параметра позволяет построить корреляции со значениями потенциалов процессов восстановления лишь в пределах одного набора лигандов. То есть, линейная зависимость наблюдается, к примеру, для кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})\text{Cl}_5]$, *цис*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_2\text{Cl}_4]$, *ос*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_3\text{Cl}_3]$:

$$E_{1/2} = -1,53 + 0,18(\Sigma E_L), \quad (8)$$

но серии кластеров с различными органическими лигандами образуют отдельные корреляции. Так, серия $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})\text{Cl}_5]$, *цис*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2\text{Cl}_4]$, *ос*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_3\text{Cl}_3]$ имеет следующую зависимость:

$$E_{1/2} = -1,14 + 0,35(\Sigma E_L). \quad (9)$$

Таблица 4. Значения потенциала окисления $E_{1/2}$ (ок) и восстановления $E_{1/2}$ (вос) кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_{6-n}(\text{L})_n]^{n-4}$ с редокс активными лигандами пиридинового ряда отн. Ag/AgCl в

ацетонитриле, а также смещение значений потенциала окисления относительно значения для комплекса $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$ и смещение потенциала восстановления относительно значения свободной соответствующей редокс активной молекулы.

№	Кластерный комплекс	$E_{1/2}$ (ок)	$E_{1/2}$ (вос)	$\Delta E_{\text{ок}}$	$\Delta E_{\text{вос}}$
1	$\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})\text{Cl}_5$	0,55	-1,48	0,24	0,41
2	<i>цис</i> - $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2\text{Cl}_4$	0,79	-1,44	0,48	0,45
3	<i>транс</i> - $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2\text{Cl}_4$	0,79	-1,45	0,48	0,44
4	<i>ос</i> - $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_3\text{Cl}_3$	1,06	-1,20	0,75	0,69
5	$\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})\text{Cl}_5$	0,53	-1,74	0,22	0,50
6	<i>цис</i> - $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_2\text{Cl}_4$	0,77	-1,65	0,46	0,59
7	<i>транс</i> - $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_2\text{Cl}_4$	0,77	-1,70	0,46	0,54
8	<i>ос</i> - $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_3\text{Cl}_3$	1,01	-1,57	0,70	0,67
9	$\text{Re}_6\text{S}_8(\text{cpy})\text{Cl}_5$	0,57	-1,28	0,26	0,51
10	<i>цис</i> - $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{cpy})_2\text{Cl}_4$	0,83	-1,18	0,52	0,61
11	<i>транс</i> - $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{cpy})_2\text{Cl}_4$	0,83	-1,19	0,52	0,60
12	$\text{Re}_6\text{S}_8(\text{pz})\text{Cl}_5$	0,58	-1,44	0,27	0,66
13	<i>цис</i> - $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{pz})_2\text{Cl}_4$	0,86	-1,33	0,55	0,77
14	<i>транс</i> - $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{pz})_2\text{Cl}_4$	0,86	-1,34	0,55	0,76

Также было отмечено влияние *цис*- и *транс*- координации редокс активных лигандов к кластерному ядру на форму кривых процессов восстановления [107]. Так, в случае *транс*-координации на графиках ЦВА расщепления практически не наблюдается, в то время как в случае *цис*-изомера присутствует заметное плечо. На рис. 18 с помощью метода дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВ) показано разделение полувольтных процессов восстановления для различных лигандов, за которое ответственно электронное взаимодействие редокс лигандов через остов $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$. Можно видеть, что разделение полувольтных кластера с pz значительно превосходит таковое у соединения с cpy, что объясняется различием в расположении π^* -орбиталей лигандов относительно металл-центрированных орбиталей. Кроме того, авторы связывают степень взаимодействия между органическими лигандами с количеством атомов рения, разделяющих их – взаимодействие тем сильнее, чем меньше число атомов рения, разделяющих лиганды. В случае *цис*-изомера это два атома, в случае *транс*-изомера – три. Взаимодействие bpy лигандов значительно слабее, чем pz, хотя, судя по

потенциалам протекания реакций восстановления, их блоки МО расположены приблизительно на одном уровне энергии. Авторы предполагают, что это может быть связано с различной расположенностью по энергии метал-центрированных МО по отношению к лиганд-центрированным и, соответственно, различной величиной энергетического зазора между ними в соединениях с pz и бру.

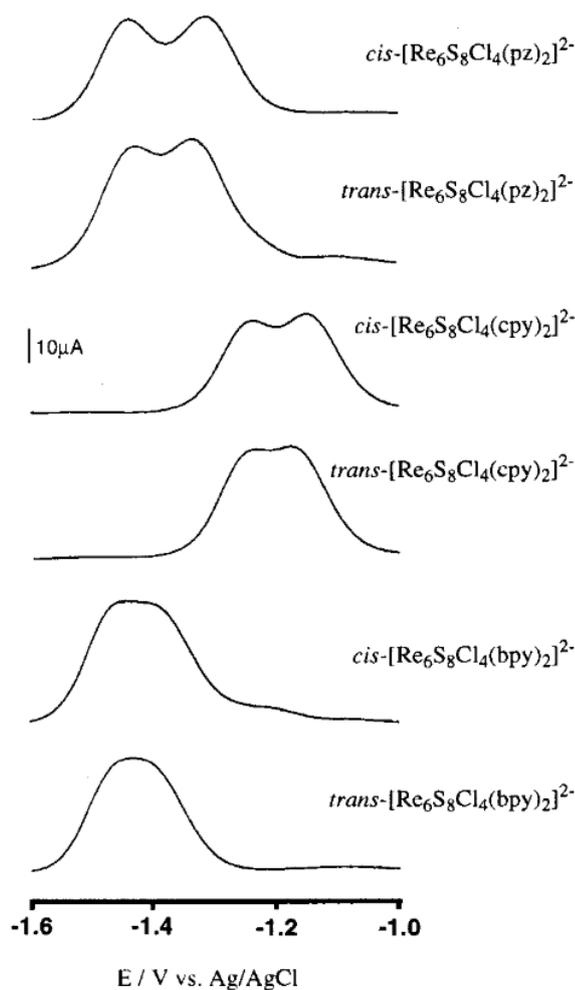


Рис. 18. ДИВ процессов восстановления для кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_4(\text{L})_2]^{2-}$ в ацетонитриле при 20 мВ/с [107].

Примечательно, что бру при координации сохраняет способность к протонированию по концевому атому азота [107]. Так, было отмечено, что вторые волны лиганд-центрированного восстановления чрезвычайно чувствительны к влаге. В свежеприготовленном растворе они наблюдаются при значениях потенциала $E_{1/2}$, составляющих $-1,94$ В для *цис*-изомера и $-1,96$ В для *транс*-изомера. Однако с течением времени происходит постепенный анодный сдвиг этих процессов, в то время как другие редокс процессы не затрагиваются. Добавление к раствору нескольких капель воды или такого слабого донора протонов, как имидазол, вызывает резкое

смещение потенциала второго процесса восстановления и его слияние с первым процессом, протекающим приблизительно при $E_{1/2} = -1,45$ В, с образованием обратимой ступенчатой волны четырёхэлектронного восстановления с $E_{1/2} = -1,44$ В (рис. 19а). Таким образом было показано, что при добавлении донора протонов происходит протонирование bpy лигандов и, как следствие, протекает процесс не $\text{bpy}^{2-}/\text{bpy}^{\bullet-}$, а $\text{Hbpy}^-/\text{Hbpy}^{\bullet-}$, который имеет более положительное значение потенциала $E_{1/2}$. Схема протекающих реакций представлена на рис. 19б.

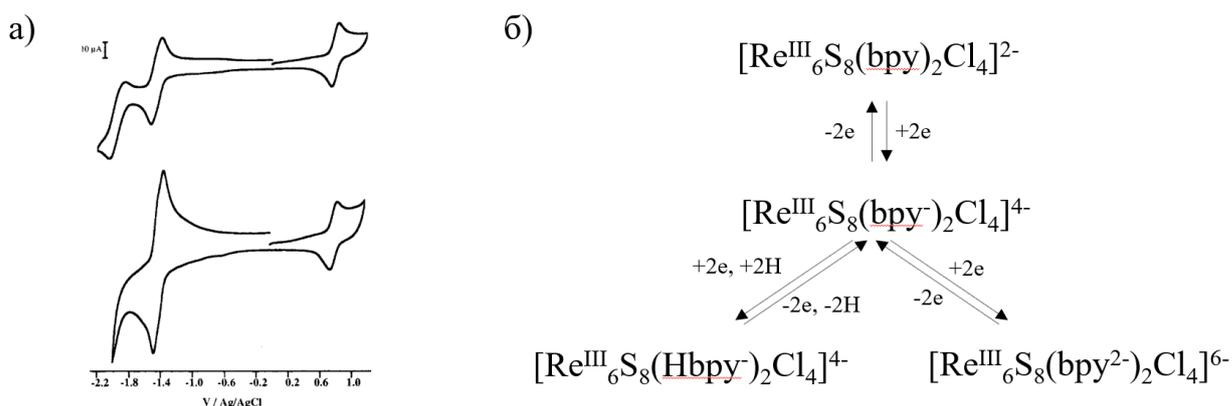


Рис. 19. ЦВА для $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_4(\text{bpy})_2]$ в ацетонитриле до (сверху) и после (снизу) добавления нескольких капель воды (а) и схема восстановления $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_4(\text{bpy})_2]$ [107].

Интересно, что кластеры с bre в качестве лигандов не проявляют обратимых редокс процессов восстановления, несмотря на то что в свободном виде эта молекула, так же, как и bpy , способна к двум последовательным обратимым одноэлектронным процессам восстановления [3]. По всей видимости, в отличие от других редокс активных лигандов, π^* -орбитали двух молекул bre не образуют обособленного блока из лиганд-центрированных молекулярных орбиталей, а смешиваются с металл-центрированными МО, что и приводит к отсутствию обратимых редокс процессов в отрицательной области потенциала.

1.4. Окислительно-восстановительное поведение октаэдрических кластерных комплексов молибдена

1.4.1. Влияние внутренних и внешних галогенидных лигандов на электрохимические свойства октаэдрических кластерных комплексов молибдена $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{Y}_6]^{2-}$

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{Y}_6]^{2-}$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, аналогично кластерам рения, способны к необратимому процессу восстановления, а также к процессу окисления кластерного ядра [187]. Интересно, что замена как внутренних, так и

внешних лигандов приводит не только к сдвигу потенциала процесса окисления, но и оказывает влияние на признаки обратимости этого процесса – соотношение катодного и анодного токов изменяется от 1 (полностью обратимый процесс) до 0 (полностью необратимый процесс) (рис. 20). Так, в случае кластеров $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ этот процесс остается обратимым при внутренних лигандах $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, но претерпевает анодное смещение в этом ряду. В случае кластеров с внешними бромидными лигандами $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{Br}_6]^{2-}$ процесс окисления является обратимым для $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{Br}_6]^{2-}$, однако полностью необратим для кластера $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Br}_6]^{2-}$. Впрочем, анодное смещение в ряду внутренних лигандов $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ наблюдается и в этом случае, поэтому можно предположить, что процесс окисления для кластера $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Br}_6]^{2-}$ находится за пределом доступного окна потенциалов растворителя. При замене внешнего лиганда на йод наблюдается необратимый процесс окисления вне зависимости от внутренних галогенидных лигандов. Все значения потенциалов восстановления и окисления приведены в таблице 5.

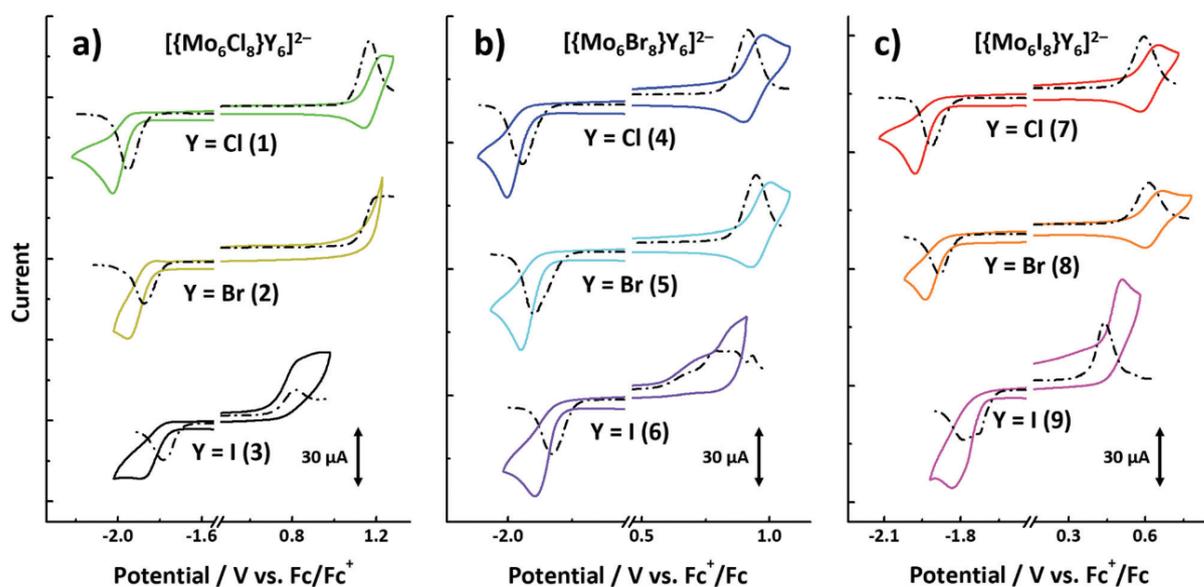


Рис. 20. ЦВА (a) $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$, (b) $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ и (c) $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ в ацетонитриле [187].

Таблица 5. Редокс потенциалы $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ отн. Fc/Fc^+ в ацетонитриле.

Кластер	$E_{\text{ок}}, \text{В}$	$E_{\text{вос}}, \text{В}$
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$	1,17	-1,95
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Br}_6]^{2-}$	1,03	-1,88
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$	0,82	-1,78
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]^{2-}$	0,92	-1,94
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_6]^{2-}$	0,95	-1,90
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]^{2-}$	0,79	-1,83
$[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{Cl}_6]^{2-}$	0,60	-1,92
$[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{Br}_6]^{2-}$	0,61	-1,88
$[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{I}_6]^{2-}$	0,44	-1,79

1.4.2. Влияние замещения внутренних галогенидных лигандов на халькогенидные в ядре $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) на электрохимические свойства октаэдрических кластерных комплексов молибдена

Частичное замещение внутренних галогенидных лигандов в соединениях с анионами $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ ($E_{1/2} = 1,56 \text{ В}$) и $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ ($E_{1/2} = 1,38 \text{ В}$) на атомы S и Se приводит к скачкообразному уменьшению значения потенциала окисления. Так, для кластеров $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{S}\}\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_7\text{S}\}\text{Cl}_6]^{3-}$ эти значения составляют 0,69 В и 0,55 В, соответственно [188]. Влияние же природы халькогена на значения потенциала окисления незначительно, и для $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{Se}\}\text{Cl}_6]^{2-}$ значение $E_{1/2}$ составляет 0,64 В. Интересно отметить, что при смене растворителя, в котором проходит запись ЦВА, с ацетонитрила на дихлорметан, значение потенциала окисления претерпевает катодный сдвиг, а на графиках ЦВА появляется второй процесс окисления (рис. 21). По всей видимости, окисление кластера на два электрона в ацетонитриле приводит к необратимым процессам, связанным с координацией молекулы растворителя к кластерному ядру, тогда как в слабокоординирующем дихлорметане такого не происходит. В пользу этой гипотезы говорит и изменение проявляемых свойств кластером $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{S}\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в растворе ацетонитрила без доступа воздуха или воды с течением времени – на ЦВА наблюдается образование нового квазиобратимого процесса при более высоком потенциале $E_{1/2} = 0,94 \text{ В}$ и уменьшение интенсивности процесса при $E_{1/2} = 0,73 \text{ В}$. Авторы связывают такое изменение свойств с образованием кластера с формулой аниона $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{S}\}\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{CN})]^-$. Такое же поведение проявляют и другие кластеры с одним халькогеном в составе кластерного ядра.

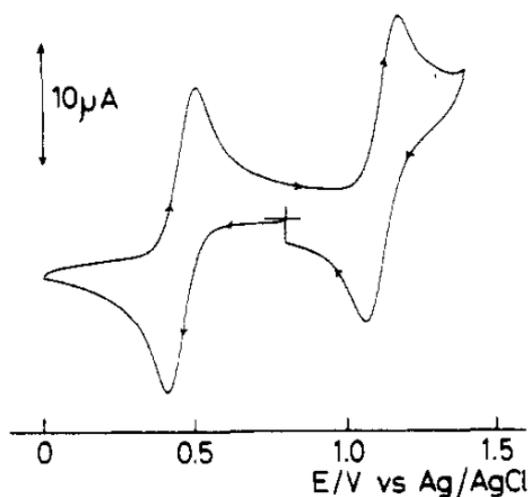


Рис. 21. ЦВА кластера $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_7\text{S}\}\text{Cl}_6]^{3-}$ в дихлорметане при 100 мВ/с [188].

Соединения с ядром $\{\text{Mo}_6\text{X}_6\text{Q}_2\}^{2+}$ (X = галоген, Q = халькоген), для которых были изучены электрохимические свойства, были получены лишь в виде кластеров с цианидными внешними лигандами $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{S}_2\}\text{CN}_6]^{4-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{Se}_2\}\text{CN}_6]^{4-}$ [189]. Из графиков ЦВА этих соединений (рис. 22) видно, что значение потенциала процесса окисления сместилось в сторону отрицательных потенциалов в сравнении с кластерами с ядрами $\{\text{Mo}_6\text{X}_7\text{Q}\}^{3+}$ и $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$. Кроме того, в случае кластера с серой в качестве внутренних лигандов $[\text{Mo}_6\text{S}_2\text{Br}_6(\text{CN})_6]^{4-}$, процесс окисления ($E_{1/2} = -0,017$), являющийся обратимым в диапазоне потенциалов от $-0,65$ до $-0,40$ В, становится полностью необратимым при записи ЦВА до потенциала 1,30 В. Это говорит о том, что при потенциале около 1,0 В протекает процесс с образованием нового продукта, не проявляющего никакой электрохимической активности. Интересно, что в аналогичных условиях кластер $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{Se}_2\}\text{CN}_6]^{4-}$ сохраняет признаки обратимости первого процесса окисления ($E_{1/2} = -0,029$) вне зависимости от диапазона потенциалов, при которых происходит запись ЦВА.

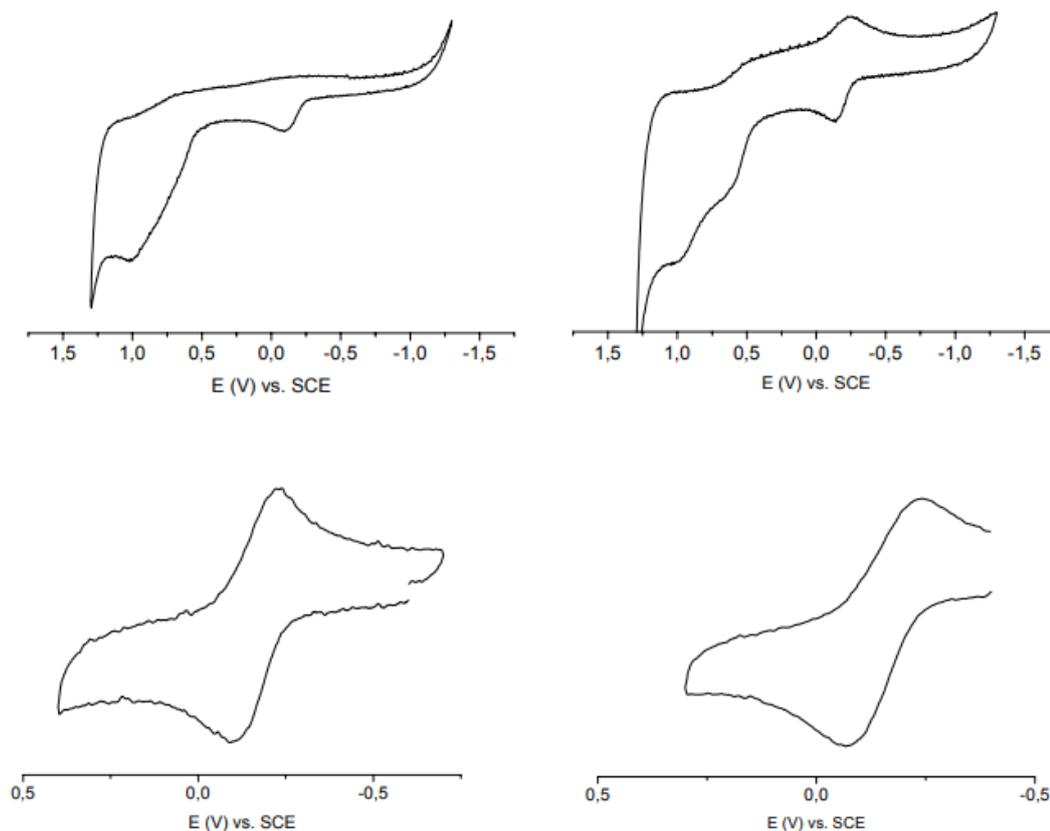


Рис. 22. ЦВА для кластеров $[\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{S}_2\text{CN}_6]^{4-}$ (слева) и $[\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{Se}_2\text{CN}_6]^{4-}$ (справа) [188].

1.4.3. Электрохимические свойства халькогенидного кластерного комплекса молибдена $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$

На данный момент известно лишь один кластерный комплекс молибдена с халькогенидными внутренними лигандами, для которого были исследованы электрохимические свойства – это комплекс с анионом $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$, содержащий 21 КСЭ [168]. Данный кластер в водном растворе способен к одному квазиобратимому процессу окисления при значении потенциала $E_{1/2} = 0,63$ В (отн. NHE) (рис. 23). Кроме того, в водном растворе это соединение нестабильно, и со временем претерпевает окисление с образованием аниона $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{6-}$, имеющего нейтральное кластерное ядро. К сожалению, исследования электрохимических свойств этого кластера в органических растворителях не проводились.

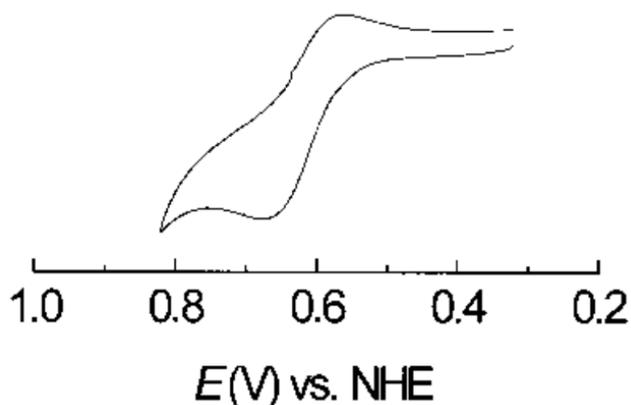


Рис. 23. ЦВА кластера $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ в воде при 20 мВ/с [168].

1.4.4. Влияние координации органических лигандов L к кластерному ядру $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ (X = Cl, Br, I) на значения потенциалов окисления кластерного ядра, и корреляция потенциалов со значениями pK_a лигандов

Электрохимические свойства октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена с органическими лигандами хорошо изучены. Благодаря простоте получения удалось наработать большое количество соединений и выявить закономерности между редокс свойствами, значениями констант кислотности лигандов ($\text{pK}_a(\text{L})$) и проявляемыми оптическими свойствами. Оказалось, что значения $\text{pK}_a(\text{L})$ практически линейно коррелируют со значениями потенциалов редокс процессов и параметрами люминесценции кластеров с ядрами $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ (X = Br, I). В этом разделе будут обсуждаться причины данных корреляций, а также зависимости редокс свойств от природы внутренних и внешних лигандов.

В большинстве случаев, кластеры молибдена с анионом вида $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ проявляют на ЦВА способность к одному обратимому или квазиобратимому одноэлектронному окислению кластерного ядра (значение потенциала сдвигается в зависимости от лиганда), а также необратимое восстановление в отрицательной области потенциала. Однако в одном случае можно наблюдать некоторые изменения в виде кривых, обусловленные координацией определенного лиганда [136,190]. Так, использование 3,5-динитробензоата и 4-нитробензоата приводит к появлению на ЦВА обратимого процесса восстановления, причем интенсивность тока этого процесса намного превосходит интенсивность тока процесса окисления кластерного ядра (рис. 24а). Такое отличие в интенсивности вызвано одновременным восстановлением всех шести органических лигандов. Авторы назвали это явление квазиодномоментным (quasi-one-step)

шестиэлектронным восстановлением, подразумевая, что потенциалы восстановления каждого отдельного лиганда так близки, что шесть одноэлектронных процессов восстановления сливаются в один, из-за чего происходит увеличение параметра ΔE (различием значений E_{pc} и E_{pa}) (рис. 24б). По мнению авторов, возникновение такого рода процессов восстановления вызвано локализацией НСМО на органических лигандах и наличием у них электроноакцепторных нитрильных групп, на которых и локализуется электрон при восстановлении. Таким образом, все шесть электронов локализуются на лигандах независимо и одновременно.

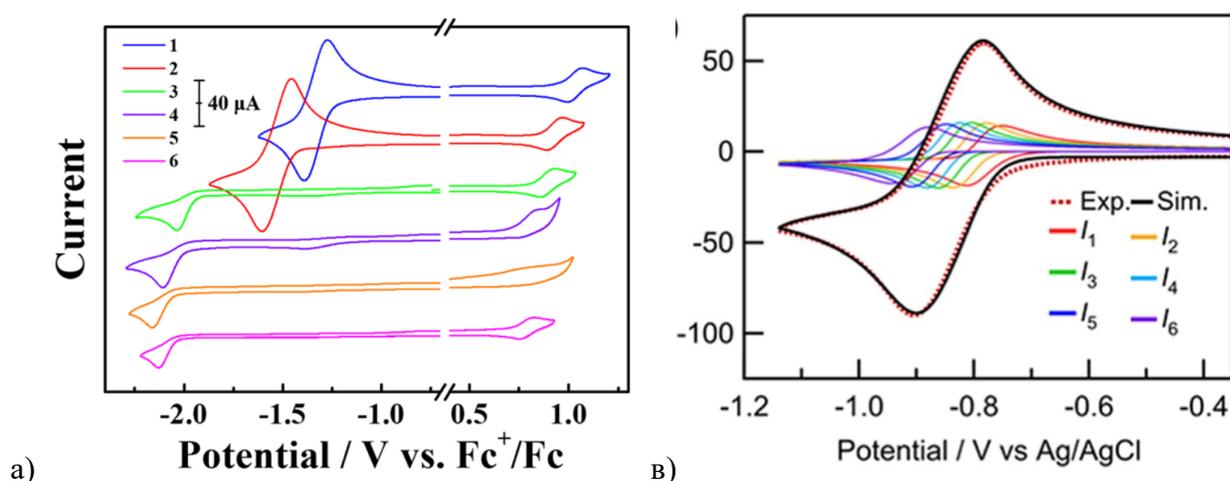


Рис. 24. ЦВА кластеров $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ в ацетоне при 100 мВ/с (а) и экспериментальная (красная пунктирная линия) и смоделированные (черная сплошная линия) волны восстановления в ацетоне при 100 мВ/с для $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(3,5\text{-динитробензоат})_6]^{2-}$ (б) [136,190].

Процесс окисления кластерного ядра в комплексах молибдена с анионом вида $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ в подавляющем большинстве случаев носит обратимый или квазиобратимый характер. Значение потенциала этого процесса смещается в ту или иную сторону в зависимости от значения pK_a чей кислотный остаток используется в качестве лиганда, а также от природы внутреннего лиганда – с увеличением электроотрицательности значение потенциала окисления уменьшается. Обобщая данные, полученные различными научными группами касательно влияния внешнего органического лиганда на значение потенциала окисления, можно сказать следующее. Поскольку уменьшение pK_a кислоты, отражает увеличение σ -донорной способности лиганда L, энергетический уровень ВЗМО комплекса смещается вниз по шкале энергии с уменьшением pK_a (L). Отсюда следует, что значение потенциала процесса окисления E_{ox} , как мера энергии ВЗМО комплекса, смещается в положительную сторону при уменьшении pK_a (L). Говоря иначе, чем сильнее σ -донорные свойства координируемых кислотных остатков

(уменьшение pK_a кислоты), тем при более высоком значении потенциала протекает процесс окисления кластерного ядра (таблица 6) [143,144,190,191]. Однако стоит отметить, что значения потенциалов восстановления не имеют корреляции со значениями pK_a кислоты и варьируются в широком диапазоне.

Таблица 6. Значения потенциалов протекания редокс процессов кластеров $[Mo_6X_8]L_6]^{2-}$ в различных растворителях и значения pK_a соответствующей кислоты.

Кластерный анион	Раст-ль	$E_{ок}$	$E_{вос}$	pK_a (L)
$[Mo_6Cl_8](CF_3COO)_6]^{2-}$	ацетон	1,56	–	0,10
$[Mo_6Br_8](CF_3COO)_6]^{2-}$	ацетон	1,23	–	0,10
$[Mo_6I_8](CF_3COO)_6]^{2-}$	CH_2Cl_2	0,80	–	0,10
$[Mo_6I_8](CF_3SO_3)_6]^{2-}$	CH_2Cl_2	1,29	–	–14,7
$[Mo_6I_8](CH_3C_6H_4SO_3)_6]^{2-}$	CH_2Cl_2	0,86	–	–2,80
$[Mo_6Br_8](3,5-Dinitrobenzoate)_6]^{2-}$	ацетон	1,04	–1,33	2,82
$[Mo_6Br_8](4-Nitrobenzoate)_6]^{2-}$	ацетон	0,94	–1,53	3,44
$[Mo_6Br_8](4-Cyanobenzoate)_6]^{2-}$	ацетон	0,90	–1,98	3,54
$[Mo_6Br_8](3,5-Dimethoxybenzoate)_6]^{2-}$	ацетон	0,82	–2,03	3,97
$[Mo_6Br_8](4-Methoxybenzoate)_6]^{2-}$	ацетон	0,70	–2,08	4,47
$[Mo_6Br_8](Benzoate)_6]^{2-}$	ацетон	0,74	–2,03	4,20
$[Mo_6I_8](CH_3COO)_6]^{2-}$	ACN	0,57	–1,86	4,76
$[Mo_6I_8](CH_3)_3CCOO)_6]^{2-}$	ACN	0,53	–1,94	5,03
$[Mo_6I_8](C_4H_3OCOO)_6]^{2-}$	ACN	0,72	–1,80	3,16
$[Mo_6I_8](C_6H_5COO)_6]^{2-}$	ACN	0,74	–1,76	4,20
$[Mo_6I_8](C_{10}H_7COO)_6]^{2-}$	ACN	0,86	–1,66	3,68
$[Mo_6I_8](C_2F_5COO)_6]^{2-}$	ACN	1,08	–1,51	0,18
$[Mo_6I_8](CF_3COO)_6]^{2-}$	ACN	1,05	–1,52	0,67
$[Mo_6I_8](C_3F_7COO)_6]^{2-}$	ACN	1,06	–1,54	0,18
$[Mo_6I_8](C_6F_5COO)_6]^{2-}$	ACN	1,15	–	1,50
$[Mo_6Br_8](pivalate)_6]^{2-}$	ацетон	0,59	–2,28	5,03
$[Mo_6Br_8](acetate)_6]^{2-}$	ацетон	0,65	–2,13	4,76
$[Mo_6Br_8](3,5-dimethylbenzoate)_6]^{2-}$	ацетон	0,71	–2,12	4,32

$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{Benzoate})_6]^{2-}$	ацетон	0,74	-2,03	4,20
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(1\text{-naphtate})_6]^{2-}$	ацетон	0,78	-2,05	3,69
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(2\text{-furancarboxylate})_6]^{2-}$	ацетон	0,81	-2,09	3,16
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{perfluorobenzoate})_6]^{2-}$	ацетон	1,07	-1,87	1,75
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{perfluoroacetate})_6]^{2-}$	ацетон	1,23	-1,74	0,23
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{n-perfluorobutyrate})_6]^{2-}$	ацетон	1,33	-1,75	0,17
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{pivalate})_6]^{2-}$	ацетон	0,34	-2,25	5,03
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{acetate})_6]^{2-}$	ацетон	0,35	-2,12	4,76
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(3,5\text{-dimethylbenzoate})_6]^{2-}$	ацетон	0,49	-2,07	4,32
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{Benzoate})_6]^{2-}$	ацетон	0,47	-2,06	4,20
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(1\text{-naphtate})_6]^{2-}$	ацетон	0,48	-2,07	3,69
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(2\text{-furancarboxylate})_6]^{2-}$	ацетон	0,56	-2,07	3,16
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{perfluorobenzoate})_6]^{2-}$	ацетон	0,75	-1,91	1,75
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{perfluoroacetate})_6]^{2-}$	ацетон	0,89	-1,77	0,23
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{n-perfluorobutyrate})_6]^{2-}$	ацетон	0,91	-1,80	0,17

1.4.5. Электрохимические свойства халькогенидных кластеров молибдена $[\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ (Q = S, Se) и их изменения при модификации кластерного ядра

На данный момент электрохимические свойства кластеров молибдена с ядром $\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}^{0+}$ и органическими терминальными лигандами изучены для крайне малого числа соединений, что связано с трудностями синтеза подобных комплексов. Одними из немногих представителей этого класса соединений являются кластеры с общей формулой $[\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$, где Q = S, Se [163]. Данные соединения в растворе дихлорметана способны как к процессу окисления, так и к процессу восстановления (таблица 7). Интересно, что значения потенциалов редокс процессов кластеров не зависят от природы внутренних лигандов. Так, для обоих кластеров $[\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ (Q = S, Se) эти значения составляют -0,23 и -1,50 В для процессов окисления и восстановления, соответственно. Кроме того, в растворе ТГФ, эти кластеры проявляют ещё один обратимый процесс восстановления с образованием анионов $[\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_6]^{2-}$ (рис. 25). Стоит отметить, в растворе ТГФ значения потенциалов процессов окисления кластеров $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ претерпевают катодный сдвиг на 0,16 и 0,19 В, соответственно, в то время как значения потенциалов восстановления практически не изменяются. Природа данного явления остается неясной.

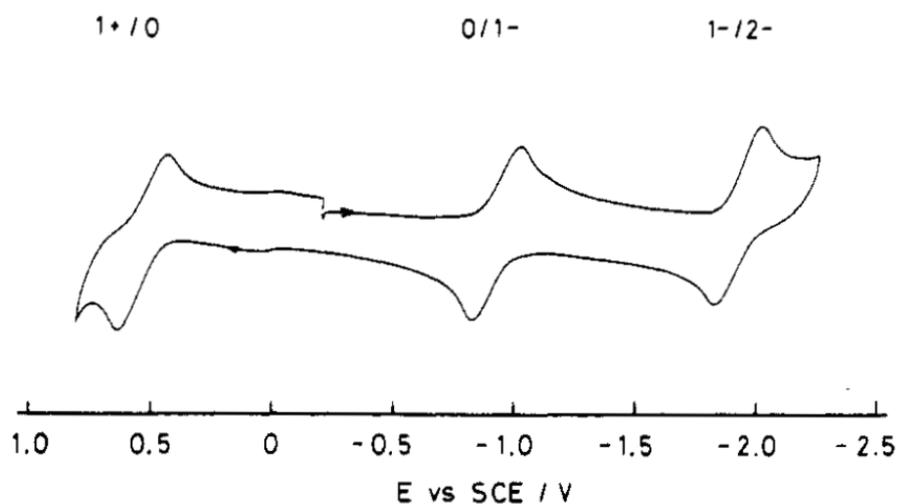


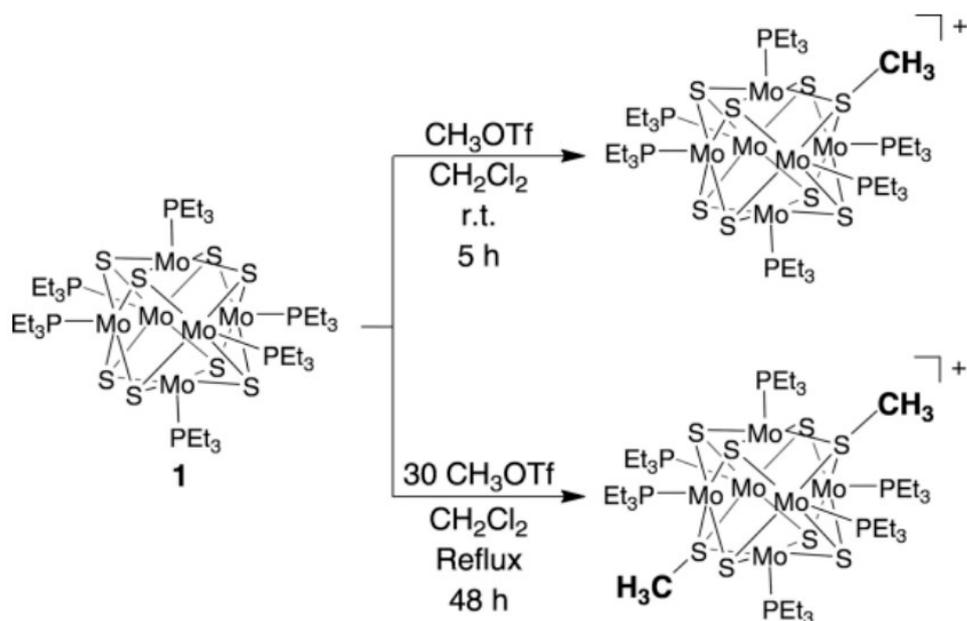
Рис. 25. ЦВА кластера $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ в ТГФ при 100 мВ/с [163].

Таблица 7. Значения редокс потенциалов кластеров $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ в дихлорметане и ТГФ.

	Растворитель	$E_{1/2}$, В		
		+1/0	0/-1	-1/-2
$[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$	CH_2Cl_2	-0,23	-1,50	
	ТГФ	-0,07	-1,50	-2,51
$[\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$	CH_2Cl_2	-0,23	-1,50	
	ТГФ	-0,05	-1,47	-2,45

Другой работой, которую, в некотором роде, можно назвать продолжением предыдущей, является [192], в которой авторам удалось модифицировать внутренние лиганды кластера $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ по схеме 2, с образованием соединений с кластерными катионами $[\text{Mo}_6\text{S}_7(\text{SCH}_3)(\text{PEt}_3)_6]^+$ и $[\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{SCH}_3)_2(\text{PEt}_3)_6]^+$.

Схема 2. Получение кластеров $[\text{Mo}_6\text{S}_7(\text{SCH}_3)(\text{PEt}_3)_6]^+$ и $[\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{SCH}_3)_2(\text{PEt}_3)_6]^+$ из $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ [192].



На рисунке 26 показаны ЦВА для исходного соединения и двух продуктов реакций с кластерными катионами $[\text{Mo}_6\text{S}_7(\text{SCH}_3)(\text{PEt}_3)_6]^+$ и $[\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{SCH}_3)_2(\text{PEt}_3)_6]^+$. Соединение с однократно метилированным ядром демонстрирует два набора квазиобратимых одноэлектронных волн восстановления при $-0,56$ и $-1,61$ В, т. е. при значениях потенциала на $0,78$ и $0,76$ В более положительных, чем у соответствующих редокс процессов исходного соединения (таблица 8). Волна окисления для соединения $[\text{Mo}_6\text{S}_7(\text{SCH}_3)(\text{PEt}_3)_6]^+$ не наблюдалась, вероятно, из-за смещения потенциала окисления в диапазон значений, выходящих за пределы доступного окна потенциалов растворителя. Кластер же с катионом $[\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{SCH}_3)_2(\text{PEt}_3)_6]^+$ демонстрирует две волны восстановления при $-0,84$ и $-2,07$ В, а также процесс окисления при значении потенциала $0,011$ В. Стоит отметить, что, в то время как исходное и монOMETилированное соединения представляют собой кластеры с 20 КСЭ, дважды метилированное соединение с катионом $[\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{SCH}_3)_2(\text{PEt}_3)_6]^+$ содержит 21 КСЭ. Авторы также отмечают, что дважды метилированный комплекс оказался устойчив на воздухе, тогда как в работе Saito [193] сообщалось о крайне нестабильной форме кластерного комплекса молибдена, содержащего 21 КСЭ. Кроме того, двукратное восстановление кластера с катионом $[\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{SCH}_3)_2(\text{PEt}_3)_6]^+$ приводит к образованию комплекса, содержащего 23 КСЭ, в то время как получение такого же соединения из исходного нейтрального кластера $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ не представляется возможным. Таким образом, можно сделать вывод, что алкилирование

кластерного ядра позволяет варьировать значения потенциалов редокс процессов в широком диапазоне, и может быть использовано для создания нового типа ядер кластера $\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}$, содержащих низковалентный Mo.

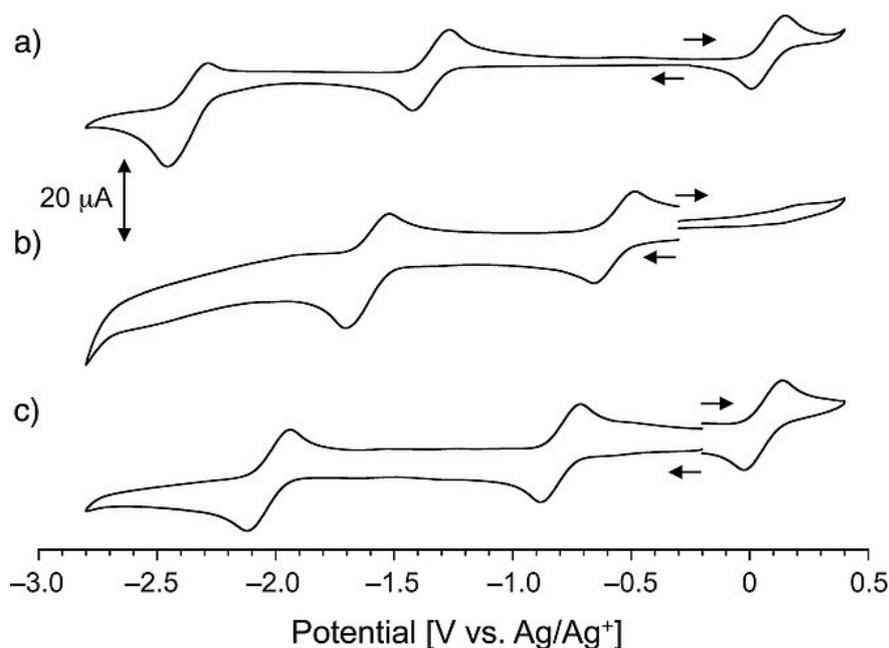


Рис. 26. ЦВА кластеров $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ (а), $[\text{Mo}_6\text{S}_7(\text{SCH}_3)(\text{PEt}_3)_6]^+$ (б) и $[\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{SCH}_3)_2(\text{PEt}_3)_6]^+$ (в) в ТГФ при 100 мВ/с [192].

Таблица 8. Значения потенциалов редокс процессов для кластеров $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$, $[\text{Mo}_6\text{S}_7(\text{SCH}_3)(\text{PEt}_3)_6]^+$ и $[\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{SCH}_3)_2(\text{PEt}_3)_6]^+$ в ТГФ.

Соединение	E (В отн. Ag/AgCl)			
	-2/-1	-1/0	0/+1	+1/+2
$[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$	-2,371	-1,344	0,083	
$[\text{Mo}_6\text{S}_7(\text{SCH}_3)(\text{PEt}_3)_6]^+$		-1,605	-0,561	
$[\text{Mo}_6\text{S}_6(\text{SCH}_3)_2(\text{PEt}_3)_6]^+$		-2,067	-0,838	0,011

1.5. Окислительно-восстановительное поведение октаэдрических кластерных комплексов вольфрама

Октаэдрические кластерные комплексы вольфрама имеют близкие с кластерами молибдена свойства. Кроме того, явно прослеживается преемственность направлений, в которых эти исследования проводились.

1.5.1. Влияние внутренних галогенидных X и внешних неорганических Y лигандов на электрохимические свойства октаэдрических кластерных комплексов вольфрама $[W_6X_8Y_6]^{2-}$

Кластеры вольфрама с общей формулой $[\{W_6X_8\}Y_6]^{2-}$ ($X = Cl, Y = Cl, Br; X = Br, Y = Cl, Br; X = I; Y = Br, I, NO_3$), способные к обратимому одноэлектронному окислению приведены в таблице 9 [156,194,195]. Как и для кластеров молибдена с галогенидными внешними и внутренними лигандами, влияние внутреннего лиганда значительно превосходит таковое от внешнего. Так, в случае кластеров $(Bu_4N)_2[\{W_6Cl_8\}Cl_6]$ ($E_{1/2} = 1,12$ В) и $(Bu_4N)_2[\{W_6Cl_8\}Br_6]$ ($E_{1/2} = 1,16$ В) изменение значения потенциала окисления изменяется на 0,04 В, в то время как при замене внутренних хлоридных лигандов в кластере $(Bu_4N)_2[\{W_6Cl_8\}Cl_6]$ на атомы брома $(Bu_4N)_2[\{W_6Br_8\}Cl_6]$ ($E_{1/2} = 0,93$ В), значение потенциала окисления изменяется на 0,19 В. Кроме того, из таблицы 9 можно видеть, что перенос эксперимента в другой растворитель, из ацетонитрила в дихлорметан, приводит к значительному катодному смещению значения потенциалов окисления. Авторы затрудняются объяснить данный феномен.

Таблица 9. Значения потенциалов редокс процессов для кластеров $[\{W_6X_8\}Y_6]^{2-}$ в ацетонитриле и дихлорметане.

Соединение	$E_{1/2}$, В (отн. SCE)	
	Ацетонитрил	Дихлорметан
$(Bu_4N)_2[\{W_6Cl_8\}Cl_6]$	1,12	0,93
$(Bu_4N)_2[\{W_6Cl_8\}Br_6]$	1,16	0,99
$(Bu_4N)_2[\{W_6Br_8\}Cl_6]$	0,93	–
$(Bu_4N)_2[\{W_6Br_8\}Br_6]$	0,97	0,80
$(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}I_6]$	0,71	0,57
$(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}Br_6]$	–	0,56
$(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(NO_3)_6]$	1,36	
	–1,65	

1.5.2. Влияние координации органических лигандов L к кластерному ядру $\{W_6I_8\}^{4+}$ на значения потенциалов окисления кластерного ядра и его корреляция со значениями pK_a лигандов

Среди галогенидных кластерных комплексов вольфрама с органическими лигандами наиболее изучены соединения с ядром $\{W_6I_8\}^{4+}$. По аналогии с комплексами молибдена, группой проф. Соколова была получена серия комплексов с общей формулой кластерного аниона $[\{W_6I_8\}L_6]^{2-}$, где L = различные карбоксилаты, представленные на рисунке 27 [161]. Каждое из этих соединений, кроме кластера $[\{W_6I_8\}(C_6H_5COO)_6]^{2-}$, демонстрируют на ЦВА два последовательных процесса окисления, соответствующие последовательному удалению двух электронов из кластерного ядра $\{W_6I_8\}^{4+}$ (24 КСЭ) с образованием $\{W_6I_8\}^{5+}$ (23 КСЭ) и $\{W_6I_8\}^{6+}$ (22 КСЭ), соответственно. Интересно, что соединение $[\{W_6I_8\}(CH_3COO)_6]^{2-}$ демонстрирует намного меньшее различие в значениях потенциалов протекания между первым и вторым процессами окисления (0,66 и 0,79 В), чем другие соединения этой серии (1,13 и 1,62 В; 1,15 и 1,75 В). Авторы связывают это с гораздо более сильной дестабилизацией высокоокисленных кластерных ядер с анионами $C_2F_5COO^-$, $C_2F_5COO^-$, $C_3F_7COO^-$ и $C_6F_5COO^-$ в качестве лигандов. Кроме того, была обнаружена корреляция между pK_a свободной карбоновой кислоты и значения потенциалов первого окисления соответствующего кластера $[\{W_6I_8\}L_6]^{2-}$:

$$E_{1/2} = 0,724 + 0,35(pK_a). \quad (10)$$

Таким образом, ароматические и особенно фторированные молекулы при координации к кластерному ядру сдвигают окислительный потенциал в сторону положительных значений, что соотносится с аналогичными исследованиями для октаэдрических кластеров молибдена с ядром $\{Mo_6I_8\}^{4+}$.

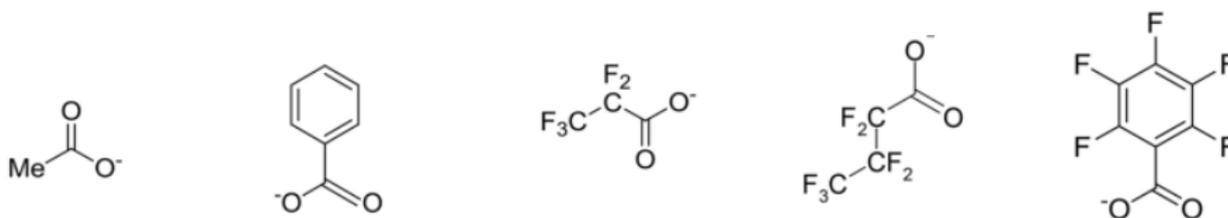


Рис. 27. Терминальные лиганды в комплексах $[\{W_6I_8\}L_6]^{2-}$.

1.5.3. Электрохимические свойства халькогенидных кластерных комплексов вольфрама $[\{W_6S_8\}L_6]$ с фосфор- и серосодержащими органическими лигандами L

Кластерные комплексы вольфрама с халькогенидными внутренними лигандами, выделенными в свободном виде, представляют собой нейтральные молекулы с формулой $[\{W_6S_8\}L_6]$ и имеют 20 КСЭ, что делает их способными как к окислению, так и к восстановлению, так же как и халькогенидные кластерные комплексы молибдена. Соединение $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]$, аналогично описанному выше $[\{Mo_6S_8\}(PEt_3)_6]$, показывает на ЦВА в дихлорметане два процесса при значениях потенциала $E_{1/2} = -0,46$ и $-1,83$ В (отн. Fc/Fc+), соответствующие процессам $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]^{1+/0}$ и $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]^{0/1-}$ (рис. 28) [169]. Интересно, что значения потенциалов этих процессов ниже на 0,22 В для процесса окисления и на 0,32 В для процесса восстановления, чем у кластера $[\{Mo_6S_8\}(PEt_3)_6]$. С другой стороны, так же, как и в случае молибденового аналога, для кластера вольфрама наблюдается анодное смещение значения потенциала процесса окисления на 0,12 В при переносе электрохимического эксперимента в раствор ТГФ. О наличии второго процесса восстановления в растворе ТГФ, как это было у кластера молибдена $[\{Mo_6S_8\}(PEt_3)_6]$, авторы не сообщают.

