

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

На правах рукописи

ГУЩИН Артем Леонидович

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

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Новосибирск – 2017

## Список сокращений

**ДМСО** – диметилсульфоксид

**ДМФА** – диметилформамид

**КСЭ** – кластерные скелетные электроны

**МА** – механохимическая активация

**МО** – молекулярные орбитали

**НВЭ** – нормальный (стандартный) водородный электрод

**НЛО** – нелинейная оптика

**РСА** – рентгеноструктурный анализ

**РФА** – рентгенофазовый анализ

**РФЭС** – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

**ТГА** – термогравиметрический анализ

**ТГФ** – тетрагидрофуран  $C_4H_8O$

**ТЭОС** – тетраэтилортосиликат

**ЦВА** – циклическая вольтамперометрия

**ЭДС** – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

**ЭСП** – электронная спектроскопия поглощения

**acac** – ацетилацетонат  $C_5H_7O_2^-$

**adc** – ацетилендикарбоновая кислота

**ASM** – модель активационной деформации

**bdt** – 1,2-бензодитиолат

**BET** – модель Брунауэра-Эммета-Теллера

**bphen** - 4,7-дифенил-1,10-фенантролин

**bpy** – 2,2'-бипиридин  $C_{10}H_8N_2$

**btd** – 2-бутин-1,4-диол

**BEST** – бис(этилендиселено)тетрагифульвален

**BEDT** – бис(этилендитио)тетрагифульвален

**CB[6]** кукурбит[6]урил  $C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}$

**$(C_3H_5)_2cat$**  – 3,6-диаллилкатехолат

**CID** – индуцированная столкновением диссоциация, Collision-Induced Dissociation

**COD** – 1,5-циклооктадиен  $C_8H_{12}$

**COE** – циклооктен,  $C_8H_{14}$

**COSY** – корреляционная спектроскопия

**Cr** – циклопентадиенид  $C_5H_5^-$

**Cr\*** – пентаметилциклопентадиенид  $C_5Me_5^-$   
**Cr'** – метилциклопентадиенид  $C_5H_4Me^-$   
**Cys** – цистеин  
**dba** – дибензилиденацетон  
**dbbpy** – 4,4'-ди-трет-бутил-2,2'-бипиридин  $C_{18}H_{24}N_2$   
**DFT** – теория функционала плотности  
**dhbupе** – 1,2-бис(бис(гидрокси-н-бутил)фосфино)этан  
**dhmpe** – 1,2-бис(бис(гидроксиметил)фосфино)этан  
**dhprpe** – 1,2-бис(бис(гидроксипропил)фосфино)этан  
**dmad** – диметилловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты  
**dmbpy** – 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин  $C_{12}H_{12}N_2$   
**dcbpy** – 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоновая кислота  $C_{12}H_8N_2O_4$   
**dcmbpy** – 4,4'-диметоксикарбонил-2,2'-бипиридином  $C_{14}H_{12}N_2O_4$   
**dmen** – N, N'-диметилэтилендиамин  
**dmid** – 1,3-дитиа-2-он-4,5-дитиолат  
**dmit** – 1,3-дитиа-2-тион-4,5-дитиолат  $C_3S_5^{2-}$   
**Dmp** – 2,6-(мезитил) $_2C_6H_3$   
**dmpe** – 1,2-бис(диметилфосфино)этан  $C_6H_{16}P_2$   
**dnbpy** – 4,4'-динонил-2,2'-бипиридин  $C_{28}H_{44}N_2$   
**DOSY** – диффузионно-упорядоченная спектроскопия  
**dpe** – 1,2-дифосфиноэтан;  
**dppе** – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан  $C_{26}H_{24}P_2$   
**dppp** – 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан  
**dsit** – 1,3-дитиа-2-тион-4,5-диселенолат  
**dtc** – N,N'-диэтилдитиокарбамат,  $Et_2NCS_2^-$   
**dtp** – диэтилдитиофосфат,  $(EtO)_2PS_2^-$   
**edpp** – (2-аминоэтил)дифенилфосфин  
**ELF** – функция локализации электронной плотности  
**ep** – этилпропионат  
**ESI-MS** – масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электрическом поле  
**ET** – бис(этилендитио)тетрагидрофульвален  
**Fc** – ферроцен,  $Cp_2Fe$   
**FMO** – граничные молекулярные орбитали  
**FTO** – оксид олова, допированный фтором  
**HDS** – гидродесульфуризация  
**HDF** – гидродефторирование

**HDN** – гидродеазотирование  
**HDO** – гидродеоксигенация  
**HDM** – гидродеметаллирование  
**HER** – реакции выделения водорода  
**HMBC** – гетероядерная многосвязная корреляционная ЯМР-спектроскопия  
**H<sub>3</sub>nta** – нитрилотриуксусная кислота  
**НОМО** – высшая занятая молекулярная орбиталь  
**Hpts** – пара-толуолсульфоновая кислота  
**HSQC** – гетероядерная одноквантовая корреляционная ЯМР-спектроскопия  
**ILCT** – внутрелигандный перенос заряда  
**IPDOP** – 1H-имидазо[4,5-f][1,10]-фенантролин-2-[3,4-бис(додецилокси)фенил]  
**IRC** – внутренняя координата реакции  
**LL'CT** – перенос заряда с лиганда на лиганд другого сорта  
**LMCT** – перенос заряда с лиганда на металл  
**LMO-EDA** – анализ разложения энергии локализованных молекулярных орбиталей  
**LUMO** – низшая свободная молекулярная орбиталь  
**lut** – 2,6-лутидин  
**Me<sub>2</sub>phen** – 5,6-диметил-1,10-фенантролин C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>  
**MLCT** – перенос заряд с металла на лиганд  
**mnt** – малеонитрилдитиолат  
**MPTES** – (3-меркаптопропил)триэтоксисилан  
**NHC** – замещенные в 1,3-положениях имидазол-2-илидены  
**nor** – норборнен  
**NBO** – естественные связевые орбитали  
**OAc** – ацетат, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>  
**OTs** – пара-толуолсульфонат  
**p-cumene** – 1-метил-4-(1-метилэтил)бензол  
**PCu<sub>3</sub>** – трициклогексилфосфин  
**PhA** – фенилацетилен  
**<sup>F</sup>PhA** – 1-этинил-4-фторбензол  
**<sup>CF<sub>3</sub></sup>PhA** – 1-этинил-3,5-бис(трифторметил)бензол  
**phen** – 1,10-фенантролин C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>  
**PrA** – пропаргиловый спирт  
**PPN** – бис(трифенилфосфин)иминий  
**pts** – пара-толуолсульфонат  
**py** – пиридин, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N