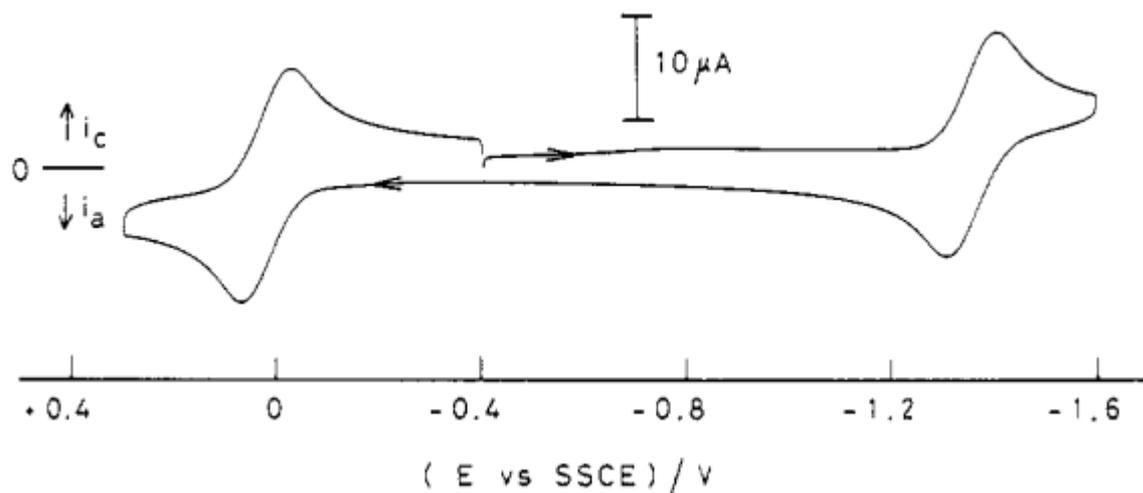


Рис. 28. ЦВА кластера $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]$ в растворе дихлорметана при 200 мВ/с [169].

Другим примечательным соединением, для которого были исследованы электрохимические свойства, был кластер $[W_6S_8(PEt_2TTF)_6]$ с производным тетратиофульвалена (рис. 29а) в качестве лигандов [177]. На рисунке 29б представлены графики ЦВА в бензонитриле для данного соединения, а также для свободного лиганда. Процессы окисления при $E_{1/2} = 0,45$ и $0,87$ В соответствуют образованию катион-радикала (TTF^+) и дикатиона (TTF^{2+}), соответственно. Кроме того, можно видеть, что у координированных молекул PEt_2TTF сохраняется способность к необратимому восстановлению при значении потенциала $-0,45$ В. Значения потенциалов

данных процессов у кластера претерпевают незначительное катодное смещение относительно свободного лиганда. Помимо этого, на ЦВА можно видеть гораздо менее интенсивный процесс при значении потенциала $E_{1/2} = -0,9$ В, принадлежащий восстановлению кластерного ядра, однако не наблюдается процесса его окисления. По всей видимости, в данном соединении ВЗМО состоит в основном из атомных орбиталей атомов лигандов, а не кластерного ядра, из-за чего на ЦВА и не наблюдается процессов его окисления.

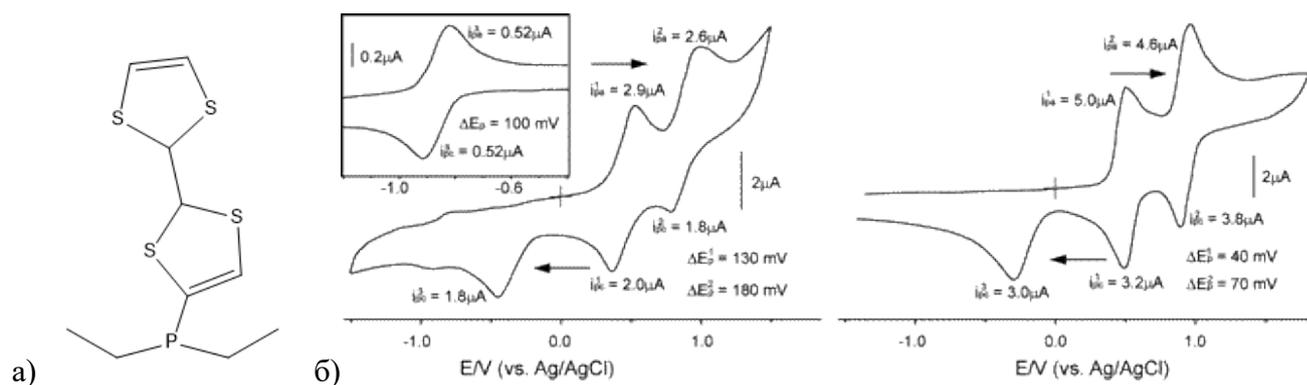


Рис. 29. Схематичное строение лиганда PEt₂TTF (а) и ЦВА кластера [W₆S₈(PEt₂TTF)₆] (слева) и свободного PEt₂TTF (справа) в растворе бензонитрила при 100 мВ/с (б) [177].

Одной из самых обширных работ, посвященной, в том числе, и исследованию электрохимических свойств кластеров вольфрама с ядром {W₆S₈}⁰⁺, является работа [176]. В данной работе авторы исследуют серию соединений вида [{W₆S₈}L₆], где в качестве лигандов используются производные тиофена, представленные на рисунке 30а. Кроме того, в этой работе были дополнительно изучены и свойства кластера [{Mo₆S₈}(PEt₃)₆] в большем диапазоне потенциалов, чем в предыдущей работе (рис. 30б). Было показано, что в дополнение к ранее известным обратимым процессам окисления и восстановления, данное соединение проявляет ещё два необратимых процесса окисления, которые авторы также связывают с окислением кластерного ядра.

Соединение [W₆S₈(T-PEt₂)₆] проявляет ЦВА (рис. 31а) схожую с кластером, не содержащим тиофенового фрагмента [{Mo₆S₈}(PEt₃)₆]. Значения потенциалов обратимых редокс процессов претерпевают анодный сдвиг, в то время как необратимые процессы сдвигаются в сторону отрицательных потенциалов, и кроме того, наблюдается образование нового пика при потенциале 1,27 В, что авторы связывают с окислением тиофенового кольца. Соединение [W₆S₈(T-PPh₂)₆] проявляет схожу с кластером [W₆S₈(T-PEt₂)₆] график ЦВА (рис 31б), однако интенсивности редокс процессов у данного соединения значительно ниже, а значения потенциалов смещены в сторону положительных потенциалов, в сравнении с кластером

$[\{Mo_6S_8\}(PEt_3)_6]$, не содержащим тиофенового фрагмента. Данный эффект, по мнению авторов, связан с замещением этильной группы лиганда на фенильное кольцо. Другие соединения этой серии оказались неустойчивы и разлагались при многократном сканировании с образованием аморфной пленки на поверхности рабочего электрода, не содержащей кластерного фрагмента.

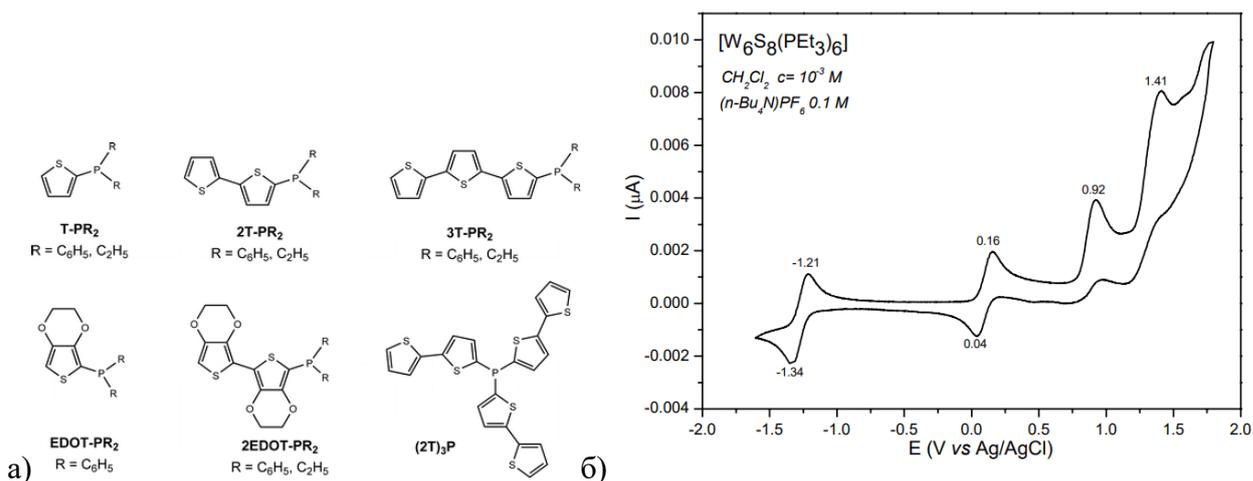


Рис. 30. Схематичное строение лигандов тиофенового ряда (а) и ЦВА кластера $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]$ в дихлорметане при 200 мВ/с (б) [176].

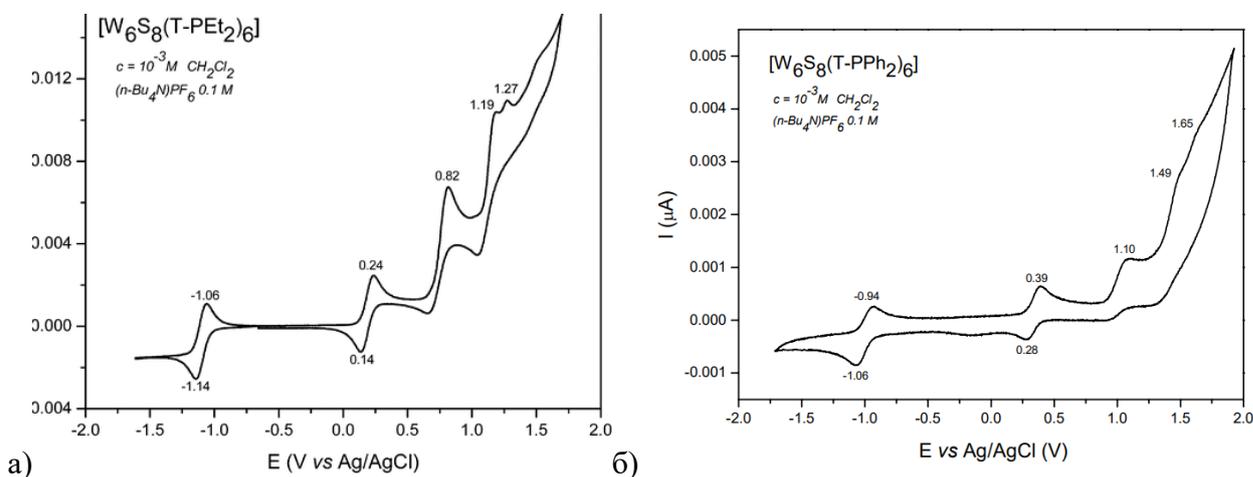


Рис. 31. ЦВА кластеров $[W_6S_8(T-PEt_2)_6]$ (слева) и $[W_6S_8(T-PPh_2)_6]$ (справа) в дихлорметане при 200 мВ/с [176].

1.6. Заключение

Можно видеть, что среди октаэдрических кластерных комплексов переходных металлов наиболее широко изучены электрохимические свойства для кластеров рения. Для них выявлены корреляции между значениями потенциалов протекания процессов окисления кластерного ядра и такими параметрами органических лигандов, как значение кислотности pK_a и сумма электрохимических параметров Левера E_L . В то же время, корреляции, найденные для значений потенциалов *восстановления* (в случае кластеров с редокс активными органическими лигандами) работают только для кластеров с комбинацией одинаковых органических и неорганических лигандов, координированных в различном соотношении. Для кластеров молибдена и вольфрама с ядрами $\{M_6X_8\}^{4+}$ ($M = Mo, X = Cl, Br, I; M = W; X = I$) найдены зависимости значений потенциалов окисления кластеров с органическими лигандами – остатками карбоновых кислот – со значением pK_a соответствующих кислот. Закономерностей в значениях потенциалов восстановления для этих соединений не выявлено. Кроме того, изучение электрохимических свойств кластеров молибдена и вольфрама с халькогенидами в качестве внутренних лигандов носит несистематический характер, ввиду сложности их получения и неустойчивости этих соединений на воздухе.

Таким образом, за время изучения октаэдрических кластерных комплексов рения, молибдена и вольфрама усилия исследователей были сосредоточены в основном на изучении процессов окисления этих комплексов, тогда как исследованию процессов восстановления кластеров, координированных редокс активными лигандами, и поиску закономерностей, присущих этим процессам, уделено крайне мало внимания.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Приборы и материалы

Все октаэдрические кластерные комплексы рения, использованные в качестве прекурсоров, такие как $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{1.84}\text{K}_{1.16}(\text{H})[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$, получали по описанным в литературе методикам из простых или бинарных веществ [69,84,196,197].

Элементный анализ. Содержание легких элементов (С, Н, N, S) определяли автоматически на приборе EuroVector EA3000.

Энергодисперсионная спектроскопия осуществлялась на электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с EDS анализатором Bruker Nano.

Ядерный магнитный резонанс. Измерения ЯМР ^1H в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ были выполнены на ЯМР-спектрометре BRUKER Avance III 500 МГц с использованием TMS в качестве эталона. ЯМР-спектры растворов регистрировали при комнатной температуре на спектрометре. Обозначения «с», «д» и «м» в описаниях ЯМР-спектров означают «синглет», «дублет» и «мультиплет», соответственно.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры регистрировали для образцов в виде таблеток с бромидом калия на спектрометре Bruker Scimitar FTS 2000 в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Электронная спектроскопия поглощения. Спектры поглощения записывали в растворах ДМСО в диапазоне длин волн $300\text{--}1000\text{ нм}$ на спектрофотометре Agilent Cary 60.

Спектроскопия диффузного отражения. Спектры диффузного отражения записаны с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-Vis-NIR 3101 PC.

Люминесценция. Спектры возбуждения и эмиссии порошковых образцов были записаны на спектрометре Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3 с ксеноновой лампой мощностью 450 Вт, охлаждаемым фотодетектором PC177CE-010 и монохроматором с двойной решеткой PMT R2658. Образцы помещались в кювету из тефлона и покрывались кварцевым стеклом. Спектры корректировались на интенсивность источника излучения и спектральный отклик эмиссии с помощью стандартных кривых коррекции. Квантовые выходы эмиссии определяли с помощью интегрирующей сферы Quanta-φ (Horiba Jobin Yvon). Измерение времени жизни люминесценции проводилось с помощью фотонного счетчика с импульсными источниками NanoLED.

Циклическая вольтамперометрия. ЦВА записывали на вольтамперометрическом анализаторе Elins P-20X8 по трехэлектродной схеме с рабочим стеклоуглеродным электродом, вспомогательным платиновым электродом и электродом сравнения Ag/AgCl/3,5М KCl. Исследования проводили для $1,5 \cdot 10^{-3}$ М растворов кластерных солей **1–4, 10–22** в 0,1 М Bu₄NBF₄ в ДМСО в атмосфере Ar. Для нерастворимого соединения **5** ЦВА записывали для пастового электрода. В состав пасты входили угольный порошок : **5** : Нафион = 100 : 10 : 4 мг (Нафион, 10% водная дисперсия в пересчете на сухое вещество).

Квантово-химические расчеты. Квантово-химические расчеты кластеров **1–4, 5, 10, 11, 15, 19** были проведены в программном комплексе ADF2021 [198,199]. При оптимизации геометрии использовался функционал S12g [200], полноэлектронный базис TZP [201] и метод ZORA для учета скалярных релятивистских эффектов [202]. Оптимизированные комплексы не имеют мнимых частот, что указывает на нахождение системы в локальном минимуме энергии. Геометрии оптимизированных комплексов были использованы для расчетов в точке с гибридным функционалом S12h [203], базисом TZP и методом ZORA для учета скалярных релятивистских эффектов [202]. Растворитель ДМСО для всех кластеров моделировали методом COSMO [204,205].

Рентгеноструктурный анализ соединений **1–12** проведен на дифрактометре Bruker Venture с детектором CMOS PHOTON III и источником I μ S 3.0 (фокусирующие зеркала Монтеля, излучение Mo K α). Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено по программе SADABS [206,207]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [208] и уточнены с использованием программы SHELXL [208] с использованием графического интерфейса Olex2 [209]. Атомы H локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные, детали экспериментов и уточнения приведены в таблицах П1–П4. Данные PCA депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) под номерами 1983568–1983572, 2041567–2041570, 2212901, 2212902, 2212901 и 2212902. Все данные получены на оборудовании ЦКП ИХХ СО РАН.

2.2. Синтез кластерных комплексов

Получение *транс*-[Re₆S₈(bpy)₄Cl₂] (1)

Cs₄[Re₆S₈Cl₆]·2H₂O (0,2 г, 0,09 ммоль) и 4,4'-бипиридин (bpy, 0,2 г, 1,0 ммоль) загружали в стеклянную ампулу. Ампулу запаивали, нагревали в печи до 220 °С и выдерживали при этой

температуре в течение суток. После охлаждения полученная реакционная смесь содержала оранжевые кристаллы $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{bpy}$ (**1·solv**). Для удаления избытка 4,4'-бипиридина и непрореагировавшего предшественника кластера реакционную смесь, образовавшуюся в результате синтеза соединения **1·solv**, промывали последовательно кипящим EtOH (3 порции по 15 мл) и кипящей водой (3 порции 15 мл) в стеклянный стакан при перемешивании. Нерастворимый остаток соединения **1** отделяли центрифугированием и сушили на воздухе. Выход (в расчете на $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 0,188 г (98%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 4,4'-бипиридин: 1610, 1591, 1527, 1508, 1482, 1402, 1364, 1330, 1313, 1301, 1215, 1107, 1061, 1020, 993, 962, 909, 855, 801, 773, 726, 625, 571, 489; $\nu(\text{ReS})$ 416. ЭДС (таблетированный порошок): Cl:Re:S = 3,2:6,0:8,4. Вычислено содержание (%) для $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$: C 23,16, H 1,56, N 5,40, S 12,35. Найдено: C 23,21, H 1,47, N 5,16, S 12,24%. ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25 °C): δ = 7,88 (д, 8H; H_m), 8,02 (д, 8H, H_m), 8,83 (д, 8H, H_o), 9,56 м.д. (д, 8H, H_o).

Получение *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Br}_2]$ (**2**)

Соединение **2** получали по методике, аналогичной **1**, с использованием соединения $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,08 ммоль) в качестве прекурсора. Монокристаллы, подходящие для РСА из плава, имеют формулу $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Br}_2] \cdot 2(\text{bpy})$ (**2·solv**). Выход (в расчете на предшественник $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 0,174 г (98%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 4,4'-бипиридин: 1611, 1591, 1527, 1508, 1481, 1402, 1332, 1311, 1294, 1215, 1105, 1062, 1020, 992, 962, 910, 850, 801, 726, 625, 570, 490; $\nu(\text{ReS})$ 415. ЭДС (таблетированный порошок): Br:Re:S = 2,5:6,0:8,3. Вычислено содержание (%) для $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$: C 22,23, H 1,49, N 5,18, S 11,84. Найдено C 22,50, H 1,65, N 5,52, S 11,47%. ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25 °C): δ = 7,89 (д, 8H; H_m), 8,02 (д, 8H, H_m), 8,84 (д, 8H, H_o), 9,72 м.д. (г, 8H, H_o).

Получение *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$ (**3**)

Соединение **3** получали аналогично **1** с использованием $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,08 ммоль) в качестве прекурсора. Монокристаллы, важные для РСА из плава, имеют формулу $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2] \cdot 2(\text{bpy})$ (**3·solv**). После этого кристаллизационный 4,4'-бипиридин отгоняли в динамическом вакууме при 110°C. Выход (в пересчете на исходный $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 0,187 г (97%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 4,4'-бипиридин: 1608, 1590, 1527, 1508, 1482, 1404, 1335, 1315, 1292, 1216, 1105, 1063, 1018, 991, 964, 853, 802, 728, 623, 570, 494. ЭДС (таблетированный порошок): Cl:Re:Se = 2,3:6,0:8,6. Вычислено содержание (%) для $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$: C 19,55, H 1,31, N 4,56. Найдено C 19,98, H 1,56, N 4,72%. ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25 °C): δ = 7,86 (д, 8H; H_m), 8,03 (д, 8H, H_m), 8,79 (д, 8H, H_o), 9,82 м.д. (г, 8H, H_o).

Получение *транс*-[Re₆Se₈(bpy)₄Cl₂]·C₅H₉NO·(CH₃)₂O (**3**·НМП·(CH₃)₂O)

Соединение **3** (0,05 г, 0,02 ммоль) растворяли в 2 мл *N*-метил-2-пирролидона (NMP). Неустойчивые на воздухе монокристаллы **3**·НМП·(CH₃)₂O были получены в результате диффузии паров ацетона в раствор НМП в плотно закрытом флаконе в течение 5 сут.

Получение *транс*-[Re₆Se₈(bpy)₄Cl₂]·5ДМСО (**3**·5ДМСО)

Соединение **3** (0,05 г, 0,02 ммоль) растворяли в 10 мл ДМСО (10 мл). Несколько монокристаллов соединения **3**·5ДМСО выпали в результате длительного хранения этого раствора (около 3 месяцев) в темном месте в плотно закрытой пробирке.

Получение *транс*-[Re₆Se₈(bpy)₄Br₂] (**4**)

Соединение **4** получали по той же методике, что и соединение **3**, с использованием Cs₃[Re₆Se₈Br₆]·2H₂O (0,2 г, 0,07 ммоль) в качестве прекурсора. Монокристаллы, важные для РСА из плава, имеют формулу [Re₆Se₈(bpy)₄Br₂]·2(bpy) (**4**·*solv*) Выход (в пересчете на исходный Cs₃[Re₆Se₈Br₆]·2H₂O): 0,180 г (95%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 4,4'-бипиридин: 1610, 1590, 1528, 1508, 1482, 1404, 1332, 1315, 1290, 1216, 1105, 1063, 1019, 991, 960, 849, 801, 728, 624, 607, 571, 490. ЭДС (таблетированный порошок): Br:Re:Se = 2,9:6,0:8,4. Вычислено содержание (%) для C₄₀H₃₂N₈Re₆Se₈Br₂: C 18,87, H 1,27, N 4,40. Найдено C 19,21, H 1,45, N 4,68%. ¹H ЯМР ((CD₃)₂SO, 25 °C): δ = 7,88 (д, 8H; H_m), 8,02 (д, 8H; H_m), 8,82 (д, 8H; H_o), 9,70 м.д. (г, 8H; H_o).

Получение соединения *транс*-[Re₆S₈(ppy)₄Cl₂] (**5**).

Соль Cs₄[Re₆S₈Cl₆]·2H₂O (0,2 г, 0,09 ммоль) и 4-фенилпиридин (0,2 г, 1,29 ммоль) загружали в стеклянную ампулу, после чего ампулу герметично запаивали и помещали в печь, нагретую до 200°C, на 24 часа. Плав, образовавшийся после охлаждения ампулы, содержал смесь кристаллического сольвата [Re₆S₈(ppy)₄Cl₂]·2ppy (**5**·*solv*) и избытка 4-фенилпиридина. Монокристаллы **5**·*solv* для рентгеноструктурного анализа (РСА) были отобраны непосредственно из плава. Далее плав последовательно промывали тремя порциями по 15 мл этанола и H₂O при кипячении. Помимо удаления избытка 4-фенилпиридина из реакционной смеси, промывание приводило к удалению сольватных молекул 4-фенилпиридина и образованию нерастворимого рентгеноаморфного порошка соединения [Re₆S₈(ppy)₄Cl₂] (**5**), который отделяли фильтрованием и сушили на воздухе. Выход: 0,188 г (98%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 4-фенилпиридин: 474, 561, 626, 692, 729, 765, 837, 921, 962, 1010, 1029, 1045, 1068, 1107, 1159, 1190, 1224, 1288, 1377, 1336, 1419, 1450, 1481, 1543, 1610, 1923, 2133, 2466, 2854, 2926, 2966, 3055;

$\nu(\text{ReS})$ 412. EDS (таблетированный порошок): Cl:Re:S = 1,9:6,0:8,2. Вычислено содержание (%) для $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$: C 25,53, H 1,75, N 2,71, S 12,36. Найдено: C 25,49, H 1,75, N 2,70, S 12,33%.

Получение соединения *транс*-[Re₆S₈(ppy)₄Br₂] (6).

Соединение **6** было получено по методике, аналогичной методике получения соединения **5**, за исключением использования соли $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,08 ммоль) в качестве прекурсора. Монокристаллы, отобранные для PCA из плава, имели формулу $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Br}_2] \cdot 1,5\text{ppy}$ (**6·solv**).

Выход: 0.172 г (97 %). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 4-фенилпиридин: 470, 559, 624, 690, 725, 765, 837, 920, 958, 1010, 1029, 1045, 1068, 1107, 1124, 1161, 1190, 1226, 1286, 1317, 1338, 1419, 1481, 1523, 1541, 1610, 1720, 1924, 2132, 2470, 2852, 2922, 3050; $\nu(\text{ReS})$ 414. EDS (таблетированный порошок): Cl:Re:S = 2,2:6,0:8,1. Вычислено содержание (%): для $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$: C 24,49, H 1,68, N 2,59, S 11,86. Найдено: C 24,44, H 1,68, N 1,70, S 11,85%.

Получение соединения *транс*-[Re₆Se₈(ppy)₄Cl₂] (7).

Соединение **7** было получено по методике, аналогичной методике получения соединения **5**, за исключением использования соли $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,08 ммоль) в качестве прекурсора. Монокристаллы, отобранные для PCA из плава, имели формулу $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{ppy}$ (**7·solv**).

Выход: 0.199 г (98 %). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 4-фенилпиридин: 471, 560, 626, 691, 727, 764, 836, 880, 919, 959, 1010, 1045, 1068, 1108, 1159, 1191, 1223, 1288, 1320, 1340, 1418, 1480, 1522, 1542, 1610, 1720, 1741, 1922, 2464, 2854, 2923, 2960, 3052. EDS (таблетированный порошок): Cl:Re:Se = 2,3:6,0:8,4. Вычислено содержание (% мас.) для $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$: C 21,54, H 1,48, N 2,28. Найдено: C 21,55, H 1,47, N 2,29%.

Получение соединения *транс*-[Re₆Se₈(ppy)₄Br₂] (8).

Соединение **8** было получено по методике, аналогичной методике получения соединения **5**, за исключением использования соли $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,07 ммоль) в качестве прекурсора. Монокристаллы, отобранные для PCA из плава, имели формулу $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{ppy})_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{ppy}$ (**8·solv**).

Выход: 0.186 г (98 %). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 4-фенилпиридин: 472, 559, 624, 690, 727, 763, 835, 877, 920, 958, 1010, 1045, 1068, 1107, 1159, 1188, 1222, 1290, 1319, 1338, 1417, 1479, 1521, 1541, 1610, 1718, 1737, 1923, 2457, 2854, 2926, 2964, 3055. EDS (таблетированный порошок): Br:Re:Se = 1,9:6,0:8,4. Вычислено содержание (%) для $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$: C 20,79, H 1,42, N 2,20. Найдено: C 20,80, H 1,42, N 2,18%.

Получение соединения *транс*-[Re₆S₈(bpy)₄(CN)₂] (**9**)

Cs_{1,84}K_{1,16}(H)[Re₆S₈(CN)₄Cl₂] (0,2 г, 0,1 ммоль) и bpy (0,2 г, 1,0 ммоль) загружали в стеклянную ампулу. Ампулу запаивали, нагревали в печи до 220 °С и выдерживали при этой температуре в течение суток. После охлаждения полученная реакционная смесь содержала оранжевые кристаллы *транс*-[Re₆S₈(bpy)₄(CN)₂]·bpy (**9·solv**). Для удаления избытка 4,4'-бипиридина и непрореагировавшего предшественника кластера реакционную смесь, образовавшуюся в результате синтеза соединения **9·solv**, промывали последовательно кипящим EtOH (3 порции по 15 мл) и кипящей водой (3 порции 15 мл) в стеклянный стакан при перемешивании. Нерастворимый остаток соединения **9** отделяли центрифугированием и сушили на воздухе. Выход (в расчете на прекурсор Cs_{1,84}K_{1,16}(H)[Re₆S₈(CN)₄Cl₂]): 0,21 г (95%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): ν (CN) 2127; 4,4'-бипиридин: 1612, 1595, 1529, 1485, 1408, 1338, 1317, 1296, 1219, 1105, 1066, 1022, 999, 910, 854, 808, 729, 629, 570, 495; ν(ReS) 415. ЭДС (таблетированный порошок): Re:S = 6,0:8,2. Вычислено содержание (%) для C₄₂H₃₂N₁₀Re₆S₈: C 24,54, H 1,57, N 6,82, S 12,45. Найдено: C 24,62, H 1,59, N 6,96, S 12,54%.

Получение соединения *транс*-Cs_{1,7}K_{0,3}[Re₆S₈(bpy)₂(CN)₄] (**10**)

Cs_{1,84}K_{1,16}(H)[Re₆S₈(CN)₄Cl₂] (0,2 г, 0,1 ммоль) и 4,4'-бипиридин (bpy, 0,2 г, 1,0 ммоль) загружали в стеклянную ампулу. Ампулу запаивали, нагревали в печи до 130 °С и выдерживали при этой температуре в течение 48 часов. После охлаждения полученная реакционная смесь содержала оранжевые кристаллы *транс*-Cs_{1,7}K_{0,3}[Re₆S₈(CN)₄(bpy)₂]·3,5bpy (**10·bpy**). Аналогично очистке соединения **1** реакционную смесь промывали EtOH и водой для удаления избытка 4,4'-бипиридина и непрореагировавшего кластерного предшественника. После этого к остатку, нерастворимому в предыдущих растворителях, приливали 10 мл ДМСО для растворения соединения **10**. Раствор центрифугировали для удаления нерастворимого черного побочного продукта, упаривали до 2 мл и осаждали спиртом до получения желаемого соединения **10**. Выход (в расчете на предшественник Cs_{1,84}K_{1,16}(H)[Re₆S₈(CN)₄Cl₂]): 0,14 г (65%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): ν (CN) 2125; 4,4'-бипиридина: 1612, 1595, 1529, 1485, 1408, 1336, 1317, 1294, 1217, 1107, 1066, 1045, 1020, 950, 852, 808, 729, 626, 570, 497, ν(ReS) 415. ЭДС (таблетированный порошок): Cs:K:Re:S = 1,9:0,5:6,0:8,3. Вычислено содержание (%) для C₂₄H₁₆N₈Re₆S₈Cs_{1,7}K_{0,3}: C 14,17, H 0,79, N 5,51, S 12,59. Найдено: C 14,52, H 0,81, N 5,57, S 12,72%.

Получение соединения *транс*-[Re₆S₈(bpe)₄Cl₂] (11)

Cs₄[Re₆S₈Cl₆]·2H₂O (0,2 г, 0,09 ммоль) и 1,2-бис(4-пиридил)этилен (bpe, 0,200 г, 1,09 ммоль) загружали в стеклянную ампулу. Ампулу запаивали, нагревали в печи до 200 °С и выдерживали при этой температуре в течение суток. После охлаждения полученная реакционная смесь содержала оранжевые кристаллы [Re₆S₈(bpe)₄Cl₂]·2,75bpe (**11·solv**). Для удаления избытка БФЭ и непрореагировавшего предшественника кластера реакцию смесь промывали последовательно кипящим EtOH (3 порции по 15 мл) и кипящей водой (3 порции по 15 мл) в стеклянном стакане при перемешивании. Нерастворимый остаток соединения **1** отделяли центрифугированием и сушили на воздухе. Выход (в расчете на прекурсор Cs₄[Re₆S₈Cl₆]·2H₂O): 0,188 г (93%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 1,2-бис(4-пиридил)этилен (bpe): 551, 667, 829, 908, 972, 1028, 1062, 1105, 1203, 1220, 1251, 1296, 1340, 1373, 1427, 1506, 1541, 1558, 1610, 1716, 2461, 2835, 2910, 3034; ν (ReS) 416. ЭДС (таблетированный порошок): Cl:Re:S = 2,2:6,0:8,4. Вычислено содержание (%) для C₄₈H₄₀N₈Re₆S₈Cl₂: C 26,47, H 1,85, N 5,14, S 11,76. Найдено: C 26,48, H 1,82, N 5,13, S 11,78%. ¹H ЯМР ((CD₃)₂SO, 25 °С): δ = 7,67 (с, 8H; -CH-), δ = 7,72 (д, 8H; H_m), 7,95 (д, 8H, H_m), 8,74 (д, 8H, H_o), 9,34 м.д. (д, 8H, H_o).

Получение соединения *транс*-[Re₆S₈(bpe)₄Br₂] (12)

Соединение **12** получали по методике, аналогичной **11**, с использованием Cs₄[Re₆S₈Br₆]·2H₂O (0,2 г, 0,08 ммоль) в качестве прекурсора. Оранжевые кристаллы [Re₆S₈(bpe)₄Cl₂]·3bpe (**12·solv**) были получены из расплава перед промывкой. Выход (в расчете на прекурсор Cs₄[Re₆S₈Br₆]·2H₂O): 0,172 г (92%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): bpe: 551, 669, 829, 910, 977, 1026, 1062, 1103, 1203, 1222, 1251, 1296, 1338, 1375, 1425, 1496, 1541, 1558, 1610, 1716, 2457, 2825, 2902, 3034; ν (ReS) 418. ЭДС (таблетированный порошок): Br:Re:S = 2,4:6,0:8,0. Вычислено содержание (%) для C₄₈H₄₀N₈Re₆S₈Br₂: C 25,44, H 1,78, N 4,95, S 11,29. Найдено: C 25,47, H 1,82, N 4,98, S 11,26%. ¹H ЯМР ((CD₃)₂SO, 25 °С): δ = 7,67 (с, 8H; CH), δ = 7,71 (д, 8H; H_m), 7,94 (д, 8H, H_m), 8,72 (д, 8H, H_o), 9,31 м.д. (д, 8H, H_o).

Получение соединения *транс*-[Re₆Se₈(bpe)₄Cl₂] (13)

Соединение **13** получали по методике, аналогичной **11**, с использованием Cs₃[Re₆Se₈Cl₆]·2H₂O (0,2 г, 0,08 ммоль) в качестве прекурсора. Выход (в расчете на прекурсор Cs₃[Re₆Se₈Cl₆]·2H₂O): 0,190 г (94%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): bpe: 549, 665, 738, 829, 908, 966, 1024, 1060, 1103, 1203, 1219, 1251, 1296, 1338, 1375, 1419, 1506, 1541, 1558, 1608, 1716, 2472, 2835, 2922, 3055. ЭДС (таблетированный порошок): Cl:Re:Se = 2,3:6,0:8,1. Вычислено содержание (%)

для $C_{48}H_{40}N_8Re_6Se_8Cl_2$: C 22,51, H 1,57, N 4,38. Найдено: C 22,54, H 1,60, N 4,36%. 1H ЯМР ($(CD_3)_2SO$, 25 °C): $\delta = 7,67$ (с, 8H; -CH-), $\delta = 7,72$ (д, 8H; H_m), 7,90 (д, 8H, H_m), 8,71 (д, 8H, H_o), 9,29 м.д. (д, 8H, H_o).

Получение соединения *транс*- $[Re_6Se_8(bpe)_4Br_2]$ (14)

Соединение **14** получали аналогично соединению **11** с использованием $Cs_3[Re_6Se_8Br_6] \cdot 2H_2O$ (0,2 г, 0,08 ммоль) в качестве прекурсора. Выход (в пересчете на прекурсор $Cs_3[Re_6Se_8Br_6] \cdot 2H_2O$): 0,173 г (92%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): bpe: 547, 667, 740, 827, 910, 966, 1024, 1062, 1107, 1203, 1219, 1251, 1340, 1375, 1419, 1506, 1541, 1558, 1602, 1716, 2380, 2835, 2929, 3064. ЭДС (таблетированный порошок): Br:Re:Se = 2,2:6,0:8,3. Вычислено содержание (%) для $C_{48}H_{40}N_8Re_6Se_8Br_2$: C 21,76, H 1,52, N 4,23. Найдено: C 21,80, H 1,51, N 4,26%.

Получение соединения *транс*- $[Re_6S_8(bpp)_4Cl_2]$ (15)

Раствор $Cs_4[Re_6S_8Cl_6] \cdot 2H_2O$ (0,2 г, 0,09 ммоль) и 1,3-бис(4-пиридил)пропана (bpp, 0,2 г, 1,01 ммоль) в 3 мл воды загружали в стеклянную ампулу. Ампулу запаивали, нагревали в печи до 160 °C, выдерживали при этой температуре 24 ч и затем охлаждали с естественной скоростью. Целевой продукт оседал на дно в виде масла красного цвета. Воду удаляли, а масло растворяли в 10 мл ацетонитрила. После этого добавляли диэтиловый эфир для осаждения порошка. Порошок промывали диэтиловым эфиром (3 порции по 15 мл) и сушили на воздухе. Выход (в расчете на прекурсор $Cs_4[Re_6S_8Cl_6] \cdot 2H_2O$): 0,208 г (98%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 1,3-бис(4-пиридил)пропан (bpp): 503, 580, 617, 650, 667, 740, 813, 912, 1001, 1026, 1062, 1109, 1207, 1226, 1340, 1373, 1425, 1456, 1504, 1541, 1558, 1614, 1637, 1716, 2127, 2617, 2854, 2926, 3066; ν (ReS) 418. ЭДС (таблетированный порошок): Cl:Re:S = 2,3:6,0:8,4. Вычислено содержание (%) для $C_{52}H_{56}N_8Re_6S_8Cl_2$: C 27,86, H 2,52, N 5,00, S 11,41. Найдено: C 27,88, H 2,49, N 5,04, S 11,44%. 1H ЯМР ($(CD_3)_2SO$, 25 °C): $\delta = 3,44$ (с, 24H; -CH₂-), $\delta = 7,36$ (д, 8H; H_m), 7,64 (д, 8H, H_m), 8,59 (д, 8H, H_o), 9,48 м.д. (д, 8H, H_o).

Получение соединения *транс*- $[Re_6S_8(bpp)_4Br_2]$ (16)

Соединение **16** получали аналогично соединению **15** с использованием $Cs_4[Re_6S_8Br_6] \cdot 2H_2O$ (0,2 г, 0,08 ммоль) в качестве прекурсора. Выход (в расчете на прекурсор $Cs_4[Re_6S_8Br_6] \cdot 2H_2O$): 0,182 г (95%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): bpp: 501, 584, 657, 651, 667, 742, 814, 912, 1000, 1024, 1062, 1110, 1207, 1226, 1337, 1376, 1425, 1445, 1510, 1541, 1559, 1611, 1644, 1716, 2135, 2622, 2854, 2926, 3062; ν (ReS) 418. ЭДС (таблетированный порошок): Br:Re:S = 2,0:6,0:8,1. Вычислено содержание (%) для $C_{52}H_{56}N_8Re_6S_8Br_2$: C 26,81, H 2,42, N 4,81, S 10,99. Найдено: C

26,77, Н 2,40, N 4,85, S 11,02 %. ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25 °C): $\delta = 3,43$ (с, 24H; $-\text{CH}_2-$), $\delta = 7,36$ (д, 8H; H_m), 7,63 (д, 8H, H_m), 8,58 (д, 8H, H_o), 9,43 м.д. (д, 8H, H_o).

Получение соединения *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$ (17)

Соединение **17** получали аналогично соединению **15** с использованием $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,08 ммоль) в качестве прекурсора. Выход (в расчете на прекурсор $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 0,198 г (96%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): bpp: 504, 585, 619, 655, 666, 747, 812, 912, 1001, 1025, 1072, 1112, 1208, 1233, 1342, 1370, 1425, 1454, 1508, 1543, 1547, 1609, 1635, 1720, 2129, 2617, 2850, 2933, 3056. ЭДС (таблетированный порошок): Cl:Re:Se = 2,3:6,0:8,2. Вычислено содержание (%) для $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$: C 23,79, H 2,15, N 4,27. Найдено: C 23,84, H 2,11, N 4,28%. ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25 °C): $\delta = 3,43$ (с, 24H; $-\text{CH}_2-$), $\delta = 7,36$ (д, 8H; H_m), 7,58 (д, 8H, H_m), 8,59 (д, 8H, H_o), 9,38 м.д. (д, 8H, H_o).

Получение соединения *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpp})_4\text{Br}_2]$ (18)

Соединение **18** получали аналогично соединению **15** с использованием $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,08 ммоль) в качестве прекурсора. Выход (в расчете на прекурсор $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 0,183 г (95%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): bpp: 511, 577, 619, 649, 658, 744, 808, 919, 1010, 1021, 1066, 1107, 1206, 1225, 1336, 1375, 1428, 1452, 1501, 1540, 1539, 1617, 1632, 1718, 2117, 2599, 2844, 2914, 3066. ЭДС (таблетированный порошок): Br:Re:Se = 2,1:6,0:8,1. Вычислено содержание (%) для $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$: C 23,01, H 2,08, N 4,13. Найдено: C 22,98, H 2,10, N 4,11%. ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25 °C): $\delta = 3,42$ (с, 24H; CH_2), $\delta = 7,34$ (д, 8H; H_m), 7,58 (д, 8H, H_m), 8,57 (д, 8H, H_o), 9,36 м.д. (д, 8H, H_o).

Получение соединения *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Cl}_2]$ (19)

Раствор $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,09 ммоль) и 4-трет-бутилпиридин (ТВР, 0,2 г, 1,01 ммоль) в 15 мл воды кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 4 ч до образования гидрофобного масла, которое экстрагировали в дихлорметан (15 мл). Раствор продукта в дихлорметане трижды промывали водой (15 мл), а затем избавлялись от следов воды с помощью избытка сульфата магния. После этого, раствор дихлорметана упаривали до объема около 1 мл, после чего продукт высаживали диэтиловым эфиром, центрифугировали и сушили на воздухе. Выход (в расчете на прекурсор $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 0,177 г (96%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 4-трет-бутилпиридин (ТВР): 632, 569, 761, 818, 845, 669, 928, 940, 1074, 1100, 1122, 1201, 1230, 1241, 1325, 1398, 1410, 1461, 1470, 1495, 1554, 1699; ν (ReS) 416. ЭДС (таблетированный порошок): Cl:Re:S = 2,1:6,0:8,3. Вычислено содержание (%) для $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$: C 21,73, H 2,64, N 2,82, S

12,87. Найдено: С 21,78, Н 2,56, N 2,87, S 12,76%. ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25 °С): $\delta = 1,26$ (с, 36H; - CH_3 -), $\delta = 7,55$ (д, 8H; H_m), 9,37 м.д. (д, 8H, H_o).

Получение соединения *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Br}_2]$ (20)

Соединение **20** получали аналогично соединению **19** с использованием $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,08 ммоль) в качестве прекурсора. Выход (в расчете на прекурсор $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 0,163 г (95%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 4-трет-бутилпиридин (TBP): 632, 569, 761, 818, 845, 669, 928, 940, 1074, 1100, 1122, 1201, 1230, 1241, 1325, 1398, 1410, 1461, 1470, 1495, 1554, 1699; ν (ReS) 417. ЭДС (таблетированный порошок): Br:Re:S = 2,1:6,0:8,1. Вычислено содержание (%) для $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$: С 20,81, Н 2,52, N 2,70, S 12,32. Найдено: С 20,77, Н 2,54, N 2,71, S 12,43%. ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25 °С): $\delta = 1,26$ (с, 36H; - CH_3 -), $\delta = 7,57$ (д, 8H; H_m), 9,39 м.д. (д, 8H, H_o).

Получение соединения *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{TBP})_4\text{Cl}_2]$ (21)

Соединение **21** получали аналогично соединению **19** с использованием $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,08 ммоль) в качестве прекурсора. Выход (в расчете на прекурсор $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 0,175 г (94%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 4-трет-бутилпиридин (TBP): 632, 569, 761, 818, 845, 669, 928, 940, 1074, 1100, 1122, 1201, 1230, 1241, 1325, 1398, 1410, 1461, 1470, 1495, 1554, 1699. ЭДС (таблетированный порошок): Cl:Re:Se = 2,3:6,0:8,1. Вычислено содержание (%) для $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$: С 18,22, Н 2,20, N 2,36. Найдено: С 18,31, Н 2,19, N 2,46%. ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25 °С): $\delta = 1,26$ (с, 36H; - CH_3 -), $\delta = 7,56$ (д, 8H; H_m), 9,37 м.д. (д, 8H, H_o).

Получение соединения *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{TBP})_4\text{Br}_2]$ (22)

Соединение **22** получали аналогично соединению **19** с использованием $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,08 ммоль) в качестве прекурсора. Выход (в расчете на прекурсор $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 0,166 г (94%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 4-трет-бутилпиридин (TBP): 632, 569, 761, 818, 845, 669, 928, 940, 1074, 1100, 1122, 1201, 1230, 1241, 1325, 1398, 1410, 1461, 1470, 1495, 1554, 1699. ЭДС (таблетированный порошок): Br:Re:Se = 2,2:6,0:8,2. Вычислено содержание (%) для $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$: С 17,57, Н 2,13, N 2,27. Найдено: С 17,65, Н 2,05, N 2,30%. ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25 °С): $\delta = 1,26$ (с, 36H; - CH_3 -), $\delta = 7,58$ (д, 8H; H_m), 9,40 м.д. (д, 8H, H_o).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез

Известно, что октаэдрические кластерные комплексы рения с галогенидными терминальными лигандами являются удобными прекурсорами для модификации внешнего лигандного окружения кластеров в растворах и расплавах органических соединений [2]. Расплавный метод синтеза часто позволяет добиться более высокого выхода и селективности получаемых продуктов, однако требует использования термически стабильных органических соединений. Ранее было показано, что на состав и строение продуктов реакции в расплавах большое влияние оказывает тип органического лиганда (рис. 32). При использовании органических молекул, содержащих кислый протон, как правило образуются полностью замещенные ионные соединения, а использование апротонных органических лигандов приводит к образованию электронейтральных апикально-гетеролептических молекулярных комплексов [109,210].

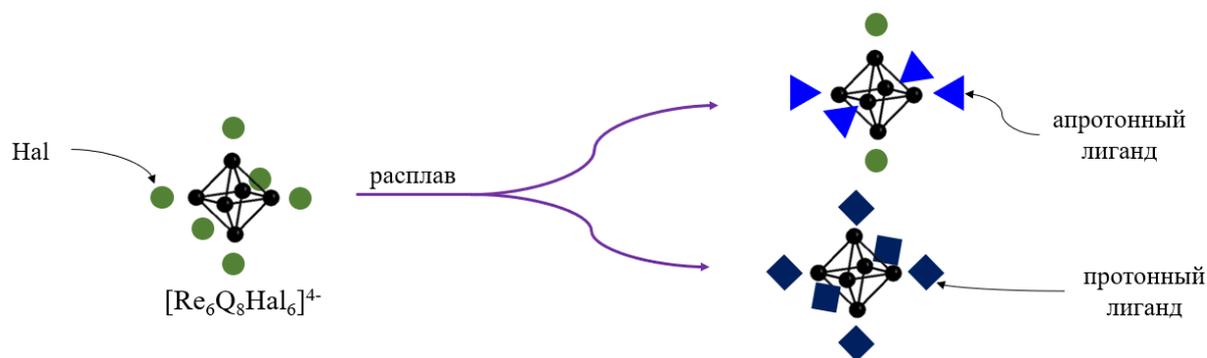


Рис. 32. Схема реакции в расплаве протонного или апротонного лиганда.

Результаты проведенных нами исследований показали, что 4,4'-бипиридин в расплаве легко замещает галогенидные терминальные лиганды кластеров, приводя к получению тетразамещенных гетеролигандных молекулярных кластеров [211]. Было установлено, что наилучшие выходы продуктов достигаются при эквивалентной массовой загрузке кластерного соединения и 4,4'-бипиридина, температуре 220°C и продолжительности синтеза около 24 часов. Меньшая температура приводит к большему количеству непрореагировавшего исходного кластерного комплекса (Cs,K)₄[Re₆Q₈X₆], а повышение температуры ведёт к образованию побочных продуктов, предположительно, нерастворимых полимеров. Увеличение продолжительности синтеза сверх 24 часов не приводит к существенному увеличению выхода. Продукты представляют собой оранжевые кристаллы, которые, по данным РСА, имеют формулы

$[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2] \cdot 2\text{bpy}$. Полученную кристаллическую массу промывали от избытка органического лиганда и непрореагировавшего исходного кластерного комплекса этанолом и водой при нагревании. При этом происходит аморфизация оранжевых кристаллов с образованием, по данным элементного анализа, десольватированных соединений $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$. Дополнительно, чтобы избавиться от следов сольватных органических молекул, вещества откачивали под динамическим вакуумом при повышенной температуре ($\sim 120^\circ\text{C}$).

Ввиду образования многочисленных слабых взаимодействий в кристаллической структуре кластерные соединения с ароматическими лигандами часто нерастворимы [115,212]. Однако соединения **1–4** растворяются в ДМСО и N-метил-2-пирролидоне (НМП). ^1H ЯМР в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ показал, что два положения азота лигандов bpy неэквивалентны. Все соединения **1–4** демонстрируют четыре дублетных сигнала с одинаковой интегральной интенсивностью (рис. 33). Координация молекул bpy к ядру кластера вызывает сдвиг сигналов пиридиновых протонов в сторону слабого поля. Ранее для дизамещенных кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_4\text{L}_2]^{2-}$ было показано, что сигналы *орто*-протонов производных пиридина в *транс*-изомере проявляются в более высоких магнитных полях, чем в случае *цис*-изомера [107]. Поскольку мы наблюдали только один набор сигналов для каждого кластера **1–4**, можно заключить, что в результате реакции обмена лиганда с расплавленным 4,4'-бипиридином образовался лишь *транс*-изомер кластерного комплекса, что является полезной особенностью этого метода синтеза.

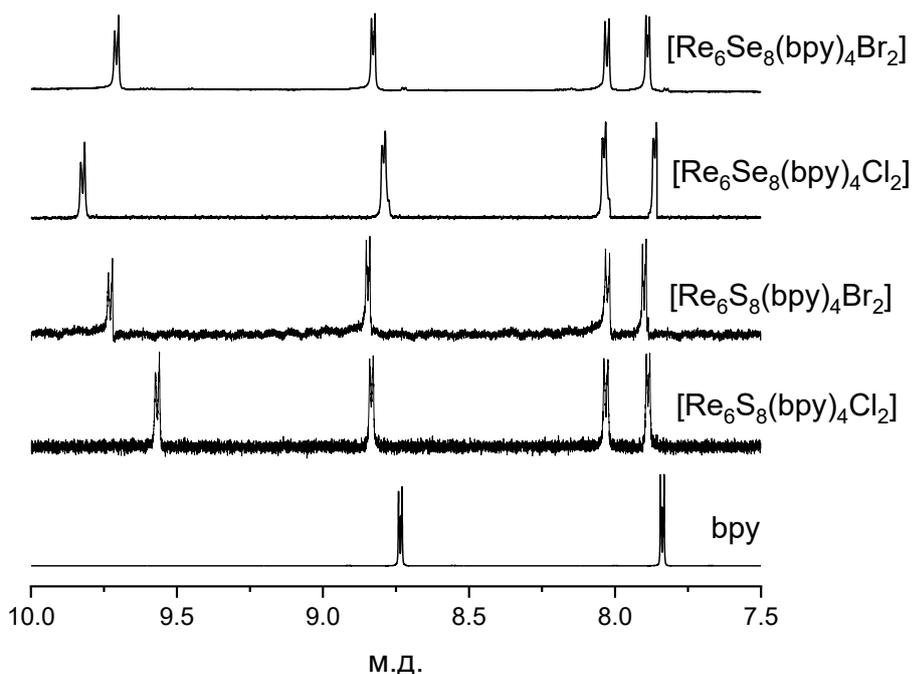


Рис. 33. Данные ^1H ЯМР для кластерных комплексов *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$.

Хранение растворов в ДМСО в течение нескольких недель не приводило к изменению положения сигналов ЯМР или трансформации профилей электронных спектров поглощения. Перекристаллизация соединения **3** из раствора НМП диффузией паров ацетона привела к кристаллизации соединения **3**·НМП·(СН₃)₂О. Его структура состоит из фрагментов [Re₆Se₈(bpy)₄Cl₂] и сольватных молекул. Длительное хранение раствора соединения **3** в ДМСО при комнатной температуре привело к самопроизвольной кристаллизации соединения **3**·5ДМСО, также состоящего из молекул [Re₆Se₈(bpy)₄Cl₂]. Все эти наблюдения свидетельствуют о высокой устойчивости кластерных комплексов [Re₆Q₈(bpy)₄X₂] в растворах сильнокоординирующих растворителей.

При замене органического лиганда L на 4-фенилпиридин (ppy) общая методика синтеза осталась неизменной, за исключением варьирования оптимальной температуры (200°C). Соединения **5–8** были получены реакцией в расплаве 4-фенилпиридина, в ходе которого произошло частичное замещение терминальных галогенидных лигандов в кластерных анионах [Re₆Q₈X₆]⁴⁻ (Q = S или Se; X = Cl или Br) с образованием молекулярных комплексов [Re₆Q₈(ppy)₄X₂] [213]. Отсутствие концевых атомов азота существенно повлияло на растворимость новых соединений в сравнении с их аналогами с лигандами bpy. В то время как последние демонстрировали умеренную растворимость в ДМСО, соединения **5–8** не растворяются в доступных органических растворителях.

Получение нерастворимых соединений никак не способствует изучению их электрохимических свойств в растворе, поэтому дальнейшие наши усилия были направлены на устранение этой проблемы. Повышение растворимости можно достичь двумя способами. Первый из них, это получение ионных соединений.

В качестве исходного материала использовали апиально гетеролептический кластер *транс*-[Re₆S₈(CN)₄Cl₂]⁴⁻. Особенностью этого кластера является одновременное присутствие относительно лабильных хлоридных лигандов в *транс*-позициях, тогда как экваториальные позиции заняты сильно координирующими цианидными лигандами. Таким образом, можно селективно заменить два аниона хлорида на 4,4'-бипиридин (bpy). Мы провели реакцию между Cs_{1.8}K_{1.2}(H)[Re₆S₈(CN)₄Cl₂] и bpy при 220 °C. В результате образовался кристаллический продукт **9**·*solv*, содержащий в своей структуре нейтральный кластерный фрагмент *транс*-[Re₆S₈(bpy)₄(CN)₂] [214]. Тщательная очистка этого соединения привела к получению нерастворимого соединения **9**. Элементный анализ подтвердил, что образование тетразамещенного продукта происходит с выходами, близкими к количественным. Таким

образом, молекулы bpy замещают два хлоридных и два цианидных лиганда в прекурсор $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4\text{Cl}_2]^{4-}$. Мы предположили, что снижение температуры реакции может привести к селективному замещению только двух относительно лабильных галогенидных лигандов. Действительно, проведя синтез при 130°C , мы получили кристаллический продукт *транс*- $\text{Cs}_{1,7}\text{K}_{0,3}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4] \cdot 3,5\text{bpy}$ (**10**·*solv*). Растворение **10**·*solv* в ДМСО с последующим осаждением EtOH привело к образованию чистого соединения **10**, которое было получено с хорошим выходом. Установлено, что соединение **9** нерастворимо в полярных и неполярных органических растворителях, вероятно, из-за ряда слабых взаимодействий между нейтрально заряженными фрагментами кластера. Было обнаружено, что соединение **10** растворимо в ДМСО, ДМФА и N-метилпирролидоне.

Синтез соединения **9** является первым свидетельством замещения апикальных цианид-анионов в октаэдрических кластерах рения и, наряду с соединением **10**, является первым примером термически контролируемого селективного замещения двух или четырех апикальных лигандов. Ранее была показана возможность аналогичного замещения в случае гетерометаллических рений-молибденовых октаэдрических кластеров [215]. Известны также примеры кристаллических соединений *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2\text{L}_4]$ (L = пиридин, 4-метилпиридин), полученных реакцией полимерного комплекса $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4\text{S}_{2/2}]_n$ с соответствующим органическим соединением [216]. Однако эти соединения были получены в виде нескольких кристаллов побочного продукта, а основные продукты реакции были идентифицированы как дизамещенные кластеры *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4\text{L}_2]$.

Вторым способом повысить растворимость получаемых соединений в органических растворителях является координация лигандов с определенными функциональными группами, такими как алкановые или алкеновые фрагменты. Дальнейший подбор лигандов осуществлялся исходя из этого условия.

Синтез соединений **11–14** протекает при температуре 200°C с образованием кристаллических соединений, содержащих нейтральные кластеры *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpe})_4\text{X}_2]$, а также несколько кристаллизационных молекул 1,2-бис(4-пиридин)этилена (bpe) [217]. Соединения становятся рентгеноаморфными после очистки от непрореагировавшего прекурсора и кристаллизационных молекул bpe; однако по данным элементного анализа они имеют состав $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpe})_4\text{X}_2]$. Аналогично соединениям *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$, кластерные комплексы с bpe растворимы в ДМСО, за исключением кластера *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpe})_4\text{Br}_2]$. Это позволило получить данные спектроскопии ЯМР. Как и ожидалось, в спектрах ЯМР ^1H в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ наблюдается сдвиг

сигналов протонов, принадлежащих координированному кольцу, в сторону слабого поля. Сигналы протонов этиленового мостика также сдвинуты аналогичным образом (рис. 34). Аналогично рассуждениям в разделе 3.3.1., о том, что сигналы *орто*-протонов производных пиридина в *транс*-изомерах проявляются в более высоких магнитных полях, чем в случае *цис*-изомеров [107], мы делаем вывод об отсутствии *цис*-изомеров в соединениях 11–14.

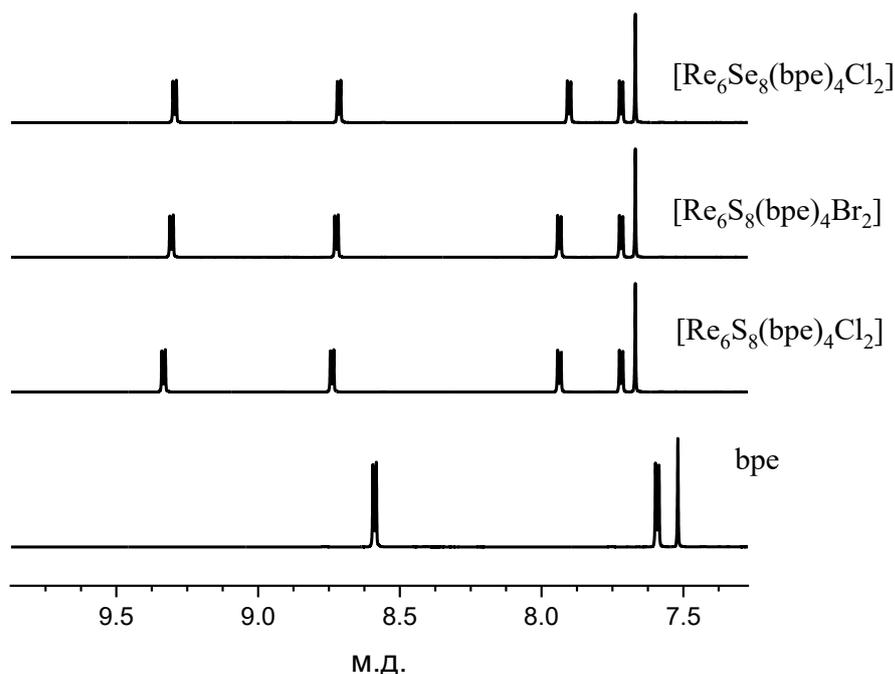


Рис. 34. Данные ^1H ЯМР для кластерных комплексов *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpe})_4\text{X}_2]$.

Несмотря на растворимость соединений $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpe})_4\text{X}_2]$ в ДМСО, большую, чем у тетразамещенных кластеров с *bpy* в качестве лигандов, было решено для получения следующей группы соединений использовать в качестве лиганда молекулу 1,3-бис(4-пиридин)пропана (*bpp*), содержащую пропановый мостик между двумя пиридиновыми кольцами. Кроме того, данный лиганд не имеет общей π -системы между пиридиновыми кольцами, в отличие от предыдущих органических молекул, что представляет интерес с точки зрения влияния данной особенности на электрохимические и спектроскопические свойства получаемых кластерных комплексов.

Соединения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpp})_4\text{X}_2]$ (15–18) получены гидротермальным синтезом с большим избытком органического лиганда при температуре 160°C , так как реакция в расплаве *bpp* приводит к образованию неидентифицированных продуктов коричневого цвета. В результате были выделены рентгеноаморфные соединения красного цвета, растворимые в органических растворителях [217]. По данным элементного анализа соединения имеют состав $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpp})_4\text{X}_2]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). К сожалению, наши попытки получить кристаллы, пригодные для РСА, не

увенчались успехом. Однако соединения хорошо растворимы в ДМСО, и их структура подтверждена спектроскопией ЯМР. Как видно на рисунке 35, положение сигналов протонов, принадлежащих координированному ароматическому кольцу, смещено в сторону слабого поля. При этом величина сдвига сигнала протонов в положениях 2 и 6, находящихся ближе к координированному атому азота, заметно выше, чем у протонов в положениях 3 и 5. Остальные сигналы совпадают с сигналами свободного лиганда. Ранее для дизамещенных кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_4\text{L}_2]^{2-}$ было показано, что сигналы *орто*-протонов производных пиридина в *транс*-изомере проявляются в более высоких магнитных полях, чем в случае *цис*-изомера [107]. Поскольку мы наблюдали только один набор сигналов для каждого кластера $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{X}_2\text{L}_4]$, а химические сдвиги сигналов *орто*-протонов кластеров $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpp})_4\text{X}_2]$ близки к таковым для структурно охарактеризованных кластеров $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpe})_4\text{X}_2]$, мы можем предполагать о селективном образовании *транс*-изомеров кластеров $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpp})_4\text{X}_2]$.

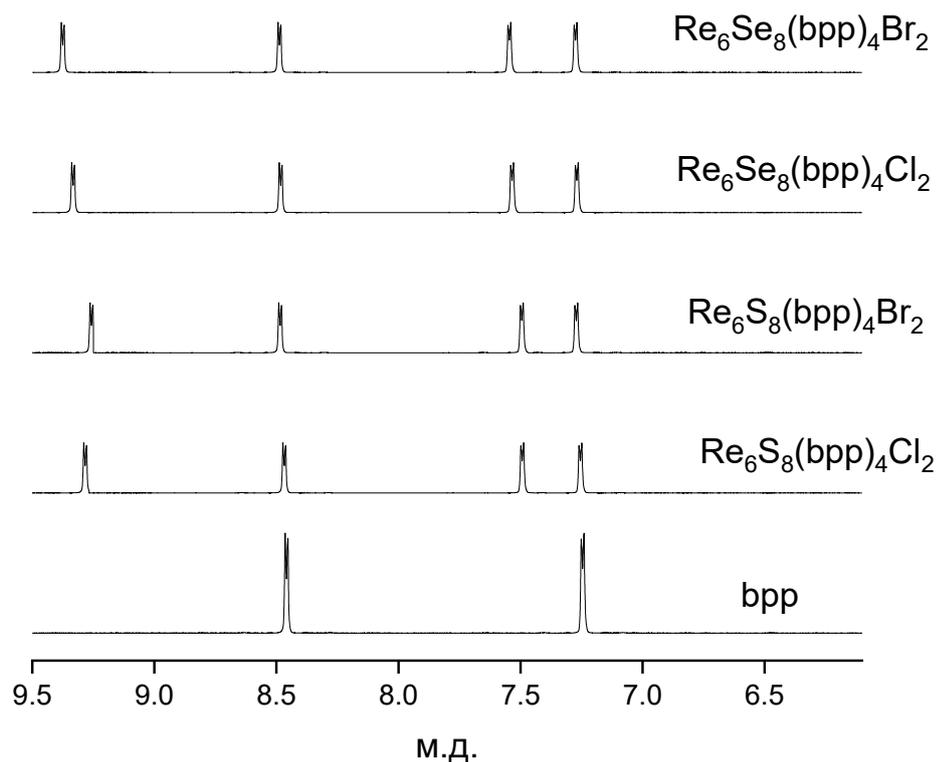


Рис. 35. Данные ^1H ЯМР для кластерных комплексов *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpp})_4\text{X}_2]$.

Соединения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4\text{X}_2]$ (**19-22**) получали по аналогии с изложенным в литературе способом получения кластеров *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$. В водный раствор прекурсора, в нашем случае гексагалогенидного кластера $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{X}_6]^{4+}$, добавляли стехиометрическую навеску ТВР и кипятили с обратным холодильником несколько часов до образования гидрофобной

фракции, которую экстрагировали дихлорметаном и выделяли высаживанием диэтиловым эфиром. По данным элементного анализа полученные соединения имеют состав $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4\text{X}_2]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). К сожалению, как и в случае с соединениями **15–18**, наши попытки получить кристаллы, пригодные для РСА, не увенчались успехом. Строение этих соединений было подтверждено методом ^1H ЯМР, который содержит полный набор полос, соответствующих протонам органического лиганда (рис. 36). Как можно видеть, положение сигналов протонов координированного ароматического кольца смещаются в сторону слабого поля, в то время как остальные сигналы совпадают с сигналами свободной молекулы. Причём величина сдвига сигнала пары протонов, находящихся ближе к координированному атому азота (положения 2 и 6), заметно выше, чем у протонов в положениях 3 и 5. Поскольку мы наблюдаем лишь один набор сигналов протонов, мы, по аналогии с соединениями **15–18**, предполагаем, что *транс*-изомеры кластеров $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4\text{X}_2]$ образовались селективно.

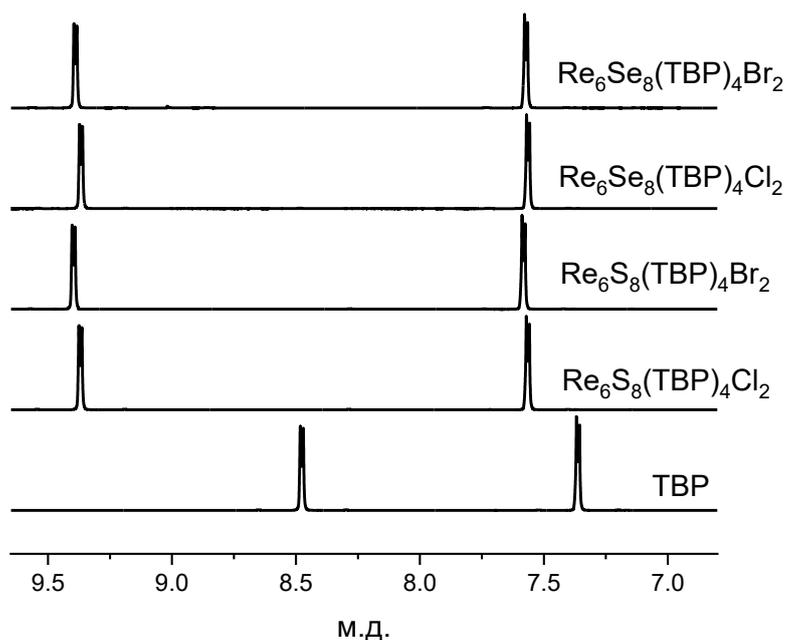


Рис. 36. Данные ^1H ЯМР для кластерных комплексов *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4\text{X}_2]$.

3.2. Описание кристаллических структур

3.2.1. Кластерные комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$

Соединения **1·solv**, **2·solv** и **4·solv** изоструктурны и кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственной группе $\text{P}\bar{1}$. Независимые фрагменты содержат все атомы кластеров $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$ и две сольватные молекулы bpy. Кластерные фрагменты *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$

состоят из ядра $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ или $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$, к атомам рения которого координируются четыре атома азота молекул *bpy*, расположенных в экваториальной плоскости, а также два галогенидных лиганда в *транс*-позициях (рис. 37). Ядра кластеров имеют 24 валентных электрона и демонстрируют типичную геометрию электронно-насыщенных халькогалогенидов рения (таблица 10) [1]. Расстояния Re–N практически одинаковы во всех соединениях и находятся в диапазоне 2,18–2,22 Å. Эти значения хорошо коррелируют со значениями, обнаруженными ранее в комплексах рения с лигандами пиридинового типа [96,107,218].

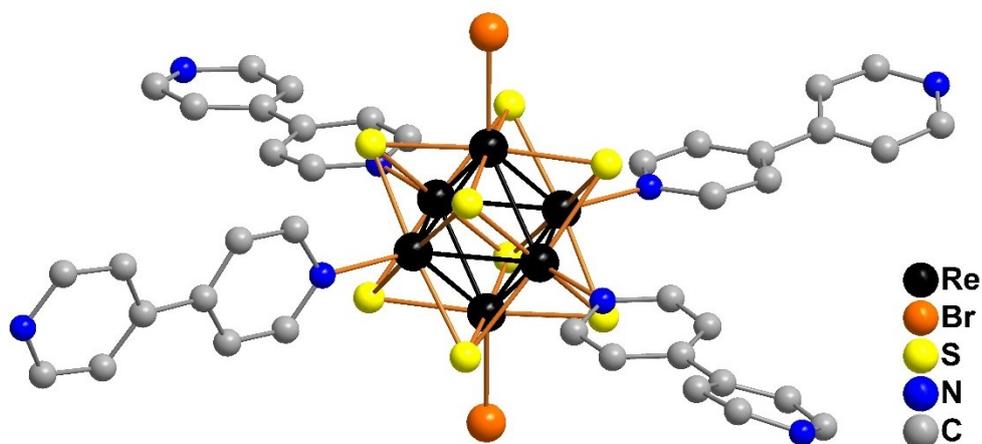


Рис. 37. Кластерный фрагмент $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Br}_2]$ в структуре соединения $2 \cdot \text{solv}$. Атомы водорода не показаны.

Интересно отметить, что плоскости ароматических колец трех лигандов *bpy* лежат почти в плоскости четырех экваториальных атомов рения Re1–Re4, а четвертый лиганд ориентирован перпендикулярно этой плоскости. Это может быть связано с эффектом упаковки. Упаковка соединений $1 \cdot \text{solv}$ – $4 \cdot \text{solv}$ образована кластерными фрагментами, ориентированными параллельно друг другу и связанными π -стэкингом между молекулами бипиридина, образующими слои в плоскости *bc*. Расстояние между центроидами колец составляет 3,7–3,9 Å. В результате получается структура, содержащая, согласно программе Mercury [219], примерно 25% свободного пространства между слоями. Это пространство заполнено сольватными молекулами *bpy*, которые связаны π -стэкингом друг с другом и с лигандами *bpy*. Отсутствие более сильных взаимодействий в упаковке приводит к тому, что сольватные молекулы *bpy* легко удаляются, что сопровождается аморфизацией соединений.

Малый размер монокристаллов соединения $3 \cdot \text{solv}$ и их низкое качество не позволили получить структурные данные. Однако перекристаллизация соединения **3** из раствора НМП

диффузией паров ацетона позволила получить кристаллическое соединение $3 \cdot \text{НМП} \cdot (\text{СН}_3)_2\text{О}$. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе $P2_1/c$. В состав независимого фрагмента входят три атома рения, четыре атома селена, один атом хлора и две молекулы *bpy* кластерного фрагмента $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$ (рис. 38а), а также одна молекула ацетона и одна молекула НМП. Можно отметить, что взаимная ориентация *bpy*-лигандов кластерного фрагмента в структуре $3 \cdot \text{НМП} \cdot (\text{СН}_3)_2\text{О}$ отличается от таковой в структурах $1 \cdot \text{solv}$, $2 \cdot \text{solv}$ и $4 \cdot \text{solv}$. В структуре соединения $3 \cdot \text{НМП} \cdot (\text{СН}_3)_2\text{О}$ пары *транс*-*bpy* лигандов ориентированы почти перпендикулярно друг другу, что можно объяснить эффектами упаковки (рис. 38б). Благодаря наличию молекул О-донорного растворителя все компоненты структуры связаны многочисленными слабыми взаимодействиями, образуя трехмерный каркас. Слабые взаимодействия включают π -стэкинг, $\text{СН} \cdots \pi$ -взаимодействия и водородные связи $\text{СН} \cdots \text{N}$ между лигандами *bpy*, водородные связи $\text{СН} \cdots \text{O}$ между лигандами *bpy* и сольватными молекулами и короткие контакты $\text{СН} \cdots \text{Cl}$ между хлоридными лигандами и молекулами ацетона (3,73 Å) или между хлоридными лигандами и лигандами *bpy* (3,86 Å).

Соединение $3 \cdot 5\text{ДМСО}$ – еще одно кристаллическое соединение на основе кластерного комплекса $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$. Его получили при длительном хранении раствора соединения **3** в ДМСО с последующей самопроизвольной кристаллизацией. Структура этого соединения образована кластерными фрагментами $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$, ориентированными параллельно друг другу и связанными π -стэкингом и $\text{СН} \cdots \pi$ -взаимодействиями (рис. 39). Как и в случае соединения $3 \cdot \text{NMP} \cdot (\text{СН}_3)_2\text{О}$, лиганды *bpy* кластера ориентированы попарно перпендикулярно. Выделение и характеристика этого сольвата является дополнительным подтверждением устойчивости соединений **1–4** при хранении в растворах координирующих растворителей. Хотя качество этой структуры низкое, она показывает присутствие хлоридных лигандов в *транс*-положении кластерного фрагмента.

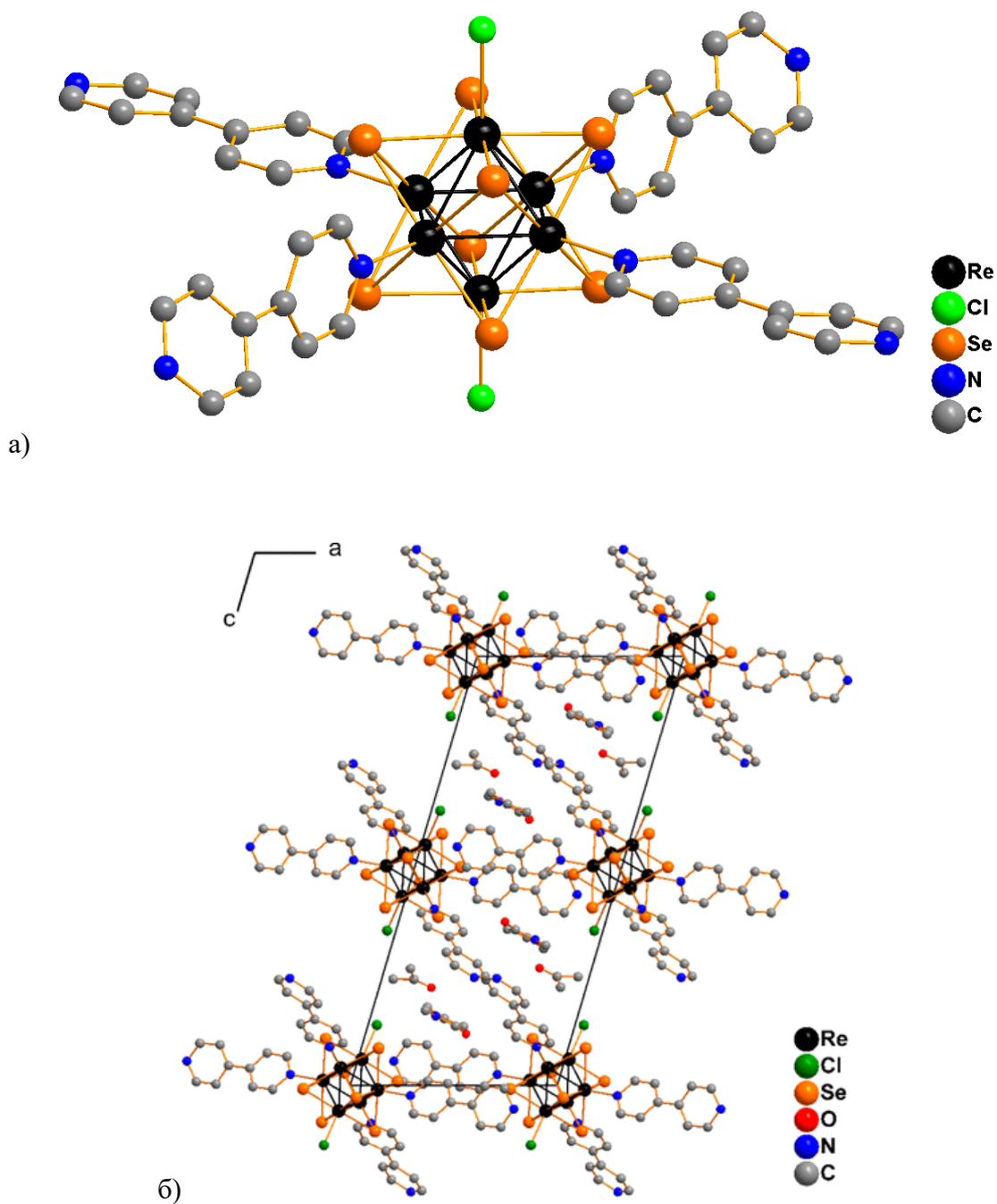


Рис. 38. Кластерный фрагмент $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$ структуре соединения $3 \cdot \text{HMP} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$. Атомы водорода не показаны (а). Упаковка кластерных фрагментов и сольватных молекул в структуре соединения $3 \cdot \text{HMP} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$. Атомы водорода не показаны (б).

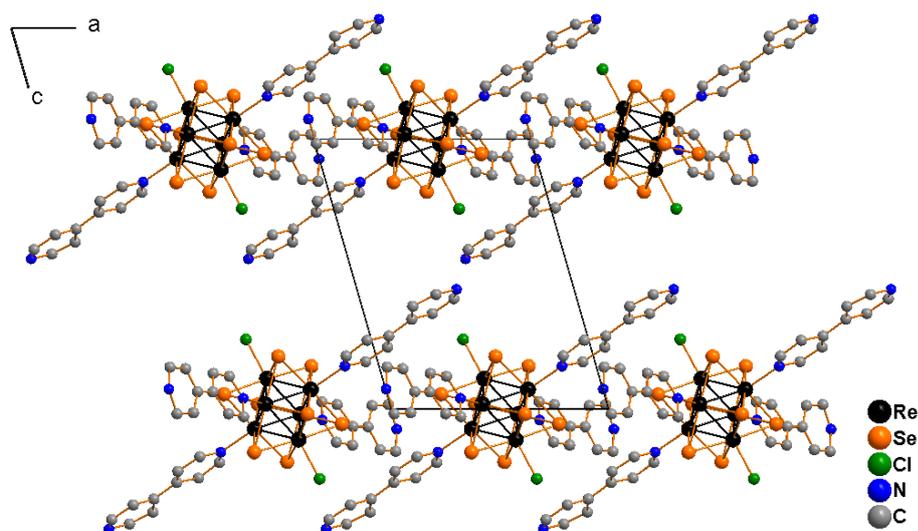


Рис. 39. Упаковка кластерных фрагментов и сольватных молекул в структуре соединения $3 \cdot 5\text{DMCO}$. Атомы водорода не показаны.

Таблица 10. Некоторые межатомные расстояния в кластерных фрагментах в структурах соединений $1 \cdot \text{solv}$, $2 \cdot \text{solv}$, $4 \cdot \text{solv}$, $3 \cdot \text{NMP} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$ и $3 \cdot 5\text{DMCO}$.

	$1 \cdot \text{solv}$	$2 \cdot \text{solv}$	$4 \cdot \text{solv}$	$3 \cdot \text{NMP} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$	$3 \cdot 5\text{DMCO}$
Re–Re	2.5770(7)–2.5966(8) 2.589(6)	2.567(2)–2.614(2) 2.60(1)	2.6012(7)–2.6151(7) 2.608(5)	2.6026(11)–2.6225(13) 2.615(8)	2.5784(12)–2.6171(12) 2.60(1)
Re–Q	2.388(3)–2.419(3) 2.400(7)	2.366(7)–2.442(6) 2.42(2)	2.515(1)–2.533(2) 2.522(6)	2.491(3)–2.520(3) 2.50(1)	2.462(3)–2.528(2) 2.51(1)
Re–X	2.393(3), 2.409(4) 2.401(11)	2.566(3), 2.582(3) 2.57(1)	2.466(3)	2.407(9)	2.557(3), 2.569(3) 2.563(8)
Re–N _{бpy}	2.15(3)–2.24(4) 2.19(3)	2.183(13)–2.220(14) 2.20(2)	2.190(9), 2.204(10) 2.20(1)	2.17(2), 2.20(2) 2.19(2)	2.178(14)–2.227(10) 2.20(2)

3.2.2. Кластерные комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{ppy})_4\text{X}_2]$

Соединения $5 \cdot \text{solv}$ и $8 \cdot \text{solv}$ являются изоструктурными и кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственной группе $P\bar{1}$. Независимый фрагмент обеих структур включает целый кластер $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{ppy})_4\text{X}_2]$, а также половину второго кластерного фрагмента: три атома рения, четыре атома серы или селена, две молекулы 4-фенилпиридина и один атом хлора или брома для **5** или **8**, соответственно. Независимый фрагмент также включает три сольватные молекулы 4-фенилпиридина, одна из которых разупорядочена по двум позициям вследствие поворота пиридиновых колец. Торсионные углы между кольцами в структуре соединения $5 \cdot \text{solv}$ равны $143,7^\circ$ и $150,0^\circ$, соответственно. К атомам металла кластерного ядра в экваториальной плоскости координировано четыре молекулы 4-фенилпиридина, образуя связи Re–N с длинами 2,15–2,19 Å

для соединения **5·solv** и 2,16–2,22 Å для соединения **8·solv** (Рис. 40). Два галогенид-иона координированы в *транс*-положении, образуя связи Re–Cl и Re–Br. Длины этих связей равны 2,40 Å и 2,57 Å в соединениях **5·solv** и **8·solv**, соответственно.

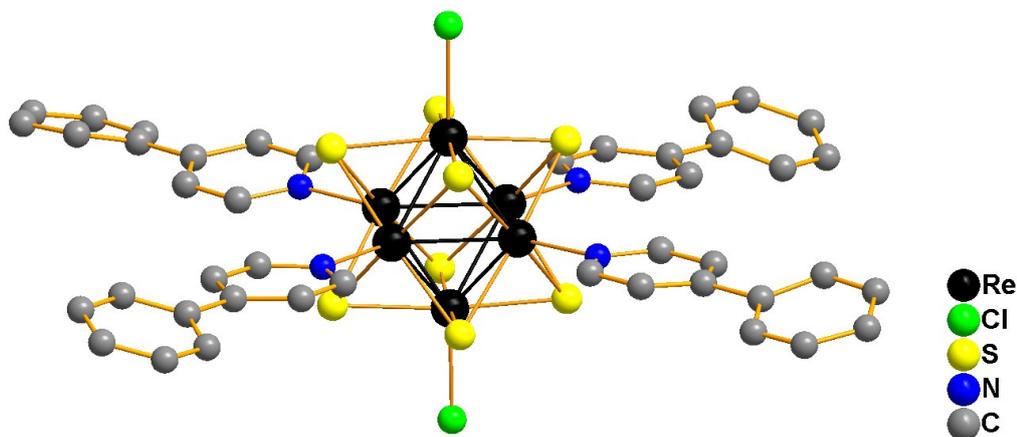


Рис. 40. Кластерный фрагмент $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2]$ в структуре соединения **5·solv**.

Упаковка соединения **5·solv** образуется из кластерных фрагментов, лиганды ppy которых связываются между собой с помощью π -стекинга, образуя слои. Центроиды металлокластеров Re_6 одного слоя расположены в плоскости ab , при этом апикальные лиганды расположены выше и ниже этой плоскости (Рис. 41). Относительная ориентация лигандов ppy в пределах одного кластерного фрагмента определяется упаковкой. Так, в соединении **5·solv** лишь у одного лиганда ppy оба ароматических кольца, пиридиновое и бензольное, лежат практически в одной плоскости (межплоскостной угол $176,8^\circ$), в остальных же лигандах кольца развернуты друг относительно друга, образуя торсионные углы $156,4$ – $170,3^\circ$. Аналогичная ситуация наблюдается для кластеров $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{ppy})_4\text{Br}_2]$ в структуре соединения **8·solv**. Расстояния между центроидами терминальных ароматических колец лигандов ppy соседних кластерных фрагментов заметно различаются. Для лигандов ppy, расположенных в *транс*-положении вдоль оси b , они составляют $3,7$ – $3,8$ Å, тогда как расстояния между центроидами аналогичных колец, лежащих вдоль оси a , составляют $4,1$ – $4,2$ Å. Также в структурах присутствуют многочисленные водородные связи. Отсутствие сильных взаимодействий позволяет удалять сольватные молекулы промыванием веществ этанолом, что сопровождается аморфизацией соединений.

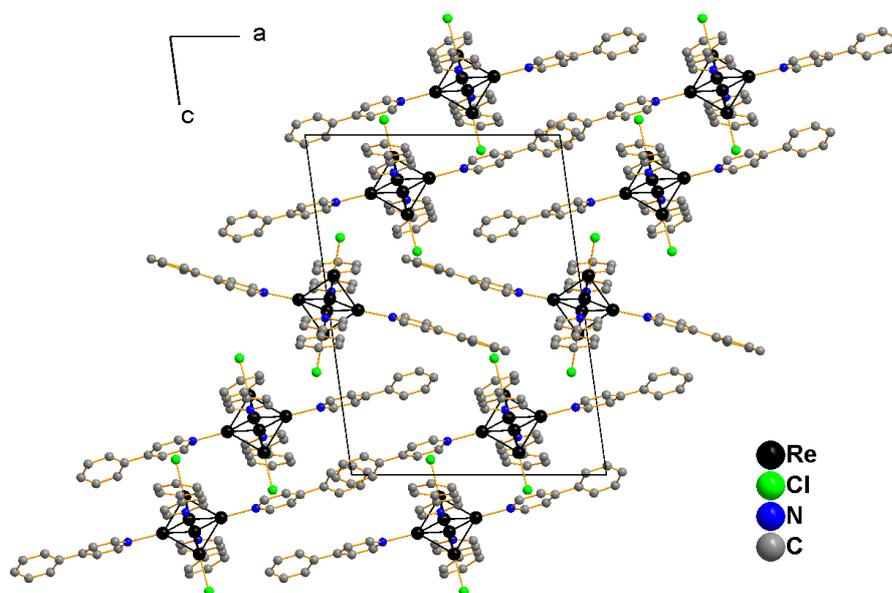


Рис. 41. Фрагмент упаковки кластерных фрагментов в структуре соединения **5·solv**. Сольватные молекулы ppy и лиганды μ_3 -S не показаны.

Соединение **6·solv** кристаллизуется в пространственной группе C_c моноклинной сингонии. Независимый фрагмент содержит два кластерных фрагмента $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Br}_2]$ и три сольватные молекулы 4-фенилпиридина. Координированные молекулы ppy находятся в экваториальной плоскости, образуя связи Re–N с длинами 2,15–2,21 Å. Плоскости ароматических колец лигандов образуют торсионные углы 151,1–171,4°. Галогенид-ионы находятся в *транс*-положении, образуя связи Re–Br с длинами 2,48–2,57 Å. В этой структуре лиганды ppy соседних кластерных фрагментов попарно перекрываются, располагаясь параллельно и образуя прочную сеть π -взаимодействий с расстояниями между центроидами ароматических колец 3,72–3,86 Å (Рис. 42а). При этом также образуются короткие контакты длиной 3,418 Å между μ_3 -S лигандами. Упаковка соединения **2·solv** образуется из кластерных фрагментов, которые образуют слои (Рис. 42б). Сольватные молекулы ppy находятся в межслоевом пространстве, занимая весь доступный объем пустот.

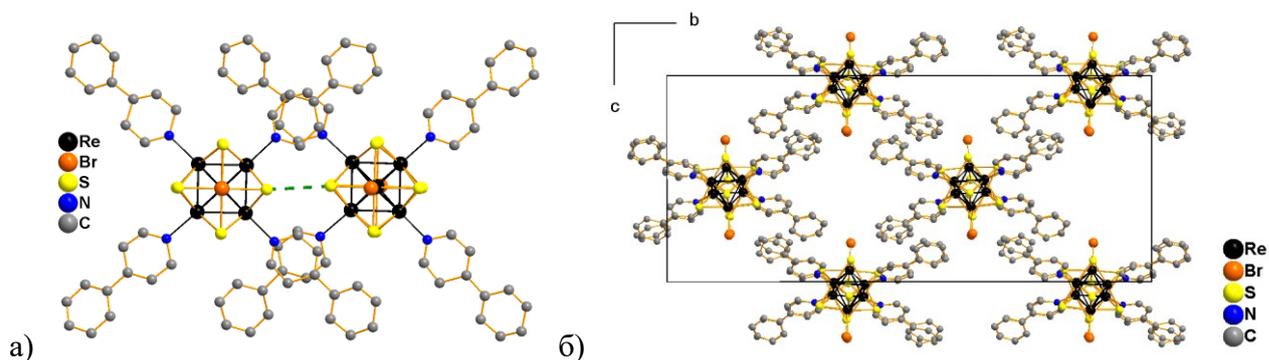


Рис. 42. Перекрытие лигандов рру между соседними кластерными фрагментами в структуре соединения **6·solv**. Короткий контакт между лигандами μ_3 -S показан зеленым пунктиром (а); упаковка молекулярных фрагментов в структуре **6·solv**, вид в плоскости *bc* (б). Сольватные молекулы рру не показаны.

Соединение **7·solv** кристаллизуется в пространственной группе $C2/m$ моноклинной сингонии. Независимый фрагмент содержит две части различных кластерных фрагментов, одна из которых содержит четыре атома рения, шесть атомов селена, два атома хлора и две координированные молекулы рру, а другая – два атома рения, три атома селена, один атом хлора и одну координированную молекулу рру. Одна из координированных органических молекул разупорядочена вследствие поворота бензольного кольца, образуя две конфигурации с торсионными углами $157,7^\circ$ и $178,2^\circ$. Независимая часть структуры также содержит две сольватные молекулы рру, одна из которых разупорядочена по двум позициям. Координированные молекулы рру находятся в экваториальной плоскости металлоцентра Re_6 , образуя связи $Re-N$ с длинами 2,18-2,20 Å. Плоскости ароматических колец неразупорядоченных лигандов образуют торсионные углы $166,4$ - $167,5^\circ$. Галогенидные лиганды находятся в *транс*-положении, образуя связи $Re-Cl$, длина которых составляет 2,39-2,45 Å.

Подобно структурам других соединений, упаковка соединения **7·solv** образуется кластерными фрагментами, чьи лиганды рру связываются π -стекингом, образуя слои. Расстояние между центроидами ароматических колец составляет 3,76 Å. Центроиды металлокластеров Re_6 одного слоя расположены в плоскости *ab*, однако соседние слои имеют разную ориентацию молекулярных кластерных фрагментов (Рис. 43). Сольватные молекулы рру расположены в межслоевом пространстве, связываясь с лигандами рру кластерных фрагментов π -стекингом и слабыми взаимодействиями.

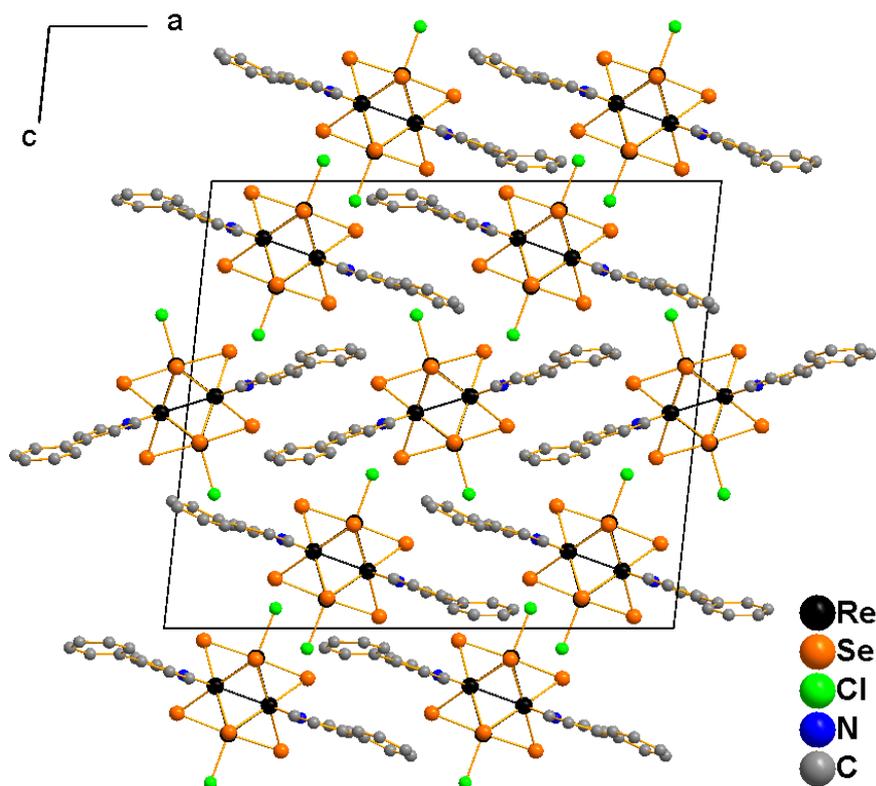


Рис. 43. Фрагмент упаковки молекулярных фрагментов в структуре соединения $7 \cdot \text{solv}$, вид вдоль оси b . Сольватные молекулы prru не показаны.

Таблица 11. Некоторые межатомные расстояния в кластерных фрагментах в структурах соединений $5 \cdot \text{solv}$ – $8 \cdot \text{solv}$.

	$5 \cdot \text{solv}$	$6 \cdot \text{solv}$	$7 \cdot \text{solv}$	$8 \cdot \text{solv}$
Re–Re	2.5797(7)-2.6001(7) 2.589(5)	2.5846(19)-2.6040(2) 2.592(6)	2.5969(15)-2.6243(13) 2.617(7)	2.6101(14)-2.6303(16) 2.619(6)
Re–Q	2.396(3)-2.419(3) 2.408(6)	2.355(8)-2.455(8) 2.403(2)	2.515(3)-2.532(3) 2.524(5)	2.508(3)-2.535(3) 2.524(6)
Re–X	2.401(3)-2.410(3) 2.406(4)	2.549(5)-2.574(5) 2.561(10)	2.395(8)-2.444(8) 2.424(3)	2.564(3)-2.571(3) 2.567(4)
Re–Nbpy	2.151(12)-2.194(11) 2.180(15)	2.15(2)-2.20(2) 2.183(18)	2.178(18)-2.199(19) 2.191(11)	2.17(2)-2.230(2) 2.197(24)

3.2.3. Кластерные комплексы $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4(\text{CN})_2]$ и $\text{Cs}_{1,7}\text{K}_{0,3}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]$

Соединение $9 \cdot \text{solv}$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственной группе $P\bar{1}$. Независимый фрагмент содержит половину кластера – три атома рения, четыре атома серы, две координированные молекулы bpy и одну группу CN^- . Независимый фрагмент также содержит одну сольватную молекулу bpy , разупорядоченную по двум положениям. Все атомы

независимого фрагмента лежат в общих положениях. Четыре молекулы *bpy* координируются к атомам металла в экваториальной плоскости, образуя связи Re–N с типичными длинами 2,18–2,19 Å. Одна из координированных молекул *bpy* разупорядочена из-за вращения внешнего кольца (рис. 44). Две цианидные группы координированы в *транс*-положении с длиной связи Re–C 2,13 Å.

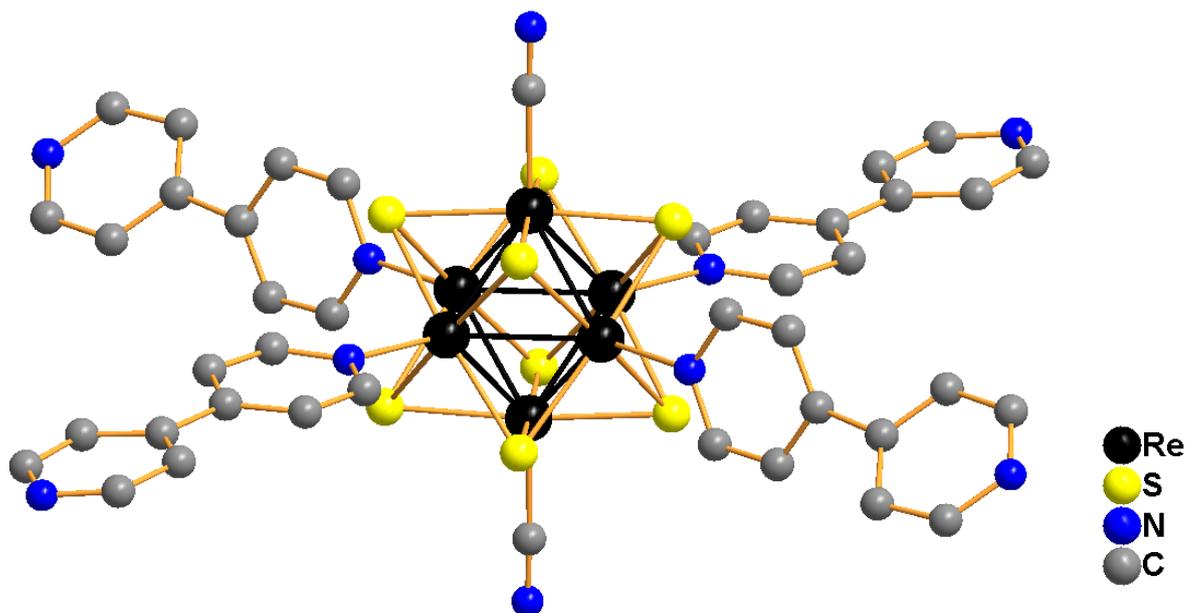


Рис. 44. Кластерный фрагмент *транс*-[Re₆S₈(*bpy*)₄(CN)₂] в структуре соединения **9·solv**.

Упаковка **9·solv** образуется за счет взаимодействий CH \cdots π между перпендикулярно ориентированными лигандами *bpy* соседних кластерных анионов (рис. 45а) и за счет π -стекинга между параллельно ориентированными лигандами (рис. 45б). Взаимодействия CH \cdots π характеризуются расстоянием 3,88 Å между соответствующим центроидом кольца и ближайшим атомом углерода соседней с ним молекулы. Расстояния между центроидами параллельных колец составляют 3,33–3,67 Å. Цианидные группы образуют слабые водородные связи CH \cdots N длиной 3,21 Å с лигандами *bpy* соседних фрагментов кластера. Сольватные молекулы *bpy* занимают пустоты в структуре, образуя π -стекинг с координированными молекулами *bpy*.