**py<sub>5</sub>Me<sub>2</sub>** – 2,6-бис(1,1-бис(2-пиридил)этил)пиридин

**taen** – 1,4,7-триазациклононан

**tcc** – тетрахлорокатехолат

**TCNQ** – 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан

**tdas** – 1,2,5-тиадиазол-3,4-дитиолат

**tdci** – цис-1,3,5-трис(диметиламино)инозитол

**TD-DFT** – теория функционала плотности с временной зависимостью

**tfd** – бис(трифторметил)-1,2-дитиолат

**tmphen** – 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролин

**TON** – число молей субстрата, превращенных одним молем катализатора до его инактивации

**TOF** – число молей субстрата, превращенных одним молем катализатора в секунду

**Tr** – трис(пиразолил)гидроборат(1-)

**tpy** – 2,2',6',2''-терпиридин C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>

**TRISPHAT** – трис(тетрахлорокатехолат)фосфора(V)

**TS** – переходное состояние

**TTF** – бис(этилендитио)тетрагифульвален

**tu** – тиомочевина

**ZFS** – расщепление в нулевом поле

## Содержание

<b>Введение</b>	<b>9</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор</b>	<b>16</b>
1.1. Смешанно-халькогенидные комплексы металлов: подходы к синтезу и особенности строения	18
1.1.1. Реакции металлокомплексов с полигетерохалькогенидами	18
1.1.2. Реакции замещения и присоединения халькогена в моно- и биядерных комплексах	23
1.1.3. Реакции замещения и присоединения халькогена в трехъядерных комплексах молибдена и вольфрама	27
1.1.4. Реакции самосборки	32
1.1.5. Заключение	36
1.2. Функциональные свойства треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама	37
1.2.1. Электронное строение. Электрохимические и магнитные свойства	37
1.2.1.1. Кластерные комплексы с ядром $\{M_3Q_7\}$	37
1.2.1.2. Кластерные комплексы с ядром $\{M_3Q_4\}$	43
1.2.1.3. Кластерные комплексы с ядром $\{M_3Q_4M'\}$	52
1.2.2. Каталитические свойства	60
1.2.2.1. Каталитические свойства трехъядерных комплексов	61
1.2.2.1.1. Гидродефторирование перфторароматических соединений	61
1.2.2.1.2. Восстановление нитро- и азосоединений	63
1.2.2.1.3. Фото- и электрокаталитические системы на основе трехъядерных кластеров $\{Mo_3S_4\}$ и $\{Mo_3S_7\}$	67
1.2.2.1.4. Газофазное получение альдегидов	73
1.2.2.2. Каталитические свойства гетерометаллических кубановых комплексов	
1.2.2.2.1. Гидроочистка нефти: удаление серы с помощью сульфидных катализаторов	77
1.2.2.2.2. Циклопропанирование диазосоединений	80
1.2.2.2.3. Аллилирование по Фриделю-Крафтсу	85
1.2.2.2.4. Реакции присоединения по тройной связи, катализируемые комплексом $[Mo_3S_4(PdCl)(tacn)_3](PF_6)_3$	88
1.2.2.2.5. Расщепление связи N-N в гидразинах	91
1.2.2.2.6. Моделирование активных центров нитрогеназы	91
1.2.3. Заключение	95

1.3. Механизмы реакций с участием треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама	97
1.3.1. Реакционная способность аква-комплексов	97
1.3.2. Реакции лигандного обмена в дифосфиновых комплексах $\{M_3Q_4\}$	103
1.3.3. Реакции замещения комплексов $\{M_3Q_4M'\}$	108
1.3.4. Взаимодействие сульфидных комплексов молибдена с алкинами	109
1.3.5. Заключение	113
<b>Глава 2. Экспериментальная часть</b>	<b>115</b>
2.1. Исходные реагенты	115
2.2. Высокотемпературные синтезы	116
2.3. Механохимические синтезы	116
2.4. Общая процедура восстановления нитроаренов	116
2.5. Оборудование и методы исследования	117
2.6. Методики синтеза	119
<b>Глава 3. Результаты и обсуждение</b>	<b>140</b>
3.1. Смешанно-халькогенидные кластерные комплексы: подходы к синтезу и строение	
3.1.1. Высокотемпературные реакции самосборки кластеров из простых веществ	142
3.1.1.1. Кластеры $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se_2)_3\}^{4+}$ и $\{M_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3\}^{4+}$ (M = Mo, W)	142
3.1.1.2. Синтез теллуродержащих комплексов $[Mo_3QTe_6(dtp)_3](dtp)$ (Q = S; Se)	149
3.1.1.3. Смешанно-халькогенидный кластер тантала $Ta_4S_{1.5}Se_{7.5}I_8$	153
3.1.2. Реакции обмена халькогена	154
3.1.2.1. Связевая изомерия в $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-SSe)_3(dtp)_3]Cl$ . Получение двух изомеров с разным типом координации лиганда $\mu_2-SSe$	154
3.1.2.2. Реакции кластеров $\{M_3Te_7\}^{4+}$ (M = Mo, W) с электрофильными реагентами: обмен теллура и комплексы с лигандом $TeS^{2-}$	157
3.1.2.3. Кластеры $\{Mo_3Se_7\}^{4+}$ и $\{Mo_3Se/S_7\}^{4+}$ с редокс-активными дитиолатными и диселенолатными лигандами	162
3.2. Кластерные комплексы молибдена и вольфрама с 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридином и их аналогами. Функциональные свойства	170
3.2.1. Дииминовые комплексы кластеров $\{M_3Q_7\}$ (M = Mo, W; Q = S, Se)	170
3.2.1.1. Гомолептические комплексы	170
3.2.1.2. Гетеролептические комплексы	176
3.2.2. Комплексы $\{Mo_2O_2S_2\}$ с 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и бифункциональными дитиоленами	184
3.2.3. Дииминовые комплексы кластеров $\{M_3S_4\}$ (M = Mo, W) и их медьсодержащих кубановых производных $\{M_3CuS_4\}$	189

3.2.3.1. Смешанно-лигандный комплекс $\{Mo_3S_4\}$ с 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином	
3.2.3.2. Комплексы $\{M_3S_4\}$ с тиомочевинной как предшественники дииминовых комплексов	192
3.2.3.3. Гомолептические комплексы с 1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридином и их производными	197
3.2.3.4. Гетеметаллические кубановые комплексы $\{M_3CuS_4\}$	205
3.2.4. Люминесцентные свойства	209
3.2.5. Свойства оптического ограничения	216
3.2.6. Фотокаталитические свойства в реакциях восстановления воды	223
3.2.7. Каталитические свойства в реакциях восстановления нитроаренов	235
3.3. Реакционная способность треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама. Механизмы реакций	242
3.3.1. Реакции лигандного обмена дитиофосфатных комплексов $\{Mo_3S_4\}$	242
3.3.2. Комплексы $\{Mo_3S_4\}$ с хиральными карбоксилатными лигандами: изучение динамических процессов в растворе методом ЯМР	250
3.3.3. Реакционная способность комплексов $\{M_3S_4\}$ по отношению к алкинам	257
3.3.3.1. Взаимодействие $[Mo_3S_4(асас)_3(ру)_3](PF_6)$ с btd и adc	258
3.3.3.2. Взаимодействие $[M_3S_4(асас)_3(ру)_3](PF_6)$ (M = Mo, W) с другими алкинами	
3.3.3.3. Реакции дииминовых комплексов $\{M_3S_4\}$ с алкинами	278
3.3.4. Кинетика образования кластера $\{Mo_3S_4Cu\}$	282
3.3.5. Кинетика взаимодействия $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbpy)_3][CuCl_2]$ с источниками галогенид- и тиоцианат-ионов	284
<b>Основные результаты и выводы</b>	<b>291</b>
<b>Список литературы</b>	<b>293</b>

## Введение

**Актуальность темы.** Химия треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама празднует свой 50-ти летний юбилей. В 1967 году сотрудниками ИНХ СО РАН (А.А. Опаловский, В.Е. Федоров, К.А. Халдояниди) были впервые получены халькогалогениды молибдена  $\text{Mo}_3\text{Q}_7\text{Cl}_4$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) [1], для которых позднее в 1974 году с помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что они имеют кластерную природу и содержат треугольные фрагменты  $\{\text{Mo}_3\text{Q}_7\}$ , связанные галогенидными лигандами в полимерные цепи [2]. Следует отметить, что термин «кластер» появился всего лишь тремя годами раньше в 1964 году и был введен Коттоном, чтобы выделить из огромного пласта координационных соединений те, в которых реализуются связи металл–металл. В силу своей чрезвычайно низкой реакционной способности кластерные халькогалогениды долгое время оставались без внимания. Только в конце 1980-х годов, когда были найдены эффективные способы их перевода в кластерные комплексы с островной структурой, началось бурное развитие этой химии, в том числе и в ИНХ СО РАН (д.х.н. В.П. Федин, д.х.н. О.А. Герасько, д.х.н. Ю.В. Миронов, д.х.н. М.Н. Соколов).

На сегодняшний день можно сказать, что трехядерные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама составляют наиболее обширное и хорошо изученное семейство электроно-избыточных кластерных соединений ранних переходных металлов [3-6]. За последнюю четверть века достигнут большой прогресс в этой области, связанный с целенаправленной функционализацией этих кластеров с помощью лигандов различного типа (в том числе и редокс-активных) и исследованием функциональных свойств комплексов на их основе. Многие статьи по этой теме опубликованы в высокорейтинговых журналах [5, 7-23]. К числу важнейших свойств, которыми обладают кластерные комплексы данного типа, можно отнести каталитические, электрохимические, магнитные, электрофизические, нелинейно-оптические и люминесцентные, которые подробно рассматриваются в литературном обзоре и в обсуждении результатов диссертации.