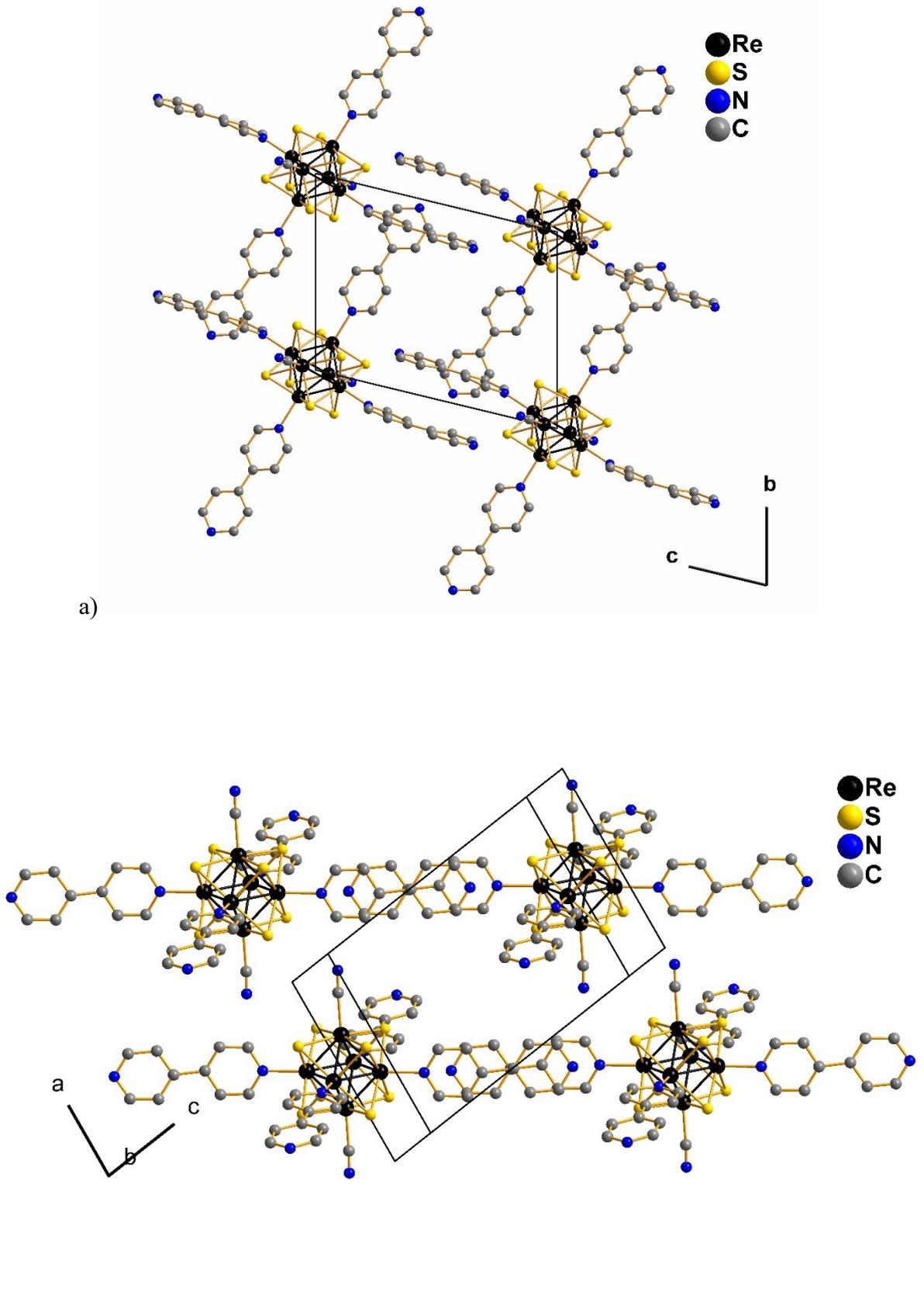


Рис. 45. Упаковка кластерных фрагментов в структуре соединения $9 \cdot \text{solv}$. Сольватные молекулы bvu , атомы водорода и неупорядоченные пиридиновые кольца не показаны.

Соединение **10·solv** кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$. Независимый фрагмент содержит половину кластерного фрагмента – три атома рения, четыре атома серы, одну координированную молекулу *bpy* и две группы CN^- . Кроме того, независимый фрагмент включает восемь сольватных молекул *bpy* и одну позицию катиона щелочного металла, которая занята атомами K и Cs в соотношении 0,17/0,83. Два лиганда *bpy* координированы в *транс*-положении с длиной связи Re–N 2,21 Å. Торсионный угол между кольцами *bpy* составляет 144,0°. Четыре цианидные группы координированы в экваториальной плоскости и образуют связи Re–C длиной 2,13–2,15 Å (рис. 46).

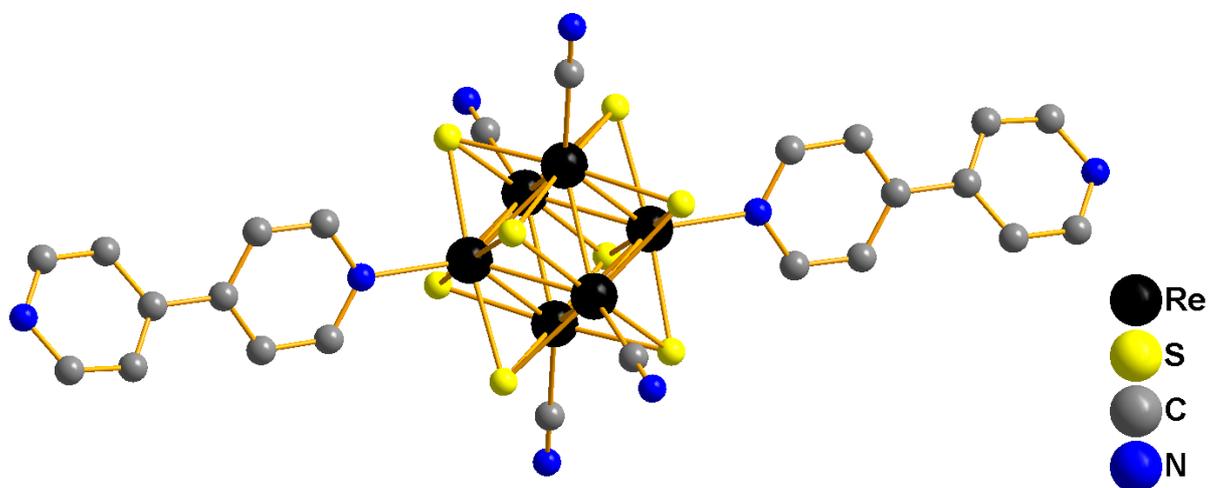


Рис. 46. Кластерный фрагмент $trans-[Re_6S_8(bpy)_2(CN)_4]^{2-}$ в структуре соединения **10·solv**.

Соединение **10·solv** демонстрирует редкий пример катиона Cs^+ , окруженного в кристаллической структуре только N-донорными лигандами [220–223]. Координационное окружение каждой позиции Cs/K состоит из двух атомов N лигандов CN^- , одного атома N апикального лиганда *bpy* и четырех атомов N сольватных молекул *bpy*, образующих тригональную призму. Соответствующие расстояния $Cs/K \cdots N$ составляют 3,23, 3,40 и 3,22–3,24 Å соответственно. Атомы азота двух сольватных молекул *bpy* и двух лигандов CN^- образуют мостики между двумя ионами Cs/K, связанными центром инверсии (0, 0, ½). Кристаллическая упаковка этого соединения образована взаимодействиями $Cs/K \cdots N$, π -стекингом между координированными и сольватными молекулами *bpy* и водородными связями между атомами N лигандов CN^- и атомами H ароматических колец (рис. 47). Соответствующие расстояния π -стекинга между центроидами колец лежат в диапазоне 3,66–3,71 Å, а расстояния $C-H \cdots N$ между атомами C и N составляют 3,50–3,57 Å. Интересно отметить отсутствие π -стекинга между лигандами *bpy* соседних кластерных фрагментов.

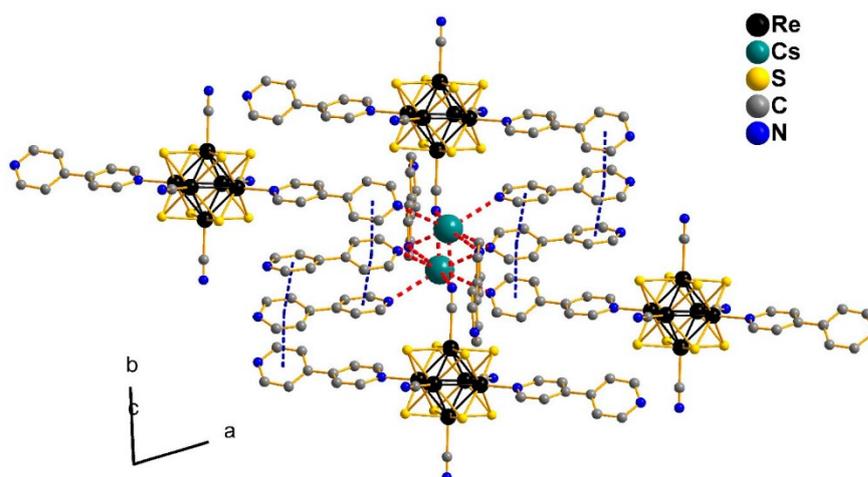


Рис. 47. Визуализация слабых взаимодействий в структуре соединения **10·solv**. Красный: контакты Cs/K...N, синий: контакты между пиридиновыми кольцами. Атомы водорода не показаны.

3.2.4. Кластерные комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpe})_4\text{X}_2]$

Соединение **11·solv** кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$. Независимый фрагмент содержит два кластерных фрагмента $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$, шесть сольватных молекул *bpe* и половину сольватной молекулы пролиганда: одно пиридиновое кольцо и одну группу СН, принадлежащую алкеновому мостику. Четыре молекулы *bpe* координированы к атомам рения обоих фрагментов кластера в экваториальной плоскости. Связи Re–N имеют длины 2,18–2,19 Å (рис. 48). Два иона хлора координируются в *транс*-положении и образуют связи Re–Cl длиной 2,40–2,41 Å.

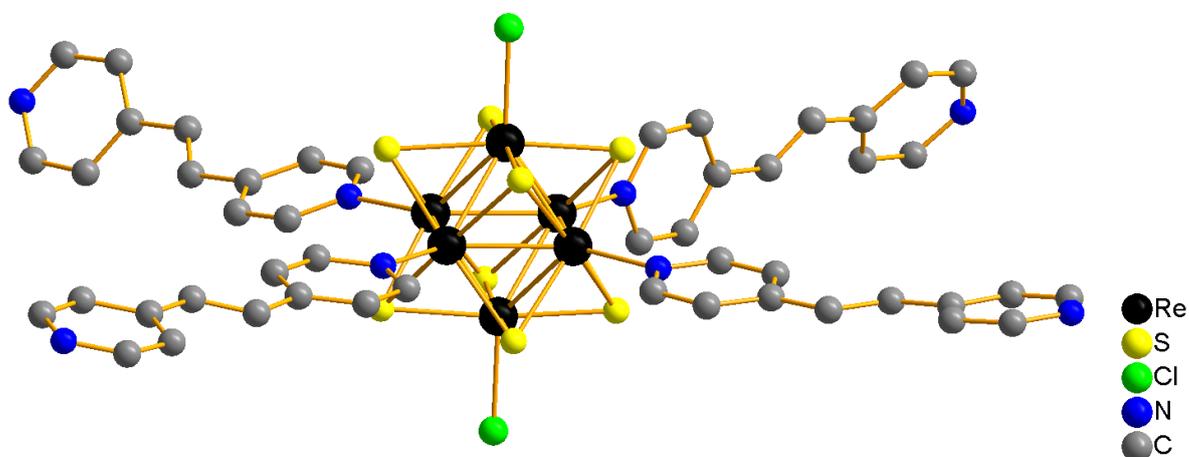


Рис. 48. Кластерный фрагмент $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$ в структуре соединения **11·solv**.

Лиганды соседних фрагментов кластера перекрываются и образуют π -взаимодействия с расстояниями между центроидами ароматических колец 3,78 Å. Между лигандами μ_3 -S также образуются короткие контакты длиной 3,30 Å (рис. 49).

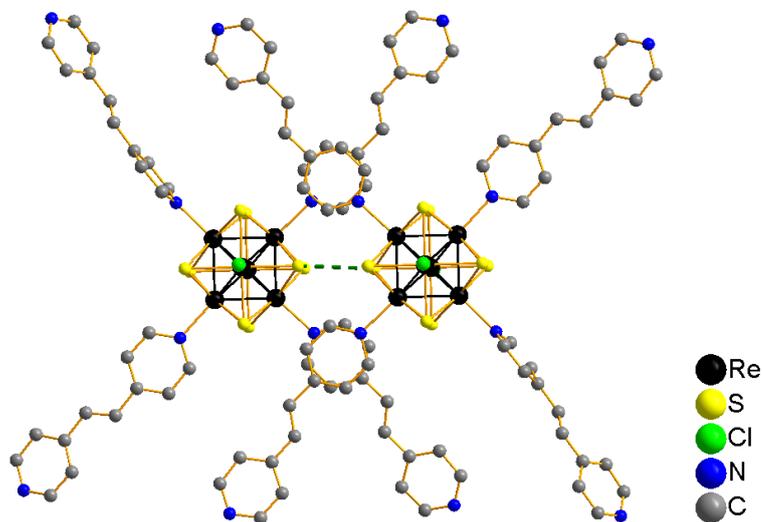


Рис. 49. Перекрывание лигандов νre между соседними кластерными фрагментами в структуре соединения **11**·*solv*. Короткий контакт между лигандами μ_3 -S показан пунктирной линией.

Упаковка соединения **11**·*solv* образована этими димерными фрагментами, связанными с сольватными молекулами νre за счет взаимодействий $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ с длинами 3,67–3,40 Å. Центроиды металлокластеров расположены на оси (111). Кроме того, эти фрагменты связаны между собой через одну сольватную молекулу с помощью π -стекинга с расстояниями N-центроид 3,53–3,65 Å. Таким образом, они формируют слои в плоскости (011) (рис. 50). Взаимная ориентация лигандов в пределах одного кластерного фрагмента определяется упаковкой. Один из кластерных фрагментов имеет три лиганда νre , в которых оба пиридилных кольца расположены почти параллельно экваториальной плоскости кластерного ядра. Оставшийся лиганд расположен под углом 82° к этой плоскости. В другом кластерном фрагменте только два лиганда расположены параллельно экваториальной плоскости. Два других образуют с этой плоскостью углы 87° и 23°. Дополнительные сольватные молекулы νre располагаются в межслоевом пространстве, занимая весь доступный объем между кластерными фрагментами.

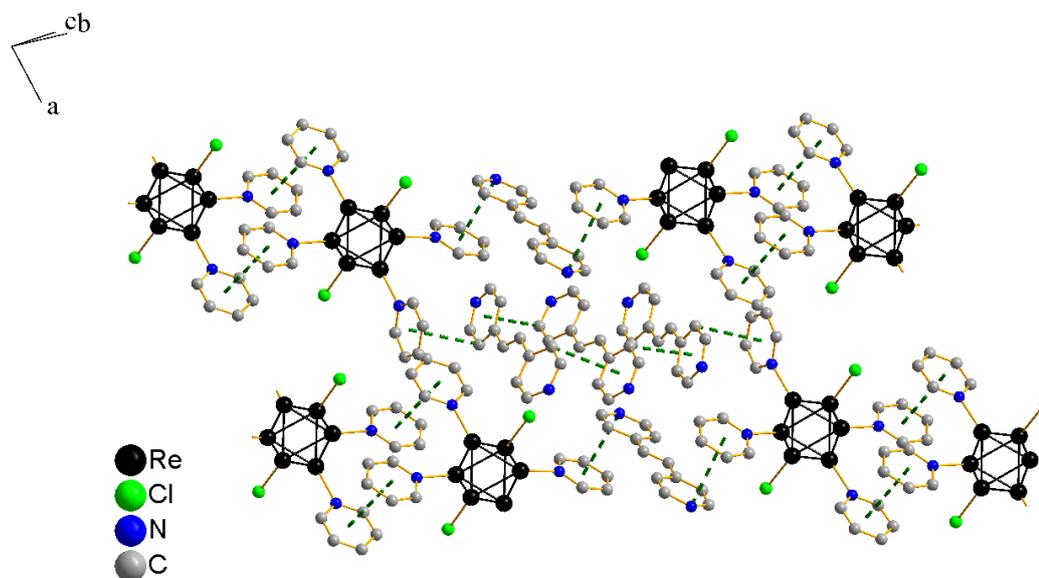


Рис. 50. Фрагмент упаковки кластерных фрагментов в структуре **11·solv**. Сольватные молекулы *bpe* и части лигандов, не участвующие в связывающих взаимодействиях, а также лиганды μ_3 -S не показаны.

Соединение **12·solv** кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$. Независимый фрагмент содержит один кластер $[Re_6S_8(bpe)_4Br_2]$, две сольватные молекулы *bpe* и три фрагмента (NC_5H_5CH) , которые образуют сольватные молекулы *bpe* через центр инверсии, расположенный в центре алкенового мостика. В двух из этих молекул алкильные мостики разупорядочены по двум положениям. Четыре молекулы *bpe* координируются к атомам рения в экваториальной плоскости. Связи Re–N имеют длину 2,17–2,19 Å. Кроме того, два иона брома координируются в *транс*-положении, образуя связи Re–Br длиной 2,56 и 2,56 Å (рис. 51а). В этом соединении лиганды соседних фрагментов кластера также перекрываются и образуют сеть π -взаимодействий с расстояниями между центроидами ароматических колец 3,78 Å. Кроме того, между лигандами μ_3 -S образуются короткие контакты длиной 3,30 Å (рис. 51б).

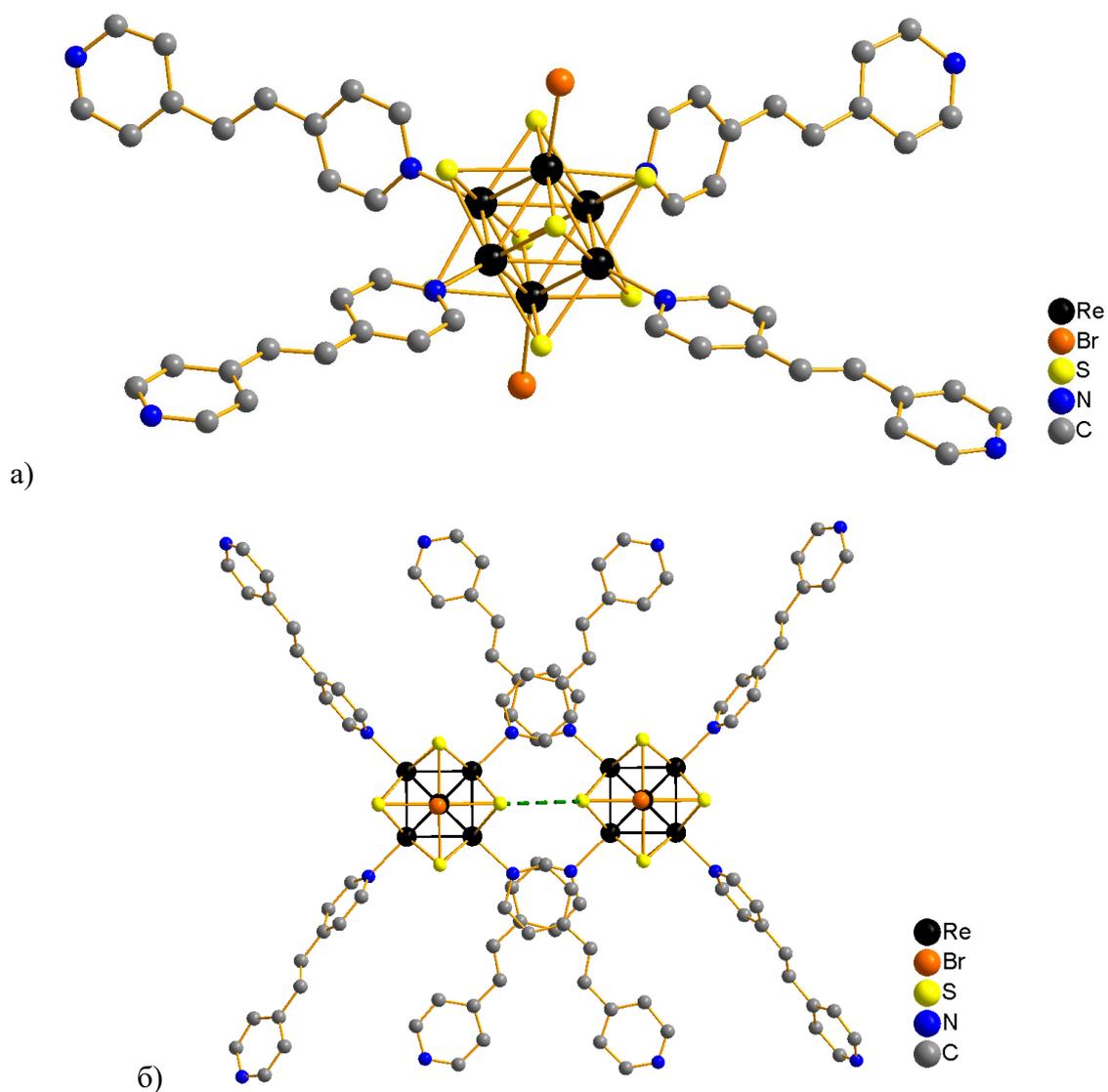


Рис. 51. Кластерный фрагмент $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Br}_2]$ в структуре соединения **12·solv** (а). Перекрывание лигандов bpe между соседними кластерными фрагментами в структуре соединения **12·solv**. Короткий контакт между лигандами $\mu_3\text{-S}$ показан пунктирной линией.

Упаковка этого соединения сформирована таким образом, что пара лигандов, координированных в *цис*-положении, участвует в образовании димерных фрагментов, где кластерные фрагменты связаны π -стекингом между парами ароматических колец, ближайших к ядру кластера. Другая пара лигандов, расположенных почти перпендикулярно этой плоскости, образует слои за счет π -стекинга с молекулой сольватного bpe. Центроиды металлокластеров располагаются в плоскости (101) в этих слоях (рис. 52).

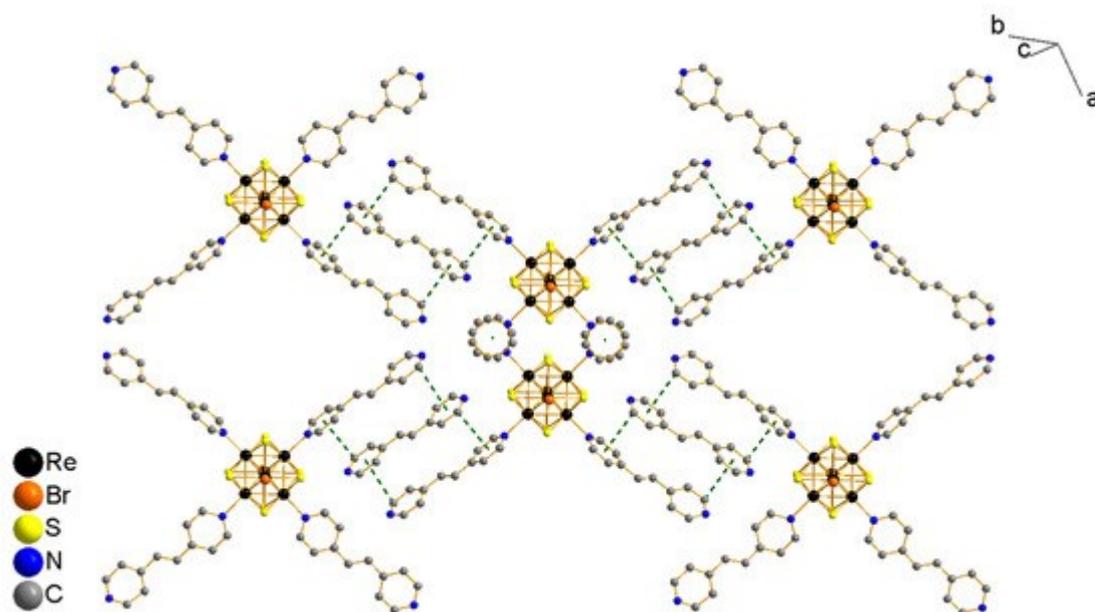


Рис. 52. Фрагмент упаковки кластерных фрагментов в структуре соединения **12·solv**. Сольватные молекулы bpe и участки лигандов, не образующие слабых взаимодействий в этой плоскости, не показаны.

Таблица 12. Некоторые межатомные расстояния в кластерных фрагментах в структурах соединений **9·solv–12·solv**

	9·solv (X = CN, L = bpy)	10·solv (X = CN, L = bpy)	11·solv (X = Cl, L = bpe)	12·solv (X = Br, L = bpe)
Re–Re	2.5851(2)-2.5940(2) 2.590 (3)	2.5934(2)-2.6060(6) 2.598 (4)	2.5747(4)-2.5971(4) 2.587 (6)	2.5825(4)-2.6007(5) 2.590 (5)
Re–Q	2.3991(10)-2.4172(10) 2.406 (6)	2.407(3)-2.429(3) 2.519 (6)	2.3842(19)-2.4208(18) 2.402 (7)	2.391(2)-2.411(2) 2.402 (5)
Re–X	2.132 (4)	2.134(12)-2.143(14) 2.138 (6)	2.4011(19)-2.4134(19) 2.406 (5)	2.5600(9)-2.5647(9) 2.562 (3)
Re–N _L	2.180(3)-2.192(3) 2.186 (8)	2.208 (10)	2.178(6)-2.195(5) 2.188 (6)	2.174(6)-2.194(6) 2.183 (9)

3.2.5. Изменения геометрических параметров кластерных фрагментов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{L})_4\text{X}_2]$ (L = bpy, bpe и bpp) и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ с различными апикальными лигандами

Из представленных выше кристаллографических данных в таблицах 10-12 можно видеть, что длины связей Re–N(L), Re–S и Re–Se практически неизменны и никак не зависят от состава внешнего лигандного окружения. Однако размеры дискретных кластерных фрагментов сильно

варьируются в зависимости от органического лиганда, координируемого к кластерному ядру. На рис. 53 представлены геометрические параметры кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{L})_4\text{X}_2]$ ($\text{L} = \text{bpy}$, bre и bpp) и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$. Тетразамещенные кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{L})_4\text{X}_2]$ имеют равные геометрические параметры по двум направлениям в плоскости координации органических молекул, которые составляют 22,3 Å для кластера с bpy , 26,8 Å для кластера с bre и 30,3 Å для кластера с bpp (значение для кластеров $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpp})_4\text{X}_2]$ было оценено из длины свободной молекулы и размеров кластерного ядра). В то же время, кластер $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ имеет максимальную длину 22,3 Å по *транс*-направлению координации молекул bpy и 10,2 Å в плоскости координации цианидных лигандов. Таким образом, сочетание в дискретном кластерном фрагменте различных органических и неорганических лигандов дает в перспективе возможность использовать полученные кластерные комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{L})_4\text{X}_2]$ ($\text{L} = \text{bpy}$, bre и bpp) и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ в качестве строительных блоков для дальнейшего синтеза супрамолекулярных соединений, варьируя не только предположительный размер элементарной ячейки, но также и размерность планируемого каркаса.

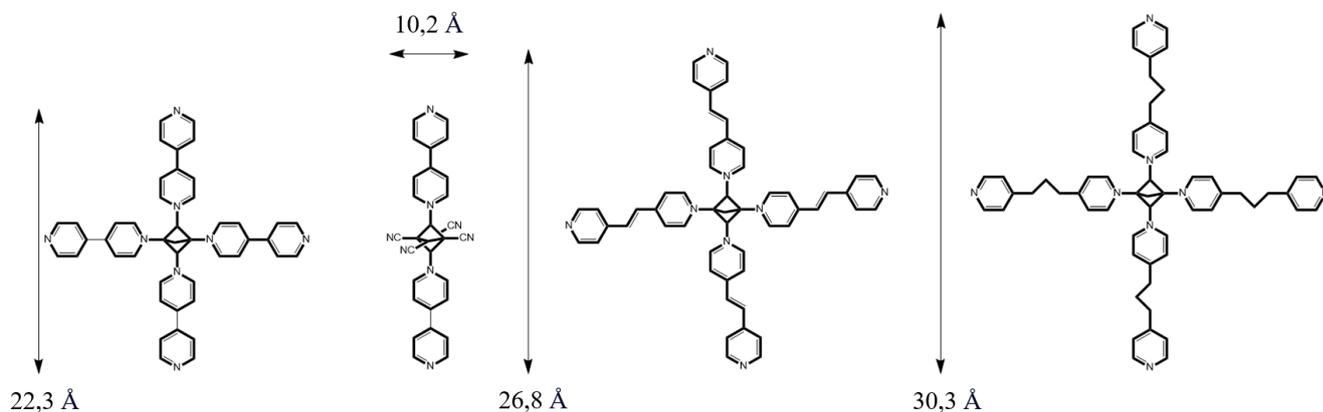


Рис. 53. Сравнение геометрических параметров соединений 1, 10, 11 и 15.

3.3. Описание электронных структур

Диаграмма энергетических уровней и структура молекулярных орбиталей для новых кластеров рассчитаны методом DFT. Оптимизированные межатомные расстояния для кластеров всех $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{L})_4\text{X}_2]$ ($\text{L} = \text{bpy}$, $\text{Q} = \text{S}$, Se , $\text{X} = \text{Cl}$, Br ; $\text{L} = \text{ppy}$, bre , bpp , $\text{Q} = \text{S}$, $\text{X} = \text{Cl}$) хорошо согласуются с экспериментальными значениями (Таблицы П5-П6). Для кластеров серии $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se ; $\text{X} = \text{Cl}$ или Br) диаграммы энергетических уровней вблизи энергетической щели аналогичны (рис. 54). Почти вырожденные ($\Delta E \sim 0,05$ эВ) ВЗМО–1 и ВЗМО

локализованы на ядре $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ с пренебрежимо малым вкладом других атомов (2–3%) так же, как это было обнаружено для кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$. Кроме того, НСМО, НСМО+1, НСМО+2 и НСМО+3 в кластерах $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$ в основном локализованы на парах лигандов bpy в *транс*-положениях (рис. П1), тогда как НСМО в $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$ и подобных кластерных комплексах с неорганическими концевыми лигандами являются металл-центрированными [224]. Таким образом, НСМО, НСМО+1, НСМО+2 и НСМО+3 образуют группу орбиталей с близкими энергиями ($\Delta E \sim 0,1$ эВ) между металл-центрированными орбиталями (связывающей ВЗМО и разрыхляющей НСМО+4).

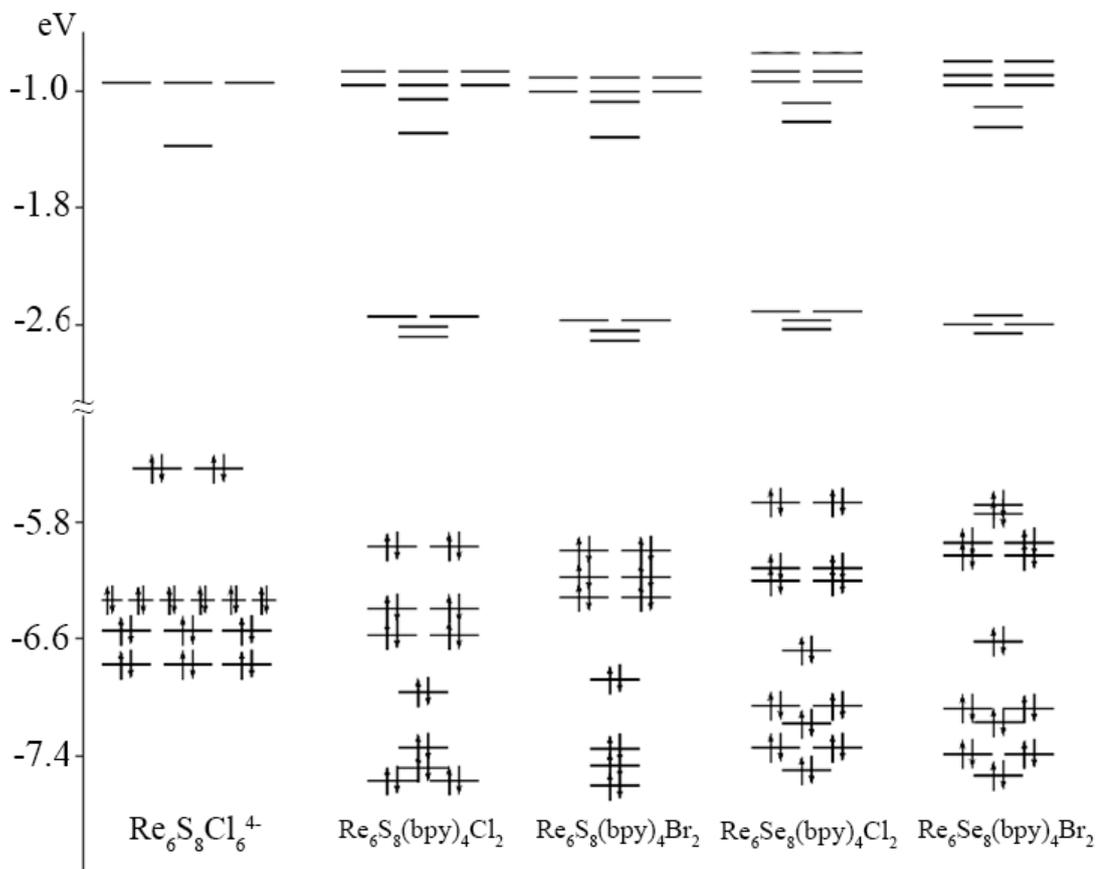


Рис. 54. Диаграммы молекулярных орбиталей для кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$ и кластеров $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Для анализа электронного строения кластеров $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{L})_4\text{X}_2]$ ($\text{L} = \text{pru}, \text{bre}, \text{bpr}$ и ТВР; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) были проведены квантовохимические расчеты только одного представителя в каждом семействе $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{L})_4\text{Cl}_2]$ ($\text{L} = \text{pru}, \text{bre}, \text{bpr}$), поскольку, как показали расчеты семейства кластеров $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$, наблюдается слабая зависимость электронного строения от выбора халькогена и галогена.

Диаграммы МО кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2]$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$ похожи (Рис. 55), однако стоит отметить небольшой систематический сдвиг (~ 0.4 эВ) молекулярных орбиталей кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2]$ вверх по энергетической шкале относительно $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$. Между металл-центрированными орбиталями (связывающей ВЗМО и разрыхляющей НСМО+4), находится группа из четырех орбиталей, локализованных на лигандах ppy (Рис. П2). Таким образом, можно сделать вывод, что электронное строение этих молекулярных октаэдрических кластеров этого типа слабо меняется при замене bpy на ppy, разница состоит лишь в положении на энергетической шкале.

Электронная структура кластера *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ вблизи энергетической щели также характеризуются наличием металл-центрированных, почти вырожденных ВЗМО и ВЗМО-1, лежащие на заметных расстояниях (около 0,7 эВ) от нижележащих орбиталей. Две нижние незанятые орбитали локализованы в основном на парах bpy лигандов в *транс*-положениях (рис. 55 и П3). Щель между ВЗМО и НСМО (3,44 эВ) сравнима с таковой для аналогичных $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ -кластеров с неорганическим апикальным лигандным окружением [225] в том числе и с кластерами $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$ (Q = S или Se; X = Cl или Br). Интересной особенностью этого кластера по сравнению с $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$ является отсутствие ярко выраженной щели между bpy-центрированными незанятыми орбиталями и вышележащими металл-центрированными орбиталями.

Кластер *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bre})_4\text{Cl}_2]$ имеет диаграмму энергетических уровней, подобную кластерам $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$. Он демонстрирует серию из четырех незанятых НСМО-НСМО+3, которые локализуется между металл-центрированными ВЗМО и НСМО+4 (рис. 55). Эти незанятые орбитали почти полностью состоят из π^* -орбиталей bre (рис. П4). НСМО-НСМО+3 практически вырождены по энергии, а щель ВЗМО-НСМО составляет 3,30 эВ. Меньшая энергетическая щель между НСМО+3 и НСМО+4 составляет 0,89 эВ.

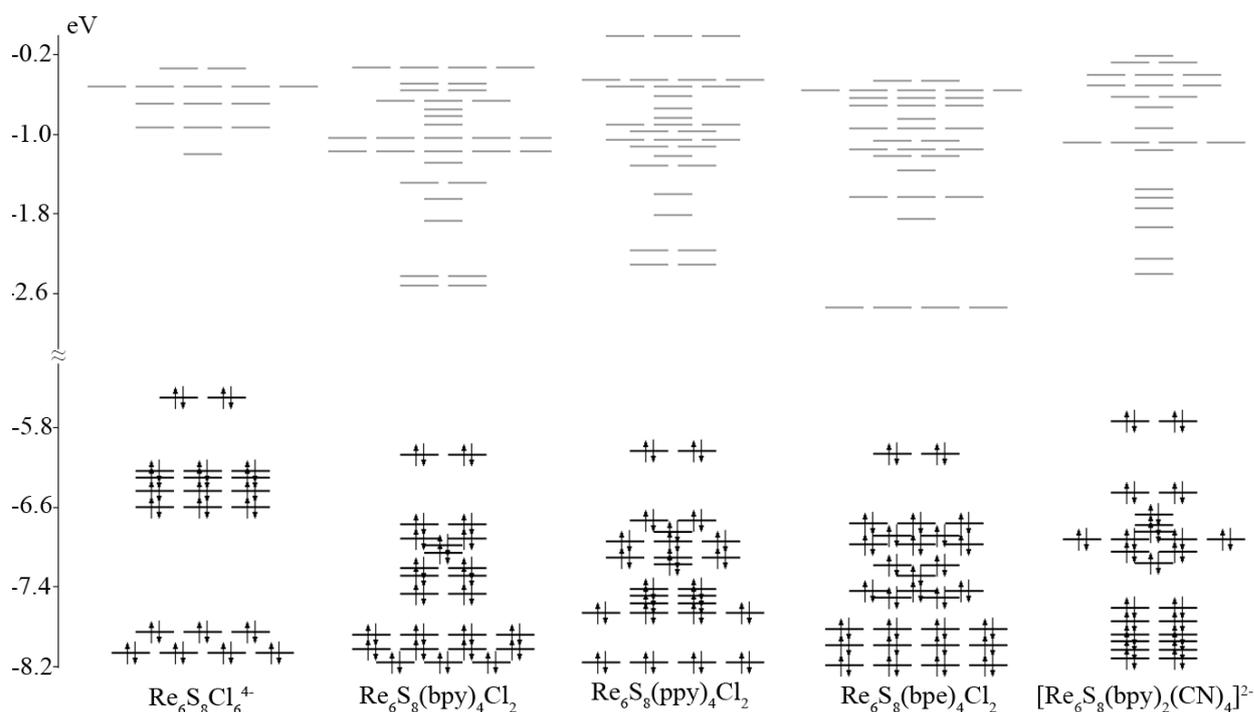


Рис. 55. Диаграммы молекулярных орбиталей для кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$ и кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppp})_4\text{Cl}_2]$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$.

В случае кластера *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$ наблюдается совершенно иная картина. Несколько низших незанятых орбиталей локализованы как на атомах координированного пиридинового кольца, так и на атомах ядра кластера (рис. П5). Таким образом, граничные незанятые орбитали в этом соединении имеют смешанный металл-лигандный характер, тогда как ВЗМО и нижележащие орбитали являются металл-центрированными (рис. 56).

Кластер *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Cl}_2]$ имеет схожую электронную структуру с кластером *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$ (рис. 56). НСМО-НСМО+3 локализованы как на пиридиновых кольцах лигандов, так и на атомах кластерного ядра. ВЗМО и другие нижележащие орбитали являются металл-центрированными (рис. П6).

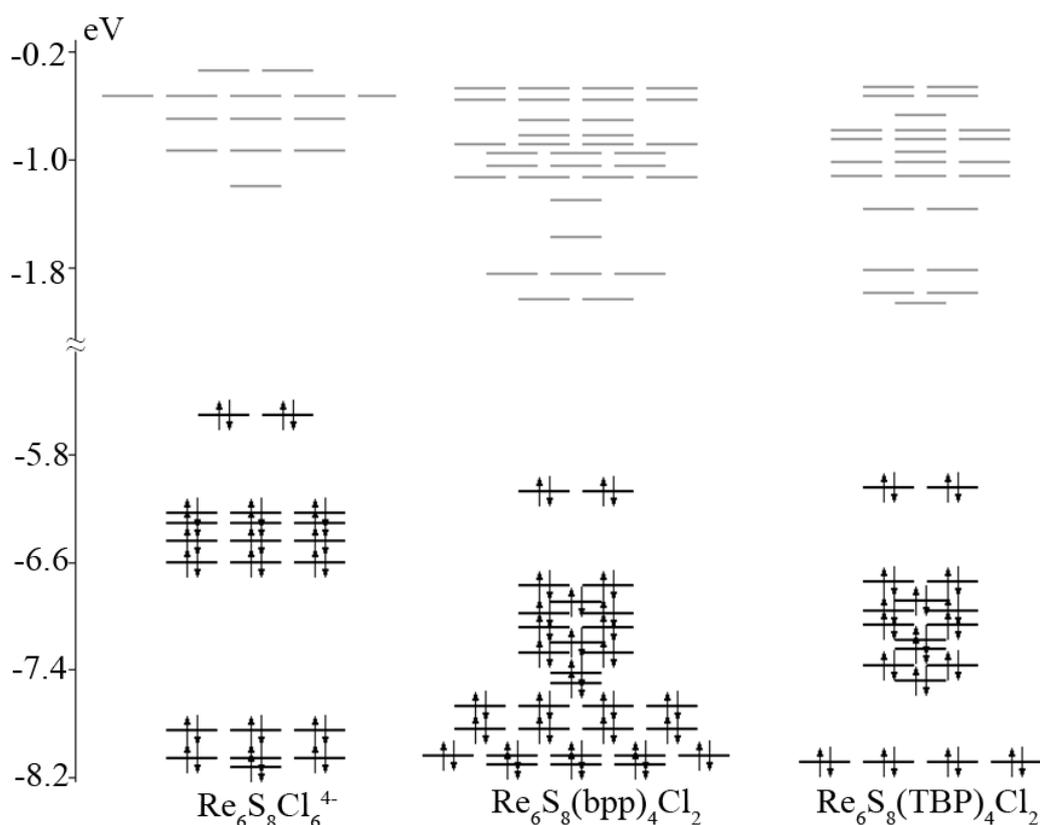


Рис. 56. Диаграммы молекулярных орбиталей для кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$ и кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Cl}_2]$.

3.4. Люминесцентные свойства

3.4.1. Люминесцентные свойства кластеров $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{L})_4\text{X}_2]$

Соединения **1–4** проявляют люминесценцию в красной области спектра (рис. 57). Можно видеть, что максимумы свечения селенидных кластеров практически совпадают с максимумами сульфидных, а спектры люминесценции комплексов с хлоридными концевыми лигандами (**1** и **3**) несколько сдвинуты в синюю область относительно спектров комплексов с бромидными лигандами (**2** и **4**). Квантовые выходы эмиссии всех комплексов **1–4** крайне малы, что согласуется с отмеченным ранее затуханием люминесценции после координации 4,4'-бипиридина к кластерному ядру [3].

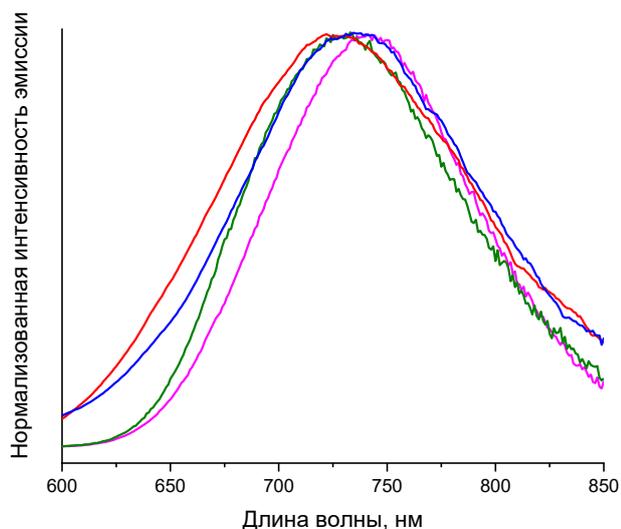


Рис. 57. Спектры эмиссии соединений 1–4 в твердом теле.

Регистрация спектров люминесценции порошковых образцов 5–8 показала, что соединения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{ppy})_4\text{X}_2]$ также демонстрируют эмиссию в широком диапазоне длин волн при возбуждении ультрафиолетом (Рис. 58). Максимум эмиссии соединений находится в диапазоне 708–718 нм, а времена жизни эмиссии (3,8–4,5 мкс) и абсолютные квантовые выходы (0,013–0,028) заметно превосходят параметры эмиссии соединений $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$ (таблица 13). Можно также отметить, что положение максимумов эмиссии не зависит от типа внутренних лигандов в ядре кластера, а замещение терминальных лигандов Cl^- на Br^- приводит к слабому батохромному сдвигу.

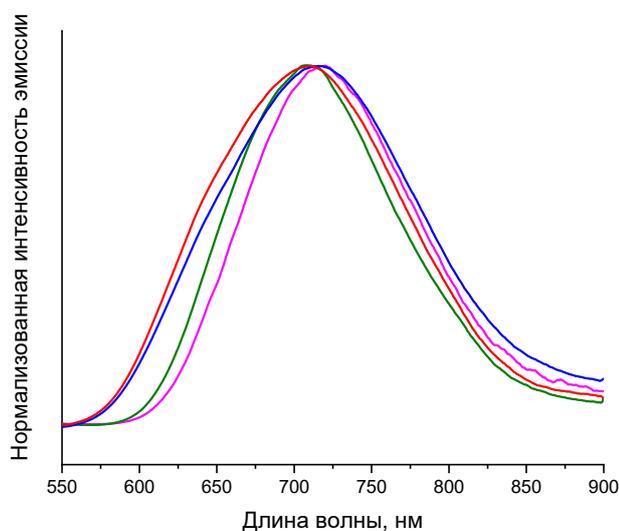


Рис. 58. Спектры эмиссии соединений 5–8 в твердом теле.

Соединения **9** и **10** проявляют очень слабую люминесценцию в красной области. Пиковые значения эмиссии составляют примерно 690 и 700 нм для соединений **9** и **10**, соответственно, что является характерным значением для октаэдрических кластеров халькогенидов рения [226]. Пренебрежимо малая интенсивность фотолюминесценции не позволила определить времена жизни излучения и квантовые выходы.

Соединения **11–14** демонстрируют широкополосное излучение в красной области (рис. 59). В данном случае, можно видеть, что максимумы эмиссии при замене внутренних лигандов с серы на селен изменяются незначительно, тогда как изменение апикальных галогенидных лигандов с хлора на бром приводит к заметному гипсохромному сдвигу. Значения квантовых выходов эмиссии и времен жизни данных соединений крайне малы.

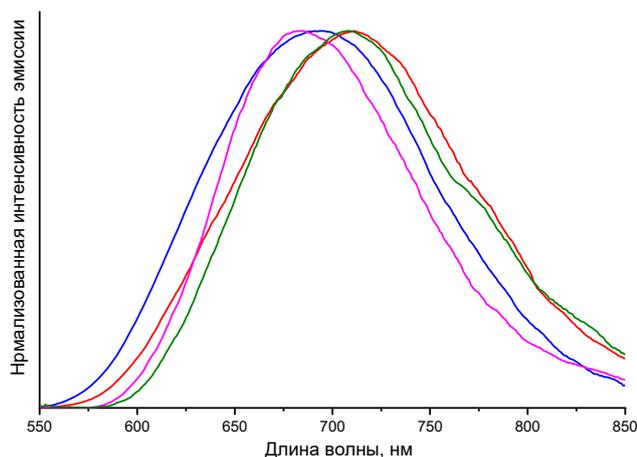


Рис. 59. Спектры эмиссии соединений **11–14** в твердом теле.

Соединения **15–18** также демонстрируют эмиссию в широком диапазоне длин волн (рис. 60а). Однако можно видеть, что соответствующие значения параметров люминесценции и времен жизни являются наибольшими среди полученных в данной работе соединений, несмотря на наличие концевых гетероатомов у органического лиганда. Значения максимумов эмиссии, как и в случае кластеров **11–14**, смещаются в коротковолновую область при изменении внешних галогенидных лигандов сильнее, чем при изменении халькогенов в кластерном ядре с серы на селен. Для данной серии соединений удалось записать спектры люминесценции в деаэрированном растворе ДМСО (рис. 60б). Можно видеть, что значения параметров люминесценции при переходе в раствор изменяется незначительно (таблица 13).

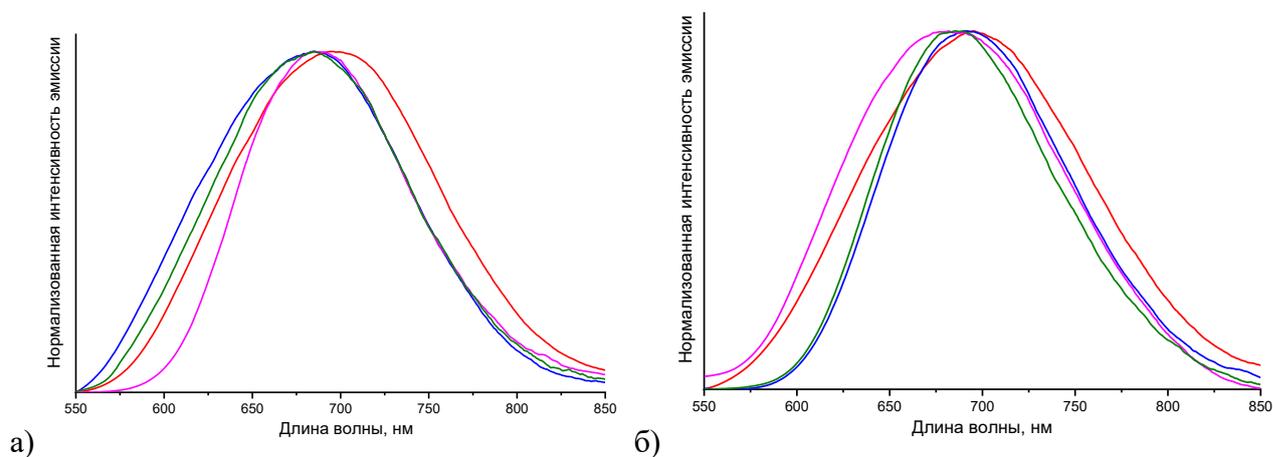


Рис. 60. Спектры эмиссии соединений **15–18** в твердом теле (а) и деаэрированном растворе ДМСО (б).

Как и все предыдущие соединения, кластеры **19–22** проявляют эмиссию в красной области спектра (рис. 61). Можно видеть, что положение максимумов эмиссии практически не зависит от типа внутренних лигандов в ядре кластера, а замещение терминальных лигандов Cl^- на Br^- приводит к батохромному сдвигу. Значения параметров люминесценции составляют значения, сравнимые с параметрами соединений **5–8** и **15–18**. Так значения времен жизни составляют от 1,19 до 1,78 мкс, а квантовые выходы около 1%.

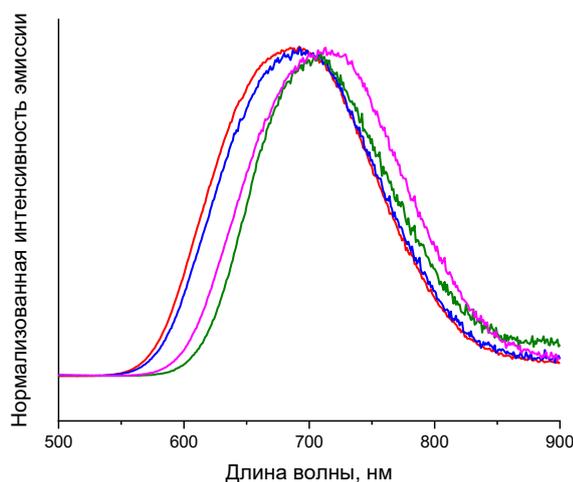


Рис. 61. Спектры эмиссии соединений **19–22** в твердом теле.