На момент начала данной работы (2008 г.) в этой уже тогда хорошо разработанной области кластерной химии существовали определенные пробелы, на заполнение которых и были направлены усилия соискателя. Ниже приведены некоторые важные результаты, полученные до 2008 года, а также существовавшие на тот момент нерешенные проблемы.

– Появились первые данные о получении смешанно-халькогенидных треугольных кластеров. В частности, были найдены подходы для селективного замещения экваториальных атомов серы в сульфидных кластерах  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_{\text{ax}}\text{S}_{\text{eq}})_3\}$  на атомы селена. В рамках кандидатской диссертации А.Л. Гуцина («Синтез и реакционная способность новых халькогенидных кластерных комплексов тантала, молибдена и вольфрама», 2007г.) удалось продвинуться в этом направлении и выделить ряд редких селенотеллуридных комплексов, в

частности,  $K_3\{[W_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-SeTe})_3(\text{CN})_6]\text{Br}\}$ , который является единственным примером структурно охарактеризованного соединения с неорганическим лигандом  $\text{TeSe}^{2-}$ . Несмотря на это, оставались открытыми ряд вопросов. Это возможность региоселективного введения атомов халькогена в  $\mu_3$ -мостиковую позицию, замещения атомов теллура в теллуридных кластерах  $\{M_3\text{Te}_7\}$  на серу или селен, получение комплексов с лигандом  $\text{TeS}^{2-}$  и другие.

– Были получены уникальные электропроводящие материалы на основе дитиолатных комплексов  $\{Mo_3S_7\}$ , в которых важную роль играют специфические невалентные контакты  $S\dots S$ . При этом селенидные и селеносульфидные производные не изучались, хотя большая склонность селена к формированию контактов  $Q\dots Q$  различного типа в этих кластерах могла бы привести к новым структурным особенностям и различиям в электронной проводимости.

– Многообразие комплексов с различными типами органических и неорганических лигандов, проявляющих электрохимические, магнитные и каталитические свойства, контрастировало с практически полным отсутствием производных с лигандами типа 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина. Учитывая исключительную важность металлокомплексов с этими лигандами для различных практических приложений, можно было ожидать, что координация их к треугольным кластерам приведет к появлению новых функциональных свойств.

– Был продемонстрирован широкий потенциал треугольных кластеров в катализе, хотя, в первую очередь, это касалось гетерометаллических производных, каталитические свойства которых обусловлены присутствием гетерометалла (никеля, палладия или меди). Систематическое исследование каталитических свойств комплексов  $\{M_3Q_4\}$  не проводилось. Данные о фотокаталитических превращениях и реакциях гидрирования практически отсутствовали.

– Была показана применимость некоторых кластерных комплексов в нелинейной оптике (НЛО) для ограничения мощности оптического излучения. При этом комплексы, содержащие  $\pi$ -донорные и/или  $\pi$ -акцепторные лиганды, которые могли бы улучшить НЛО характеристики, не изучались. Отсутствовала также информация о люминесцентных свойствах.

– Подробно исследовалась кинетика реакций лигандного обмена с участием аква- и дифосфиновых комплексов. Комплексы с другими лигандами, а также другие типы превращений затрагивались лишь фрагментарно. Реакции треугольных комплексов с алкинами, приводящие к присоединению одной или двух молекул алкина, известны с начала 1990-х, но кинетические исследования этих реакций, а также изучение их механизмов практически отсутствовали.

**Цель работы.** Целью работы является разработка синтетических подходов для направленной модификации треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама путем изменения их внутренней структуры (введение атомов халькогена разной природы или

координация ионов  $\text{Cu}^+$  к  $\mu_2$ -мостиковым атомам серы) и внешнего окружения с помощью координации гетероциклических дииминов и ряда других лигандов. Для достижения этой цели **поставлены следующие задачи:**

- поиск новых подходов для получения смешанно-халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама, включая теллурсодержащие, и выявление закономерностей их образования;
- разработка методов синтеза новых комплексов с гетероциклическими дииминами и некоторыми другими лигандами;
- детальное исследование строения, электронной структуры, электрохимических, магнитных, люминесцентных, нелинейно-оптических и каталитических свойств новых соединений и установление основных закономерностей;
- систематическое изучение реакционной способности и механизмов реакций с помощью ЯМР спектроскопии, спектрофотометрии (в том числе с применением метода остановленного потока) и квантово-химических методов.

**Научная новизна работы.** Разработаны оригинальные подходы для синтеза новых смешанно-халькогенидных комплексов, в которых атомы халькогена разной природы занимают строго определенные позиции. Один из них состоит в том, что в условиях самосборки из простых веществ в присутствии двух различных халькогенов кластерное ядро собирается вокруг более легкого атома, который, таким образом, занимает позицию максимальной связанности ( $\mu_3$  или  $\mu_4$ ). Другой подход основан на реакциях обмена халькогена в растворе с использованием дихлордисульфана ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) и позволяет вводить атомы серы в экваториальные положения теллуридных кластеров. Впервые синтезированы комплексы, содержащие кластерные ядра  $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$ ,  $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$ ,  $\{\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$ ,  $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}})_3\}^{4+}$ ,  $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})_{0.5}(\mu_3\text{-Se})_{0.5}(\mu_2\text{-Te})_3\}^{4+}$  и  $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})_{0.5}(\mu_3\text{-S})_{0.5}(\mu_2\text{-Te})_3\}^{4+}$ ,  $\{\text{W}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_{\text{ax}}\text{Te}_{\text{eq}})_3\}^{4+}$ . Впервые получены данные РСА для комплексов с неорганическим лигандом  $\text{TeS}^{2-}$ .

Впервые разработаны высокоэффективные методы синтеза нового семейства гетеро- и гомолептических комплексов молибдена и вольфрама на основе гетероциклических дииминов. Также впервые получены комплексы, содержащие в своем составе одновременно  $\pi$ -акцепторные диимины и  $\pi$ -донорные дитиолаты. Найденные подходы к гетеролептическим комплексам  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$  можно распространить на получение других смешанно-лигандных комплексов. Синтезированы лабильные к замещению комплексы  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  с тиомочевинной, которые можно рассматривать как доступные и удобные исходные соединения для синтеза других производных этих кластеров.

Проведено детальное исследование электронного строения и его взаимосвязи с редокс-поведением дииминных комплексов  $\{\text{M}_3\text{Se}_7\}$  и  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ . Найдено, что эти комплексы способны к обратимому одно-, двух- или трехэлектронному восстановлению при умеренных

потенциалах, которое центрировано как на металле, так и лиганде (диимин).

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

Проведено исследование нелинейно-оптических свойств дииминовых и диимино-дитиолатных би- и трехъядерных комплексов молибдена, по результатам которого выявлены новые оптические ограничители на основе кластеров  $\{Mo_3S_7\}$ . Определены закономерности влияния состава и структуры комплексов на свойства оптического ограничения. Установлено, что увеличение нуклеарности, а также введение дитиолатных лигандов и электродонорных заместителей на бипиридине способствует возрастанию этих свойств.

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

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

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

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

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

деметаллирования протекает по сложному механизму с участием внешнесферного аниона  $[\text{CuCl}_2]^-$ .