3.4.2. Изменение спектроскопических характеристик кластеров в зависимости от состава внутреннего и внешнего лигандного окружения

Можно видеть, что, как и большинство октаэдрических кластерных комплексов рения, полученные нами соединения **1-22** проявляют эмиссию в красной области спектра (рис. 62). Причём, значения времен жизни и квантовых выходов у соединений с рру заметно превосходят параметры люминесценции кластеров, содержащих бру. Кластерные комплексы с лигандами бру и ТВР демонстрируют сравнимые интенсивность эмиссии, квантовые выходы и времена жизни по отношению к соединениям *транс*-[Re₆Q₈(рру)₄X₂] (таблица 13).

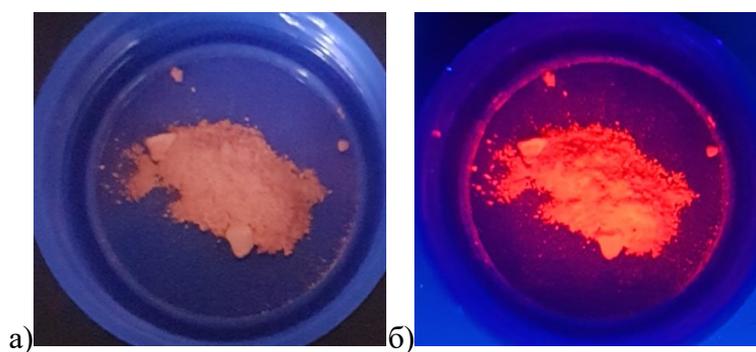


Рис. 62. Соединение **11** при дневном свете (а) и под УФ-облучением (365 нм) (б).

Помимо этого, наблюдается зависимость расположения максимумов эмиссии от природы апикального органического лиганда (рис. 63). Максимум излучения соответствующих кластеров [Re₆S₈(L)₄Cl₂] смещен в сторону более коротких волн в ряду L: бру > рру > бру > бру > ТВР. В недавно опубликованной работе Yoshimura et al. [186] эти сдвиги максимумов эмиссии коррелировали с различной природой возбужденных состояний, которая, в свою очередь, зависит от строения низших свободных молекулярных орбиталей кластерных комплексов. Так, НСМО–НСМО+3 кластеров с редокс активными лигандами бру, рру и бру локализованы на органических лигандах, тогда как в случае кластеров с бру и ТВР НМСО имеют смешанный характер, и максимумы их эмиссии значительно смещены в коротковолновую область.

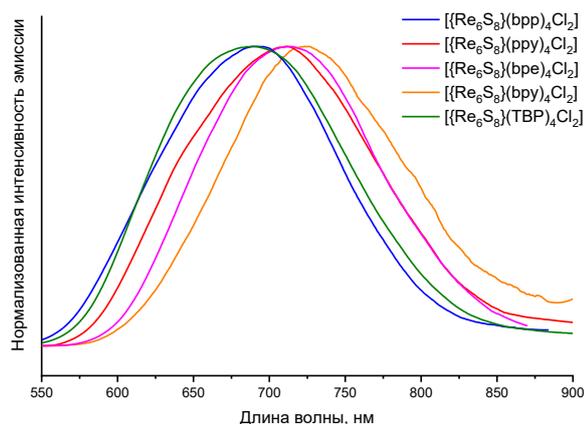


Рис. 63. Спектры эмиссии соединений **1**, **5**, **11**, **15** и **19** в твердом теле.

Таблица 13. Фотофизические характеристики соединений **1–22**.

	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{эм}}$, нм	$\Phi_{\text{эм}}$	$\tau_{\text{эм}}$, мкс
[Re ₆ S ₈ (bpy) ₄ Cl ₂] (1)	450	725	<0,005	н/о
[Re ₆ S ₈ (bpy) ₄ Br ₂] (2)	450	735	<0,005	н/о
[Re ₆ Se ₈ (bpy) ₄ Cl ₂] (3)	450	730	0,02	н/о
[Re ₆ Se ₈ (bpy) ₄ Br ₂] (4)	450	740	0,01	н/о
[Re ₆ S ₈ (ppy) ₄ Cl ₂] (5)	355	708	0,028	4,3
[Re ₆ S ₈ (ppy) ₄ Br ₂] (6)	355	715	0,013	4,5
[Re ₆ Se ₈ (ppy) ₄ Cl ₂] (7)	355	708	0,015	3,8
[Re ₆ Se ₈ (ppy) ₄ Br ₂] (8)	355	718	0,013	4,0
[Re ₆ S ₈ (bpy) ₄ (CN) ₂] (9)	355	690	<0,005	н/о
[Re ₆ S ₈ (bpy) ₂ (CN) ₄] ²⁻ (10)	355	700	<0,005	н/о
[Re ₆ S ₈ (bpe) ₄ Cl ₂] (11)	400	710	<0,005	0,57
[Re ₆ S ₈ (bpe) ₄ Br ₂] (12)	400	690	<0,005	0,44
[Re ₆ Se ₈ (bpe) ₄ Cl ₂] (13)	400	705	<0,005	н/о
[Re ₆ Se ₈ (bpe) ₄ Br ₂] (14)	400	685	<0,005	н/о
[Re ₆ S ₈ (bpp) ₄ Cl ₂] (15)	450	695 (тв.т.) 695 (р-р.)	0,04 (тв.т.) 0,05 (р-р.)	6,38 (тв.т.) 6,80 (р-р.)
[Re ₆ S ₈ (bpp) ₄ Br ₂] (16)	450	685 (тв.т.) 682 (р-р.)	0,01 (тв.т.) 0,02 (р-р.)	2,30 (тв.т.) 7,10 (р-р.)
[Re ₆ Se ₈ (bpp) ₄ Cl ₂] (17)	450	690 (тв.т.) 692 (р-р.)	0,02 (тв.т.) 0,02 (р-р.)	4,54 (тв.т.) 4,71 (р-р.)

$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpp})_4\text{Br}_2]$ (18)	450	685 (тв.т.) 685 (р-р.)	0,005 (тв.т.) 0,02 (р-р.)	3,48 (тв.т.) н/о (р-р.)
$\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Cl}_2$ (19)	355	686	0,01	1,66
$\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Br}_2$ (20)	355	695	0,01	1,73
$\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{TBP})_4\text{Cl}_2$ (21)	355	707	0,01	1,78
$\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{TBP})_4\text{Br}_2$ (22)	355	715	0,01	1,19

3.5. Электрохимические свойства и сопоставление с квантово-химическими расчетами

3.5.1. Электрохимические свойства производных пиридина

Свободный bpu в растворе ДМСО демонстрирует обратимые одноэлектронные волны восстановления при $E_{1/2} = -1,75$ и квазиобратимые при $-2,28$ В относительно Ag/AgCl . Они соответствуют восстановлению молекулы bpu с образованием анионов $\text{bpu}^{\cdot-}$ и bpu^{2-} , соответственно. Схожее поведение демонстрирует и свободный bre со значениями потенциалов процессов восстановления $E_{1/2} = -1,62$ и $-2,08$ В. Как и в случае bpu , эти восстановления связаны с образованием анион-радикальных и дианионных частиц. Свободный pru же способен лишь к одному обратимому одноэлектронному восстановлению при потенциале $-2,15$ В (рис. 64). Свободные молекулы bpr и TBP в растворе не проявляют электрохимической активности в диапазоне от $-3,0$ до $1,0$ В.

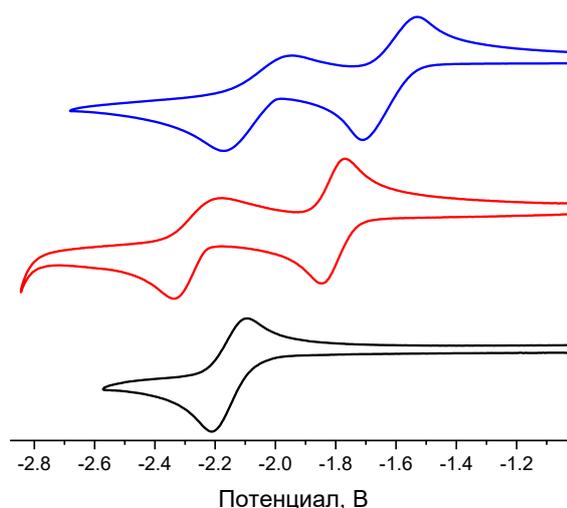


Рис. 64. ЦВА свободных молекул pru (черный), bpu (красный) и bre (синий) в растворе ДМСО. Электролит: $0,1$ М Bu_4NBF_4 , скорость развертки: 100 мВ/с.

3.5.2. Смещение потенциалов восстановления лигандов L при координации к кластерному ядру

3.5.2.1. Кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$

На ЦВА растворов соединений 1–4 в ДМСО в отрицательной области потенциала можно видеть серию квазиобратимых процессов восстановления в пределах значений потенциала от –0,8 до –2,6 В (рис. 65). В зависимости от внутренних халькогенидных и внешних галогенидных лигандов кривые ЦВА претерпевают незначительные изменения, однако сохраняют общий вид – можно выделить четыре наиболее выраженных набора полуволн процессов восстановления (R1 – R4), положение которых изменяется при переходе от S к Se и от Cl к Br. Так, восстановление соединений с ядром $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ протекает при более положительных значениях потенциала по сравнению с кластерами на основе ядра $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$. Замена же внешнего неорганического лиганда с хлора на бром также приводит к анодному сдвигу значений потенциалов. Поскольку метод ЦВА не обладает достаточной разрешающей способностью, чтобы наглядно продемонстрировать количество процессов восстановления был применен метод ДИВ (рис. 65), из которого ясно видно наличие четырех последовательных процессов восстановления.

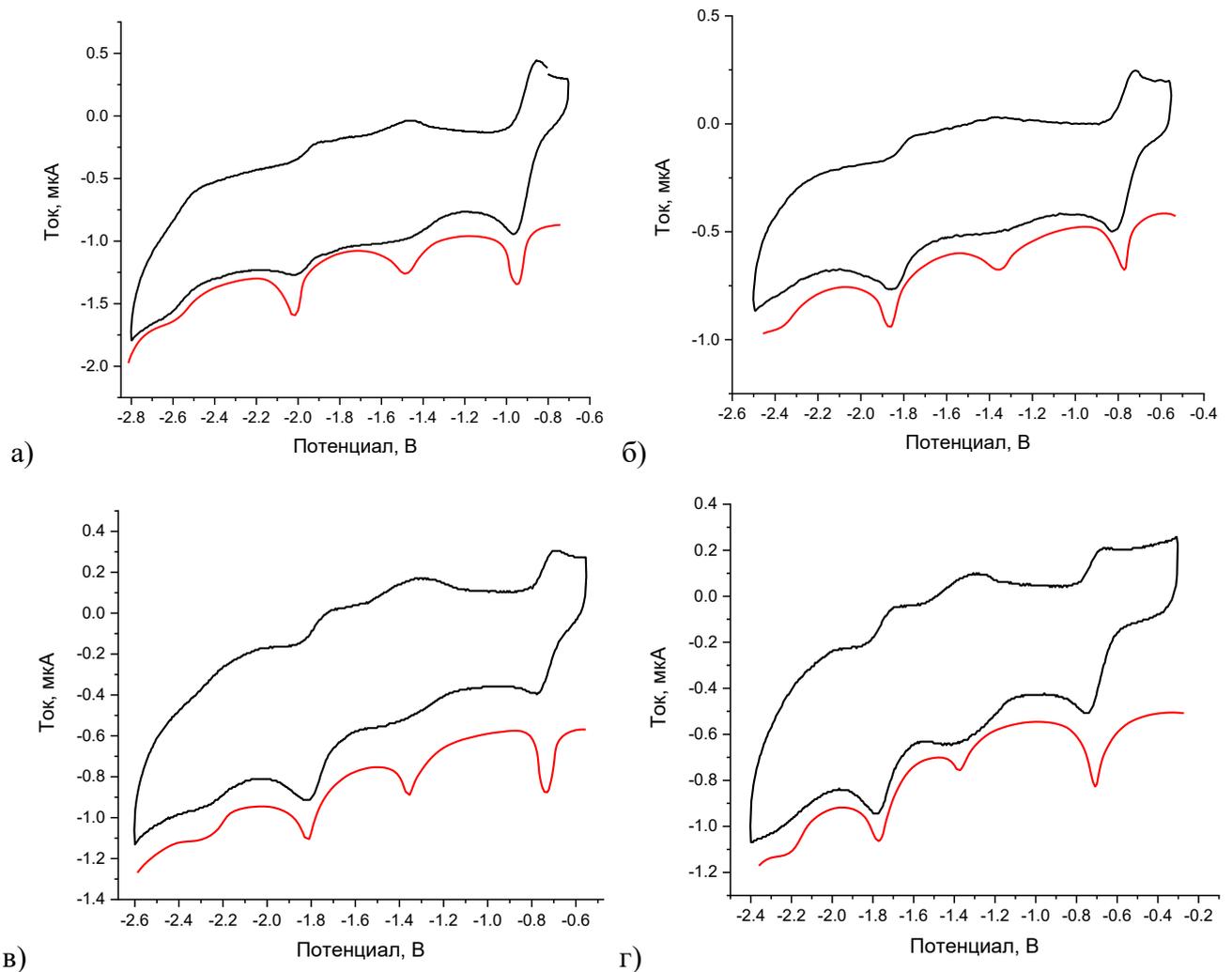


Рис. 65. ЦВА (черный цвет) и ДПВ (красный цвет) соединений **1** (а), **2** (б), **3** (в) и **4** (г) относительно Ag/AgCl в растворе ДМСО. Скорость сканирования составляет 20 мВ/с для ЦВА и 100 мВ/с для ДПВ.

Эти значения, при которых протекают процессы R1–R4, представлены в таблицах П7–П8. Данные процессы носят квазиобратимый характер: значения ΔE переходов больше 0,059 В, а отношения катодного и анодного токов i_{pa}/i_{pc} далеки от 1, что затрудняет интерпретацию данных ЦВА. Для того, чтобы уточнить количество электронов, участвующих в каждом из процессов восстановления, был проведен ряд кулонометрических экспериментов. Они с хорошей точностью показали, что в трех первых редокс процессах участвует шесть электронов, по два электрона в каждом. Так как измерения проводились при достаточно низких значениях потенциала, вероятно, погрешность в количестве электронов обусловлена наличием следовых количеств растворённого кислорода. Провести эксперимент при значениях потенциала порядка $-2,25$ В и ниже не представлялось возможным, так как процессы необратимого восстановления

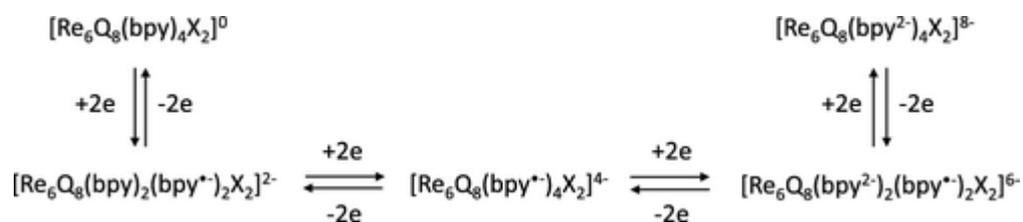
растворителя вносили большую погрешность. Из таблицы 14 можно заметить, что скорость протекания реакции при увеличении значения потенциала снижается, что может являться следствием затруднения процесса восстановления в связи с увеличением заряда.

Таблица 14. Результаты кулонометрических экспериментов, проведенных для раствора соединения *транс*-[Re₆Se₈(bpy)₄Br₂] в ДМСО.

	I ₀ , мА	I, мА	t, с	K, с ⁻¹	Q, Кл	n, e
U = -1,5 В	0,316	0,098	2790	4,1·10 ⁻⁴	0,77	2,33
U = -1,8 В	0,490	0,131	3669	3,6·10 ⁻⁴	1,38	4,21
U = -2,1 В	0,569	0,166	5407	2,3·10 ⁻⁴	2,47	6,55

Учитывая данные кулонометрических экспериментов, большие значения ΔE каждого из процессов восстановления R1–R4 наталкивают на мысль о наличии пары близко расположенных одноэлектронных электрохимических переходов в каждом из них, которые представляются в виде одного процесса из-за недостаточной разрешающей способности метода ЦВА. Однако применение метода ДИВ не показало различимых пар процессов восстановления (рис. 64). С другой стороны, сопоставляя полученные данные с электронной структурой кластеров, можно увидеть, что электроны, полученные при восстановлении, локализуются на четырех лиганд-центрированных орбиталях НСМО–НСМО+3. Кроме того, ранее для кластера [Mo₆Vr₈(ДНБА)₆]²⁻ (ДНБА = 3,5-динитробензоат) была описана суперпозиция шести одноэлектронных переходов [136], которые были неразличимы при использовании ДИВ. Таким образом, можно предположить, что восстановление соединений 1–4 происходит, как показано на схеме 3.

Схема 3. Предполагаемый способ ступенчатого восстановления лигандов в циклической вольтамперометрии соединений 1–4.



Важно отметить, что и первая, и вторая стадии восстановления лигандов *bpy* разделяются на две окислительно-восстановительные волны. Это явление ранее не было описано для октаэдрических кластеров рения, содержащих терминальные лиганды *bpy*. В соответствии с электронным строением этих кластерных комплексов, каждая из лиганд-центрированных π^* -орбиталей НСМО–НСМО+3 преимущественно локализована на двух лигандах *bpy* в *транс*-положении. Можно предположить, что заполнение каждой орбитали двумя электронами, что с химической точки зрения является одноэлектронным восстановлением двух молекул *bpy* в *транс*-положении, вызывает увеличение энергии свободных π^* -орбиталей, понижая восстановительный потенциал следующей пары лигандов *bpy*.

Предыдущие исследования комплексов с меньшим числом лигандов *bpy* *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_4(\text{bpy})_2]^{2-}$ и *цис*- $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_4(\text{bpy})_2]^{2-}$ в растворе CH_3CN показали, что ЦВА содержат две четко разделенные обратимые окислительно-восстановительные волны, и ни одна из них не показала значительного разделения. В то же время в аналогичных комплексах, содержащих две молекулы пиразина и 4-цианопиридина, наблюдалось разделение волн восстановления лигандов, что свидетельствует о возможных электронных взаимодействиях лиганд-лиганд [107]. Разделение волн восстановления лигандов было продемонстрировано и для кластера $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpy})_6]^{2+}$. В случае соединений **1–4** отсутствие разделения каждой отдельной волны восстановления может свидетельствовать об отсутствии межлигандных взаимодействий между лигандами в *транс*-положениях.

Нельзя не отметить, что первые процессы восстановления комплексов **1–4** протекают при гораздо меньшем значении потенциалов, чем восстановление свободной молекулы *bpy*. Координация *bpy* к ядру кластера вызывает значительный положительный сдвиг первых восстановительных потенциалов примерно на 0,8 В по сравнению с потенциалами свободных молекул *bpy* (рис. бба), что хорошо совпадает со смещением вниз по энергии π^* -орбиталей *bpy* (рис. ббб). По всей видимости, наличие блока МО, состоящих в основном из атомных орбиталей атомов лигандов и является причиной способности данных кластеров к обратимым и квазиобратимым процессам восстановления. Интересно отметить, что, по данным квантово-химических расчетов, для восстановленных форм кластера *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]^n$ при $n = 2-, 4-$ и $6-$ энергетически более выгодно образование парамагнитных ионов со значением спина $S = 1, 2$ и 1 , соответственно, чем образование диамагнитных частиц [227].

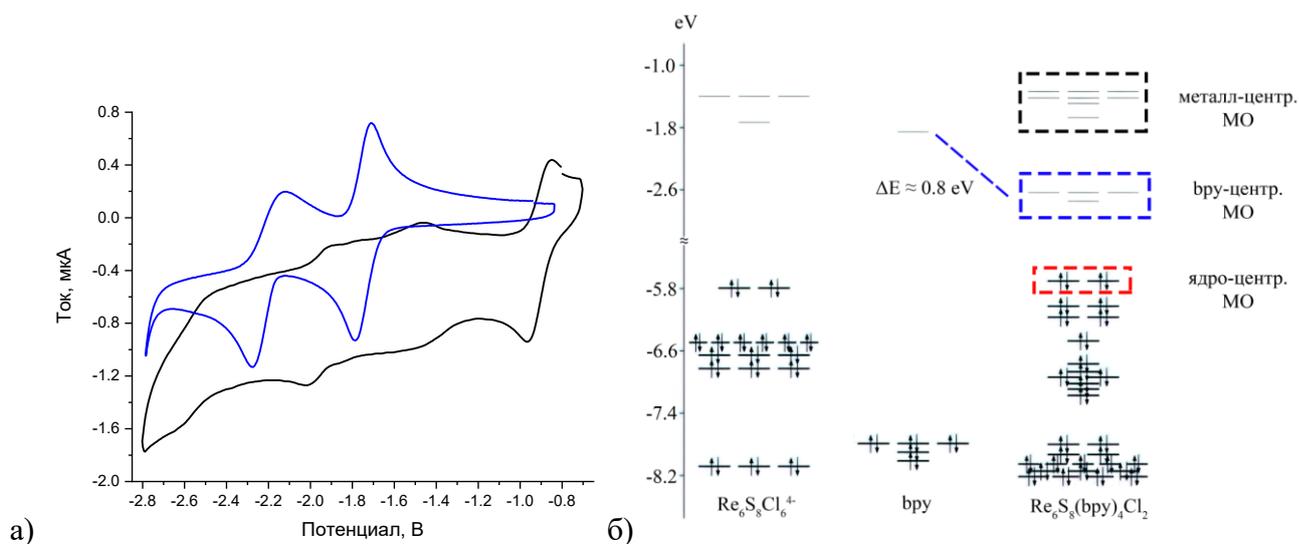


Рис. 66. ЦВА кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$ (черный) и свободного bpy (красный) в растворе ДМСО. Электролит: 0,1 М Bu_4NBF_4 , скорость развертки: 100 мВ/с (а). Диаграмма молекулярных орбиталей для кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$, свободной молекулы bpy и кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$ (б).

На рис. 67 собраны значения потенциалов первого процесса восстановления для кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$ и свободного bpy в растворе ДМСО. Можно видеть, что максимальное смещение наблюдается для кластеров с $\text{Q} = \text{Se}$, $\text{X} = \text{Br}$, что является неожиданным, поскольку наибольший анодный сдвиг ожидался для кластеров с $\text{Q} = \text{S}$, $\text{X} = \text{Cl}$, как наиболее электроотрицательных элементов в этом ряду. Интересно, что увеличение смещения потенциалов восстановления при переходе от хлора к брому совпадает с тем, что можно видеть в результатах квантово-химических расчетов, в то время как переход от серы к селену, по результатам квантово-химических расчетов, должен приводить к катодному сдвигу, а не анодному, как на то указывают экспериментальные данные.

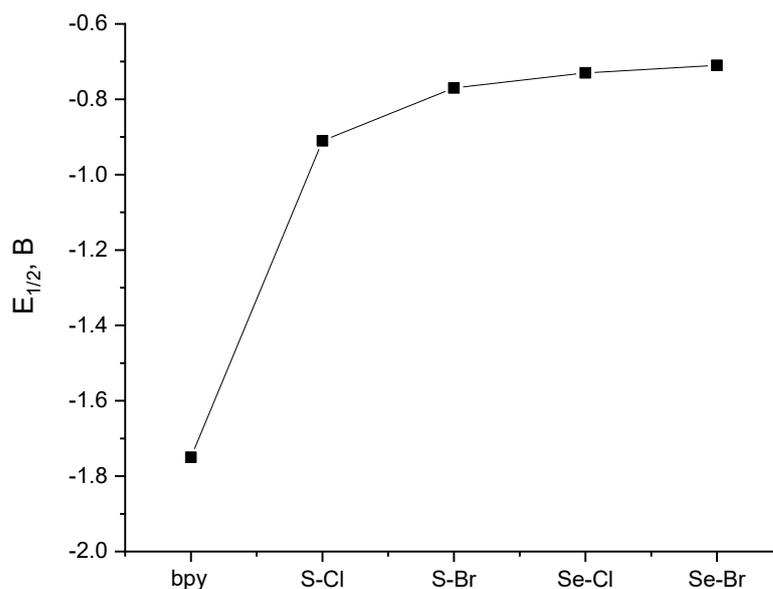


Рис. 67. Зависимость значения потенциала первого процесса восстановления для свободного bpy и кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Нельзя не отметить, что полученные нами данные хорошо согласовались с предыдущими исследованиями кластеров рения с bpy в качестве лигандов и были обобщены в недавней работе группы проф. Yoshimura [186]. Было показано, что с увеличением количества лигандов bpy, координированных к кластерному ядру, наблюдается постепенное увеличение анодного сдвига, который претерпевает значение потенциала процесса восстановления молекулы bpy. Авторы показали, что экспериментальные данные можно аппроксимировать линейной корреляцией между значениями потенциалов восстановления и суммой параметров Лёвера лигандов:

$$E_{1/2} = -1,14 + 0,35 \sum E_L, \quad (11)$$

график которой представлен на рис. 68. Однако, принимая во внимание практически неотличимые значения потенциалов восстановления, которые демонстрируют кластеры $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_5(\text{bpy})]^{3-}$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_4(\text{bpy})_2]^{2-}$ (-1,74 и -1,75 В, соответственно), линейный характер данной зависимости сохраняется не во всех случаях.

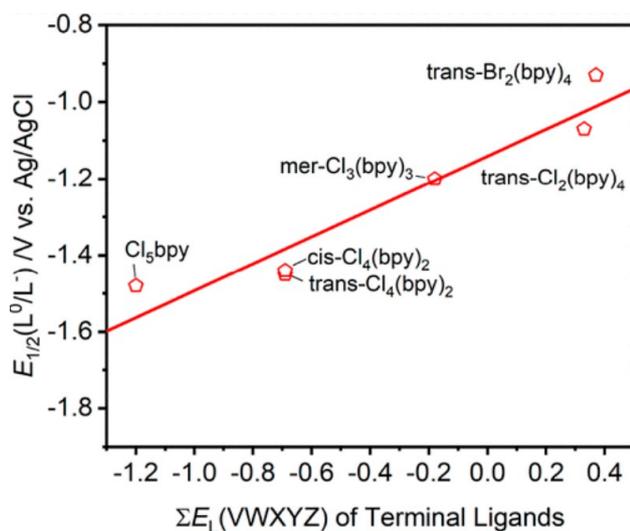


Рис. 68. Линейная зависимость значения первого потенциала восстановления кластеров $[Re_6(\mu_3-S)_8Cl_{6-n}(bpy)_n]^{n-4}$, $n = 1-4$ от суммы электрохимических параметров Левера лигандов.

Интересно отметить, к каким изменениям в электрохимическом поведении привели уменьшение количества органических лигандов bpy и замена галогенид-ионов на циано-группу в соединении $[Re_6S_8(bpy)_2(CN)_4]^{2-}$ (**10**). ЦВА соединения **10** в ДМСО (рис. 69) выявила сложную совокупность обратимых и квазиобратимых окислительно-восстановительных переходов при потенциалах от $-0,8$ до $-1,7$ В. С помощью метода ДИВ, обладающего большей разрешающей способностью, чем метод ЦВА, было наглядно показано наличие четырех последовательных процессов восстановления.

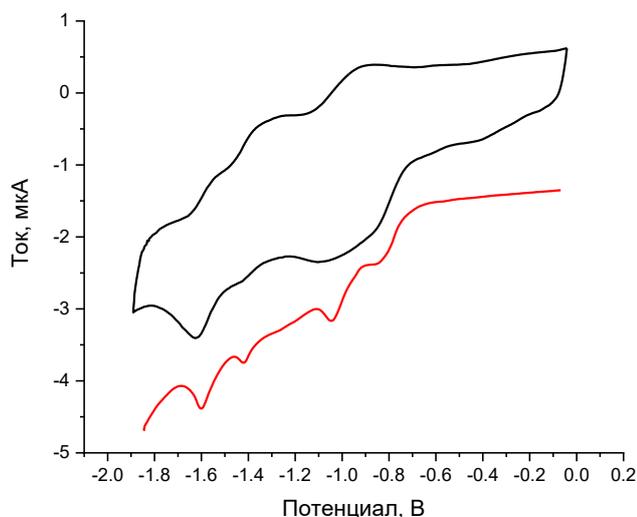


Рис. 69. ЦВА (черный цвет) и ДИВ (красный цвет) кластера $[Re_6S_8(bpy)_2(CN)_4]^{2-}$ в растворе ДМСО. Электролит: $0,1$ М Vu_4NBF_4 , скорость развертки: 100 мВ/с

Из-за недостаточной пространственной разделенности редокс переходов определение базовой линии оказалось невозможно, поэтому измерение количества электронов, переданных в процессах восстановления, методом кулонометрии было неприменимо. Было решено использовать формулу:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}, \quad (12)$$

где i_p – ток, A = площадь электрода ($0,0314 \text{ см}^2$), D – коэффициент диффузии комплекса ($0,87 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$), C_0 – концентрация ($2 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/\text{см}^3$). Результирующее число электронов участвующих в процессах восстановления в окне потенциалов от $-0,8$ до $-1,7 \text{ В}$, рассчитанное таким образом, составило 4,6 е на кластерную единицу, что согласуется со значением два электрона на каждый bpy лиганд.

Интересно отметить, что, несмотря на уменьшившееся количество органических лигандов, значение потенциала протекания первого процесса восстановления ($-0,86 \text{ В}$) практически не отличается от значения, демонстрируемого кластером **1** ($-0,91 \text{ В}$). По всей видимости, это является следствием влияния электрондонорной природы цианидных лигандов. Кроме того, эти данные хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов, демонстрирующих приблизительно одинаковое расположение на шкале энергии для кластеров **1** и **10** (рис. 70).

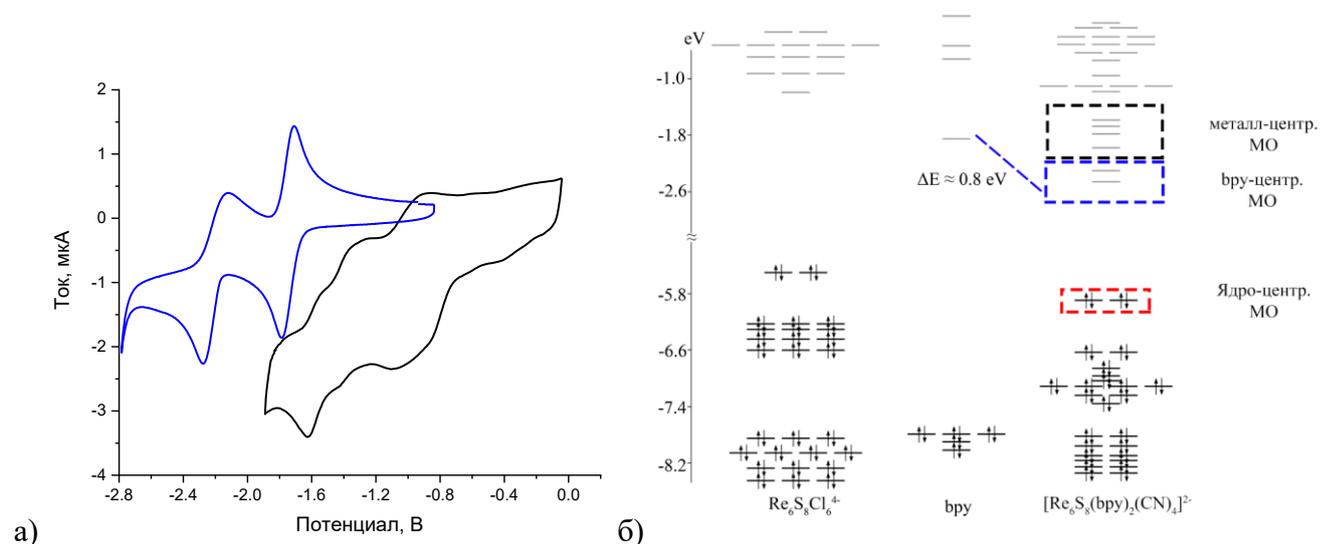


Рис. 70. ЦВА кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ (черный) и свободного bpy (красный) в растворе ДМСО. Электролит: $0,1 \text{ М } \text{Bu}_4\text{NBF}_4$, скорость развертки: $100 \text{ мВ}/\text{с}$ (а). Диаграмма молекулярных орбиталей для кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$, свободной молекулы bpy и кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ (б).

3.5.2.2. Кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{ppy})_4\text{X}_2]$

Кластеры *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{ppy})_4\text{X}_2]$ оказались совершенно нерастворимы в доступных нам органических растворителях, подходящих для электрохимических исследований, поэтому мы предприняли попытку записать ЦВА пастового электрода, в состав которого входил кластер *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2]$. На рис. 71а представлена полученный таким образом график ЦВА. Можно видеть, что переходы восстановления чрезвычайно уширены и с трудом поддаются интерпретации, однако нам удалось приблизительно определить значение потенциала протекания первого процесса восстановления, которое составляет 1,44 В. Данное значение на 0,7 В больше, чем у свободной молекулы *ppy*. Данный сдвиг хорошо совпадает с данными квантово-химических расчетов (рис. 71б).

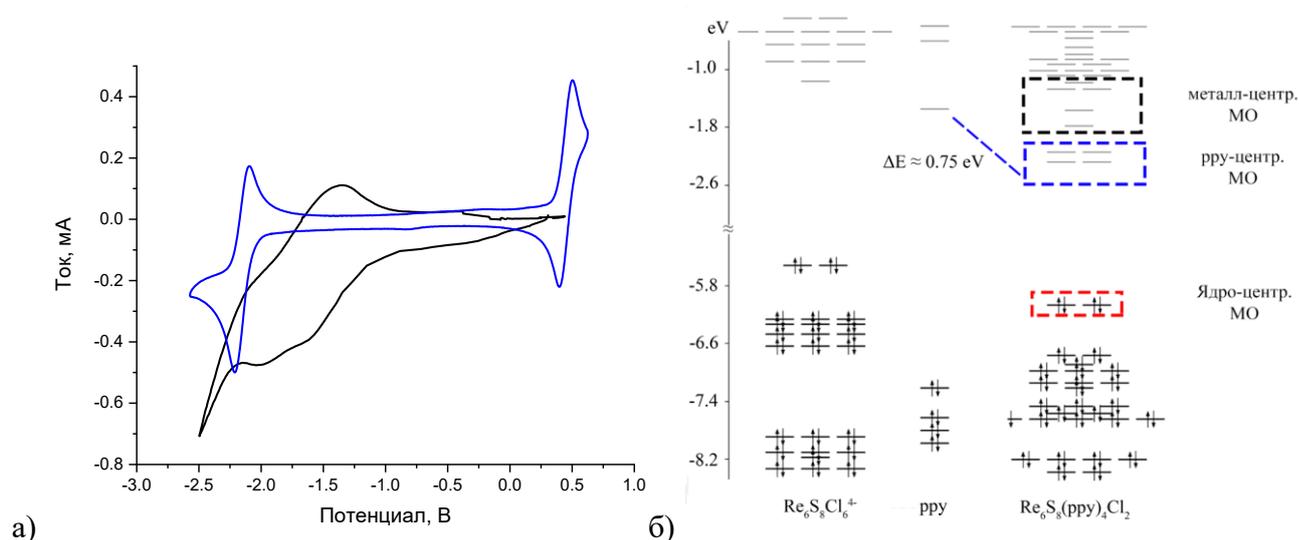


Рис. 71. ЦВА пастового электрода с кластерным комплексом *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2]$ и свободной молекулы *ppy* и *Fc* в ДМСО. Электролит: 0,1 М Bu_4NBF_4 , скорость развертки: 5 мВ/с (а). Диаграмма молекулярных орбиталей для кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$, свободной молекулы *ppy* и кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2]$ (б).

3.5.2.3. Кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bre})_4\text{X}_2]$

Свободный *bre* способен к двум обратимым процессам восстановления в растворе ДМСО с $E_{1/2} = -1,62$ и $-2,08$ В. Координация *bre* к ядру $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ привела к возникновению сложной картины восстановительных процессов. Потенциал первого восстановительного процесса сместился в анодную область по сравнению с первым восстановлением свободной молекулы *bre*. Это указывает на отрицательный сдвиг уровней молекулярных орбиталей лиганда по энергетической шкале. Ряд редокс переходов располагается в пределах значений потенциала

примерно от $-1,0$ до $-2,5$ В. Видно, что, в отличие от ЦВА соединений 1–4, часть полувольт восстановления на ЦВА соединения 5 имеет плечи, что может свидетельствовать о наличии пространственно неразрешенных процессов. Чтобы показать их более наглядно, мы использовали метод квадратно-волновой вольтамперометрии (рис. 72). Эта кривая ясно показывает наличие нескольких восстановительных процессов. Кроме того, разделение процессов как в случае кластеров с bpu , так и с bre указывает на возможность внутримолекулярного переноса заряда.

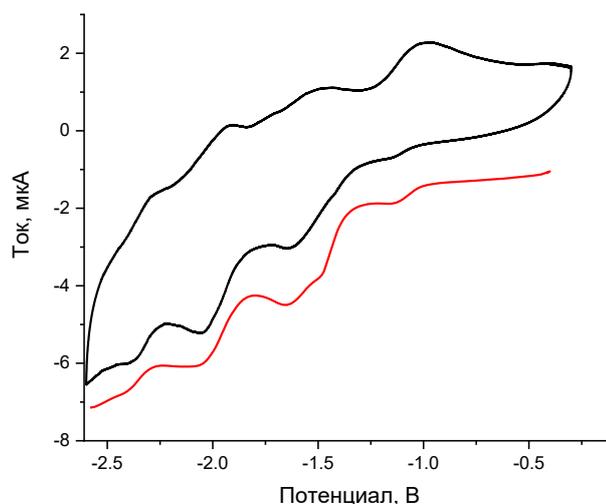


Рис. 72. ЦВА (черный) и КВВ (красная) кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$ в растворе ДМСО. Электролит: $0,1$ М Bu_4NBF_4 , скорость развертки: 100 мВ/с

Интересно, что при замене внутренних (S, Se) и внешних лигандов (Cl, Br) наблюдается сильное отличие в кривых ЦВА. Так, в случае комплекса *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Br}_2]$ (6) наблюдается меньшее смещение потенциалов процессов восстановления в положительную область в сравнении со свободным bre , а также происходит изменение соотношения интенсивности токов этих процессов. Наибольшей интенсивностью обладает процесс, проходящий при потенциале $-1,6$ В, в то время как процесс при $-2,6$ В становится наименее интенсивным, что может быть связано с затруднением его протекания ввиду высоких значений прикладываемого потенциала и повышения заряда кластерного комплекса. Похожую картину можно видеть и на ЦВА для кластера *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$ (7). В этом случае преобладающим процессом становится переход при потенциале $-2,0$ В, тогда как остальные редокс процессы оказываются затруднены (рис. 73).

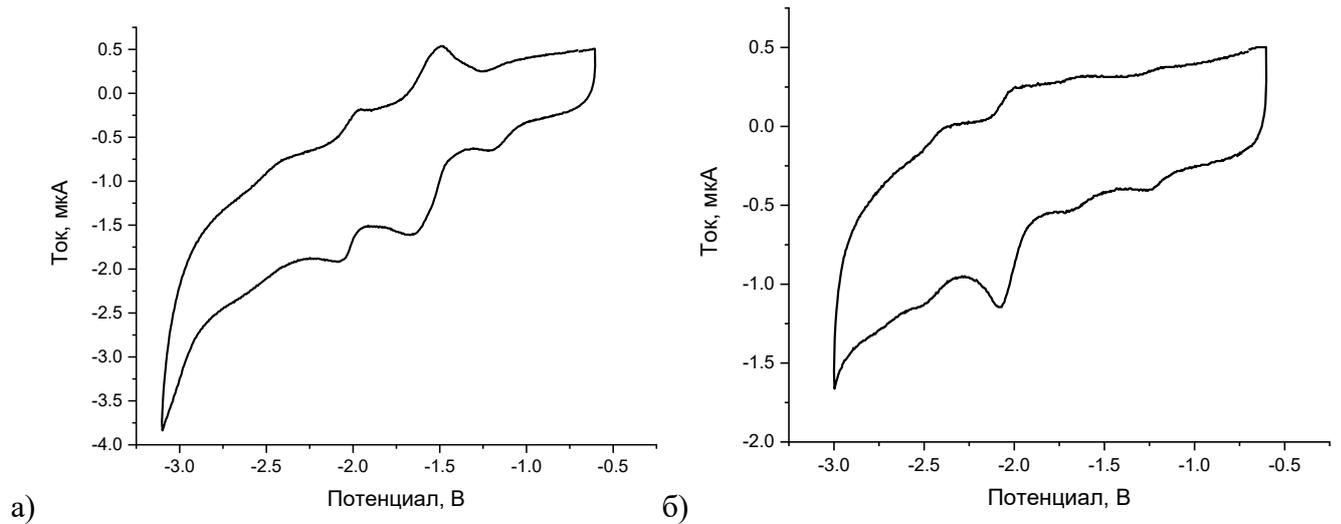


Рис. 73. ЦВА для кластерных комплексов *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Br}_2]$ (а) и *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$ (б) в растворе ДМСО. Электролит: 0,1 М Bu_4NBF_4 , скорость развертки: 100 мВ/с.

Сопоставляя полученные данные с электронной структурой кластеров, можно увидеть, что электроны, полученные при восстановлении, локализуются на лиганд-центрированных орбиталях $\text{НСМО} - \text{НСМО} + 3$. При этом, аналогично кластерам с bpu в качестве лигандов, значение смещение значения первого потенциала восстановления bpe при координации к кластерному ядру $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ совпадает со смещением вниз по энергии π^* -орбитали bpe на 0,4 эВ (рис. 74).

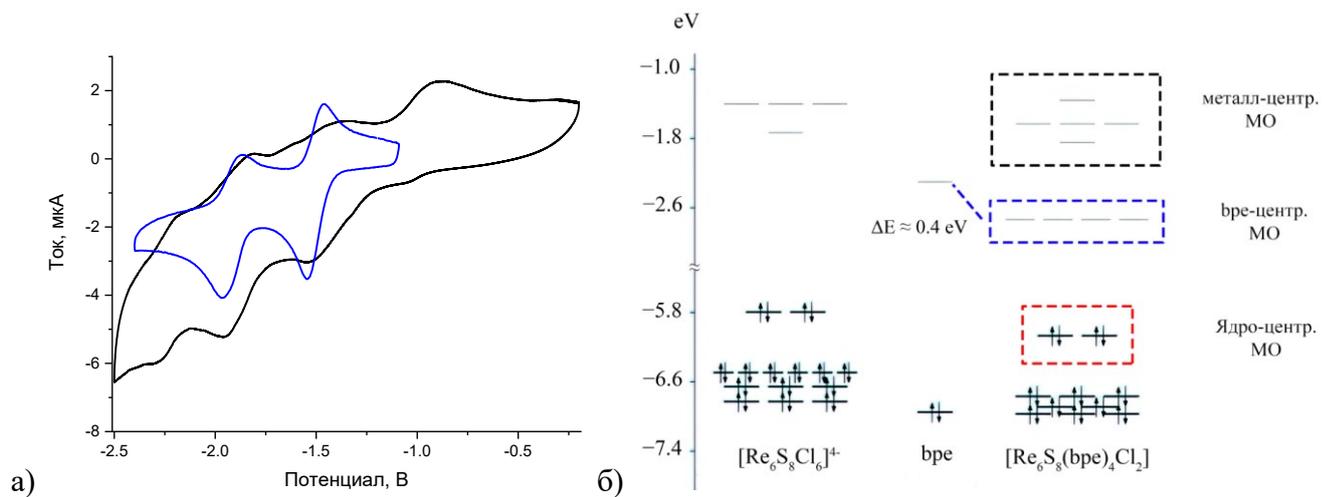


Рис. 74. ЦВА кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$ (черный) и свободного bpe (синий) в растворе ДМСО. Электролит: 0,1 М Bu_4NBF_4 , скорость развертки: 100 мВ/с (а). Диаграмма молекулярных орбиталей для кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$, свободной молекулы bpe и кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$ (б).

На рис. 75 мы собрали значения потенциалов первого процесса восстановления для кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpe})_4\text{X}_2]$ и свободного bpe в растворе ДМСО. Можно видеть, что максимальное смещение наблюдается для кластеров с $\text{Q} = \text{S}$, $\text{X} = \text{Cl}$, что имеет смысл, ввиду большей электроотрицательности этих элементов в сравнении с Se и Br . Интересно отметить, максимальное смещение в случае bpe лигандов составляет 0,53 В. Тогда как в случае кластеров с bpu максимальное смещение составляло 1,04 В и наблюдалось для кластеров с $\text{Q} = \text{Se}$, $\text{X} = \text{Br}$.

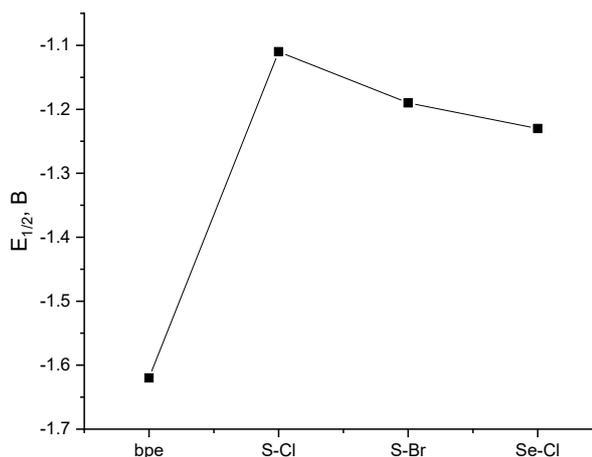


Рис. 75. Зависимость значения потенциала первого процесса восстановления для свободного bpe и кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpe})_4\text{X}_2]$ ($\text{Q} = \text{S}$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br ; $\text{Q} = \text{Se}$, $\text{X} = \text{Cl}$).

3.5.2.4. Кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpr})_4\text{X}_2]$

Совершенно иная картина наблюдается в случае кластерных комплексов *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpr})_4\text{X}_2]$. При координации bpr к кластерному ядру на ЦВА наблюдаются необратимые редокс процессы восстановления, потенциалы протекания которых начинаются приблизительно со значения $-1,6$ В. На рис 76 представлены ЦВА для кластеров *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpr})_4\text{X}_2]$. В зависимости от внутренних и внешних лигандов наблюдается различие в интенсивности токов протекающих процессов восстановления.

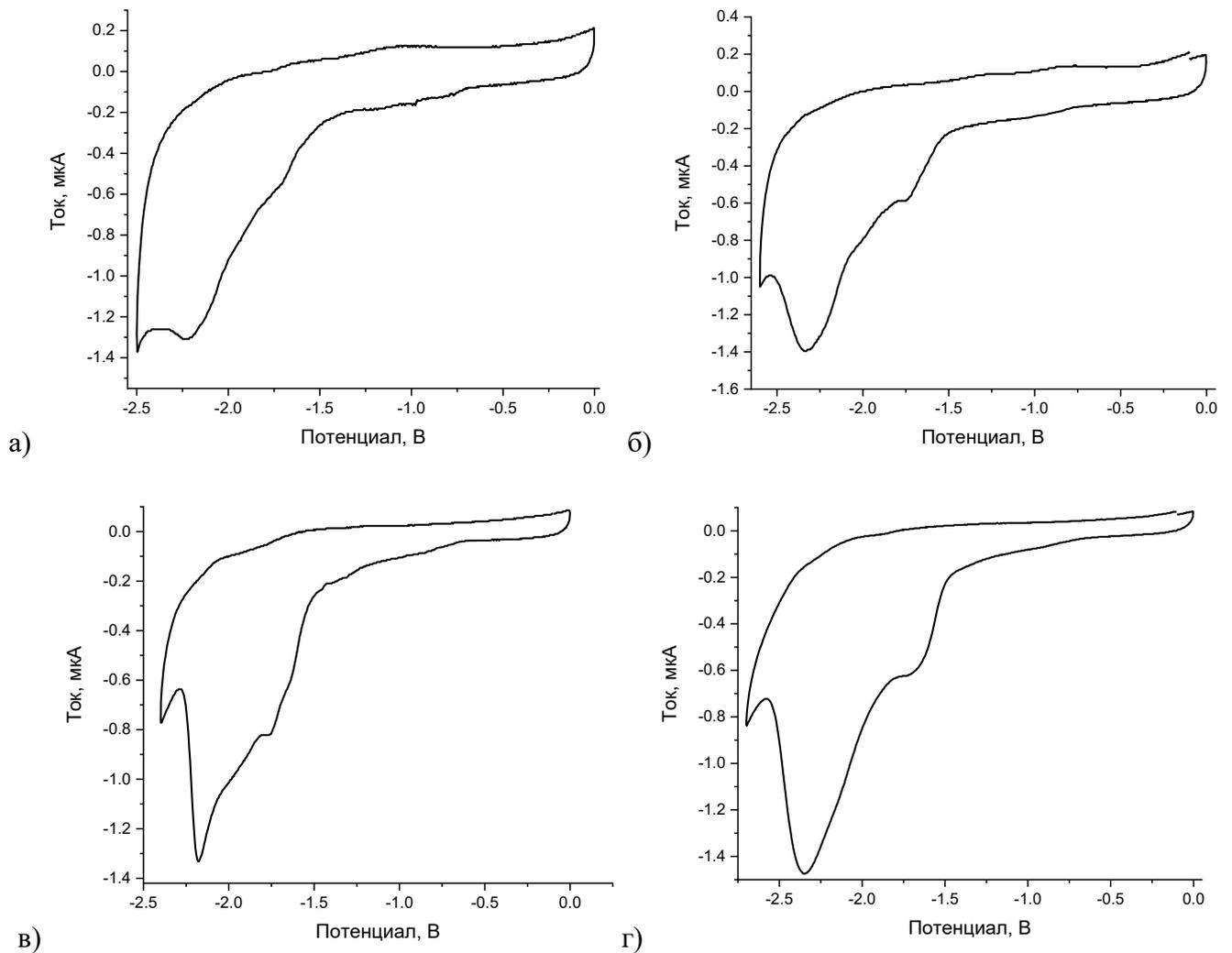


Рис. 76. ЦВА в отрицательной области потенциала для кластерных комплексов *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpp})_4\text{X}_2]$: Q = S, X = Cl (а), Q = S, X = Br (б), Q = Se, Hal = Cl (в), Q = Se, Hal = Br (г). Электролит: 0,1 М Bu_4NBF_4 , скорость развертки: 100 мВ/с.

Из результатов квантово-химических расчетов для кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$ видно, что данное соединение обладает уникальной электронной структурой (рис. 77). Низшие свободные МО данного кластера с редокс неактивным органическим лигандом состоят не из атомных орбиталей атомов металла, как в случае исходных гексагалогенидных соединений, и не из атомных орбиталей атомов лигандов, как в случае кластеров с редокс активными лигандами, о которых говорилось выше. НСМО данных соединений имеют смешанную природу и состоят как из атомных орбиталей атомов лигандов, так и из атомных орбиталей атомов металла.

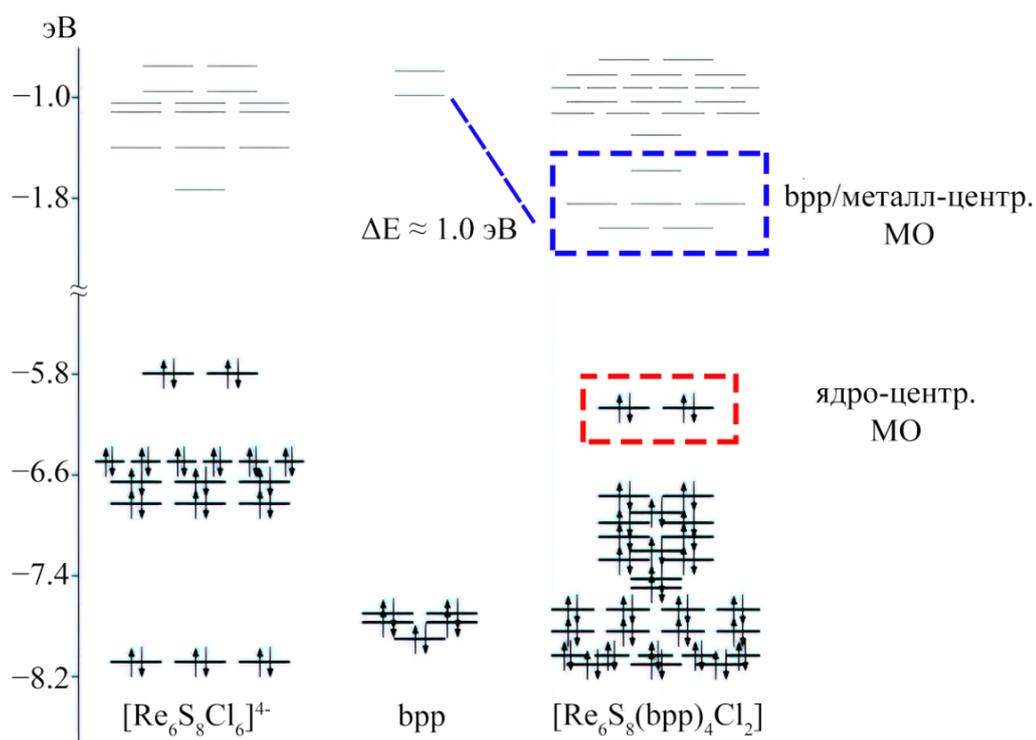


Рис. 77. Диаграмма молекулярных орбиталей для кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$, свободной молекулы bpp и кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$.

Предполагалось, что эти процессы связаны с разрушением кластерного комплекса, однако циклирование показало, что концентрация кластера в приэлектродном слое не уменьшается в течение многих циклов (рис. 78). Это указывает на обратимый характер происходящих процессов, однако окисление этого кластера кинетически заторможено.

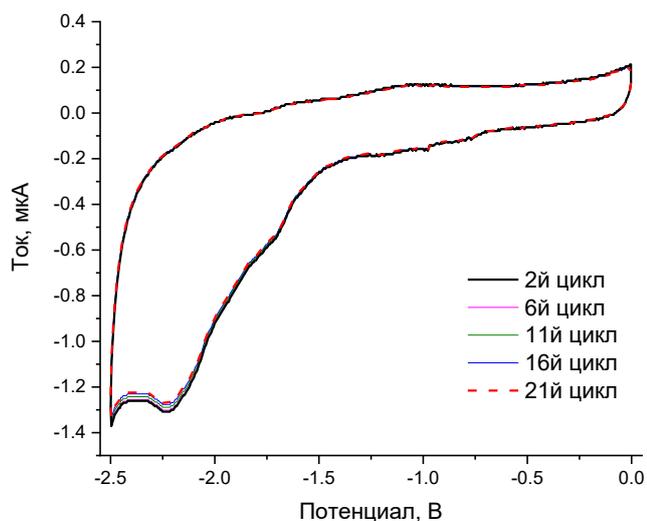


Рис. 78. ЦВА в отрицательной области потенциала для кластерного комплекса *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$. Электролит: 0.1 М Bu_4NBF_4 , скорость развертки: 100 мВ/с.

Для подтверждения относительной стабильности восстановленных форм кластеров был проведен спектроэлектрохимический эксперимент с $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$. Для этого в кювету для спектрофотометра с раствором исследуемого соединения и фонового электролита устанавливался набор электродов, где рабочим электродом была платиновая проволока, вспомогательным – платиновая сетка, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод. Затем, в гальваностатическом режиме при постоянном токе -10 мкА записывались спектры поглощения с интервалом в одну минуту. Изменение УФ-видимого спектра показано на рис. 79. Из спектров видно, что наблюдается увеличение поглощения при 350 и 500 нм. После отключения напряжения УФ-видимый спектр возвращается к исходному.

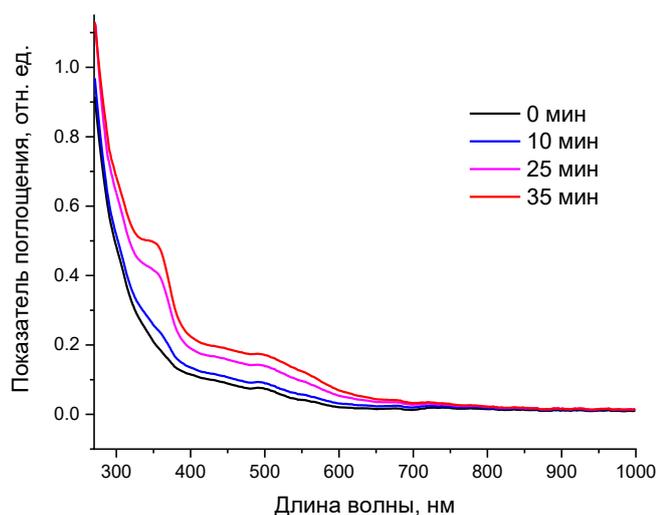


Рис. 79. Изменения спектров поглощения кластерного комплекса *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$ при восстановлении. Эксперимент проводился в гальваностатическом режиме при постоянном значении тока -10 мкА.

Тогда мы предположили, что такая кинетическая заторможенность поспособствует получению стабильных восстановленных форм кластеров с *bpp* в качестве лиганда. Было проведено восстановление порошка соединения **15** раствором нафталида калия в ТГФ в инертной атмосфере. После нескольких часов перемешивания наблюдалось изменение цвета порошка с красного на черный. Продукт реакции, промытый ТГФ от избытка нафталида калия и образовавшегося нафталина, поместили в кварцевую ампулу, вакуумировали и записали спектр ЭПР (рис. 80). Наблюдаемый спектр ЭПР является наложением спектров от двух парамагнитных центров с электронным спином $S = \frac{1}{2}$. Одиочная узкая линия с *g*-фактором 2,0027 принадлежит следовым количествам нафталида калия. Моделирование второго спектра с помощью программы *Simfoniya* показало, что асимметричная широкая линия обусловлена анизотропией *g*-фактора и неразрешенной сверхтонкой структурой от атомов рения продукта восстановления соединения

15. Аксиальная анизотропия значений g -фактора и сверхтонкая структура от атомов рения отражают симметрию восстановленного кластера. По данным энергодисперсионного анализа полученное соединение содержит 3,3 атома калия на шесть атомов рения и восемь атомов серы. Исходя из этих данных, можно говорить о том, что полученный кластерный комплекс содержит 27 КСЭ и является парамагнитным. Интересно, что после вскрытия ампулы и хранения ее содержимого на воздухе в течение недели, никаких изменений в спектре ЭПР не наблюдалось. Это говорит о принципиальной возможности получения парамагнитных соединений на основе кластерных комплексов рения с органическими лигандами, имеющими смешанную металл/лиганд-центрированную природу незанятых молекулярных орбиталей.

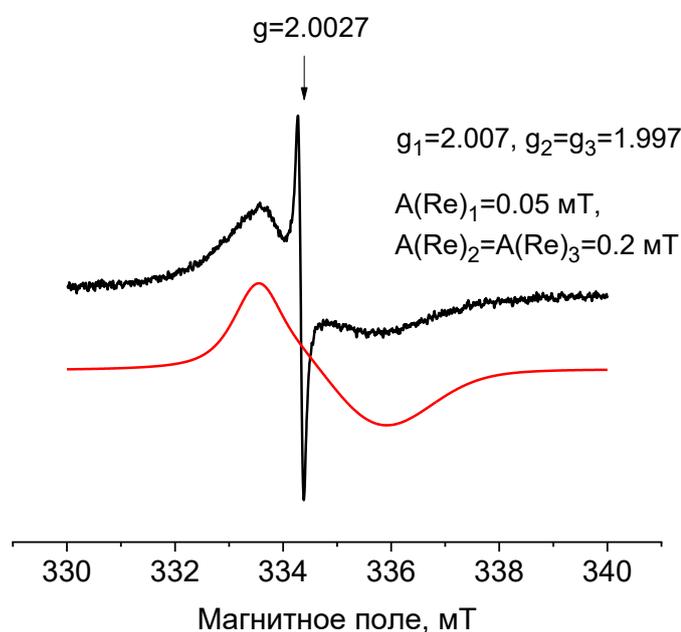


Рис. 80. Спектр ЭПР продукта восстановления соединений **15** нафталидом калия (черный) в твердом теле при 298 К и симмулированный спектр (красный).

3.5.2.5. Кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4\text{X}_2]$

Аналогичное поведение демонстрируют и кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4\text{X}_2]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). При координации ТВР к кластерному ядру на ЦВА наблюдаются необратимые редокс процессы восстановления, потенциалы протекания которых начинаются приблизительно со значения $-1,4 \text{ В}$. На рис 81 представлены ЦВА для кластеров *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4\text{X}_2]$. В зависимости от внутренних и внешних лигандов наблюдается различие в интенсивности токов протекающих процессов восстановления. Электронная структура данных соединений аналогична кластерам с *bpp* в качестве лиганда. НСМО кластеров *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4\text{X}_2]$ так же состоят как из атомных орбиталей атомов лигандов, так и из атомных орбиталей атомов металла.

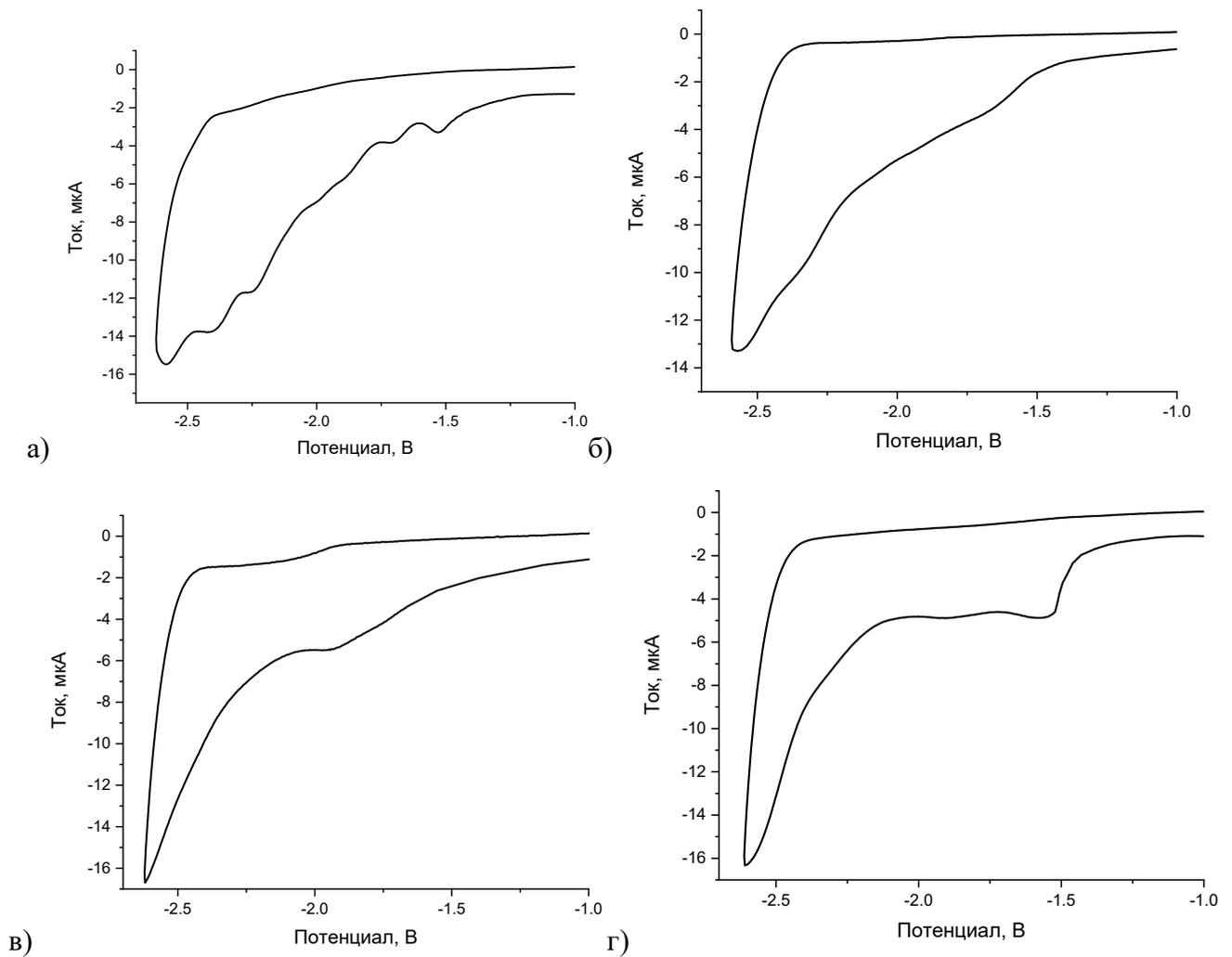


Рис. 81. ЦВА в отрицательной области потенциала для кластерных комплексов *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4\text{X}_2]$: Q = S, X = Cl (а), Q = S, X = Br (б), Q = Se, Hal = Cl (в), Q = Se, Hal = Br (г). Электролит: 0,1 М Bu_4NBF_4 , скорость развертки: 100 мВ/с.

Поскольку данные соединения, в отличие от всех предыдущих, как и предполагалось, хорошо растворимы не только в ДМСО, но и в ацетонитриле, удалось изучить их электрохимические свойства в различных растворителях. В растворе ацетонитрила мы не наблюдали никаких различий в графиках ЦВА лиганд-центрированных процессов восстановления, однако в положительной области потенциала наблюдалось два последовательных обратимых процесса окисления (рис. 82а). При этом значение потенциала первого процесса окисления, соответствующего удалению одного электрона с ВЗМО смещено в анодную область на 0,6 В по сравнению с исходным соединением. Кроме того, можно видеть, что исходное соединение способно лишь к одному обратимому процессу окисления, дальнейшее же окисление является необратимым, тогда как в случае нашего кластера дальнейшее окисление

возможно и обратимо. Можно видеть, что изменение внешнего лиганда с хлорида на бромид не приводит к значительному изменению соотношения токов (рис. 82б).

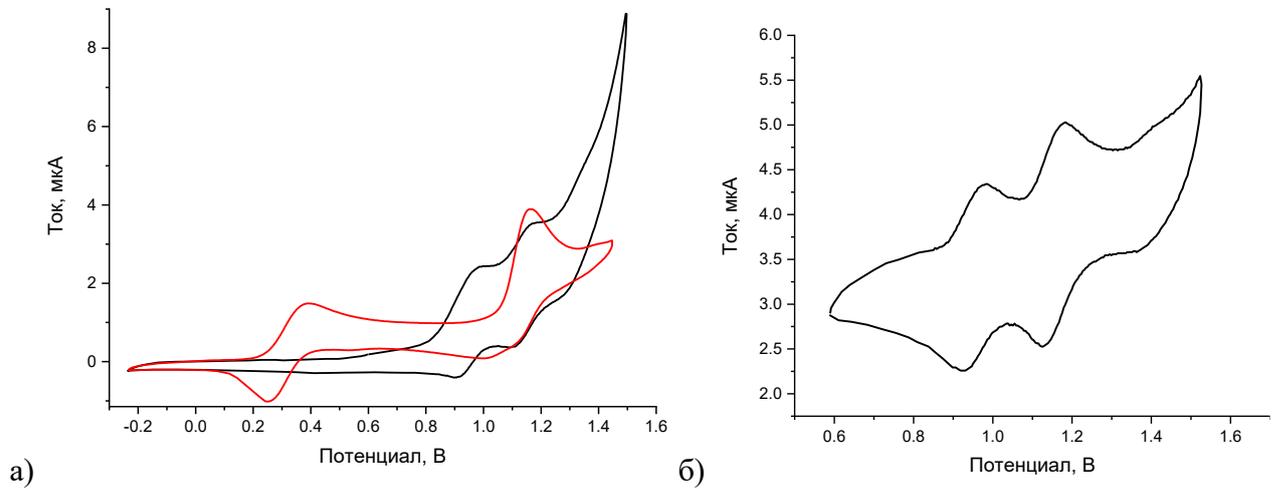


Рис. 82. ЦВА кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Cl}_2]$ (черный) и $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$ (красный) (а) и кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Br}_2]$ (б) в 0.1 М растворе $(\text{TBA})\text{BF}_4$ в ацетонитриле. Скорость развертки 100 мВ/с.

Изменение же внутренних халькогенидных лигандов с серы на селен приводит к значительному катодному сдвигу значения первого потенциала окисления. Замена галогенидных лигандов с хлора на бром приводит к удалению значений потенциалов последовательных процессов окисления друг от друга (рис. 83). Кроме того, процессы окисления кластеров $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{TBP})_4\text{Cl}_2]$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{TBP})_4\text{Br}_2]$ носят квазиобратимый характер.

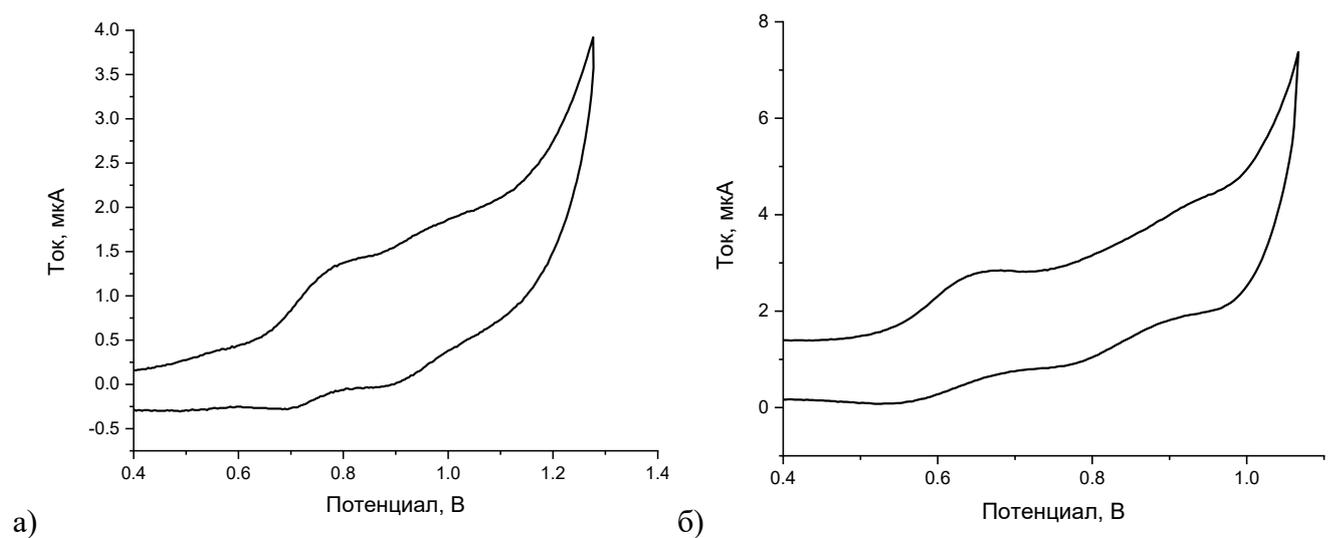


Рис. 83. ЦВА кластеров $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{TBP})_4\text{Cl}_2]$ (а) и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{TBP})_4\text{Br}_2]$ (б) в 0.1 М растворе $(\text{TBA})\text{BF}_4$ в ацетонитриле. Скорость развертки 100 мВ/с.

3.5.3. Влияние природы органического лиганда L на способность полученных кластеров к процессам восстановления

На основе всего вышесказанного можно заключить, что координация редокс активных лигандов $\nu_{\text{ру}}$, $\nu_{\text{ре}}$, $\nu_{\text{ру}}$ к кластерным ядрам $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ приводит к образованию лиганд-центрированных МО, из-за чего полученный кластер становится способен к обратимым и квази-обратимым процессам восстановления, протекающих при значениях потенциала заметно более положительных, чем в случае свободной соответствующей органической молекулы. В то же время, координация таких органических молекул, как $\nu_{\text{рр}}$ и ТВР, не способных к обратимым процессам восстановления в свободном виде, приводит к смешению разрыхляющих орбиталей лиганда и кластерного ядра, в результате чего обратимых процессов восстановления у полученных кластеров не наблюдается.

Из таблицы 15 можно видеть, что влияние координации редокс активной органической молекулы к кластерному ядру на значения потенциалов восстановления значительно превосходит влияние от изменения внешних и внутренних лигандов. Смещение значения потенциала первого процесса восстановления сильно зависит от самой органической молекулы, координируемой к кластерному ядру. Для $\nu_{\text{ру}}$ лигандов этот диапазон составляет 0,84–1,04 В, для $\nu_{\text{ре}}$ лигандов значения потенциалов смещаются на 0,41–0,53 В, а координация $\nu_{\text{ру}}$ к кластерному ядру приводит к смещению на 0,71 В. К сожалению, обнаружить явную зависимость между значениями потенциалов восстановления полученных кластеров или же величиной анодного сдвига с характеристиками лигандов не удалось. Однако можно утверждать, что координация четырех редокс активных лигандов к кластерному ядру всегда приводит к анодному сдвигу значения первого потенциала восстановления соответствующей органической молекулы, в отличие от дизамещенных соединений [107].

Таблица 15. Потенциалы первого процесса восстановления органических лигандов bpy, bpe и ppy при координации к кластеру с различными внешними галогенидными (Cl, Br) и внутренними халькогенидными (S, Se) лигандами.

	$E_{1/2}$ (кластер)*, В	$E_{1/2}$ (L)**, В	ΔE ***, В
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$	-0,91	-1,75	0,84
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Br}_2]$	-0,77	-1,75	0,98
$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$	-0,73	-1,75	1,02
$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpy})_4\text{Br}_2]$	-0,71	-1,75	1,04
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$	-1,11	-1,62	0,51
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Br}_2]$	-1,19	-1,62	0,43
$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$	-1,23	-1,62	0,39
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2]$	-1,44	-2,15	0,71

* $E_{1/2}$ (кластер) – потенциал первого процесса восстановления координированного лиганда

** $E_{1/2}$ (L) – потенциал восстановления свободного лиганда в растворе ДМСО

*** $\Delta E = - (E_{1/2} (\text{L}) - E_{1/2} (\text{кластер}))$ – величина смещения потенциала первого процесса восстановления лиганда при координации к кластеру.

3.5.4. Закономерности изменения расположения ВЗМО и НСМО полученных кластеров от типа лиганда L

Расположение ВЗМО и НСМО на энергетической шкале, их локализация на атомах кластерных комплексов, а также размер энергетической щели являются теми параметрами, которые определяют свойства получаемых соединений. Для того, чтобы установить эти параметры, существует несколько способов. Первый, это проведение квантово-химических расчетов. Однако использование гибридного функционала, позволяющего с хорошей точностью рассчитывать состав молекулярных орбиталей соединения, приводит к завышению значения энергетической щели [203]. Вследствие этого, расчеты были использованы для качественной оценки энергетических параметров соединений, определения природы МО и их локализации на атомах кластера, что и было использовано во время обсуждения в разделе 3.5.2.

Другим способом определения одного из интересующих нас параметров кластеров, размера энергетической щели, является метод построения Тауца, применяемый для спектров диффузного отражения в преобразовании Кубелки-Мунка (рис. 84) [141]. Построение основано

на преобразовании длины волны поглощения образцов в твердом теле в поглощаемую энергию в зависимости от коэффициента экстинкции на всем изучаемом диапазоне с использованием формулы:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - \Delta E), \quad (13)$$

где α – коэффициент поглощения, n – константа, зависящая от типа электронного перехода соединения. При этом, поскольку мы стремимся найти значение энергетической щели, мы предполагаем наличие спин-разрешенных переходов. В этом случае, константа n выбирается между значениями $\frac{1}{2}$, для непрямого, и 2 для прямого перехода электрона. График построения Тауца с верной константой n содержит линейный участок зависимости. В нашем случае, значение константы n равняется $\frac{1}{2}$. При построении касательной к той части графика, где функция обладает линейным характером, линия пересекает ось абсцисс в значении, равному ширине энергетической щели исследуемого вещества.

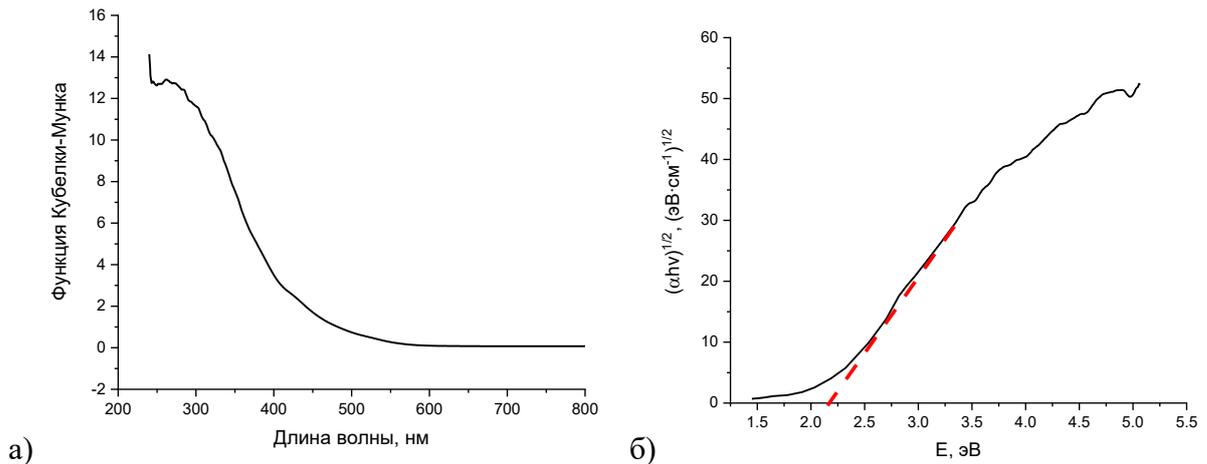


Рис. 84. Спектры диффузного поглощения и построение Тауца для кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$.

Наконец, еще одним экспериментальным способом получить данные о расположении ВЗМО и НСМО на энергетической шкале, а также о размере энергетической щели позволяют вольтамперметрические исследования. Так, значение потенциала начала процесса окисления, соответствующего удалению одного электрона с ВЗМО, является отражением расположения ВЗМО на энергетической шкале относительно используемого электрода сравнения. Значение потенциала начала процесса восстановления, соответствующего добавлению одного электрона на НСМО, также отражает ее расположение. Зная эти значения, не представляет труда вычислить и размер энергетической щели. Таким образом, электрохимические исследования являются

способом получения наиболее полной информации об интересующем нас наборе параметров. Однако, как можно было видеть в разделе 3.5.2., далеко не всегда в доступное окно потенциалов растворителя, выбор которого продиктован растворимостью полученных соединений, попадает как значение потенциала окисления, так и значение потенциала восстановления. В таком случае незаменимым является сочетание описанных выше способов для определения расположения ВЗМО и НСМО на энергетической шкале и размера энергетической щели.

В разделе 1.3.6. подробно обсуждалась обнаруженная недавно зависимость значения потенциала окисления октаэдрических кластеров рения с различными органическими и неорганическими внешними лигандами от суммы электрохимических параметров Левера этих лигандов [186]. Было решено проверить, как хорошо данная зависимость соблюдается для полученных нами соединений. Эта зависимость была найдена для ряда кластеров с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$, поэтому дальнейшие изыскания проводились для соединений именно с таким кластерным ядром. Поскольку характерной особенностью всех перечисленных в данной работе соединений является отсутствие обратимого окислительного перехода $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+/3+}$ в окне потенциала ДМСО, однако присутствуют обратимые или необратимые восстановительные переходы, мы оценивали значение потенциала окисления кластеров следующим образом. Для кластеров с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ были записаны спектры диффузного отражения в преобразовании Кубелки-Мунка с последующим построением Тауца (рис. П7-П11), из которых была определена ширина энергетической щели. Их значения (ΔE) представлены в таблице 16. Зная значения потенциала начала первого процесса восстановления каждого кластера (E_{onset} (Восст.)) из экспериментов ЦВА, мы прибавляли к нему соответствующее значение размера энергетической щели (ΔE), получая, таким образом, значение потенциала начала процесса окисления E_{onset} (Ок.) каждого кластера.

Так были определены значения потенциалов начала процессов окисления у кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{L})_4\text{X}_2]$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{bpe}, \text{bpe}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{L} = \text{ppy}, \text{X} = \text{Cl}$) и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$. Действительно, все эти значения лежат за пределами доступного окна потенциалов ДМСО. Для кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Cl}_2]$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Br}_2]$ из электрохимических данных известны величины как потенциалов окисления, так и восстановления. Энергетические щели для этих соединений были определены как с помощью спектров диффузного отражения, так и напрямую из ЦВА. Нужно отметить, что величина энергетической щели, полученная обоими способами, совпадает. Можно видеть, что значения потенциала начала процесса окисления кластеров E_{onset} (Ок.), найденные нами достаточно близки с расчетными значениями $E_{1/2}$ (Ок.), полученными при помощи уравнения (7), за исключением кластеров с ТВР в качестве лиганда. Полученные значения

потенциалов начала процесса окисления данных кластеров составляет 0,85 и 0,86 В, против рассчитанных 1,20 и 1,22 В, соответственно. С другой стороны, для получения корреляции проф. Yoshimura были включены не все рассматриваемые в статье [186] кластеры с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$. По всей видимости, кластеры с ТВР в качестве лиганда также являются исключением из этой корреляции.

Таблица 16. Потенциалы первого процесса восстановления кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{L})_4\text{X}_2]$, ширина энергетической щели, потенциал окисления, полученный из экспериментальных данных, а также сумма параметров Лёвера лигандов соответствующего комплекса и расчетное значение потенциала окисления.

	E_{onset} (Восст.), В	Эн. щель (ΔE), В	E_{onset} (Ок.)*, В (эксп.)	ΣE_L , В	$E_{1/2}$ (Ок.)**, В (расчет)
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$	-0,86	2,14	1,28	0,60	1,27
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Br}_2]$	-0,71	2,03	1,32	0,64	1,29
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2]$	-1,38	2,63	1,25	0,44	1,20
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$	-1,05	2,32	1,27	0,56	1,25
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Br}_2]$	-1,14	2,43	1,29	0,60	1,27
$\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2$	-1,50	2,72	1,22	0,44	1,20
$\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Br}_2$	-1,48	2,73	1,25	0,48	1,22
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ТВР})_4\text{Cl}_2]$	-1,39	2,24	0,85	0,44	1,20
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ТВР})_4\text{Br}_2]$	-1,45	2,31	0,86	0,48	1,22
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$	-0,81	2,08	1,27	0,62	1,28

* E_{onset} (Ок.) = E_{onset} (Восст.) + ΔE – значение потенциала окисления кластера

** $E_{1/2}$ (Ок.) = $0.99 + 0.47(\Sigma E_L)$ – расчетное значение потенциала окисления кластера

3.5.5. Независимый контроль расположения ВЗМО и НСМО кластерных комплексов с помощью типа и количества координированных органических лигандов

На основании литературных и полученных в данной работе данных возникла гипотеза о возможности независимой настройки расположения ВЗМО и НСМО получаемых октаэдрических кластерных комплексов рения. Было предположено, что координация к кластерному ядру различных лигандов с одинаковым значением параметра Лёвера позволяет, практически зафиксировав положение ВЗМО, изменять положение НСМО на энергетической

шкале. Чтобы изменить положение ВЗМО, необходимо лишь изменить сумму параметров Лёвера лигандов, либо изменив количество органических лигандов, либо изменив тип неорганических апикальных лигандов. На рис. 85 приведено расположение ВЗМО и НСМО (отн. Ag/AgCl) для кластеров рения с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ и различным числом координированных молекул bpy или ppy. Для известных в литературе кластеров (пунктирные линии) данные получены электрохимически из значений потенциалов окисления и восстановления. Для кластеров, полученных в этой работе (сплошные линии), значения определены комбинацией ЦВА и спектроскопии диффузного отражения так, как описано в разделе 3.5.4. Можно видеть, как сильно смещается ВЗМО кластера при увеличении количества координированных органических лигандов.

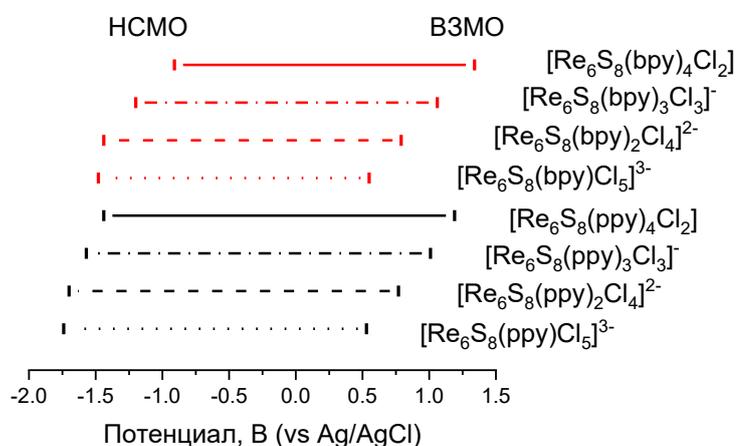


Рис. 85. Расположение ВЗМО и НСМО октаэдрических кластеров рения на энергетической шкале (отн. Ag/AgCl) с одним, двумя, тремя и четырьмя органическими лигандами $L = \text{ppy}$ (черный) и bpy (красный).

На рис. 86. представлено расположение ВЗМО и НСМО на энергетической шкале (отн. Ag/AgCl) для некоторых тетразамещенных кластеров, полученных в этой работе. Видно, что значение потенциала окисления E_{onset} (Ок.) кластеров $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{L})_4\text{X}_2]$, полученное нами из электрохимических данных и с помощью спектров диффузного отражения, остается практически неизменным при переходе от одного органического лиганда к другому из-за близких значений параметра Лёвера для этих лигандов. В то же время, значение потенциалов восстановления кластеров, отражающее положение НСМО, изменяется в широком диапазоне даже для кластеров с одинаковым числом схожих органических лигандов. Так, у кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$ ВЗМО находится на значении потенциала +1,28 В, а НСМО на -0,86 В, тогда как у кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2]$ положение ВЗМО изменяется не слишком сильно (+1,25 В), а НСМО лежит гораздо выше на шкале энергии (-1,38 В). Кроме того, с помощью замены внутренних и внешних лигандов можно проводить ещё более тонкую подстройку до необходимых значений.

Примечательно, что кластеры $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$, несмотря на очевидные различия во внешнем координационном окружении имеют достаточно близкие значения потенциалов как окисления, так и восстановления.

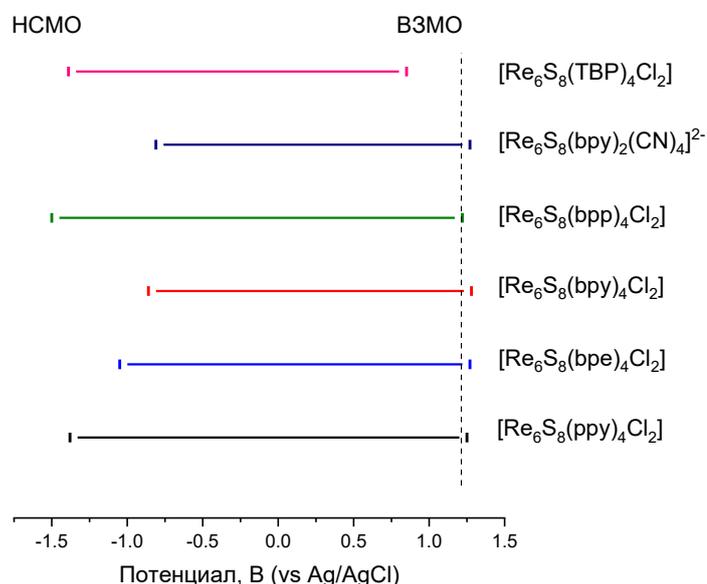


Рис. 86. Расположение ВЗМО и НСМО на энергетической шкале (отн. Ag/AgCl) для кластеров $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{L})_4\text{Cl}_2]$ с лигандами снизу вверх L = ppy (черный), bpe (синий), bpy (красный), bpp (зеленый), $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ (темно-синий) и TBP (малиновый).

Таким образом, координация определенного числа органических лигандов одного типа к кластерному ядру приводит к фиксации ВЗМО на энергетическом уровне, положение которого почти полностью определяется числом лигандов. Обнаруженная корреляция значения E_{onset} (Ок.) с суммой параметров Левера, а также хорошая сходимость величин ширины энергетической щели, полученной с применением спектроскопии диффузного отражения и чисто электрохимически, позволяет с хорошей точностью предсказывать потенциалы окисления для различных кластеров, координированных как редокс активными, так и редокс инертными лигандами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные нами исследования привели к получению нескольких серий октаэдрических кластерных комплексов рения с четырьмя лигандами пиридинового ряда, такими как bpy, bre, bpp, ppy и TBP. Были всесторонне исследованы электрохимические и спектроскопические свойства новых лигандзамещенных кластерных комплексов рения. Их строение было детально изучено с помощью РСА, ЯМР и квантово-химических расчетов. Одной из находок в области синтеза подобных соединений стало обнаружение уникального примера ступенчатого, термически контролируемого замещения цианидных лигандов на молекулы 4,4'-бипиридина в его расплаве.

Было показано, что соединения, координированные редокс активными лигандами (bpy, ppy, bre) способны к обратимым и квазиобратимым процессам восстановления, в отличие от гексагалогенидного прекурсора. При этом значения потенциалов первых процессов восстановления свободной органической молекулы всегда претерпевают анодный сдвиг при координации к кластерному ядру $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$. Обнаруженные закономерности смещения значения потенциалов окисления хорошо соотносятся с закономерностями, описанными в литературе для октаэдрических кластеров с другим числом или типом редокс активных лигандов. Накопленные экспериментальные данные и их систематическое сопоставление с квантово-химическими расчетами позволили выдвинуть теорию о возможности независимой настройки положения ВЗМО и НСМО с помощью варьирования типа и числа органических лигандов.

Фотофизические характеристики, определенные для синтезированных в результате работы 22 новых халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения, подтвердили предложенную ранее в литературе гипотезу о слабой люминесценции кластеров, имеющих лиганды с концевым гетероатомом. Однако, было показано, что это выполняется лишь для лигандов с сопряженной π -системой (bpy, ppy), тогда как кластеры $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpp})_4\text{X}_2]$ показали довольно высокие фотофизические характеристики.

Обнаруженные закономерности позволят в дальнейшем осуществлять подбор лигандного окружения кластеров для получения соединений с желаемым электронным строением, фотофизическими характеристиками и электрохимическими свойствами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены 22 новых октаэдрических кластерных комплексов рения вида *транс*-[Re₆Q₈(L)₄X₂] (Q = S, Se; L = bpy, ppy, bpe, bpp, TBP; X = Cl, Br), а также *транс*-[Re₆Q₈(bpy)₄(CN)₂] и *транс*-[Re₆S₈(bpy)₂(CN)₄]²⁻. Строение 12 соединений определено с помощью рентгеноструктурного анализа.
2. Исследованы люминесцентные свойства синтезированных соединений, и установлено, что кластеры, координированные лигандами с сопряженной π-системой и концевым гетероатомом (bpy, bpe), показывают низкие квантовые выходы и времена жизни люминесценции. Однако, использование лигандов с разомкнутой π-системой (bpp) или же не содержащих концевой гетероатом (ppy) приводит к значительному росту квантового выхода и времен жизни.
3. Изучены электрохимические свойства в растворах ДМСО для 16 новых кластеров. Для нерастворимого соединения [Re₆S₈(ppy)₄Cl₂] записана твердотельная ЦВА с использованием пастового электрода. Показано, что все соединения, координированные редокс активными лигандами, обладают способностью к обратимому многоэлектронному восстановлению. Потенциал первого восстановления значительно смещается в анодную область в сравнении с потенциалом восстановления соответствующих свободных молекул в растворе. Величина сдвига определяется типом лиганда и слабо зависит от состава кластерного ядра.
4. Обнаружено, что кластерные комплексы с редокс инертными лигандами bpr и tbr в растворах проявляют серию восстановительных электрохимических переходов, однако для этих переходов не выполняются критерии обратимости. В то же время, многократное циклирование развертки указывает на то, что в результате этого восстановления не происходит необратимых химических превращений с уменьшением концентрации исследуемого вещества.
5. Для объяснения наблюдаемых свойств были проведены расчеты электронной структуры некоторых новых соединений методом теории функционала плотности (DFT), которые показали, что координация четырех редокс активных лигандов приводит к образованию блока незанятых орбиталей HСМО–HСМО+3, локализованных преимущественно на соответствующих лигандах и отделенных от металл-центрированных ВЗМО и HСМО+4 довольно широкими энергетическими щелями. Такая электронная структура делает возможным электрохимическое

восстановление подобных соединений. В то же время, координация редокс инертных лигандов не приводит к возникновению лиганд-центрированных орбиталей, что объясняет отсутствие обратимых процессов восстановления для этих соединений.

6. С помощью комбинации электрохимических методов и спектроскопии диффузного отражения определены энергетические щели и предполагаемые потенциалы окисления для полученных кластерных комплексов с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$. Значения потенциалов, при которых протекают процессы окисления, хорошо совпадают со значениями, рассчитанными по предложенной ранее в литературе зависимости от суммы электрохимических параметров Левера лигандов. Показано, что положение ВЗМО определяется в основном числом координированных редокс активных лигандов, а положение НСМО – их типом.
7. Обнаруженные зависимости значений потенциалов протекания редокс процессов от типа и количества координированных органических лигандов позволили выявить возможность независимой «настройки» ВЗМО и НСМО синтезируемых октаэдрических кластеров рения посредством координации к кластерному ядру необходимого количества органических лигандов с известным значением параметра Левера. Это делает возможным подбор лигандного окружения кластеров для получения соединений с желаемым электронным строением, фотофизическими характеристиками и электрохимическими свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Гайфулину Якову Максумовичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по характеристике кластерных комплексов, лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений, в частности Мироновой Ольге Александровне, за помощь в проведении экспериментов по химическому восстановлению в инертной атмосфере. Коллегам из ИНХ СО РАН: к.х.н. Сухих Таисие Сергеевне за регистрацию данных РСА, расшифровку и уточнение кристаллических структур соединений, к. ф.-м. н. Рядуну Алексею Андреевичу за регистрацию спектров люминесценции, к.х.н. Рыжикову Максиму Раисовичу за проведение квантово-химических расчётов, к.х.н. Троицкой Ирине Баязитовне за проведение элементного анализа, к.х.н. Коковкину Василию Васильевичу за запись ЦВА пастового электрода, д.ф.-м.н. Надолинному Владимиру Акимовичу за данные ЭПР-спектроскопии, Компанькову Николаю Борисовичу и Ткачеву Сергею Викторовичу за проведение ЯМР-спектроскопии, а также Юшиной Ирине Викторовне за регистрацию спектров диффузного отражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gabriel J.C.P., Boubekour K., Uriel S., Batail P. Chemistry of hexanuclear rhenium chalcogenide clusters // *Chem. Rev.* 2001. Vol. 101, № 7. P. 2037–2066.
2. Fedorov V.E., Naumov N.G. Octahedral Chalcogenide Rhenium Clusters: From Solids to Isolated Cluster Complexes // *Struct. Bond.* 2019. Vol. 179, № April. P. 31–74.
3. Yoshimura T., Suo C., Tsuge K., Ishizaka S., Nozaki K., Sasaki Y., Kitamura N., Shinohara A. Excited-state properties of octahedral hexarhenium(III) complexes with redox-active N-heteroaromatic ligands // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 2. P. 531–540.
4. Molard Y., Dorson F., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Gal Y. Le, Cordier S., Mironov Y. V., Kitamura N., Perrin C. Red-NIR luminescent hybrid Poly(methyl methacrylate) containing covalently linked octahedral rhenium metallic clusters // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16, № 19. P. 5613–5619.
5. Wilson W.B., Stark K., Johnson D.B., Ren Y., Ishida H., Cedeño D.L., Szczepura L.F. Photophysical properties of a series of rhenium selenide cluster complexes containing nitrogen-donor ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 4, № 13. P. 2254–2261.
6. Efremova O.A., Brylev K.A., Kozlova O., White M.S., Shestopalov M.A., Kitamura N., Mironov Y. V., Bauer S., Sutherland A.J. Polymerisable octahedral rhenium cluster complexes as precursors for photo/electroluminescent polymers // *J. Mater. Chem. C.*, 2014. Vol. 2, № 40. P. 8630–8638.
7. Cordier S., Molard Y., Brylev K.A., Mironov Y. V., Grasset F., Fabre B., Naumov N.G. Advances in the Engineering of Near Infrared Emitting Liquid Crystals and Copolymers, Extended Porous Frameworks, Theranostic Tools and Molecular Junctions Using Tailored Re₆ Cluster Building Blocks // *J. Clust. Sci.* 2015. Vol. 26, № 1. P. 53–81.
8. Gao L., Peay M.A., Gray T.G. Encapsulation of phosphine-terminated rhenium(III) chalcogenide clusters in silica nanoparticles // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22, № 23. P. 6240–6245.
9. Shestopalov M.A., Zubareva K.E., Khripko O.P., Khripko Y.I., Solovieva A.O., Kuratieva N. V., Mironov Y. V., Kitamura N., Fedorov V.E., Brylev K.A. The first water-soluble hexarhenium cluster complexes with a heterocyclic ligand environment: Synthesis, luminescence, and biological properties // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, № 17. P. 9006–9013.
10. Solovieva A.O., Kirakci K., Ivanov A.A., Kubát P., Pozmogova T.N., Miroshnichenko S.M., Vorontsova E. V., Chechushkov A. V., Trifonova K.E., Fufaeva M.S., Kretev E.I., Mironov Y. V., Poveshchenko A.F., Lang K., Shestopalov M.A. Singlet Oxygen Production and Biological Activity of Hexanuclear Chalcocyanide Rhenium Cluster Complexes [$\text{Re}_6\text{Q}_8\text{(CN)}_6$]⁴⁻ (Q = S, Se, Te) // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 21. P. 13491–13499.