**Методология работы.** Данная работа выполнена в области координационной химии треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама. Основной частью работы является получение и выделение новых координационных соединений, выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа (РСА) и приготовление образцов для аналитических процедур, а также изучение физико-химических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений в работе использовались следующие методы: РСА, рентгенофазовый (РФА) и элементный анализы (СНН), термогравиметрический анализ (ТГА), ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{125}\text{Te}$ , масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электрическом поле (ESI-MS). Для изучения электронного строения и механизмов реакций, а также интерпретации спектров ЯМР и спектров поглощения использовались квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT или TD-DFT). Электрохимические свойства изучались с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). Изучение электропроводящих, магнитных, люминесцентных и нелинейно-оптических свойств проводилось в сотрудничестве с Университетом Валенсии (Испания), Университетом Хоккайдо (Япония) и Национальным Университетом Австралии. Кинетические исследования проводились при использовании ЯМР спектроскопии, ЭСП и метода остановленного потока, значительная часть которых осуществлялась в сотрудничестве с Университетом Кадиса (Испания). Для выяснения механизмов протекания реакций помимо вышеуказанных кинетических методов применялись также масс-спектрометрия (ESI-MS) и квантово-химические расчеты. Изучение каталитических свойств проходило в сотрудничестве с ИК СО РАН, Университетом Аликанте (Испания) и Университетом Кастельона (Испания). Для установления стабильности кластерного ядра катализаторов использовалась масс-спектрометрия. Для изучения природы каталитически активных центров в материалах на основе наночастиц  $\text{TiO}_2$  применялась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В работе получена фундаментальная информация о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, электрохимических, люминесцентных, электрофизических, нелинейно-оптических и каталитических свойствах, а также реакционной способности новых комплексов на основе треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама. Разработанные методики синтеза гетеро- и гомолептических комплексов молибдена и вольфрама с гетероциклическими дииминами носят универсальный характер и могут быть распространены на получение других комплексов с широким набором лигандов, в том числе и для селективного получения смешанно-лигандных комплексов. Найденная избирательность люминесцентных

комплексов на основе кластеров  $\{Mo_3S_7\}$  по отношению к ионам галогена может использоваться в будущем для создания галогенидных сенсоров. Полученные данные о каталитической активности некоторых дииминовых комплексов в процессах фоторазложения воды и восстановления нитроаренов можно использовать при разработке новых эффективных каталитических систем, в частности, для получения малодоступных и синтетически важных производных анилина в присутствии большого набора других функциональных групп. Данные о реакционной способности дииминовых комплексов по отношению к алкинам представляют теоретический интерес и способствуют развитию представлений о путях активации органических молекул на металл-сульфидных системах.

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

**На защиту выносятся:**

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

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

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

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

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

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

– каталитические свойства дииминовых комплексов в реакциях фоторазложения воды и восстановления ароматических нитросоединений;

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

**Личный вклад автора.** Цель и задачи работы, а также пути их решения определены и сформулированы автором с учетом советов д.х.н., профессора М.Н. Соколова (ИНХ СО РАН) и

профессора Р. Юсар (Университет Кастельона, Испания). Автору принадлежит решающая роль в разработке экспериментальных подходов, интерпретации, обобщении результатов и написании статей. Значительная часть синтетической работы, а также исследования электрохимических и каталитических свойств проводилась автором или при его непосредственном участии. Часть экспериментальной работы выполнена соискателем в группе профессора Розы Юсар Университета города Кастельона (Испания). Некоторые результаты получены аспирантом этого университета (Д. Рекатала) под руководством соискателя. Под руководством автора защищена одна кандидатская диссертация (Ю.А. Ларичева, ИНХ СО РАН), часть результатов которой вошла в данную работу.

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

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

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 344 страницах, включая 209 рисунков и 29 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной

части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (539 источников). Все представленные в работе результаты опубликованы, поэтому необходимые детали могут быть найдены в соответствующих статьях.

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

## Глава 1. Литературный обзор

Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама и их гетерометаллические кубановые производные содержат устойчивую группу из трех или четырех атомов металла, связанных мостиковыми атомами халькогена (серы, селена или теллура). Остальные координационные места атомов металла занимают терминальные лиганды (рис. 1). Наиболее распространены следующие структурные типы: "халькоген-насыщенные" кластеры  $\{M_3Q_7\}^{4+}$  с тремя дихалькогенидными мостиковыми лигандами, и "халькоген-ненасыщенные" кластеры  $\{M_3Q_4\}^{4+}$  с монохалькогенидными лигандами (рис. 1). В обоих случаях реализуется прямое связывание металл-металл, атомы металла образуют треугольник. Гетерометаллические кубановые кластеры  $\{M_3Q_4M'\}^{n+}$  можно рассматривать как продукт координации халькофильного переходного или постпереходного гетерометалла  $M'$  (в низкой степени окисления) к треугольному остову  $\{M_3Q_4\}^{4+}$  (рис. 1). В результате такой координации образуется кластер, в котором атом гетерометалла координирован тремя халькогенидными мостиковыми лигандами и чаще всего не образует связей металл-металл с другими атомами металла; количество вакантных мест для координации лигандов к гетерометаллу зависит от его природы. Атомы молибдена или вольфрама имеют (без учета связей металл-металл) искаженное пентагонально-бипиримидальное окружение из пяти мостиковых атомов халькогена и двух донорных атомов терминальных лигандов в случае кластеров  $\{M_3Q_7\}$  или искаженное октаэдрическое окружение из трех атомов халькогена и трех атомов терминальных лигандов (кластеры  $\{M_3Q_4\}$  и  $\{M_3Q_4M'\}$ ).

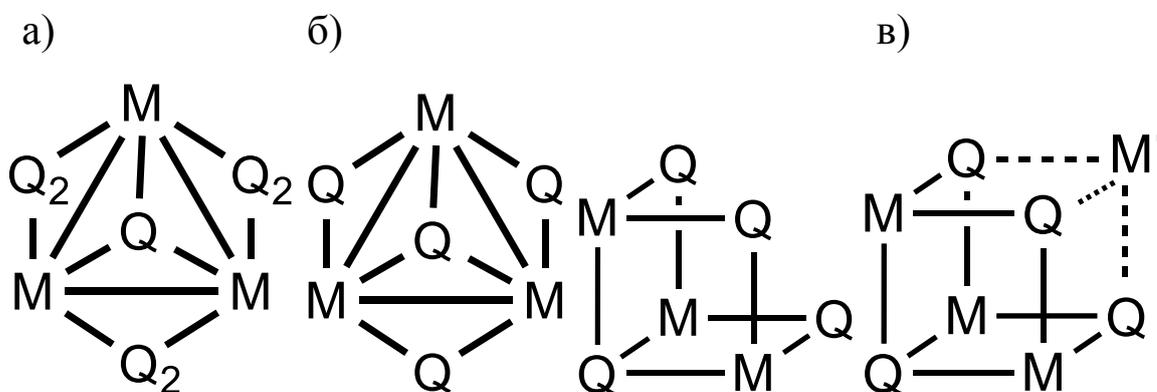


Рис. 1. Схематичное изображение кластеров  $\{M_3Q_7\}$  (а),  $\{M_3Q_4\}$  (б) и  $\{M_3Q_4M'\}$  (в)  
(Q – атомы халькогена (S, Se, Te))

Химия этих трех- и четырехъядерных кластеров с различными моно- и полидентатными лигандами интенсивно развивается с начала 1980-х годов прошлого столетия в различных научных центрах мира. Можно сказать, что это научное направление стало традиционным и для ИНХ СО РАН. К настоящему времени в ИНХ СО РАН защищено более 10 кандидатских и докторских диссертаций (О.А. Герасько, "Синтез, строение и химические свойства тиогалогенидных комплексов молибдена и вольфрама", 1989, кандидатская; Ю.В. Миронов,

"Полиядерные тио- и тиогалогенидные комплексы молибдена и вольфрама. Синтез, строение и взаимные превращения, 1990; М.Н. Соколов, "Синтез, строение и химические свойства треугольных кластерных тио- и селенокомплексов молибдена и вольфрама", 1992, кандидатская, "Халькогенидные кластеры ниобия, молибдена и вольфрама и гетерометаллические кластеры на их основе", 2003, докторская; А.В. Вировец, "Рентгеноструктурное и кристаллохимическое исследование соединений, содержащих кластерные фрагменты  $\{M_3X_7\}^{4+}$  и  $\{M_3X_4\}^{4+}$  (M = Mo, W, X = S, Se)", 1993, кандидатская, "Кристаллохимия халькогенидных кластерных соединений Mo, W, Re, Nb, Ta, координационных полимеров и супрамолекулярных соединений на их основе", 2013, докторская; В.П. Федин, "Синтез, строение и химические свойства тио- и селенокомплексов молибдена и вольфрама", 1994, докторская; И.В. Калинина, "Синтез, структура и свойства халькогенидных кубановых комплексов ниобия, тантала, молибдена и вольфрама", 2001, кандидатская; Д.Н. Дыбцев, "Халькогенидные кластерные комплексы Mo и W и супрамолекулярные соединения на их основе", 2002, кандидатская; Д.Г. Самсоненко, "Синтез и строение супрамолекулярных соединений кукурбитурила с моно- и полиядерными аквакомплексами металлов", 2002, кандидатская; Е.В. Чубарова, "Синтез, строение и реакционная способность треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама и их гетерометаллических кубановых производных", 2005, кандидатская; А.Л. Гуцин, "Синтез и реакционная способность новых халькогенидных кластерных комплексов тантала, молибдена и вольфрама", 2007, кандидатская; П.А. Петров, "Парамагнитные халькогенидные треугольные кластеры молибдена, вольфрама и рения с дифосфиновыми лигандами: синтез, строение и свойства", 2010, кандидатская; П.А. Абрамов, "Новые подходы к синтезу халькогенидных комплексов металлов 6-9 групп", 2010, кандидатская; Ю.А. Ларичева, "Синтез и физико-химические свойства трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров Mo и W с гетероциклическими дииминами", 2016, кандидатская), которые полностью или частично связаны с химией халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама.