11. Krasilnikova A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Kirilova I.A., Khripko O.P., Zubareva K.E., Khripko Y.I., Podorognaya V.T., Shestopalova L. V., Fedorov V.E., Mironov Y. V. Prospects of molybdenum and rhenium octahedral cluster complexes as X-ray contrast agents // *J. Inorg. Biochem.*, 2015. Vol. 144. P. 13–17.
12. Ivanov A.A., Konovalov D.I., Pozmogova T.N., Solovieva A.O., Melnikov A.R., Brylev K.A., Kuratieva N. V., Yanshole V. V., Kirakci K., Lang K., Cheltygmasheva S.N., Kitamura N., Shestopalova L. V., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. Water-soluble Re₆-clusters with aromatic phosphine ligands-from synthesis to potential biomedical applications // *Inorg. Chem. Front.*, 2019. Vol. 6, № 4. P. 882–892.
13. Krasilnikova A.A., Solovieva A.O., Ivanov A.A., Trifonova K.E., Pozmogova T.N., Tsygankova A.R., Smolentsev A.I., Kretov E.I., Sergeevichev D.S., Shestopalov M.A., Mironov Y. V., Shestopalov A.M., Poveshchenko A.F., Shestopalova L. V. Comprehensive study of hexarhenium cluster complex Na₄[{Re₆Te₈}(CN)₆]⁻ In terms of a new promising luminescent and X-ray contrast agent // *Nanomed.: Nanotechnol. Biol. Med.*, 2017. Vol. 13, № 2. P. 755–763.
14. Molard Y., Ledneva A., Amela-Cortes M., Crcu V., Naumov N.G., Mériadec C., Artzner F., Cordier S. Ionically self-assembled clustomesogen with switchable magnetic/ luminescence properties containing [Re₆Se₈(CN)₆]ⁿ⁻ (n = 3, 4) anionic clusters // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23, № 23. P. 5122–5130.
15. Camerel F., Kinloch F., Jeannin O., Robin M., Nayak S.K., Jacques E., Brylev K.A., Naumov N.G., Molard Y. Ionic columnar clustomesogens: Associations between anionic hexanuclear rhenium clusters and liquid crystalline triphenylene tethered imidazoliums // *Dalton Trans.*, 2018. Vol. 47, № 32. P. 10884–10896.
16. Amela-Cortes M., Cordier S., Naumov N.G., Mériadec C., Artzner F., Molard Y. Hexacyano octahedral metallic clusters as versatile building blocks in the design of extended polymeric framework and clustomesogens // *J. Mater. Chem. C.* 2014. Vol. 2, № 46. P. 9813–9823.
17. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Van Leusen J., Korolkov I. V., Fedin V.P., Mironov Y. V. Multifunctional Metal-Organic Frameworks Based on Redox-Active Rhenium Octahedral Clusters // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 4. P. 2072–2084.
18. Chin C.P., Ren Y., Berry J., Knott S.A., McLauchlan C.C., Szczepura L.F. Small molecule activation of nitriles coordinated to the [Re₆Se₈]²⁺ core: Formation of oxazine, oxazoline and carboxamide complexes // *Dalton Trans.*, 2018. Vol. 47, № 13. P. 4653–4660.
19. Nagashima S., Furukawa S., Kamiguchi S., Kajio R., Nagashima H., Yamaguchi A., Shirai M., Kurokawa H., Chihara T. Catalytic Activity of Molecular Rhenium Sulfide Clusters

- [Re₆S₈(OH)_{6-n}(H₂O)_n]⁽⁴⁻ⁿ⁾⁻ (n = 0, 2, 4, 6) with Retention of the Octahedral Metal Frameworks: Dehydrogenation and Dehydration of 1,4-Butanediol // *J. Clust. Sci.* 2014. Vol. 25, № 5. P. 1203–1224.
20. Zheng Z. Chemical transformations supported by the [Re₆(μ₃-Se)₈]²⁺ cluster core // *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41, № 17. P. 5121–5131.
21. Nagashima S., Nagashima H., Furukawa S., Kamiguchi S., Kurokawa H., Chihara T. Catalytic ring-opening addition of thiols to epoxides in the gas-phase over molecular rhenium sulfide cluster complexes [Re₆S₈X₆] (X = Cl, OH, H₂O) with retention of their octahedral metal frameworks // *Appl. Catal.*, 2015. Vol. 497. P. 167–175.
22. Pilet G., Perrin A. Octahedral rhenium cluster chemistry: From high-temperature syntheses to the elaboration of new inorganic/molecular hybrid compounds via solution route // *C. R. Chim.* 2005. Vol. 8, № 11–12. P. 1728–1742.
23. Fedorov V.E., Mironov Y. V, Naumov N.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. Chalcogenide clusters of Group 5–7 metals // *Russ. Chem. Rev.* 2007. Vol. 76, № 6. P. 529–552.
24. Perrin A., Perrin C. The molybdenum and rhenium octahedral cluster chalcogenides in solid state chemistry: From condensed to discrete cluster units // *C. R. Chim.* 2012. Vol. 15, № 9. P. 815–836.
25. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. Cyano-bridged Re₆Q₈ (Q = S, Se) cluster-metal framework solids: A new class of porous materials // *Chem. Mater.* 1998. Vol. 10, № 12. P. 3783–3786.
26. Naumov N.G., Virovets A. V., Sokolov M.N., Artemkina S.B., Fedorov V.E. A novel framework type for inorganic clusters with cyanide ligands: Crystal structures of Cs₂Mn₃[Re₆Se₈(CN)₆]₂·15H₂O and (H₃O)₂Co₃[Re₆Se₈(CN)₆]₂·14.5H₂O // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1998. Vol. 37, № 13–14. P. 1943–1945.
27. Naumov N.G., Virovets A. V., Artemkina S.B., Naumov D.Y., Howard J.A.K., Fedorov V.E. A family of three-dimensional porous coordination polymers with general formula (Kat)₂[{M(H₂O)_n]₃{Re₆Q₈(CN)₆]₂·xH₂O (Q=S, Se; N=1.5, 2) // *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177, № 6. P. 1896–1904.
28. Brylev K.A., Sekar P., Naumov N.G., Fedorov V.E., Ibers J.A. Reactions of transition-metal cations with [Re₆Te₈(CN)₆]⁴⁻: syntheses and structures of [Zn(NH₃)₄]₂[Re₆Te₈(CN)₆], [{Co(NH₃)₅]₂Re₆Te₈(CN)₆·4H₂O, and [{Ni(NH₃)₅]₂Re₆Te₈(CN)₆·4H₂O // *Inorg. Chim. Acta.* 2004. Vol. 357, № 3. P. 728–732.
29. Brylev K.A., Pilet G., Naumov N.G., Perrin A., Fedorov V.E. Structural diversity of low-dimensional compounds in [M(en)₂]²⁺/[Re₆Q₈(CN)₆]⁴⁻ Systems (M = Mn, Ni, Cu) // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. Vol. 8, № 3. P. 461–466.

30. Brylev K.A., Naumov N.G., Peris G., Llusar R., Fedorov V.E. Novel inorganic ionic compounds based on Re_6 chalcocyanide cluster complexes: Synthesis and crystal structures // *Polyhedron*. 2003. Vol. 22, № 25–26. P. 3383–3387.
31. Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A., Efremova O.A., Fedorov V.E., Hegetschweiler K. Rhenium-chalcogenide-cyano clusters, Cu^{2+} ions, and 1,2,3,4-tetraaminobutane as molecular building blocks for chiral coordination polymers // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2004. Vol. 43, № 10. P. 1297–1300.
32. Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A., Efremova O.A., Fedorov V.E., Hegetschweiler K. Chiral coordination polymers based on Re cluster complexes, Cu^{2+} cations, and 1,2,3,4-tetraaminobutane // *Russ. J. Coord. Chem.*, 2005. Vol. 31, № 4. P. 289–301.
33. Naumov N.G., Virovets A. V., Fedorov V.E. Octahedral rhenium(III) chalcocyanide cluster anions: Synthesis, structure, and solid state design // *J. Struct. Chem.* 2000. Vol. 41, № 3. P. 499–520.
34. Choi S.J., Brylev K.A., Xu J.Z., Mironov Y. V., Fedorov V.E., Sohn Y.S., Kim S.J., Choy J.H. Cellular uptake and cytotoxicity of octahedral rhenium cluster complexes // *J. Inorg. Biochem.*, 2008. Vol. 102, № 11. P. 1991–1996.
35. Echeverría C., Becerra A., Nuñez-Villena F., Muñoz-Castro A., Stehberg J., Zheng Z., Arratia-Perez R., Simon F., Ramírez-Tagle R. The paramagnetic and luminescent $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ cluster. Its potential use as an antitumoral and biomarker agent // *New J. Chem.* 2012. Vol. 36, № 4. P. 927–932.
36. Rojas-Mancilla E., Oyarce A., Verdugo V., Zheng Z., Ramírez-Tagle R. The cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ induces low hemolysis of human erythrocytes in vitro: Protective effect of albumin // *Int. J. Mol. Sci.* 2015. Vol. 16, № 1. P. 1728–1735.
37. Estrada L.D., Duran E., Cisterna M., Echeverria C., Zheng Z., Borgna V., Arancibia-Miranda N., Ramírez-Tagle R. The cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ penetrates biological membranes: drug-like properties for CNS tumor treatment and diagnosis // *BioMetals*. 2018. Vol. 31, № 4. P. 517–525.
38. Efremova O.A., Shestopalov M.A., Chirtsova N.A., Smolentsev A.I., Mironov Y. V., Kitamura N., Brylev K.A., Sutherland A.J. A highly emissive inorganic hexamolybdenum cluster complex as a handy precursor for the preparation of new luminescent materials // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43, № 16. P. 6021–6025.
39. Kubeil M., Stephan H., Pietzsch H.J., Geipel G., Appelhans D., Voit B., Hoffmann J., Brutschy B., Mironov Y. V., Brylev K.A., Fedorov V.E. Sugar-decorated dendritic nanocarriers: Encapsulation and release of the octahedral rhenium cluster complex $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ // *Chem. Asian J.* 2010. Vol. 5, № 12. P. 2507–2514.
40. Abramov P.A., Ivanov A.A., Shestopalov M.A., Moussawi M.A., Cadot E., Floquet S., Haouas M.,

- Sokolov M.N. Supramolecular Adduct of γ -Cyclodextrin and $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ (Q=S, Se) // *J. Clust. Sci.* 2018. Vol. 29, № 1. P. 9–13.
41. Ivanov A.A., Falaise C., Abramov P.A., Shestopalov M.A., Kirakci K., Lang K., Moussawi M.A., Sokolov M.N., Naumov N.G., Floquet S., Landy D., Haouas M., Brylev K.A., Mironov Y. V., Molard Y., Cordier S., Cadot E. Host-Guest Binding Hierarchy within Redox- and Luminescence-Responsive Supramolecular Self-Assembly Based on Chalcogenide Clusters and γ -Cyclodextrin // *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 51. P. 13467–13478.
42. Cotton F.A. Metal Atom Clusters in Oxide Systems // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3, № 9. P. 1217–1220.
43. Faulkner A.J.B. and L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.* 2nd Edn. 2001.
44. Faulkner L.R. *Electrochemical Characterization of Chemical Systems. Physical Methods in Modern Chemical Analysis.* Academic Press, 1983.
45. Pletcher, D., Greff, R., Peat, R., Peter, L. M., & Robinson J. *Instrumental methods in electrochemistry.* 2nd Edn. 2001.
46. Rieger P.H. *Electrochemistry.* London, 1994.
47. Myland K.B. *Fundamentals of electrochemical science.* Academic Press, 1994.
48. Scholz F. *Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications.* 2002.
49. Gewirth A. A. *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application.* 2003.
50. Elgrishi N., Rountree K.J., McCarthy B.D., Rountree E.S., Eisenhart T.T., Dempsey J.L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry // *J. Chem. Educ.* 2018. Vol. 95, № 2. P. 197–206.
51. Lever A.B.P. Electrochemical Parametrization of Metal Complex Redox Potentials, Using the Ruthenium(III)/Ruthenium(II) Couple To Generate a Ligand Electrochemical Series // *Inorg. Chem.* 1990. Vol. 29, № 6. P. 1271–1285.
52. Lever A.B.P. Electrochemical Parametrization of Rhenium Redox Couples // *Inorg. Chem.* 1991. Vol. 30, № 9. P. 1980–1985.
53. Schäfer H., Schnering H. -G V., Tillack J., Kuhnen F., Wöhrle H., Baumann H. Neue Untersuchungen über die Chloride des Molybdäns // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1967. Vol. 353, № 5–6. P. 281–310.
54. Spangenberg M., Bronger W. Ternäre Rheniumsulfide mit $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ Clustern // *Angew. Chemie.* 1978. Vol. 90, № 5. P. 382–383.
55. Dorman W.C., McCarley R.E. Chemistry of the Polynuclear Metal Halides. XII. Preparation of Molybdenum and Tungsten $\text{M}_6\text{X}_8^{4+}$ Clusters by Reduction of Higher Halides in Molten Sodium

- Halide-Aluminum Halide Mixtures // *Inorg. Chem.* 1974. Vol. 13, № 2. P. 491–493.
56. Nägele A., Gibson K., Lachgar A., Meyer H.-J. Synthesis, Structure, and Decomposition of $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999. Vol. 625, № 5. P. 799–802.
57. Hogue R.D., Mccarley R.E. Chemistry of Polynuclear Metal Halides. V. Reactions and Characterization of Compounds Containing Tungsten Halide Cluster Species // *Inorg. Chem.* 1970. Vol. 9, № 6. P. 1354–1360.
58. Kolesnichenko V., Messerle L. Facile Reduction of Tungsten Halides with Nonconventional, Mild Reductants. 2. Four Convenient, High-Yield Solid-State Syntheses of the Hexatungsten Dodecachloride Cluster W_6Cl_{12} and Cluster Acid $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_6](\text{OH}_2)_x$, Including N // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37, № 15. P. 3660–3663.
59. Ströbele M., Meyer H.J. Low-temperature preparation of tungsten halide clusters: Crystal structure of the adduct $\text{W}_5\text{Br}_{12} \cdot \text{SbBr}_3$ // *Russ. J. Coord. Chem.* 2012. Vol. 38, № 3. P. 178–182.
60. Ströbele M., Meyer H.J. A Reaction Cycle for Octahedral Tungsten Iodide Clusters // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 10. P. 5880–5884.
61. Ströbele M., Meyer H.J. Pandora's box of binary tungsten iodides // *Dalton Trans.*, 2019. Vol. 48, № 5. P. 1547–1561.
62. Spangenberg M., Bronger W. Ternäre Rheniumsulfide mit $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Clustern // *Angew. Chemie.* 1978. Vol. 90, № 5. P. 382–383.
63. Bronger W., Miessen H.J. Synthesis and crystal structures of $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{S}_{11}$ and $\text{Sr}_2\text{Re}_6\text{S}_{11}$, compounds containing $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ clusters // *J. Less-Common Met.* 1982. Vol. 83, № 1. P. 29–38.
64. Bronger W., Mießen H.-J., Schmitz D. $\text{Eu}_2\text{Re}_6\text{S}_{11}$, darstellung, kristallstruktur und magnetische eigenschaften // *J. Less-Common Met.* 1983. Vol. 95, № 2. P. 275–282.
65. Bronger W., Miessen H.-J., Neugröschel R., Schmitz D., Spangenberg M. Alkalimetallrheniumsulfide und selenide mit $[\text{Re}_6\text{X}_8]$ Baueinheiten // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985. Vol. 525, № 6. P. 41–53.
66. Huan G., Greaney M., Tsai P.P., Greenblatt M. Rhenium chalcogenides $\text{Tl}_4\text{Re}_6\text{X}_{12}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$): crystal growth, structure and properties // *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28, № 12. P. 2448–2451.
67. Bronger W., Loevenich M., Schmitz D., Schuster T. $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$ und $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13,5}$ - zwei Verbindungen mit $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ Baueinheiten in geringfügig variierten Gerüststrukturen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1990. Vol. 587, № 1. P. 91–102.
68. Speziali N.L., Berger H., Leicht G., Sanjinés R., Chapuis G., Lévy F. Single crystal growth, structure and characterization of the octahedral cluster compound $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ // *Mater. Res. Bull.* 1988. Vol. 23, № 11. P. 1597–1604.

69. Fischer C., Alonso-Vante N., Fiechter S., Tributsch H., Reck G., Schulz W. Structure and photoelectrochemical properties of semiconducting rhenium cluster chalcogenides: $\text{Re}_6\text{X}_8\text{Br}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) // *J. Alloys Compd.* 1992. Vol. 178, № 1–2. P. 305–314.
70. Klaiber F., Petter W., Hulliger F. The structure type of Re_2Te_5 , a new $[\text{M}_6\text{X}_{14}]$ cluster compound // *J. Solid State Chem.* 1983. Vol. 46, № 1. P. 112–120.
71. A. Slougui, Yu. V. Mironov, A. Perrin V.E.F. A physicochemical characterization of the cluster-type rhenium telluride $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ // *Mater. Res. Bull.* 1986. Vol. 21, № 11. P. 1335–1342.
72. Long J.R., Williamson A.S., Holm R.H. Dimensional Reduction of $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$: Sheets, Chains, and Discrete Clusters Composed of Chloride-Terminated $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) Cores // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995. Vol. 34, № 2. P. 226–229.
73. Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H. A solid-state route to molecular clusters: Access to the solution chemistry of $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) core-containing clusters via dimensional reduction // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118, № 19. P. 4603–4616.
74. Kirakci K., Cordier S., Perrin C. Synthesis and characterization of $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$ ($\text{X} = \text{Br}$ or I) hexamolybdenum cluster halides: Efficient Mo_6 cluster precursors for solution chemistry syntheses // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. Vol. 631, № 2–3. P. 411–416.
75. Hummel T., Ströbele M., Schmid D., Enseling D., Jüstel T., Meyer H. -Jürge. Characterization of $\text{A}_x[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ as Key Compounds for Ligand-Substituted $\text{A}_2[\text{W}_6\text{I}_8\text{L}_6]$ Clusters // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 2016, № 31. P. 5063–5067.
76. Fuhrmann A.D., Seyboldt A., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.J. Preparation and Luminescence of Cluster Compounds $[\text{W}_6\text{Br}_8\text{L}_6]^{2-}$ with $\text{L} = \text{CF}_3\text{COO}$ and $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2017. Vol. 643, № 21. P. 1451–1455.
77. Lindner K. Über die chloride des zweiwertigen molybdäns, wolframs und tantals. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 1922. Vol. 55, № 5. P. 1458–1465.
78. Sheldon J.C. Sheldon. 1007 208. Chloromolybdenum(n) Compounds. // *J. Chem. Soc.* 1960. P. 1007–1014.
79. Cotton F.A., Curtis N.F. Some New Derivatives of the Octa- μ_3 -chlorohexamolybdate(II), $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, Ion // *Inorg. Chem.* 1965. Vol. 4, № 2. P. 241–244.
80. Slougui A., Mironov Y. V., Perrin A., Fedorov V.E. An Octahedral Rhenium Cluster With (CN) Ligands: the Crystal Structure Of $\text{KCs}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6$ // *Croat. Chem. Acta.* 1995. Vol. 68. P. 885–890.
81. Mironov Y.V, Virovets A.V, Fedorov V.E., Podberezskaya N.V. Synthesis and crystal structure of a hexanuclear rhenium cluster complex $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Te}_{0.66}\text{S}_{0.34})_2]$. Cationic control over

- orientation of the cluster anion // *Polyhedron*. 1995. Vol. 14, № 20. P. 3171–3173.
82. Наумов Н.Г. Вировец А.В., Подберезская Н.В., Федоров В.Е. Синтез и кристаллическая структура $K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3.5H_2O$ // *Журн. Структ. Химии*. 1997. Т. 38, № 5. С. 1018–1023.
83. Naumov N.G. Virovets A.V., Mironov Y.I., Artemkina S.B., Fedorov V.E. Synthesis and Crystal Structure New Layered Cluster Cyanides $Cs_2M[Re_6S_8(CN)_6] \cdot H_2O$ ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}$): Size Control Over Framework Dimension // *Ukr. Khim. Zh.* 1999. Vol. 65. P. 21–27.
84. Yarovoi S.S., Mironov Y. V., Naumov D.Y., Gatilov Y. V., Kozlova S.G., Kim S.J., Fedorov V.E. Octahedral hexahydroxo rhenium cluster complexes $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se$): Synthesis, structure, and properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. Vol. 8, № 19. P. 3945–3949.
85. Zheng Z., Long J.R., Holm R.H. A basis set of Re_6Se_8 cluster building blocks and demonstration of their linking capability: Directed synthesis of an $Re_{12}Se_{16}$ dicluster // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119, № 9. P. 2163–2171.
86. Zheng Z., Holm R.H. Cluster Condensation by Thermolysis: Synthesis of a Rhomb-Linked $Re_{12}Se_{16}$ Dicluster and Factors Relevant to the Formation of the $Re_{24}Se_{32}$ Tetracluster // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36, № 23. P. 5173–5178.
87. Zheng Z., Gray T.G., Holm R.H. Synthesis and structures of solvated monoclusters and bridged Di- and triclusters based on the cubic building block $[Re_6(\mu_3-Se)_8]^{2+}$ // *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38, № 21. P. 4888–4895.
88. Willer M.W., Long J.R., McLauchlan C.C., Holm R.H. Ligand Substitution Reactions of $[Re_6S_8Br_6]^{4-}$: A Basis Set of Re_6S_8 Clusters for Building Multicluster Assemblies // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37, № 2. P. 328–333.
89. Szczepura L.F., Cedeño D.L., Johnson D.B., McDonald R., Knott S.A., Jeans K.M., Durham J.L. Substitution of the terminal chloride ligands of $[Re_6S_8Cl_6]^{4-}$ with triethylphosphine: Photophysical and electrochemical properties of a new series of $[Re_6S_8]^{2+}$ based clusters // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 24. P. 11386–11394.
90. Wang R., Zheng Z. Dendrimers Supported by the $[Re_6Se_8]^{2+}$ Metal Cluster Core // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121, № 14. P. 3549–3550.
91. Roland B.K., Carter C., Zheng Z. Routes to metallodendrimers of the $[Re_6(\mu_3-Se)_8]^{2+}$ core-containing clusters // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, № 22. P. 6234–6235.
92. Selby H.D., Zheng Z., Gray T.G., Holm R.H. Bridged multiclusters derived from the face-capped octahedral $[Re_6^{III}(\mu_3-Se)_8]^{2+}$ cluster core // *Inorg. Chim. Acta.* 2001. Vol. 312, № 1–2. P. 205–209.
93. Selby H.D., Orto P., Carducci M.D., Zheng Z. Novel Concentration-Driven Structural Interconversion in Shape-Specific Solids Supported by the Octahedral $[Re_6(\mu_3-Se)_8]^{2+}$ Cluster Core

- // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41, № 24. P. 6175–6177.
94. Tu X., Nichol G.S., Wang R., Zheng Z. Complexes of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters with the water-soluble 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) ligand: Unexpected ligand protonation and related studies // *Dalt. Trans.* 2008. Vol. 6, № 43. P. 6030–6038.
 95. Itasaka A., Abe M., Yoshimura T., Tsuge K., Suzuki M., Imamura T., Sasaki Y. Octahedral Arrangement of Porphyrin Moieties around Hexarhenium(III) Cluster Cores: Structure of $(\mu_3\text{-Selenido})\text{hexa}(5\text{-}(4\text{-pyridyl})\text{-}10,15,20\text{-tritolyl})\text{porphyrin}\text{hexarhenium(III)}(2+)$ // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2002. Vol. 41, № 3. P. 463–466.
 96. Selby H.D., Orto P., Zheng Z. Supramolecular arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters mediated by transition metal ions // *Polyhedron.* 2003. Vol. 22, № 22. P. 2999–3008.
 97. Corbin W.C., Nichol G.S., Zheng Z. $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ Core-Containing Cluster Complexes with Isonicotinic Acid: Synthesis, Structural Characterization, and Hydrogen-Bonded Assemblies // *J. Clust. Sci.* 2015. Vol. 26, № 1. P. 279–290.
 98. Roland B.K., Selby H.D., Cole J.R., Zheng Z. Hydrogen-bonded supramolecular arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // *Dalt. Trans.* 2003. Vol. 6, № 22. P. 4307–4312.
 99. Selby H.D., Roland B.K., Carducci M.D., Zheng Z. Hydrogen-Bonded Extended Arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ Core-Containing Clusters // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42, № 5. P. 1656–1662.
 100. Perruchas S., Avarvari N., Rondeau D., Levillain E., Batail P. Multielectron donors based on TTF-phosphine and ferrocene - Phosphine hybrid complexes of a hexarhenium(III) octahedral cluster core // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44, № 10. P. 3459–3465.
 101. Szczepura L.F., Oh M.K., Knott S.A. Synthesis and electrochemical study of the first tetrazolate hexanuclear rhenium cluster complex // *Chem. Commun.* 2007. Vol. 8, № 44. P. 4617–4619.
 102. Durham J.L., Tirado J.N., Knott S.A., Oh M.K., McDonald R., Szczepura L.F. Preparation of a Family of Hexanuclear Rhenium Cluster Complexes Containing 5-(Phenyl)tetrazol-2-yl Ligands and Alkylation of 5-Substituted Tetrazolate Ligands // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, № 14. P. 7825–7836.
 103. Tu X., Boroson E., Truong H., Muñoz-Castro A., Arratia-Pérez R., Nichol G.S., Zheng Z. Cluster-bound nitriles do not click with organic azides: Unexpected formation of imino complexes of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 2. P. 380–382.
 104. Tu X., Truong H., Alster E., Muñoz-Castro A., Arratia-Pérez R., Nichol G.S., Zheng Z. Geometrically specific imino complexes of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17, № 2. P. 580–587.

105. Corbin W.C., Nichol G.S., Zheng Z. Amidine Production by the Addition of NH_3 to Nitrile(s) Bound to and Activated by the Lewis Acidic $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ Cluster Core // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 19. P. 9505–9508.
106. Yoshimura T., Umakoshi K., Sasaki Y., Sykes A.G. Synthesis, Structures, and Redox Properties of Octa(μ_3 -sulfido)hexarhenium(III) Complexes Having Terminal Pyridine Ligands // *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38, № 24. P. 5557–5564.
107. Yishimura T., Umakoshi K., Sasaki Y., Ishizaka S., Kim H.B., Kitamura N. Emission and metal- and ligand-centered-redox characteristics of the hexarhenium(III) clusters trans- and cis- $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{L})_2]^{2-}$, Where L is a pyridine derivative or pyrazine // *Inorg. Chem.* 2000. Vol. 39, № 8. P. 1765–1772.
108. Ivanov A.A., Kuratieva N. V., Shestopalov M.A., Mironov Y. V. Crystal structure of a $[\text{CsK}_2(\mu_3\text{-DMF})_2(\mu\text{-DMF})_3(\text{DMF})_4][\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}\text{Br}_6]$ cluster complex // *J. Struct. Chem.* 2017. Vol. 58, № 5. P. 989–993.
109. Shestopalov M.A., Mironov Y. V., Brylev K.A., Kozlova S.G., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G. Cluster core controlled reactions of substitution of terminal bromide ligands by triphenylphosphine in octahedral rhenium chalcobromide complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, № 12. P. 3714–3721.
110. Mironov Y. V., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Yarovoi S.S., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.-J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Kraus W. Octahedral rhenium cluster complexes with organic ligands: Synthesis, structure and properties of $[\text{Re}_6\text{Q}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})$ (Q=S, Se) // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. Vol. 359, № 4. P. 1129–1134.
111. Konovalov D.I., Ivanov A.A., Vorotnikov Y.A., Smolentsev A.I., Eltsov I. V., Efremova O.A., Kitamura N., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. Octahedral chalcogenide rhenium cluster complexes with imidazole // *Polyhedron.*, 2019. Vol. 165. P. 79–85.
112. Ivanov A.A., Khlestkin V.K., Brylev K.A., Eltsov I. V., Smolentsev A.I., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. Synthesis, structure and luminescence properties of new chalcogenide octahedral rhenium cluster complexes with 4-aminopyridine $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(4\text{-NH}_2\text{-py})_6]^{2+}$ // *J. Coord. Chem.*, 2016. Vol. 69, № 5. P. 841–850.
113. Ivanov A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Khlestkin V.K., Mironov Y. V. A family of octahedral rhenium cluster complexes trans- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{X}_2]$ (Q = S or Se, X = Cl, Br or I): Preparation and halide-dependent luminescence properties // *Polyhedron.*, 2014. Vol. 81. P. 634–638.
114. Shestopalov M.A., Mironov Y. V., Brylev K.A., Fedorov V.E. First molecular octahedral rhenium

- cluster complexes with terminal As- and Sb-donor ligands // *Russ. Chem. Bull.* 2008. Vol. 57, № 8. P. 1644–1649.
115. Shestopalov M.A., Ivanov A.A., Smolentsev A.I., Mironov Y. V. Crystal structure of the octahedral cluster complex $\text{trans-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{pyz})_4\text{I}_2] \cdot 2\text{pyz}$ // *J. Struct. Chem.* 2014. Vol. 55, № 1. P. 139–141.
116. Nannelli P., Block B.P. Molybdenum(II) Cluster Compounds Involving Alkoxy Groups // *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 7, № 11. P. 2423–2426.
117. Brničević N., Bašić I., Hoxha B., Planinić P., McCarley R.E. Molybdenum and tungsten methoxo clusters with differently bonded methoxo groups. Crystal structure of $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5]_2[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Br})_8(\text{OCH}_3)_6]$ // *Polyhedron.* 2003. Vol. 22, № 12. P. 1553–1559.
118. Perchenek N., Simon F.A. Molybdänhalogenidcluster mit sechs terminalen Alkoholatliganden: $(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OCH}_3)_6] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ und $(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}_2)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OC}_6\text{H}_5)_6]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993. Vol. 619, № 1. P. 103–108.
119. Perchenek N., Simon A. Molybdänhalogenidcluster mit zwei terminalen Alkoholatliganden: Synthese und Kristallstrukturen von $(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_2]$ und $(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}(\text{OC}_{15}\text{H}_{11})_2] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993. Vol. 619, № 1. P. 98–102.
120. Perchenek N., Simon A. A molybdenum(II) halide cluster with (E)-cinnamyl alcoholate ligands // *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.*, 1991. Vol. 47, № 11. P. 2354–2356.
121. Prokopuk N., Weinert C.S., Siska D.P., Stern C.L., Shriver D.F. Hydrogen-Bonded Hexamolybdenum Clusters: Formation of Inorganic–Organic Networks // *Angew. Chemie.* 2000. Vol. 112, № 18. P. 3450–3453.
122. Szczepura L.F., Ketcham K.A., Ooro B.A., Edwards J.A., Templeton J.N., Cedeño D.L., Jircitano A.J. Synthesis and study of hexanuclear molybdenum clusters containing thiolate ligands // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, № 16. P. 7271–7278.
123. Johnston D.H., Gaswick D.C., Lonergan M.C., Stern C.L., Shriver D.F. Preparation of bis(tetrabutylammonium) octa(μ_3 -chloro)hexakis(trifluoromethanesulfonato)-octahydrohexamolybdate(2-), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$: A versatile starting material for substituted Mo(II) clusters containing the $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ core // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31, № 10. P. 1869–1873.
124. Malinak S.M., Madden L.K., Bullen H.A., McLeod J.J., Gaswick D.C. Preparation of tetrabutylammonium octa- μ_3 -bromohexa(trifluoromethanesulfonato)octahydro-hexamolybdate (2-), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ and other derivatives containing the $\text{Mo}_6\text{Br}_8^{4+}$ core // *Inorganica Chim. Acta.* 1998. Vol. 278, № 2. P. 241–244.
125. Ehrlich G.M., Warren C.J., Haushalter R.C., DiSalvo F.J. Preparation and Structure of

- [Mo₆Cl₈(CH₃CN)₆](SbCl₆)₄·2EtOH // *Inorg. Chem.* 1995. Vol. 34, № 16. P. 4284–4286.
126. Méry D., Plault L., Nlate S., Astruc D., Cordier S., Kirakci K., Perrin C. The Simple Hexapyridine Cluster [Mo₆Br₈Py₆][OSO₂CF₃]₄ and Substituted Hexapyridine Clusters Including a Cluster-cored Polyolefin Dendrimer // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. Vol. 631, № 13–14. P. 2746–2750.
127. Cordier S., Kirakci K., Méry D., Perrin C., Astruc D. Mo₆X₈ nanocluster cores (X = Br, I): From inorganic solid state compounds to hybrids // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. Vol. 359, № 6. P. 1705–1709.
128. Preetz W., Harder K., von Schnering H.G., Kliche G., Peters K. Synthesis, structure and properties of the cluster anions [(Mo₆Cl₈)X₆]²⁻ with X=F, Cl, Br, I // *J. Alloys Compd.* 1992. Vol. 183. P. 413–429.
129. Brückner P., Peters G., Preetz W. ¹⁹F-NMR-spektroskopischer Nachweis und Berechnung der statistischen Bildung der gemischten Clusteranionen [(Mo₆Br_nCl_{8-n})F₆]ⁿ⁻, n = 0 – 8 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993. Vol. 619, № 3. P. 551–558.
130. D. Bublitz W.P. Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalysen der ⁹²Mo-, ¹⁰⁰Mo-, ³⁵Cl- und ³⁷Cl-Isotopomeren der Clusteranionen [(Mo₆X₈)Y₆]²⁻; Xⁱ = Cl, Br; Y^a = F, Cl, Br, I // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1996. Vol. 622. P. 1107–1117.
131. Simsek M.K. P.W. Darstellung, kristallstrukturen, schwingungsspektren und normalkoordinatenanalyse von (TBA)₂[(Mo₆X₈)Y₆]; X = Cl, Br; Y = NCO, NCSe // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. Vol. 623, № 1–6. P. 515–523.
132. Braack P., Simsek M.K., Preetz W. Darstellung, Kristallstrukturen und Schwingungsspektren von [(Mo₆X₈)Y₆]²⁻; X = Cl, Br; Y = NO₃, NO₂ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998. Vol. 624, № 3. P. 375–380.
133. Adams R.D., Chen G., Huang J. Preparation and structural characterization of a hexanuclear molybdenum (II) cluster containing carboxylate ligands (Bu₄N)₂[Mo₆(μ₃-Cl)₈(O₂CMe)₆] // *J. Clust. Sci.* 1993. Vol. 4, № 2. P. 151–157.
134. Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Abramov P.A., Fedin V.P. Crystal structures of two solvates of molybdenum octahedral clusters: (Bu₄N)₂[Mo₆Cl₈(O₃SC₆H₄CH₃)₆]·2CH₃CN and (Bu₄N)₂[Mo₆Cl₈(O₃SC₆H₄CH₃)₆]·2CH₂Cl₂ // *J. Struct. Chem.* 2012. Vol. 53, № 1. P. 197–201.
135. Adamenko O.A., Lukova G. V., Golubeva N.D., Smirnov V.A. Synthesis, Structure, and Physicochemical Properties of [Mo₆Cl₈]⁴⁺ Containing Clusters // *Dokl. Phys. Chem.* 2001. Vol. 381, № 3. P. 275–278.
136. Fujii S., Horiguchi T., Akagi S., Kitamura N. Quasi-One-Step Six-Electron Electrochemical Reduction of an Octahedral Hexanuclear Molybdenum(II) Cluster // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55,

- № 20. P. 10259–10266.
137. Иванов А. А. Октаэдрические металлокластерные комплексы с циклодекстринами – от взаимодействия до комбинирования с полиоксометаллатами: дис. на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.01 – 2019. – С. 26.
138. Sokolov M.N., Mihailov M.A., Peresypkina E. V, Brylev K.A., Kitamura N., Fedin V.P. Highly luminescent complexes $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ (X = Br, I) // *Dalt. Trans.* 2011. Vol. 40, № 24. P. 6375.
139. Amela-Cortes M., Paofai S., Cordier S., Folliot H., Molard Y. Tuned red NIR phosphorescence of polyurethane hybrid composites embedding metallic nanoclusters for oxygen sensing // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, № 38. P. 8177–8180.
140. Efremova O.A., Brylev K.A., Vorotnikov Y.A., Vejsadová L., Shestopalov M.A., Chimonides G.F., Mikes P., Topham P.D., Kim S.J., Kitamura N., Sutherland A.J. Photoluminescent materials based on PMMA and a highly-emissive octahedral molybdenum metal cluster complex // *J. Mater. Chem. C.* 2016. Vol. 4, № 3. P. 497–503.
141. Efremova O.A., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A., Vorotnikova N.A., Novozhilov I.N., Kuratieva N. V., Edeleva M. V., Benoit D.M., Kitamura N., Mironov Y. V., Shestopalov M.A., Sutherland A.J. Octahedral molybdenum cluster complexes with aromatic sulfonate ligands // *Dalton Trans.*, 2016. Vol. 45, № 39. P. 15427–15435.
142. Kirakci K., Kubát P., Dušek M., Fejfarová K., Šícha V., Mosinger J., Lang K. A highly luminescent hexanuclear molybdenum cluster - A promising candidate toward photoactive materials // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 8, № 19. P. 3107–3111.
143. Kirakci K., Kubát P., Langmaier J., Polívka T., Fuciman M., Fejfarová K., Lang K. A comparative study of the redox and excited state properties of $(\text{nBu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ and $(\text{nBu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (X = Cl, Br, or I) // *Dalt. Trans.* 2013. Vol. 42, № 19. P. 7224–7232.
144. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A., Sakuda E., Akagi S., Ito A., Kitamura N., Sokolov M.N. Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 17. P. 8437–8445.
145. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Virovets A. V., Gallyamov M.R., Novozhilov I., Sokolov M.N. Complexes of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ with nitrophenolates: Synthesis and luminescence // *New J. Chem.*, 2016. Vol. 40, № 2. P. 1162–1168.
146. Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Brylev K.A., Virovets A. V, Vicent C., Kompankov N.B., Kitamura N., Fedin V.P. Alkynyl Complexes of High-Valence Clusters. Synthesis and

- Luminescence Properties of $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OMe})_6]^{2-}$, the First Complex with Exclusively Organometallic Outer Ligands in the Family of Octahedral $\{\text{M}_6\text{X}_8\}$ Clusters // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 21. P. 12477–12481.
147. Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Virovets A. V., Brylev K.A., Bredikhin R.A., Maksimov A.M., Platonov V.E., Fedin V.P. Synthesis, structure, and luminescence of the octahedral molybdenum cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]^{2-}$ // *Russ. Chem. Bull.* 2013. Vol. 62, № 8. P. 1764–1767.
148. Vorotnikov Y.A., Efremova O.A., Novozhilov I.N., Yanshole V. V., Kuratieva N. V., Brylev K.A., Kitamura N., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. Hexaazide octahedral molybdenum cluster complexes: Synthesis, properties and the evidence of hydrolysis // *J. Mol. Struct.*, 2017. Vol. 1134. P. 237–243.
149. Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Novozhilov I.N., Syrokvashin M.M., Nadoliny V.A., Kuratieva N. V., Benoit D.M., Mironov Y. V., Walton R.I., Clarkson G.J., Kitamura N., Sutherland A.J., Shestopalov M.A., Efremova O.A. 23-Electron Octahedral Molybdenum Cluster Complex $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^-$ // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 2. P. 811–820.
150. Riehl L., Ströbele M., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.J. Molecular Oxygen Modulated Luminescence of an Octahedro-hexamolybdenum Iodide Cluster having Six Apical Thiocyanate Ligands // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2016. Vol. 642, № 5. P. 403–408.
151. Svezhentseva E. V., Vorotnikov Y.A., Solovieva A.O., Pozmogova T.N., Eltsov I. V., Ivanov A.A., Evtushok D. V., Miroshnichenko S.M., Yanshole V. V., Eling C.J., Adawi A.M., Bouillard J.S.G., Kuratieva N. V., Fufaeva M.S., Shestopalova L. V., Mironov Y. V., Efremova O.A., Shestopalov M.A. From Photoinduced to Dark Cytotoxicity through an Octahedral Cluster Hydrolysis // *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 68. P. 17915–17920.
152. Kirakci K., Fejfarová K., Kučeráková M., Lang K. Hexamolybdenum cluster complexes with pyrene and anthracene carboxylates: Ultrabright red emitters with the antenna effect // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. № 14. P. 2331–2336.
153. Kirakci K., Šícha V., Holub J., Kubát P., Lang K. Luminescent hydrogel particles prepared by self-assembly of β -cyclodextrin polymer and octahedral molybdenum cluster complexes // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, № 24. P. 13012–13018.
154. Kirakci K., Zelenka J., Rumlová M., Cvačka J., Ruml T., Lang K. Cationic octahedral molybdenum cluster complexes functionalized with mitochondria-targeting ligands: Photodynamic anticancer and antibacterial activities // *Biomater. Sci.* 2019. Vol. 7, № 4. P. 1386–1392.
155. Kirakci K., Kubát P., Fejfarová K., Martinčík J., Nikl M., Lang K. X-ray Inducible Luminescence and Singlet Oxygen Sensitization by an Octahedral Molybdenum Cluster Compound: A New Class

- of Nanoscintillators // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 2. P. 803–809.
156. Evtushok D. V., Melnikov A.R., Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Ryadun A.A., Kuratieva N. V., Kozyr K. V., Obedinskaya N.R., Kretov E.I., Novozhilov I.N., Mironov Y. V., Stass D. V., Efremova O.A., Shestopalov M.A. A comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes // *Dalton Trans.*, 2017. Vol. 46, № 35. P. 11738–11747.
157. Abramov P.A., Rogachev A. V., Mikhailov M.A., Virovets A. V., Peresyphkina E. V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Hexanuclear chloride and bromide tungsten clusters and their derivatives // *Russ. J. Coord. Chem.* 2014. Vol. 40, № 5. P. 259–267.
158. Fuhrmann A., Seyboldt A., Schank A., Zitzer G., Speiser B., Enseling D., Jüstel T., Meyer H. Luminescence Quenching of Ligand-Substituted Molybdenum and Tungsten Halide Clusters by Oxygen and Their Oxidation Electrochemistry // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017, № 37. P. 4259–4266.
159. Riehl L., Seyboldt A., Ströbele M., Enseling D., Jüstel T., Westberg M., Ogilby P.R., Meyer H.J. A ligand substituted tungsten iodide cluster: Luminescence: vs. singlet oxygen production // *Dalton Trans.*, 2016. Vol. 45, № 39. P. 15500–15506.
160. Seyboldt A., Enseling D., Jüstel T., Ivanović M., Peisert H., Chassé T., Meyer H. -Jürge. Ligand Influence on the Photophysical Properties and Electronic Structures of Tungsten Iodide Clusters // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017, № 45. P. 5387–5394.
161. Sokolov M.N., Brylev K.A., Abramov P.A., Gallyamov M.R., Novozhilov I.N., Kitamura N., Mikhaylov M.A. Complexes of $\{W_6I_8\}^{4+}$ Clusters with Carboxylates: Preparation, Electrochemistry, and Luminescence // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017, № 35. P. 4131–4137.
162. Saito T., Yamamoto N., Yamagata T., Imoto H. Synthesis of $[Mo_6S_8(PEt_3)_6]$ by Reductive Dimerization of a Trinuclear Molybdenum Chloro Sulfido Cluster Complex Coordinated with Triethylphosphine and Methanol: A Molecular Model for Superconducting Chevrel Phases // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110, № 5. P. 1646–1647.
163. Saito T., Yamamoto N., Nagase T., Tsuboi T., Kobayashi K., Yamagata T., Imoto H., Unoura K. Molecular models of the superconducting chevrel phases: syntheses and structures of $[Mo_6X_8(PEt_3)_6]$ and $[PPN][Mo_6X_8(PEt_3)_6]$ ($X = S, Se$; $PPN = (Ph_3P)_2N$) // *Inorg. Chem.* 1990. Vol. 29, № 4. P. 764–770.
164. Kumar P., Mungse H.P., Cordier S., Boukherroub R., Khatri O.P., Jain S.L. Hexamolybdenum clusters supported on graphene oxide: Visible-light induced photocatalytic reduction of carbon dioxide into methanol // *Carbon.* 2015. Vol. 94. P. 91–100.

165. Jin S., Popp F., Boettcher S.W., Yuan M., Oertel C.M., DiSalvo F.J. Synthesis, characterization and properties of $\text{Mo}_6\text{S}_8(4\text{-tert-butylpyridine})_6$ and related $\text{M}_6\text{S}_8\text{L}_6$ cluster complexes ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) // Dalton Trans. 2002. Vol. 8, № 16. P. 3096–3100.
166. Mironov Y.V., Kozhomuratova Z.S., Naumov D.Y., Fedorov V.E. Synthesis and structure of a new molecular octahedral cluster complex $\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{Ph}_3\text{P})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // J. Struct. Chem. 2007. Vol. 48, № 2. P. 383–387.
167. Hilsenbeck S.J., Young V.G., McCarley R.E. Synthesis, Structure, and Characterization of N-Ligated $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{L}_6$ Cluster Complexes. Molecular Precursors to Chevrel Phases // Inorg. Chem. 1994. Vol. 33, № 9. P. 1822–1832.
168. Mironov Y.V., Virovets A.V., Naumov N.G., Ikorskii V.N., Fedorov V.E. Excision of the $\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}$ cluster core from a Chevrel phase: Synthesis and properties of the first molybdenum octahedral cluster selenocyanide anions $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ and $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ // Chem. Eur. J. 2000. Vol. 6, № 8. P. 1361–1365.
169. Saito T., Yoshikawa A., Yamagata T., Imoto H., Unoura K. Synthesis, Structure, and Electronic Properties of Octakis(μ_3 -sulfido)hexakis(triethylphosphine)hexatungsten as a Tungsten Analogue of the Molecular Model for Superconducting Chevrel Phases // Inorg. Chem. 1989. Vol. 28, № 18. P. 3588–3592.
170. Ehrlich G.M., Warren C.J., Vennos D.A., Ho D.M., Haushalter R.C., DiSalvo F.J. Synthesis, Structure, and Characterization of N-Ligated $\text{W}_6\text{S}_8\text{L}_6$ Cluster Complexes // Inorg. Chem. 1995. Vol. 34, № 17. P. 4454–4459.
171. Jin S., Venkataraman D., DiSalvo F.J. Ligand Substitution Reactions of $\text{W}_6\text{S}_8\text{L}_6$ with Tricyclohexylphosphine ($\text{L} = 4\text{-tert-Butylpyridine}$ or $n\text{-Butylamine}$): ^{31}P NMR and Structural Studies of $\text{W}_6\text{S}_8(\text{PCy}_3)_n(4\text{-tert-butylpyridine})_{6-n}$ ($0 < n \leq 6$) Complexes // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39, № 13. P. 2747–2757.
172. Venkataraman D., Rayburn L.L., Hill L.I., Jin S., Malik A.S., Turneau K.J., DiSalvo F.J. An improved high yield synthesis procedure and reactivity of $\text{W}_6\text{S}_8(4\text{-tert-butylpyridine})_6$ // Inorg. Chem. 1999. Vol. 38, № 4. P. 828–830.
173. Jin S., Zhou R., Scheuer E.M., Adamchuk J., Rayburn L.L., DiSalvo F.J. Synthesis, characterization, and ligand exchange studies of $\text{W}_6\text{S}_8\text{L}_6$ cluster compounds // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40, № 12. P. 2666–2674.
174. Oertel C.M., Rayburn L.L., Jin S., DiSalvo F.J. Monotopic binding modes for ditopic ligands: Synthesis and characterization of $\text{W}_6\text{S}_8\text{L}_6$ ($\text{L} = \text{bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ethane}$, $4,4'\text{-bipyridine}$) cluster compounds // C. R. Chim. 2005. Vol. 8, № 11–12. P. 1779–1788.