На данный момент опубликованы многочисленные обзорные статьи и главы в книгах, посвященные различным аспектам химии этих кластеров (методам синтеза, изучению строения и электронной структуры, реакционной способности, физико-химическим свойствам) [3, 6, 24-27]. Несмотря на это, аспекты, связанные с изучением функциональных свойств этих кластеров и поиском потенциальных областей их применения, затронуты в этих работах лишь фрагментарно. Отчасти это связано с тем, что интенсивное развитие работ в этом направлении началось только в 2000-х годах. К примеру, изучение каталитической активности трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама началось лишь в конце 2000-х - начале 2010-х годов. На сегодняшний день накоплен большой объем материала, касающегося потенциального применения этих кластеров для создания новых функциональных материалов, который пока не

был систематизирован ни в одной из работ, включая литературные обзоры диссертаций. Поэтому одна из задач настоящего литературного обзора заключалась в том, чтобы заполнить эту нишу. Во втором блоке обзора собрана информация по электронному строению, электрохимическим и магнитным свойствам, а также каталитическим свойствам комплексов на основе кластеров  $\{M_3Q_7\}^{4+}$ ,  $\{M_3Q_4\}^{4+}$  и гетерометаллических производных  $\{M_3Q_4M'\}^{n+}$ . В третьем разделе суммированы данные по механизмам реакций с участием трех- и четырехъядерных кластеров. Несмотря на то, что изучение реакционной способности этих кластеров кинетическими методами началось еще в 1980-х годах (работы проф. Д. Сайкса, Университет Ньюкасл-апон-Тайн), этот аспект химии также мало затрагивался при обсуждении в других обзорах. Наконец, в первом блоке рассматривается достаточно специфический и менее распространенный в кластерной химии класс соединений – это смешанные по халькогену трехъядерные кластеры молибдена и вольфрама. Эта часть обзора написана в более широком контексте, в нее включены все известные на сегодняшний день смешанно-халькогенидные металлокомплексы, начиная с моноядерных и заканчивая полиядерными и кластерными комплексами.

## 1.1. Смешанно-халькогенидные комплексы металлов: подходы к синтезу и особенности строения

### 1.1.1. Реакции металлокомплексов с полигетерохалькогенидами

*Полигетерохалькогенидные анионы.* О простых солях с гетерохалькогенидными анионами, содержащими одновременно серу и селен, практически ничего не известно. Имеются очень старые и непроверенные данные о существовании солей типа  $KSSe$  [28]. Сообщается также о соединениях  $[Mn(MeNH_2)_6](S_5)_{0.15}(S_{1.57}Se_{2.43})_{0.85}$  и  $[Mn(NH_3)_6](Se_{2.29}S_{2.71})$ , содержащих анионы  $(S/Se)_4^{2-}$  и  $(S/Se)_5^{2-}$ , которые получают в сольвентотермальных условиях из простых веществ в жидком аммиаке или метиламине [29].

Напротив, смешанные  $Te/S$  и  $Te/Se$  анионы широко распространены. Известны различные анионы вида  $[Te_mSe_n]^{2-}$ :  $[TeSe_2]^{2-}$  [30],  $[TeSe_3]^{2-}$  [30, 31],  $[Te(Se_5)_2]^{2-}$  [32],  $[Te(Se_5)_3]^{4-}$  [33],  $[\{Te(Se_2)\}_2(\mu_2-Se_2)]^{2-}$  [33],  $[Te_3Se_6]^{2-}$  [34],  $[Te_3Se_7]^{2-}$  [34]. Для их получения используются высокотемпературные твердофазные, сольвентотермальные и растворные методы синтеза. Анионы  $[TeSe_2]^{2-}$ ,  $[TeSe_3]^{2-}$ ,  $[Te(Se_5)_2]^{2-}$ ,  $[Te(Se_5)_3]^{4-}$  и  $[\{Te(Se_2)\}_2(\mu_2-Se_2)]^{2-}$  содержат атомы  $Te(II)$  или  $Te(IV)$ , связанные с  $Se_n^{2-}$  ( $n = 1, 2, 5$ ).

Получение и выделение солей с анионами  $[TeSe_2]^{2-}$  и  $[TeSe_3]^{2-}$  упоминается еще в 1971 году [35], хотя первые кристаллографические данные получены гораздо позднее для солей  $Na_2TeSe_3$  и  $K_2TeSe_3$  [31]. В этой же статье описывается и первая структура  $(2,2,2\text{-срут-}K)_2TeSe_{10}$ , содержащая анион  $[Te(Se_5)_2]^{2-}$  (изоструктурный анионам  $[Te(S_5)_2]^{2-}$  и  $Se_{11}^{2-}$ ), в котором два фрагмента  $Se_5^{2-}$  бидентатно связаны с атомом теллура(II), образуя плоско-

квадратное окружение теллура (рис. 2). Изоструктурные соли  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Te}(\text{S}_5)_2]$  и  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Te}(\text{Se}_5)_2]$  могут быть получены по реакциям  $\text{K}_2\text{S}_5$  с  $\text{Na}_2\text{Te}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Se}_5$  с  $\text{Te}$ , соответственно, в диметилформамиде (ДМФА) в присутствии  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  [36].

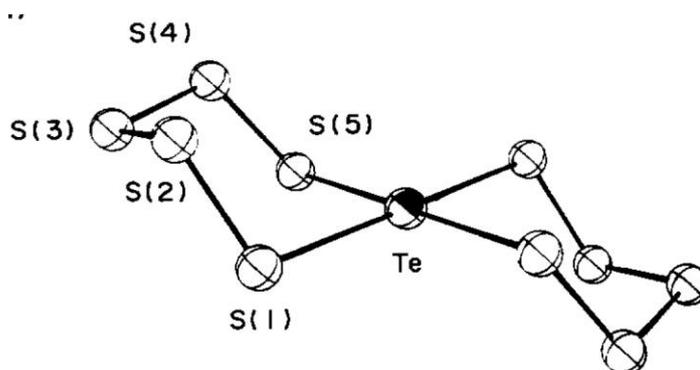


Рис. 2. Строение аниона  $[\text{Te}(\text{S}_5)_2]^{2-}$

Сообщается также о получении смеси, содержащей анионы с разным соотношением S/Se,  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ ,  $[\text{TeSSe}_2]^{2-}$ ,  $[\text{TeS}_2\text{Se}]^{2-}$  и  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ , идентифицированных с помощью  $^{77}\text{Se}$  и  $^{125}\text{Te}$  ЯМР спектроскопии [30].

Соли с пирамидальным анионом  $[\text{TeS}_3]^{2-}$  ( $\text{K}_2\text{TeS}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{TeS}_3$ ) известны с 1974 года [37]. Соль  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{TeS}_3]$ , полученная по реакции  $\text{Et}_4\text{NCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4$  и  $\text{Te}$  в ацетонитриле, взаимодействует с серой, давая соль  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Te}(\text{S}_5)(\text{S}_7)]$ , которая превращается в  $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Te}(\text{S}_5)_2][\text{Te}(\text{S}_7)_2]$  в результате перекристаллизации из горячего ацетонитрила. Эти соли содержат анионы  $[\text{Te}(\text{S}_5)(\text{S}_7)]^{2-}$  и  $[\text{Te}(\text{S}_7)_2]^{2-}$ , в которых полисульфидные лиганды, как и в случае  $[\text{Te}(\text{S}_5)_2]^{2-}$  и  $[\text{Te}(\text{Se}_5)_2]^{2-}$ , бидентатно связаны с атомом теллура, образуя плоско-квадратную геометрию [38].