175. Oertel C.M., Sweeder R.D., Patel S., Downie C.M., DiSalvo F.J. Synthesis and characterization of hydrogen-bonded assemblies of $W_6S_8L_6$ clusters // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44, № 7. P. 2287–2296.
176. Perruchas S., Flores S., Jusselme B., Lobkovsky E., Abruña H., DiSalvo F.J. $[W_6S_8]$ octahedral tungsten clusters functionalized with thiophene derivatives: Toward polymerizable building blocks // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46, № 21. P. 8976–8987.
177. Yuan M., Ülgüt B., McGuire M., Takada K., DiSalvo F.J., Lee S., Abruña H. W_6S_8 inorganic clusters with organic TTF derivative ligands: In pursuit of multidimensional conductive networks // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18, № 18. P. 4296–4306.
178. Шестопалов М. А. Октаэдрические металлокластерные комплексы и перспективы их применения в биологии и медицине: дис. на соискание ученой степени доктора химических наук: 02.00.01 – 2020. – С. 86.
179. Yoshimura T., Ishizaka S., Sasaki Y., Kim H.-B., Kitamura N., Naumov N.G., Sokolov M.N., Fedorov V.E. Unusual Capping Chalcogenide Dependence of the Luminescence Quantum Yield of the Hexarhenium(III) Cyano Complexes $[Re_6(\mu_3-E)_8(CN)_6]^{4-}$, $E^{2-} = Se^{2-} > S^{2-} > Te^{2-}$ // *Chem. Lett.* 1999. Vol. 28, № 10. P. 1121–1122.
180. Gabriel J.C., Boubekeur K., Batail P. Molecular Hexanuclear Clusters in the System Rhenium-Sulfur-Chlorine: Solid State Synthesis, Solution Chemistry, and Redox Properties // *Inorg. Chem.* 1993. Vol. 32, № 13. P. 2894–2900.
181. Yoshimura T., Chen Z.N., Itasaka A., Abe M., Sasaki Y., Ishizaka S., Kitamura N., Yarovoi S.S., Solodovnikov S.F., Fedorov V.E. Preparation, structures, and redox and emission characteristics of the isothiocyanate complexes of hexarhenium(III) clusters $[Re_6(\mu_3-E)_8(NCS)_6]^{4-}$ ($E = S, Se$) // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42, № 16. P. 4857–4863.
182. Chen Z.N., Yoshimura T., Abe M., Sasaki Y., Ishizaka S., Kim H.B., Kitamura N. Chelate formation around a hexarhenium cluster core by the diphosphane ligand $Ph_2P(CH_2)_6PPh_2$ // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2001. Vol. 40, № 1. P. 239–242.
183. Chen Z., Yoshimura T., Abe M., Tsuge K., Sasaki Y., Ishizaka S., Kim H., Kitamura N. Octa(μ_3 -selenido)hexarhenium(III) Complexes Containing Axial Monodentate Diphosphine or Diphosphine-Monoxide Ligands // *Chem. Eur. J.* 2001. Vol. 7, № 20. P. 4447–4455.
184. Roland B.K., Flora W.H., Selby H.D., Armstrong N.R., Zheng Z. Dendritic Arrays of $[Re_6(\mu_3-Se)_8]^{2+}$ Core-Containing Clusters: Exploratory Synthesis and Electrochemical Studies // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, № 20. P. 6620–6625.
185. Roland B.K., Flora W.H., Armstrong N.R., Zheng Z. Tetrameric arrays of the $[Re_6(\mu_3-Se)_8]^{2+}$ clusters supported by a porphyrin core: Synthesis, characterization, and electrochemical studies //

- C. R. Chim. 2005. Vol. 8, № 11–12. P. 1798–1807.
186. Yoshimura T., Nishizawa H., Nagata K., Ito A., Sakuda E., Ishizaka S., Kitamura N., Shinohara A. Tuning the Ground- and Excited-State Redox Potentials of Octahedral Hexanuclear Rhenium(III) Complexes by the Combination of Terminal Halide and N-Heteroaromatic Ligands // ACS Omega. 2022. Vol. 7, № 30. P. 26965–26982.
187. Akagi S., Fujii S., Kitamura N. A study on the redox, spectroscopic, and photophysical characteristics of a series of octahedral hexamolybdenum(II) clusters: $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ (X, Y = Cl, Br, or I) // Dalton Trans., 2018. Vol. 47, № 4. P. 1131–1139.
188. Ebihara M., Isobe K., Saito K., Sasaki Y. Synthesis, Structure, and Properties of Oxidized Hexamolybdenum Clusters $[(\text{Mo}_6\text{X}_7\text{Y})\text{X}'_6]^{2-}$ (X = X' = Cl, Br; Y = S, Se) // Inorg. Chem. 1992. Vol. 31, № 9. P. 1644–1649.
189. Cordier S., Naumov N.G., Salloum D., Paul F., Perrin C. Synthesis and Characterization of Mo_6 Chalcobromides and Cyano-Substituted Compounds Built from a Novel $[(\text{Mo}_6\text{Br}_i\text{Y}'_2)\text{L}^a_6]^{2-}$ Discrete Cluster Unit (Yⁱ = S or Se and L^a = Br or CN) // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43, № 1. P. 219–226.
190. Akagi S., Horiguchi T., Fujii S., Kitamura N. Terminal Ligand (L) Effects on Zero-Magnetic-Field Splitting in the Excited Triplet States of $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ (L = Aromatic Carboxylates) // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58, № 1. P. 703–714.
191. Akagi S., Fujii S., Horiguchi T., Kitamura N. pK_a (L) Dependences of Structural, Electrochemical, and Photophysical Properties of Octahedral Hexamolybdenum(II) Clusters: $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$ (X = Br or I; L = carboxylate) // J. Clust. Sci., 2017. Vol. 28, № 2. P. 757–772.
192. Matsumoto T., Namiki R., Chang H.C. Tuning the Electron Acceptability of the $[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ Cluster Core by Decorating It with Methyl Groups on the Face-Bridging μ_3 -Sulfides // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 2018, № 35. P. 3900–3904.
193. Saito T., Nagase T., Tsuboi T., Kobayashi K., Yamagata T., Imoto H., Unouralb K., Mo T. Molecular Models of the Superconducting Chevrel Phases: Syntheses and Structures. // Inorg. Chem. 1990. № 4. P. 764–770.
194. Zietlow T.C., Nocera D.G., Gray H.B. ChemInform Abstract: Photophysics and Electrochemistry of Hexanuclear Tungsten Halide Clusters. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 17, № 34. P. 1351–1353.
195. Mussell R.D., Nocera D.G. Partitioning of the Electrochemical Excitation Energy in the Electrogenenerated Chemiluminescence of Hexanuclear Molybdenum and Tungsten Clusters // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29, № 19. P. 3711–3717.
196. Naumov N.G., Kim S.J., Virovets A. V., Mironov Y. V., Fedorov V.E. New rhenium octahedral

- cluster sulfido-cyanide chain polymer: The synthesis and crystal structure of $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4\text{S}_{2/2}]$
// Bull. Korean Chem. Soc. 2006. Vol. 27, № 5. P. 635–636.
197. Naumov N.G., Ledneva A.Y., Kim S.-J., Fedorov V.E. New trans- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4\text{L}_2]$ n- Rhenium Cluster Complexes: Syntheses, Crystal Structures and Properties // J. Clust. Sci. 2009. Vol. 20, № 1. P. 225–239.
198. Fonseca Guerra C., Snijders J.G., Te Velde G., Baerends E.J. Towards an order-N DFT method // Theor. Chem. Acc. 1998. Vol. 99, № 6. P. 391–403.
199. te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T. Chemistry with ADF // J. Comput. Chem. 2001. Vol. 22, № 9. P. 931–967.
200. Swart M. A new family of hybrid density functionals // Chem. Phys. Lett. Elsevier B.V., 2013. Vol. 580. P. 166–171.
201. Van Lenthe E., Baerends E.J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118 // J. Comput. Chem. 2003. Vol. 24, № 9. P. 1142–1156.
202. Van Lenthe E. Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110, № 18. P. 8943–8953.
203. Swart M. A new family of hybrid density functionals // Chem. Phys. Lett. Elsevier B.V., 2013. Vol. 580. P. 166–171.
204. Pye C.C., Ziegler T. An implementation of the conductor-like screening model of solvation within the Amsterdam density functional package // Theor. Chem. Acc. 1999. Vol. 101, № 6. P. 396–408.
205. Klamt A. The COSMO and COSMO-RS solvation models // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2011. Vol. 1, № 5. P. 699–709.
206. Apex, SAINT, Version 2017.3-0. Bruker AXS Inc: Madison, WI., 2017.
207. Bruker, SAINT (Version 8.18 c), SADABS (Version 2.11). Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA.; 2000-2012.
208. Sheldrick G.M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. International Union of Crystallography, 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
209. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography, 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
210. Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Yarovoi S.S., Romanenko G.V., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Kraus W. $[\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 3,5\text{-Me}_2\text{PzH}$ (Q = S, Se) - New octahedral rhenium cluster complexes with organic

- ligands: Original synthetic approach and unexpected ligand exchange in the cluster core // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. № 4. P. 657–661.
211. Ulantikov A.A., Gayfulin Y.M., Ivanov A.A., Sukhikh T.S., Ryzhikov M.R., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Shestopalov M.A., Mironov Y. V. Soluble Molecular Rhenium Cluster Complexes Exhibiting Multistage Terminal Ligands Reduction // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59, № 9. P. 6460–6470.
212. El Osta R., Demont A., Audebrand N., Molard Y., Nguyen T.T., Gautier R., Brylev K.A., Mironov Y. V., Naumov N.G., Kitamura N., Cordier S. Supramolecular Frameworks Built up from Red-Phosphorescent trans-Re₆ Cluster Building Blocks: One Pot Synthesis, Crystal Structures, and DFT Investigations // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2015. Vol. 641, № 6. P. 1156–1163.
213. Улантиков, А. А., Гайфулин, Я. М., Сухих, Т. С., Рядун, А. А., Рыжиков, М. Р., Миронов, Ю. В. (2021). Синтез, строение и физико-химические свойства молекулярных кластерных комплексов рения с терминальными лигандами-молекулами 4-фенилпиридина // *Журн. Структ. Химии.* 2021. Vol. 62, № 7. С. 1086–1097.
214. Ulantikov A.A., Sukhikh T.S., Gribov E.N., Maltseva N. V., Brylev K.A., Mironov Y. V., Gayfulin Y.M. Thermally Controlled Synthesis of Octahedral Rhenium Clusters with 4,4'-Bipyridine and CN⁻ Apical Ligands // *Symmetry.* 2021. Vol. 13, № 11. P. 2187.
215. 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 [Re₃Mo₃Q₈(CN)₆]ⁿ⁻ (Q = S, Se) // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019, № 22. P. 2685–2690.
216. Ledneva A.Y., Naumov N.G., Virovets A. V., Cordier S., Molard Y. Crystal structures of trans-[Re₆S₈(CN)₂L₄] complexes, L = pyridine or 4-methylpyridine // *J. Struct. Chem.* 2012. Vol. 53, № 1. P. 132–137.
217. Ulantikov A.A., Brylev K.A., Sukhikh T.S., Mironov Y. V., Muravieva V.K., Gayfulin Y.M. Octahedral Rhenium Cluster Complexes with 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene and 1,3-Bis(4-pyridyl)propane as Apical Ligands // *Molecules.* 2022. Vol. 27, № 22. P. 7874.
218. Roland B.K., Selby H.D., Carducci M.D., Zheng Z. Built to order: Molecular tinkertoys from the [Re₆(μ₃-Se)₈]²⁺ clusters // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, № 13. P. 3222–3223.
219. MacRae C.F., Sovago I., Cottrell S.J., Galek P.T.A., McCabe P., Pidcock E., Platings M., Shields G.P., Stevens J.S., Towler M., Wood P.A. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction // *J. Appl. Crystallogr.* 2020. Vol. 53. P. 226–235.
220. Tadokoro M., Shiomi T., Isobe K., Nakasuji K. Cesium(I)-Mediated 3-D Superstructures by One-

- Pot Self-Organization of Hydrogen-Bonded Nickel Complexes // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40, № 22. P. 5476–5478.
221. Klapötke T.M., Stein M., Stierstorfer J. Salts of 1H-tetrazole - Synthesis, characterization and properties // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008. Vol. 634, № 10. P. 1711–1723.
222. Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W. Molecular tectonics: Crystal engineering of mixed valence Fe(II)/Fe(III) solid solutions // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, № 6. P. 868–870.
223. Poturovic S., Lu D., Heeg M.J., Winter C.H. Synthesis and structural characterization of heavier group 1 methyl tetrazolate complexes: New bridging coordination modes of the tetrazolate ligand // *Polyhedron.* 2008. Vol. 27, № 15. P. 3280–3286.
224. Rojas-Poblete M., Carreño A., Gacitúa M., Páez-Hernández D., Rabanal-León W.A., Arratia-Pérez R. Electrochemical behaviors and relativistic DFT calculations to understand the terminal ligand influence on the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\text{X}_6]^{4-}$ clusters // *New J. Chem.* 2018. Vol. 42, № 7. P. 5471–5478.
225. Rabanal-León W.A., Murillo-López J.A., Páez-Hernández D., Arratia-Pérez R. Understanding the influence of terminal ligands on the electronic structure and bonding nature in $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q}_8)]^{2+}$ clusters // *J. Phys. Chem. A.* 2014. Vol. 118, № 46. P. 11083–11089.
226. Cameron J.M., Holc C., Kibler A.J., Peake C.L., Walsh D.A., Newton G.N., Johnson L.R. Molecular redox species for next-generation batteries // *Chem. Soc. Rev.*, 2021. Vol. 50, № 10. P. 5863–5883.
227. Ryzhikov M.R., Gayfulin Y.M., Ulantikov A.A., Arentov D.O., Kozlova S.G., Mironov Y. V. Evolution of the Electronic Structure of the trans- $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{bipy}_4\text{Cl}_2]$ Octahedral Rhenium Cluster during Reduction // *Molecules.* 2023. Vol. 28, № 9. P. 3658.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица П1. Параметры съемки, детали расшифровки и уточнения структур **5·solv–8·solv**.

	5·solv	6·solv	7·solv	8·solv
Брутто-формула	C ₆₆ H ₅₄ Cl ₂ N ₆ Re ₆ S ₈	C _{60.5} H _{49.5} Br ₂ N _{5.5} Re ₆ S ₈	C ₆₆ H ₅₄ Cl ₂ N ₆ Re ₆ Se ₈	C ₆₆ H ₅₄ Br ₂ N ₆ Re ₆ Se ₈
M	2375.73	2387.05	2750.93	2839.85
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Cc</i>	<i>C₂/m</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	15.4654(8)	17.7635(3)	23.2802(13)	15.859(2)
<i>b</i> , Å	15.6651(9)	40.9833(7)	22.1667(13)	15.907(2)
<i>c</i> , Å	20.9329(11)	17.5383(4)	20.7095(11)	21.001(3)
α , град	86.683(2)	90	90	86.233(5)
β , град	82.027(2)	93.2740(10)	96.072(2)	84.617(5)
γ , град	85.937(2)	90	90	86.622(5)
<i>V</i> , Å ³	5003.8(5)	12747.2(4)	10627.1(10)	5255.7(13)
<i>Z</i>	3	8	6	3
ρ (выч.), г/см ³	2.365	2.488	2.579	2.692
μ , мм ⁻¹	11.219	12.909	14.439	15.662
F(000)	3312.0	8792.0	7488.0	3852.0
Размер кристалла, мм	0.17 × 0.16 × 0.07	0.12 × 0.1 × 0.1	0.1 × 0.08 × 0.06	0.18 × 0.1 × 0.07
Диапазон сбора данных по 2 θ , град	1.966 – 53.344	3.326 – 57.426	2.544 – 51.362	1.952 – 49.426
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -55 ≤ <i>k</i> ≤ 55, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Число измеренных рефлексов	68951	72199	112586	68595
Число независимых рефлексов (<i>R_{int}</i> , <i>R_{sigma}</i>)	20659 <i>R_{int}</i> = 0.0465, <i>R_{sigma}</i> = 0.0544	30248 <i>R_{int}</i> = 0.0558, <i>R_{sigma}</i> = 0.0761	10360 <i>R_{int}</i> = 0.0684, <i>R_{sigma}</i> = 0.0314	17864 <i>R_{int}</i> = 0.0640, <i>R_{sigma}</i> = 0.0713
Goof по F ²	1.029	1.027	1.096	1.025
<i>R</i> -фактор (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0495, <i>wR</i> ₂ = 0.1366	<i>R</i> ₁ = 0.0495, <i>wR</i> ₂ = 0.0783	<i>R</i> ₁ = 0.0682, <i>wR</i> ₂ = 0.1580	<i>R</i> ₁ = 0.0666, <i>wR</i> ₂ = 0.1676
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0.0725, <i>wR</i> ₂ = 0.1529	<i>R</i> ₁ = 0.0921, <i>wR</i> ₂ = 0.0967	<i>R</i> ₁ = 0.0928, <i>wR</i> ₂ = 0.1722	<i>R</i> ₁ = 0.1204, <i>wR</i> ₂ = 0.2068
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e Å ⁻³	4.07/-2.89	1.20/-0.88	3.62/-4.17	3.50/-3.32

Таблица П2. Параметры съемки, детали расшифровки и уточнения структур **1·solv**, **2·solv**, **4·solv**, **3·НМП·(СН₃)₂О** и **3·5ДМСО**.

	1·solv	2·solv	4·solv	3·НМП·(СН₃)₂О	3·5ДМСО
Брутто-формула	C ₅₅ H ₄₄ Cl ₂ N ₁₁ Re ₆ S ₈	C ₆₀ H ₄₈ Br ₂ N ₁₂ Re ₆ S ₈	C ₆₀ H ₄₈ Br ₂ N ₁₂ Re ₆ Se ₈	C ₅₆ H ₆₂ Cl ₂ N ₁₀ O ₄ Re ₆ Se ₈	C ₅₀ H ₆₂ Cl ₂ N ₈ O ₅ Re ₆ S ₅ Se ₈
M	2303.59	2470.60	2845.80	2758.94	2835.24
Пр. гр.	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>P</i> _{21/c}	<i>P</i> 1
<i>a</i> , Å	11.9850(6)	12.173(9)	12.187(2)	12.1917(6)	10.906(3)
<i>b</i> , Å	14.2235(7)	14.552(10)	14.215(2)	10.6140(4)	12.065(3)
<i>c</i> , Å	19.7912(9)	19.666(12)	20.147(3)	26.3269(12)	14.484(3)
α , град	71.806(2)	71.01(5)	70.743(5)	90.00	78.526(8)
β , град	87.399(2)	88.02(6)	87.821(5)	106.462(2)	74.047(5)
γ , град	71.057(2)	72.71(4)	72.018(5)	90.00	88.355(5)
<i>V</i> , Å ³	3025.6(3)	3138(4)	3126.0(8)	3267.1(3)	1795.2(7)
<i>Z</i>	2	2	2	2	1
ρ (выч.), г/см ³	2.529	2.615	3.023	2.805	2.622
μ , мм ⁻¹	12.367	13.117	17.558	15.662	14.396
F(000)	2126.0	2280	2568	2512	1084.0
Размер кристалла, мм	0.07 × 0.04 × 0.04	0.10 × 0.05 × 0.01	0.12 × 0.05 × 0.01	0.25 × 0.20 × 0.03	0.19 × 0.08 × 0.07
Диапазон сбора данных по 2 θ , град	3.60 to 51.54	4.86 to 54.54	3.20 to 55.30	3.48 to 55.12	3.45 to 48.81
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Число измеренных рефлексов	29894	29543	35048	21456	16553
Число независимых рефлексов (<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma})	11548 <i>R</i> _{int} = 0.0549, <i>R</i> _{sigma} = 0.0875	13475 <i>R</i> _{int} = 0.0885, <i>R</i> _{sigma} = 0.1776	14430 <i>R</i> _{int} = 0.0807, <i>R</i> _{sigma} = 0.1548	7514 <i>R</i> _{int} = 0.0861, <i>R</i> _{sigma} = 0.0965	5872 <i>R</i> _{int} = 0.0611, <i>R</i> _{sigma} = 0.1017
Goof по F ²	1.001	0.838	0.869	0.977	1.099
<i>R</i> -фактор (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0438, <i>wR</i> ₂ = 0.0848	<i>R</i> ₁ = 0.0662, <i>wR</i> ₂ = 0.1354	<i>R</i> ₁ = 0.0632, <i>wR</i> ₂ = 0.1409	<i>R</i> ₁ = 0.0508, <i>wR</i> ₂ = 0.0995	<i>R</i> ₁ = 0.0753, <i>wR</i> ₂ = 0.1827
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0.1005, <i>wR</i> ₂ = 0.1022	<i>R</i> ₁ = 0.1997, <i>wR</i> ₂ = 0.1664	<i>R</i> ₁ = 0.2026, <i>wR</i> ₂ = 0.1716	<i>R</i> ₁ = 0.1041, <i>wR</i> ₂ = 0.1115	<i>R</i> ₁ = 0.1093, <i>wR</i> ₂ = 0.2000
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e Å ⁻³	2.05/-1.27	1.76/-2.27	2.19/-2.87	1.63/-1.72	2.88/-2.66

Таблица ПЗ. Параметры съемки, детали расшифровки и уточнения структур **9·solv** и **10·solv**

	9·solv	10·solv
Брутто-формула	C ₆₂ H ₄₈ N ₁₄ Re ₆ S ₈	C ₁₀₄ H ₈₀ N ₂₄ Re ₆ S ₈ Cs _{1.7} K _{0.3}
M	2362.82	3273.52
Пр. гр.	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
<i>a</i> , Å	10.2446(3)	12.9047(4)
<i>b</i> , Å	11.7046(4)	14.3578(5)
<i>c</i> , Å	14.4547(4)	15.6379(5)
<i>α</i> , град	74.479(1)	64.637(1)
<i>β</i> , град	80.385(1)	82.959(1)
<i>γ</i> , град	75.696(1)	75.706(1)
<i>V</i> , Å ³	1608.79(9)	2536.64
<i>Z</i>	1	1
ρ(выч.), г/см ³	2.439	2.143
μ, мм ⁻¹	11.554	7.957
F(000)	1096	1548
Размер кристалла, мм	0.04 × 0.04 × 0.04	0.08 × 0.04 × 0.03
Диапазон сбора данных по 2θ, град	2.06 to 33.14	1.61 to 25.03
Диапазоны <i>h, k, l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Число измеренных рефлексов	37931	26949
Число независимых рефлексов (<i>R_{int}</i> , <i>R_{sigma}</i>)	12162 <i>R_{int}</i> = 0.0416 <i>R_{sigma}</i> = 0.0492	8954 <i>R_{int}</i> = 0.0409 <i>R_{sigma}</i> = 0.0442
Goof по F ²	1.025	1.044
<i>R</i> -фактор (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0322 <i>wR</i> ₂ = 0.0547	<i>R</i> ₁ = 0.0513 <i>wR</i> ₂ = 0.1319
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0.0468 <i>wR</i> ₂ = 0.0610	<i>R</i> ₁ = 0.0729 <i>wR</i> ₂ = 0.1537
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	1.58/-0.99	3.38/-1.28

Таблица П4. Параметры съемки, детали расшифровки и уточнения структур **11·solv** и **12·solv**.

	11·solv	12·solv
Брутто-формула	$C_{81}H_{67.5}Cl_2N_{13.5}Re_6S_8$	$C_{84}H_{70}Br_2N_{14}Re_6S_8$
M	2674.56	2809.04
Пр. гр.	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
$a, \text{Å}$	12.2441(5)	12.5294(5)
$b, \text{Å}$	23.6588(11)	16.9217(6)
$c, \text{Å}$	30.2956(12)	21.9328(9)
$\alpha, \text{град}$	71.370(2)	96.3550(10)
$\beta, \text{град}$	82.2110(10)	104.830(2)
$\gamma, \text{град}$	77.6590(10)	107.1350(10)
$V, \text{Å}^3$	8102.6(6)	4207.7(3)
Z	4	2
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	2.192	2.217
$\mu, \text{мм}^{-1}$	9.254	9.798
F(000)	5040	2640
Размер кристалла, мм	$0.12 \times 0.03 \times 0.03$	$0.04 \times 0.03 \times 0.03$
Диапазон сбора данных по 2θ , град	1.445 to 26.372	1.785 to 24.406
Диапазоны h, k, l	$-15 \leq h \leq 15,$ $-29 \leq k \leq 29,$ $-37 \leq l \leq 37$	$-14 \leq h \leq 14,$ $-19 \leq k \leq 19,$ $-25 \leq l \leq 25$
Число измеренных рефлексов	182820	63110
Число независимых рефлексов (R_{int}, R_{sigma})	33124 $R_{int} = 0.0566,$ $R_{sigma} = 0.0463$	13859 $R_{int} = 0.0677,$ $R_{sigma} = 0.0577$
GooF по F^2	1.034	1.016
R-фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_I = 0.0361,$ $wR_2 = 0.0726$	$R_I = 0.0326,$ $wR_2 = 0.0576$
R-фактор (все данные)	$R_I = 0.0570,$ $wR_2 = 0.0842$	$R_I = 0.0582,$ $wR_2 = 0.0674$
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}, \text{e} \text{Å}^{-3}$	2.547/-1.246	0.816/-0.740

Таблица П5. Оптимизированные межатомные расстояния (число после символа x указывает на количество эквивалентных связей) для кластеров $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{X}_2]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$, Å.

	$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$	$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Br}_2]$	$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$	$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{bpy})_4\text{Br}_2]$	$[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$
Re–Re	2.59x4 2.62x8	2.59x4 2.61x8	2.62x4 2.64x8	2.62x4 2.64x8	2.61 x12
Re–Q	2.41x16 2.43x8	2.41x16 2.43x8	2.54x16 2.55x8	2.54x16 2.54x8	2.42 x24
Re–N	2.22x4	2.21x4	2.23x4	2.23x4	–
Re–X	2.38x2	2.43x2	2.40x2	2.56x2	2.47x6

Таблица П6. Оптимизированные межатомные расстояния (число после символа x указывает на количество эквивалентных связей) для кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{L})_4\text{Cl}_2]$, $\text{L} = \text{ppy}, \text{bpe}, \text{bpp}, \text{TBP}$ и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$.

	$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2]$	$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$	$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$	$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Cl}_2]$
Re–Re	2.59x4 2.61x8	2.60x12	2.58x4 2.60x8	2.58x4 2.60x8	2.58x4 2.59x8
Re–S	2.41x16 2.43x8	2.41x24	2.40x16 2.41x8	2.40x16 2.41x8	2.40x16 2.41x8
Re–X	2.38x2	2.09x4	2.44x2	2.44x2	2.44x2
Re–N	2.21x4	2.22x2	2.21x4	2.25x4	2.21x4

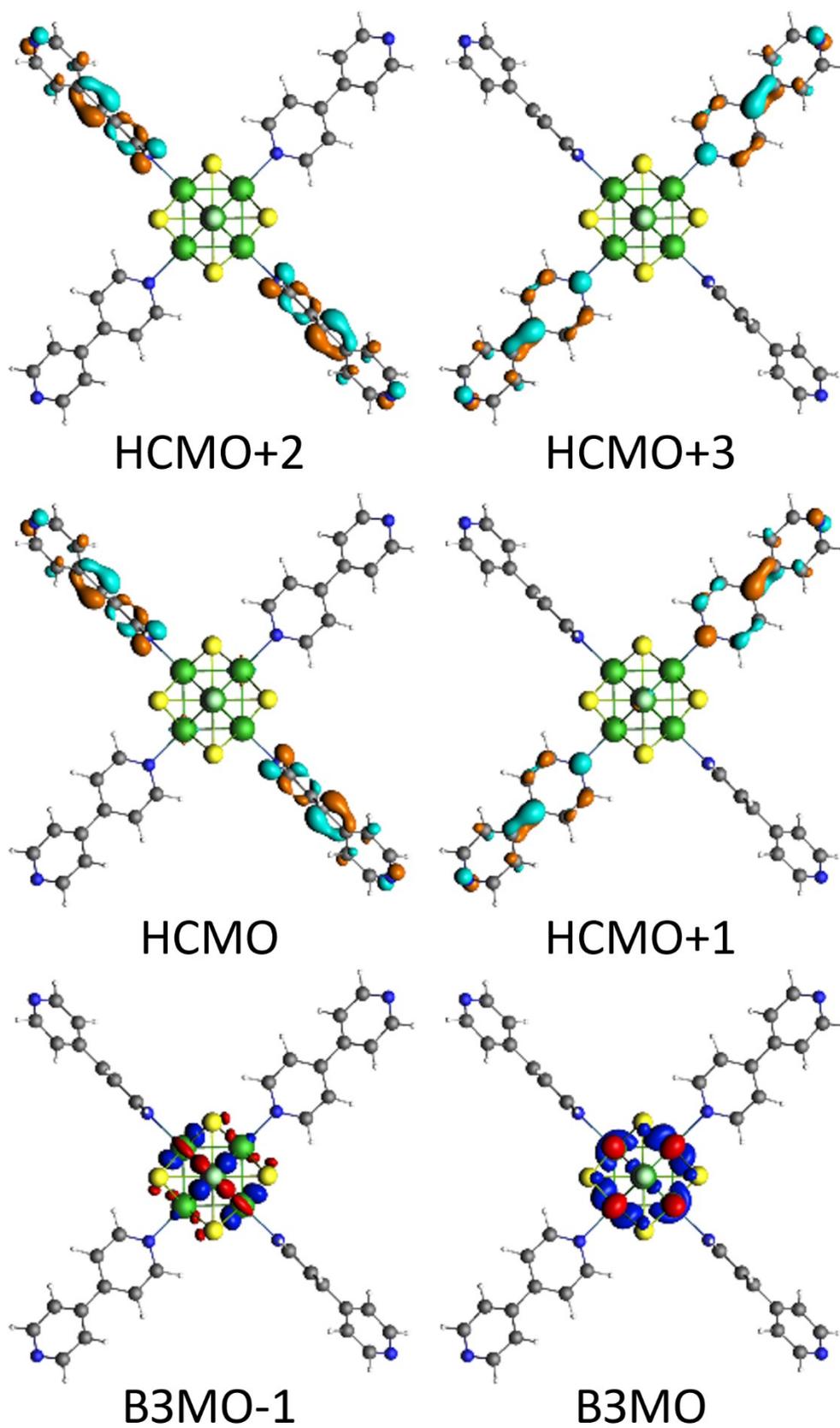


Рис. П1. Молекулярные орбитали кластера $[Re_6S_8(bpy)_4Cl_2]$.

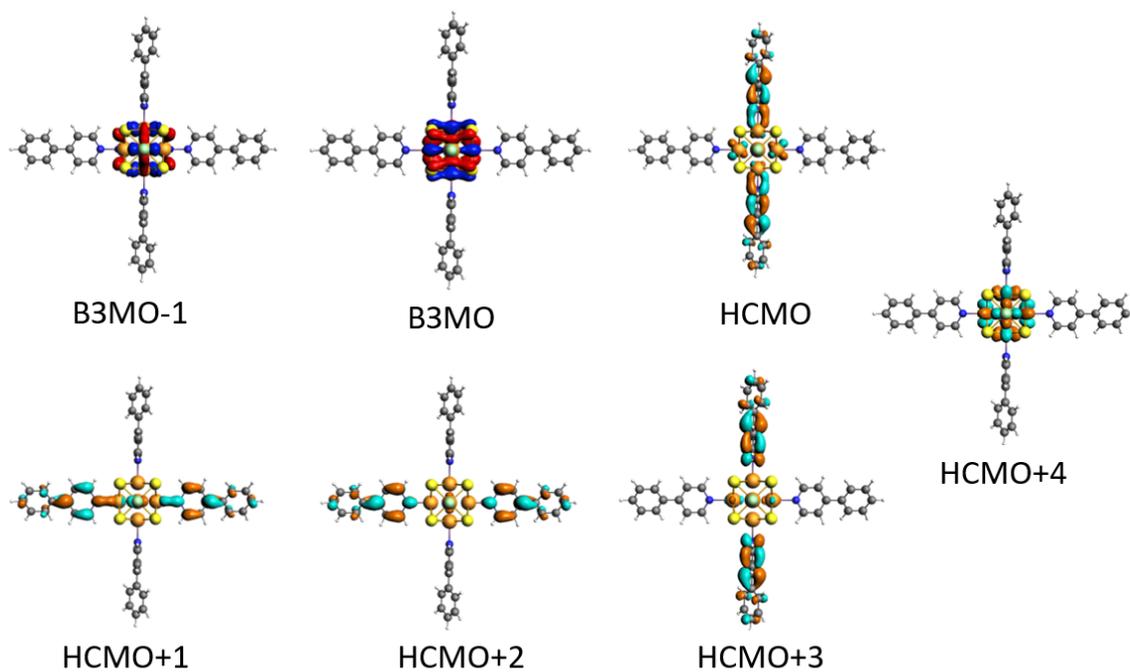


Рис. П2. Молекулярные орбитали кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppy})_4\text{Cl}_2]$.

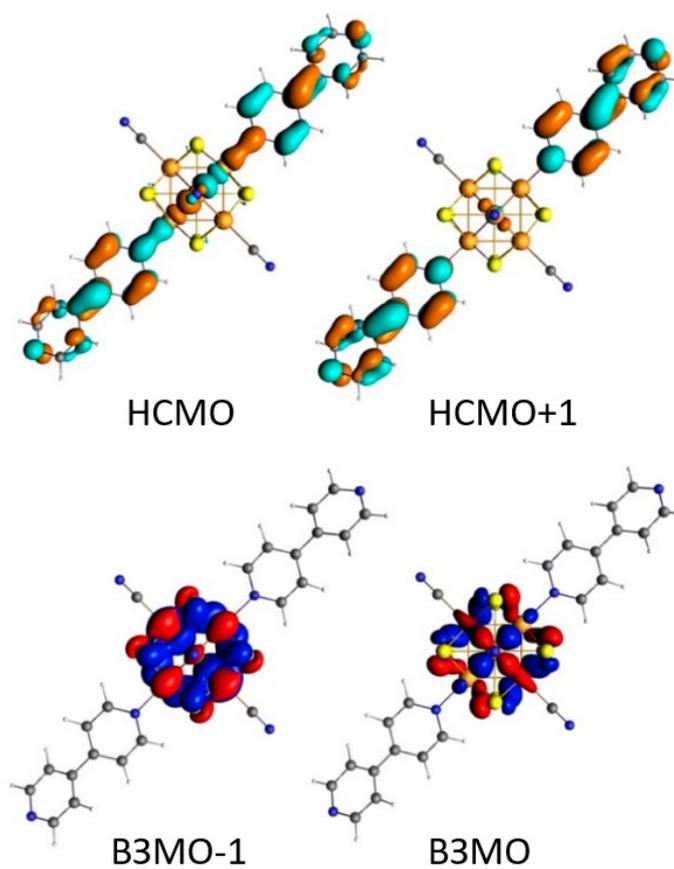


Рис. П3. Молекулярные орбитали кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$.

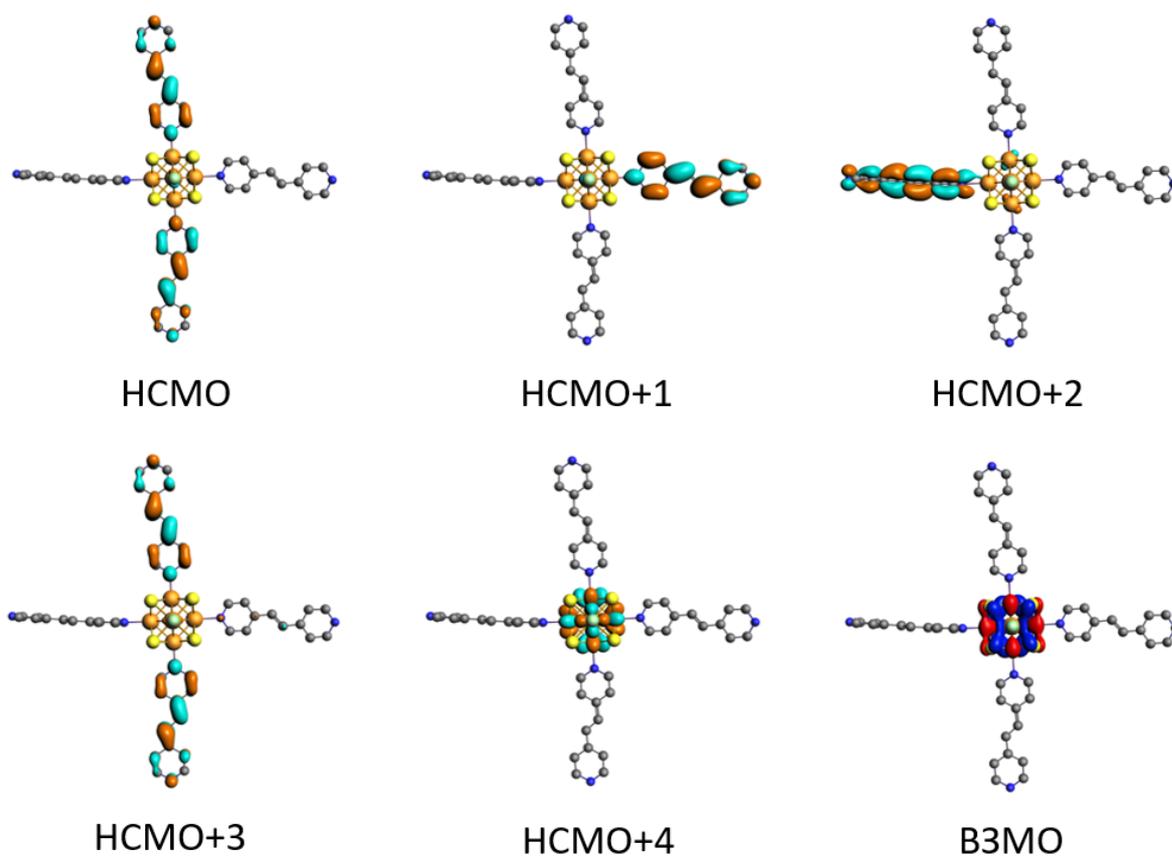


Рис. П4. Молекулярные орбитали кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$.

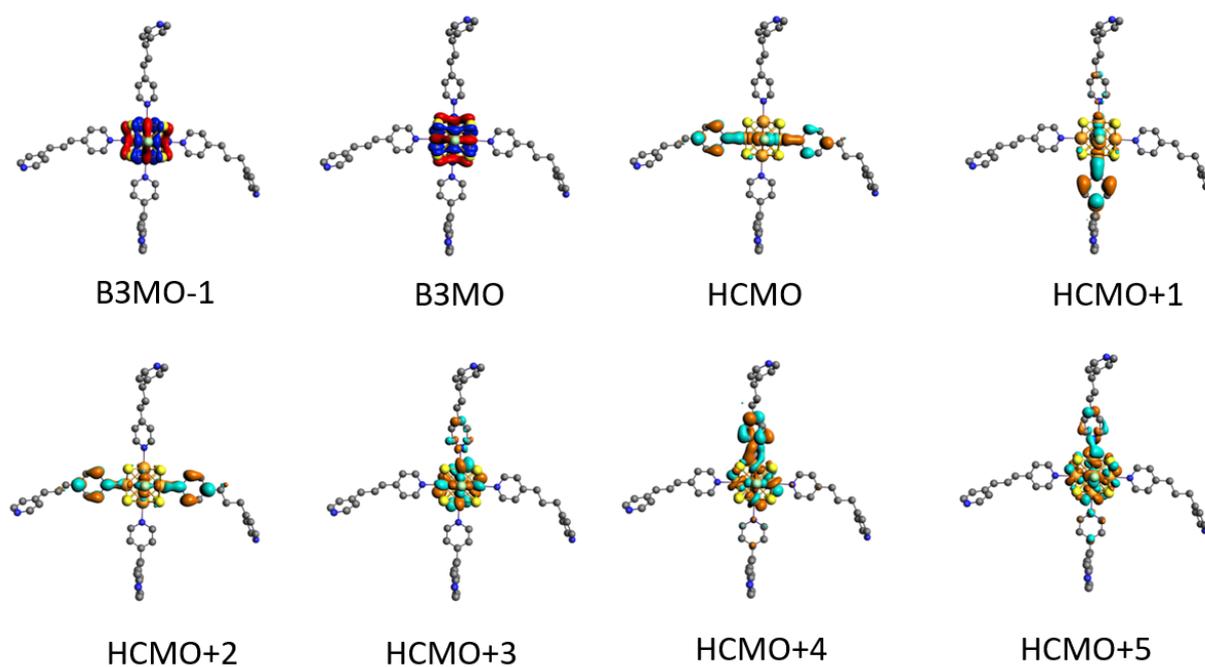


Рис. П5. Молекулярные орбитали кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$.

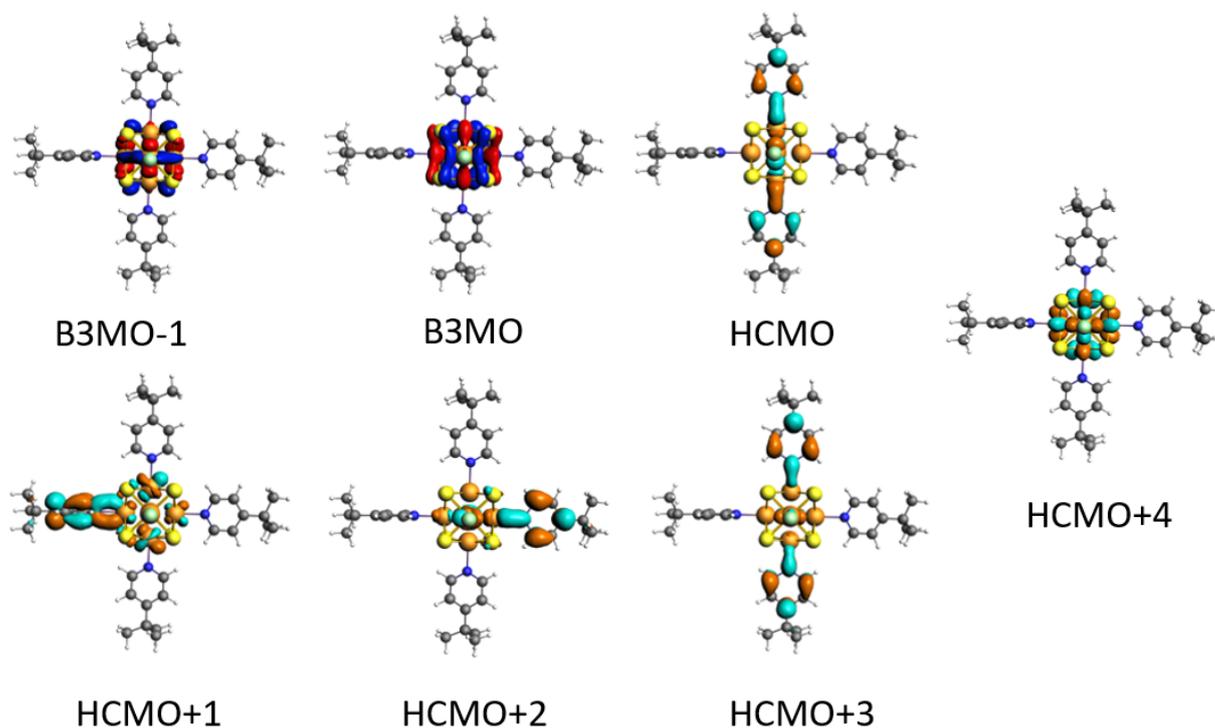


Рис. П6. Молекулярные орбитали кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Cl}_2]$.

Таблица П7. Параметры обратимых электрохимических процессов, выявленные на ЦВА соединений **1** и **2** в растворе ДМСО.

	1				2			
	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R3	R4
$E_{pa}, \text{В}$	-0.86	-1.47	-1.89	-2.46	-0.72	-1.37	-1.74	n/a
$E_{pc}, \text{В}$	-0.97	-1.55	-2.02	-2.63	-0.83	-1.45	-1.86	n/a
$E_{1/2}, \text{В}$	-0.915	-1.51	-1.955	-2.545	-0.775	-1.41	-1.80	n/a
$\Delta E, \text{В}$	0.11	0.08	0.13	0.17	0.11	0.08	0.12	n/a
$I_{pa}, \text{мкА}$	0.57	n/a	n/a	n/a	0.25	n/a	n/a	n/a
$I_{pc}, \text{мкА}$	0.61	n/a	n/a	n/a	0.27	n/a	n/a	n/a

Таблица П8. Параметры обратимых электрохимических процессов, выявленные на ЦВА соединений **3** и **4** в растворе ДМСО.

	3				4			
	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R3	R4
E_{pa} , В	-0.69	-1.31	-1.69	-2.17	-0.66	-1.29	-1.69	-1.98
E_{pc} , В	-0.79	-1.47	-1.82	-2.32	-0.75	-1.43	-1.78	-2.28
$E_{1/2}$, В	-0.74	-1.39	-1.755	-2.245	-0.705	-1.36	-1.735	-2.13
ΔE , В	0.10	0.16	0.13	0.15	0.09	0.14	0.09	0.30
I_{pa} , мкА	0.191	n/a	n/a	n/a	0.165	n/a	n/a	n/a
I_{pc} , мкА	0.166	n/a	n/a	n/a	0.273	n/a	n/a	n/a

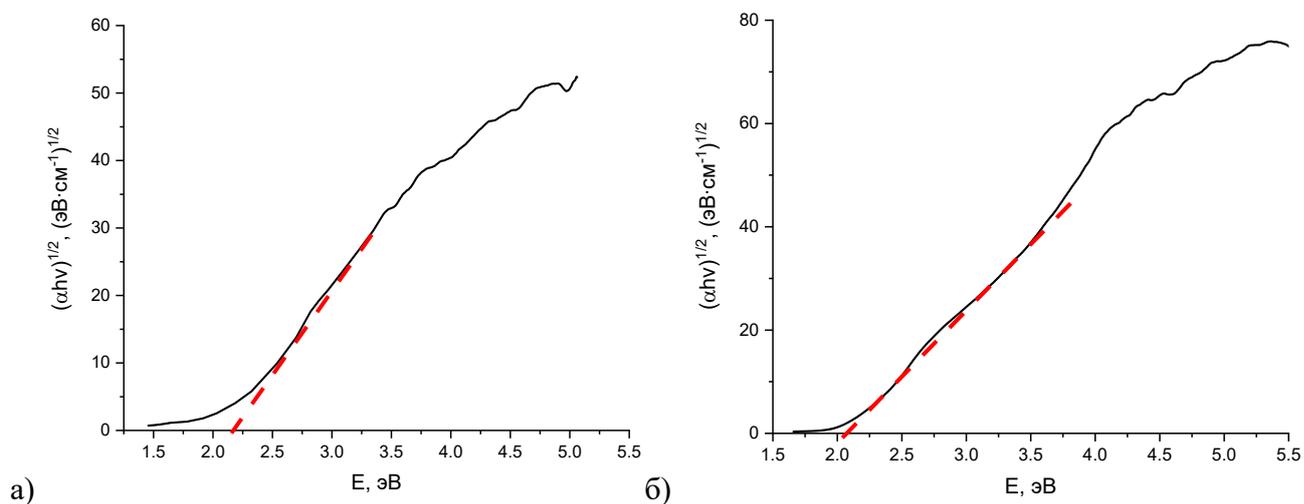


Рис. П7. Построение Тауца для кластеров [Re₆S₈(bpy)₄Cl₂] (а) и [Re₆S₈(bpy)₄Br₂] (б).

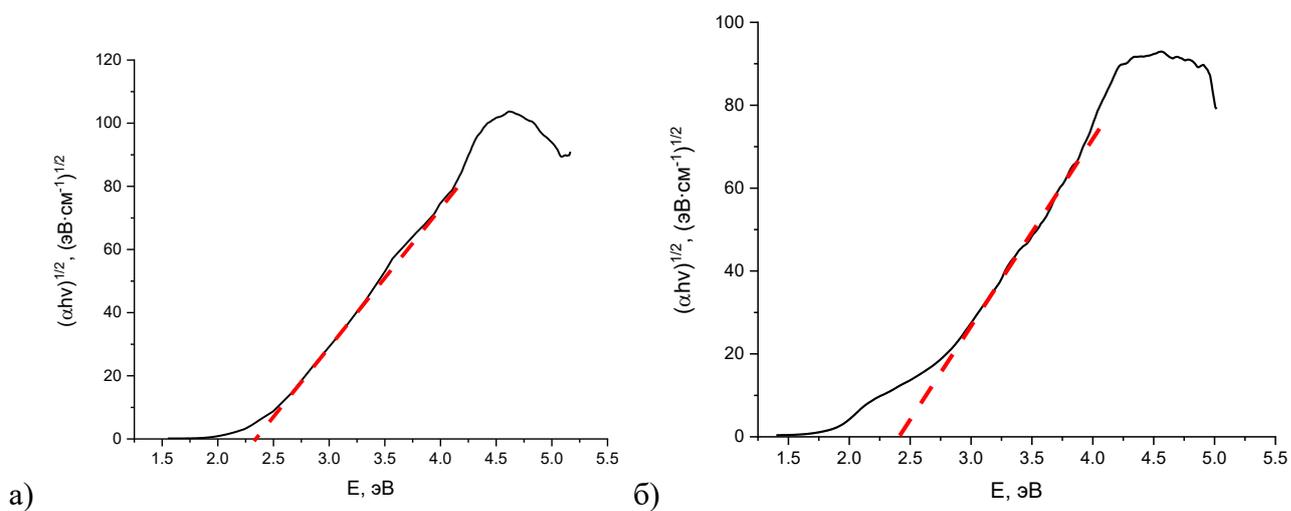


Рис. П8. Построение Тауца для кластеров [Re₆S₈(bpe)₄Cl₂] (а) и [Re₆S₈(bpe)₄Br₂] (б).

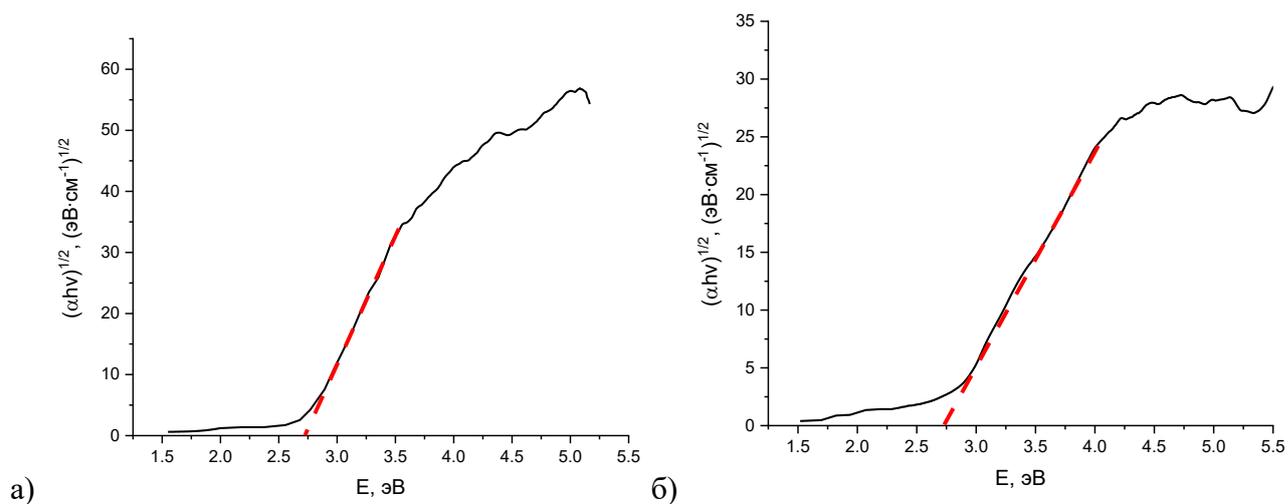


Рис. П9. Построение Тауца для кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$ (а) и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Br}_2]$ (б).

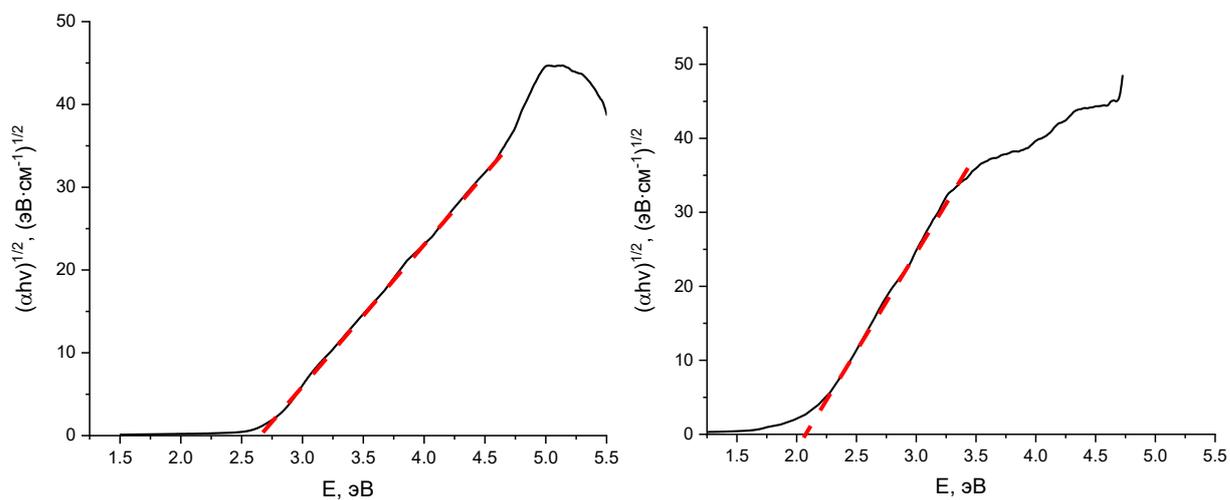


Рис. П10. Построение Тауца для кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{ppu})_4\text{Cl}_2]$ (а) и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ (б).

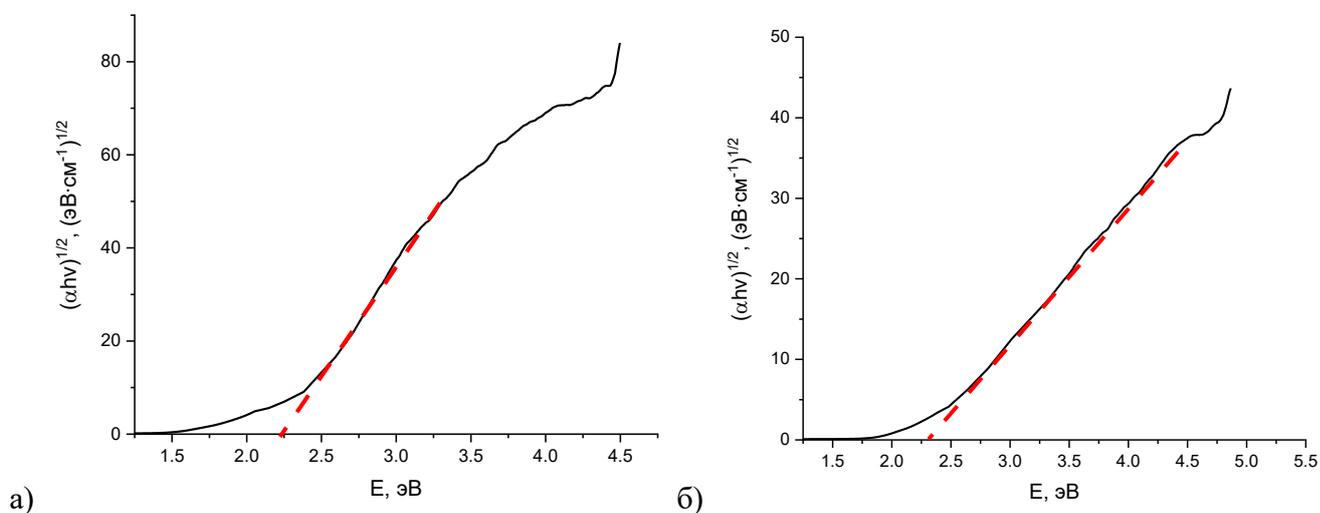


Рис. П11. Построение Тауца для кластеров $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Cl}_2]$ (а) и $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4\text{Br}_2]$ (б).