Полианион  $^{1}_{\infty}[\text{TeSe}_4]^{2-}$  (рис. 3) с квадратной геометрий вокруг  $\text{Te}(\text{II})$  обнаружен только в структуре  $\text{Rb}_2\text{TeSe}_4$ , полученного при нагревании  $\text{Rb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Te}$  и  $\text{Se}$  [39], хотя такой тип окружения теллура является типичным для полителлуридов и встречается, к примеру, в структурах пентателлуридов. Тиоаналог  $[\text{TeS}_4]^{2-}$  до сих пор не обнаружен.

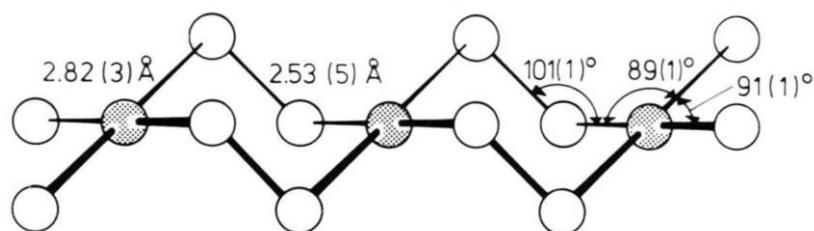
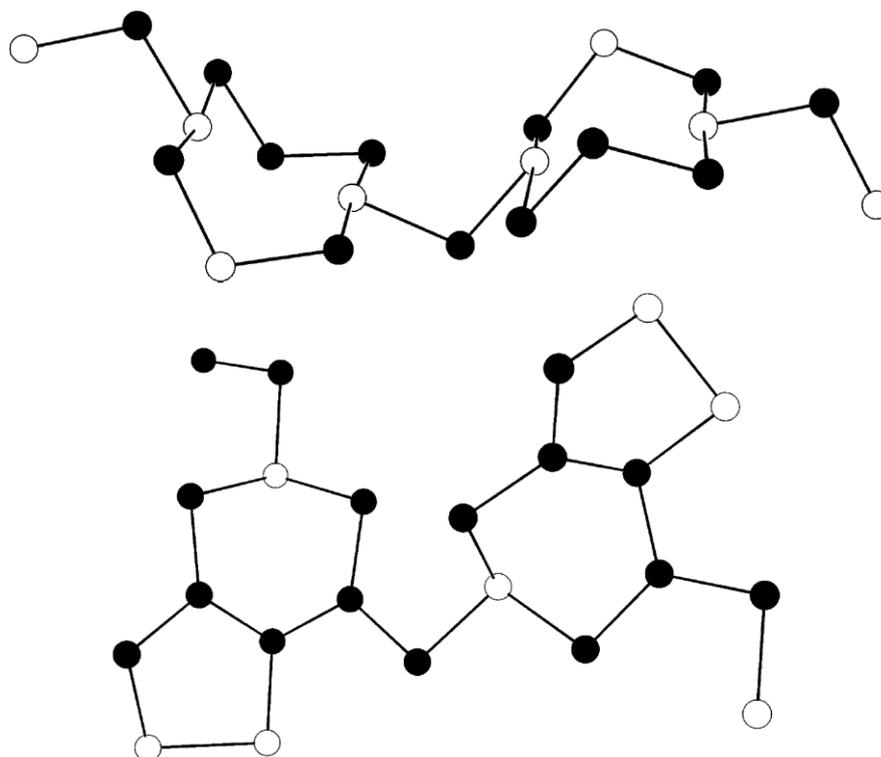


Рис. 3. Строение  $^{1}_{\infty}[\text{TeSe}_4]^{2-}$  в  $\text{Rb}_2\text{TeSe}_4$  (серые кружки – теллур, белые – селен)

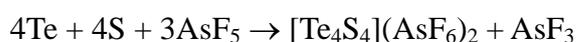
Анионы  $[\text{Te}_3\text{Se}_6]^{2-}$  и  $[\text{Te}_3\text{Se}_7]^{2-}$  образуются в реакциях между анионами  $\text{Te}_n^{2-}$  и  $\text{Se}_n^{2-}$  в ДМФА при комнатной температуре и выделены в виде солей тетраэтиламмония. [34]. Этим же способом могут быть получены соединения  $(\text{PPN})_2[\text{TeSe}_{10}]$  (**PPN** = бис(трифенилфосфин)иминий),  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Te}_2\text{Se}_2]$  и  $(\text{NEt}_4)_2[\text{TeSe}_3]$ . Соли  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Te}_3\text{Se}_6]$  и  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Te}_3\text{Se}_7]$  содержат бесконечные анионные цепочки, разделенные катионами  $\text{NEt}_4^+$  (рис.

4). В случае  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Te}_3\text{Se}_6]$  цепочка состоит из восьмичленных колец  $\text{Te}_3\text{Se}_5$ , имеющих конформацию «открытой книги», связанных мостиковыми атомами селена.  $^{77}\text{Se}$  ЯМР спектр  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Te}_3\text{Se}_6]$  показывает три резонансных сигнала при 290, 349 и 771 м.д., что согласуется со структурой твердого тела. В структуре  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Te}_3\text{Se}_7]$  присутствуют циклы  $\text{Te}_3\text{Se}_6$ , состоящие из пяти и шестичленных колец, связанные атомами селена. Кольцо  $\text{Te}_3\text{Se}_6$  можно рассматривать как неорганический аналог бициклононана. Анион  $[\text{Te}_2\text{Se}_2]^{2-}$  в  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Te}_2\text{Se}_2]$  представляет собой цепочку Se-Te-Te-Se, в которой терминальные атомы селена находятся в транс-положении по отношению друг к другу.

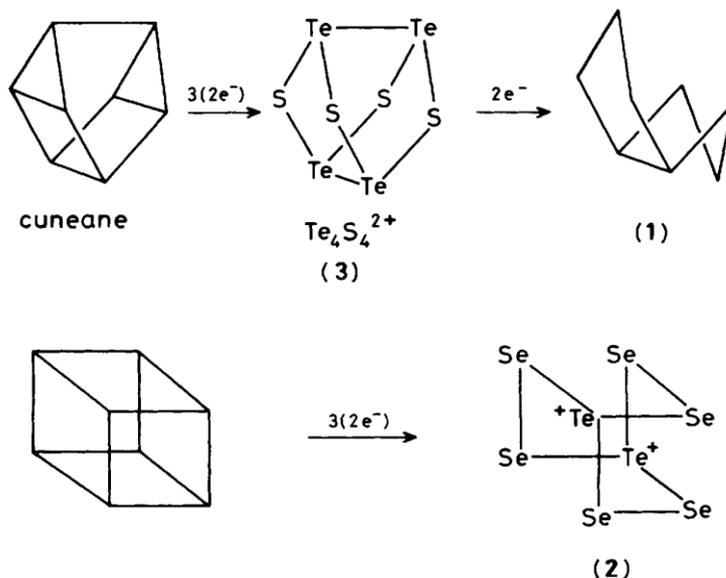


**Рис. 4.** Строение анионов  $[\text{Te}_3\text{Se}_6]^{2-}$  (вверху) и  $[\text{Te}_3\text{Se}_7]^{2-}$  (внизу). Атомы селена показаны черными кружками, атомы теллура – белыми

*Полигетероатомные катионы.* Хорошо известно, что пентафториды мышьяка и сурьмы реагируют с серой, селеном или теллуром в жидком  $\text{SO}_2$ , образуя кристаллические ионные соединения, содержащие полигомоатомные катионы, например,  $[\text{S}_8](\text{AsF}_6)_2$ ,  $[\text{Se}_{10}](\text{SbF}_6)_2$ ,  $[\text{Te}_6]_2(\text{AsF}_6)_2$  [40] [41]. Смеси халькогенов могут окисляться в этих условиях, давая различные полигетероатомные катионы:  $[\text{Te}_2\text{Se}_2]^{2+}$ ,  $[\text{Te}_2\text{Se}_6]^{2+}$ ,  $[\text{Te}_2\text{Se}_8]^{2+}$ ,  $[\text{Te}_3\text{S}_3]^{2+}$ ,  $[\text{Te}_4\text{S}_4]^{2+}$ . Так, при взаимодействии стехиометрических количеств теллура, серы и пентафторида мышьяка в жидком  $\text{SO}_2$  образуется аддукт  $[\text{Te}_4\text{S}_4](\text{AsF}_6)_2 \cdot \text{SO}_2$  [42].



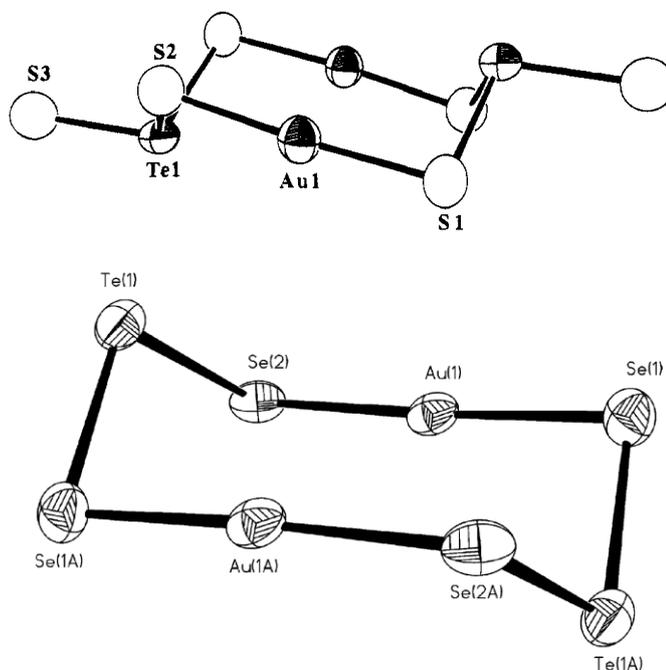
Строение катиона  $[\text{Te}_4\text{S}_4]^{2+}$  напоминает строение кунеана  $\text{C}_8\text{H}_8$  (рис. 5). Для сравнения полигомоатомные аналоги  $[\text{S}_8]^{2+}$  и  $[\text{Se}_8]^{2+}$  имеют структуру бисциклооктана. Катион  $[\text{Te}_2\text{S}_6]^{2+}$  имеет кубано-подобное строение (куб, в котором удалены три ребра) (рис. 5).



**Рис. 5.** Структура катионов  $[\text{Te}_4\text{S}_4]^{2+}$  (вверху) и  $[\text{Te}_2\text{S}_6]^{2+}$  (внизу)

*Комплексы металлов с полигетерохалькогенидными лигандами.* Несмотря на многообразие полигетерохалькогенидных анионов, примеров их координации к металлоцентру не так много. Металлокомплексы с такими лигандами ограничены биядерными комплексами Ag(I) и Au(II) и трехъядерными комплексами Zr и Hf.

Биядерный комплекс  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Au}_2(\text{TeS}_3)_2]$  (рис. 6) получен взаимодействием AuCN с  $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{TeS}_3$  в ДМФА при 23°C [43]. В структуре соединения каждый лиганд  $\text{TeS}_3$  бидентатно координируется к золоту(I) через атомы серы.



**Рис. 6.** Вид комплексных анионов  $[\text{Au}_2(\text{TeS}_3)_2]^{2-}$  (вверху) и  $[\text{Au}_2(\text{TeSe}_2)_2]^{2-}$  (внизу). Некоторые длины связей (Å) и углы (°): Au1-S1, 2.280(7); Au1-S2, 2.302(7); Te1-S1, 2.378(8); Te1-S2, 2.392(8); Te1-S1, 2.272(8); S1-Au-S2, 174.8(3); S1-Te1-S2, 100.6(3); S1-Te1-S3, 102.2(3); S2-Te1-S3, 102.7(3); Au1-S1-Te1, 99.2(2); Au1-S2-Te1, 95.3(3) (в  $[\text{Au}_2(\text{TeS}_3)_2]^{2-}$ ) и Au1-Se1, 2.402(1); Au1-Se2, 2.407(1); Te1-Se1, 2.493(1); Te1-Se2, 2.487(1); Se1-Au-Se2, 177.41(3); Au1-Se1-Te1, 99.64(3); Au1-Se2-Te1, 96.66(3); Se1-Te1-Se2, 104.71(3) (в  $[\text{Au}_2(\text{TeSe}_2)_2]^{2-}$ )

Схожий биядерный комплекс  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Au}_2(\text{TeSe}_2)_2]$  (рис. 6) образуется в реакции  $\text{AuCN}$  с  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  в ДМФА в присутствии  $\text{PEt}_3$  и  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  или в реакции  $\text{AuCN}$  с  $\text{Na}_2\text{TeSe}_2$  в ДМФА [44]. Анион  $\text{TeSe}_2^{2-}$  выступает как бидентатный лиганд, связывая два атома золота. В присутствии  $\text{PEt}_3$  реакция  $\text{AuCN}$  с  $\text{TeSe}_2^{2-}$  приводит исключительно к комплексу  $[\text{Au}_2(\text{Te}_2)_2]^{2-}$  с двумя дителлуридными лигандами.

Комплексы  $\text{Ag(I)}$ ,  $[\text{Ag}_2\text{Te}(\text{TeS}_3)_2]^{2-}$  и  $[\text{Ag}_2\text{Te}(\text{TeSe}_3)_2]^{2-}$  (рис. 7), получены из  $\text{AgNO}_3$  или  $\text{AgBF}_4$  добавлением  $\text{K}_2\text{Te}$  и  $\text{S}$  или  $\text{K}_2\text{Se}$  и  $\text{Te}$ , соответственно [43]. Изоструктурные анионы содержат треугольную плоскость  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , связанную с двумя фрагментами  $\text{TeQ}_3^{2-}$ . Формальная степень окисления атома теллура в треугольнике равна нулю, что согласуется с длинными расстояниями  $\text{Te-Q}$  и образованием линейного фрагмента  $\text{Q-Te-Q}$  (изоэлектронный линейному аниону  $\text{I}_3^-$ ). Эти комплексы можно рассматривать как биядерные, в которых каждый атом серебра связан с одним атомом теллура и двумя атомами  $\text{Q}$  полидентатного аниона  $\text{Te}(\text{TeQ}_3)_2^{4-}$ .  $^{125}\text{Te}$  ЯМР спектр  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ag}_2\text{Te}(\text{TeSe}_3)_2]$  подтверждает присутствие двух типов атомов теллура (874.7 и -488.4 м.д.). Колебания  $\nu(\text{TeS})$  и  $\nu(\text{TeSe})$  наблюдаются при 356 и 237  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно.

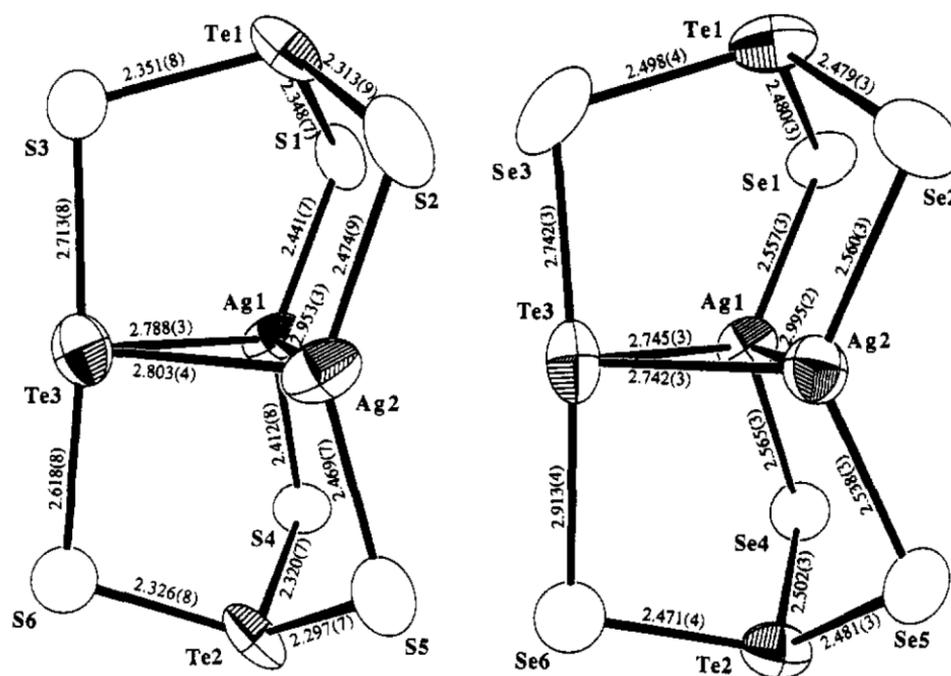


Рис.7. Структура  $[\text{Ag}_2\text{Te}(\text{TeS}_3)_2]^{2-}$  и  $[\text{Ag}_2\text{Te}(\text{TeSe}_3)_2]^{2-}$

Изоструктурные соединения  $(\text{PPh}_4)[(\text{CpM}(\mu_2\text{-Se}_2)_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-TeSe}_3)]$  ( $\text{Cp}$  = циклопентадиенид;  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) (рис. 8) синтезированы по реакции  $\text{Na}_2[\text{TeSe}_3]$  с  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  в ДМФА [45]. Они содержат треугольник из трех фрагментов  $\text{MCp}$ , связанных мостиковыми лигандами  $\mu_2\text{-Se}_2^{2-}$ ,  $\mu_3\text{-TeSe}_3^{2-}$  и  $\mu_3\text{-O}^{2-}$ , и являются единственными примерами металлокомплексов с тридентатным лигандом  $\mu_3\text{-TeSe}_3^{2-}$ .

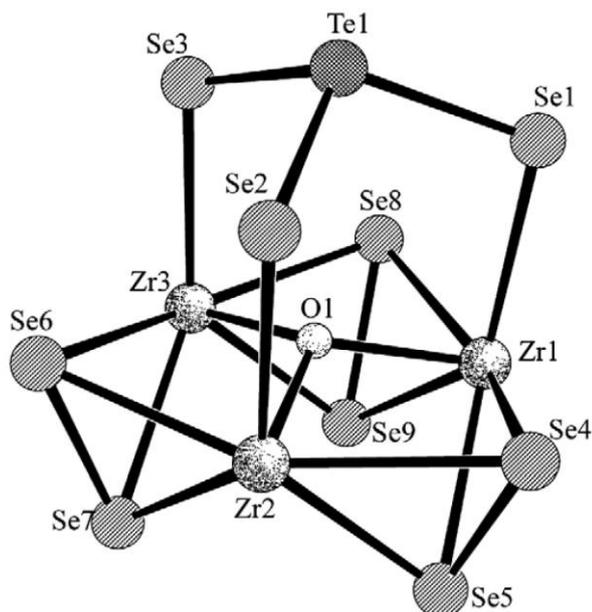


Рис. 8. Строение ядра  $[\text{Zr}(\mu_2\text{-Se}_2)_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-TeSe}_3)]$  в  $(\text{PPh}_4)[(\text{CpZr}(\mu_2\text{-Se}_2)_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-TeSe}_3))]$

### 1.1.2. Реакции замещения и присоединения халькогена в моно- и биядерных комплексах

*Реакции замещения халькогена.* Комплекс  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Hg}(\text{Te}_2\text{Se}_2)_2]$  (рис. 9), содержащий цепочечный анион  $[\text{Se-Te-Te-Se}]^{2-}$ , получен замещением центральных атомов селена в  $[\text{Hg}(\text{Se}_4)_2]^{2-}$  (эти атомы не связаны с Hg) с помощью  $\text{Et}_3\text{PTe}$  [46]. Атом ртути имеет искаженное тетраэдрическое окружение из атомов селена. Если использовать менее 4 эквивалентов  $\text{Et}_3\text{PTe}$ , то образуются различные анионы  $[\text{Hg}(\text{Te}_n\text{Se}_{8-n})_2]^{2-}$ .

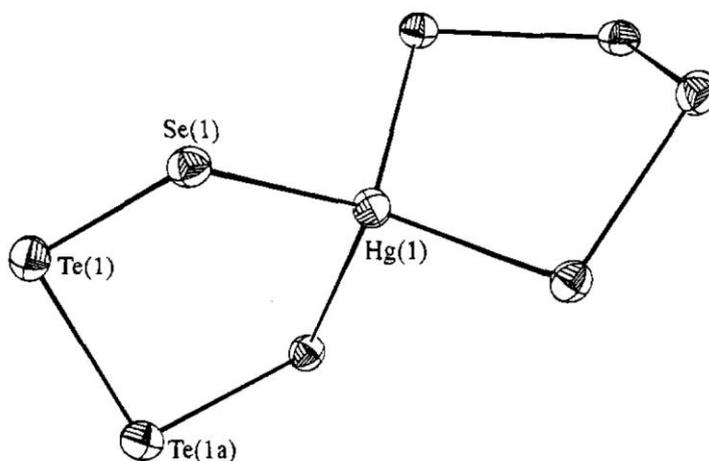
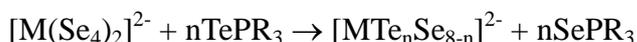


Рис. 9. Вид аниона  $[\text{Hg}(\text{Te}_2\text{Se}_2)_2]^{2-}$  (термические эллипсоиды с вероятностью 50%).

Длины связей (Å): Hg1-Se1, 2.673(1); Se1-Te1, 2.516(2); Te1-Te1a, 2.729(2)

В схожих условиях получают и комплексы других металлов  $[\text{M}(\text{Te}_n\text{Se}_{8-n})_2]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}; n = 0-4$ ) согласно уравнению.



*Реакции замещения халькогена в биядерных комплексах ниобия.* В реакции селенохлорида ниобия  $\text{NbSe}_2\text{Cl}_2$  с расплавом роданида калия образуется биядерный комплекс

$[\text{Nb}_2(\text{SSe})_2(\text{NCS})_8]^{4-}$  [47].



Выделенная соль  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2(\text{SSe})_2(\text{NCS})_8]$  не устойчива на воздухе и гидролизуется в водном растворе. Наличие группировки  $\text{SSe}^{2-}$  установлено с помощью КР спектроскопии. Реакция этой соли с диэтилдитиокарбаматом натрия в воде с последующей экстракцией хлористым метиленом и кристаллизацией из него приводит к продукту  $[\text{Nb}_2\text{S}_{1.72}\text{Se}_{2.28}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ , который является твёрдым раствором нескольких изоструктурных комплексов, содержащих мостиковые фрагменты  $\text{SSe}$ ,  $\text{S}_2$  и  $\text{Se}_2$ . В КР спектре наблюдаются полосы колебаний группы  $\text{S}_2$  ( $560 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{SeS}$  ( $456 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{Se}_2$  ( $361 \text{ см}^{-1}$ ) [48]. Более детальное изучение процессов замещения селена на серу в кластере  $\{\text{Nb}_2(\text{Se}_2)_2\}^{4+}$  в реакции  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2(\text{SSe})_2(\text{NCS})_8]$  с расплавленным роданидом калия (с последующим переводом в дитиокарбамат) с помощью масс-спектрометрии показывает, что уже через 10 мин после начала реакции образуются смесь моно- и дизамещенного комплексов,  $[\text{Nb}_2(\text{SeS})(\text{Se}_2)(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$  и  $[\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{S}_2(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ . При увеличении времени реакции до 30 минут доминирующим продуктом является уже  $[\text{Nb}_2(\text{SeS})(\text{S}_2)(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$  и появляется значительное количество  $[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ . После трёхчасовой реакции получается  $[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$  с небольшой примесью  $[\text{Nb}_2(\text{SeS})(\text{S}_2)(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ . Таким образом, реакции  $\text{NbSe}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с расплавом  $\text{KSCN}$  протекают не селективно и не могут быть использованы для получения индивидуальных представителей семейства кластеров  $\{\text{Nb}_2\text{S}_x\text{Se}_{4-x}\}^{4+}$ .

Нагревание смеси  $\text{NbSe}_2\text{I}_2$ ,  $\text{Te}$  и  $\text{I}_2$  при  $500^\circ\text{C}$  не приводит к замещению селена на теллур в кластерном ядре. Вместо этого образуется комплекс  $[\text{Nb}_2(\text{Se}_2)_2(\text{Te}_2\text{I}_6)_2]$  (рис. 10), в котором к кластеру  $\{\text{Nb}_2(\text{Se}_2)_2\}^{4+}$  тетраденратно координируются два аниона  $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$  [49].

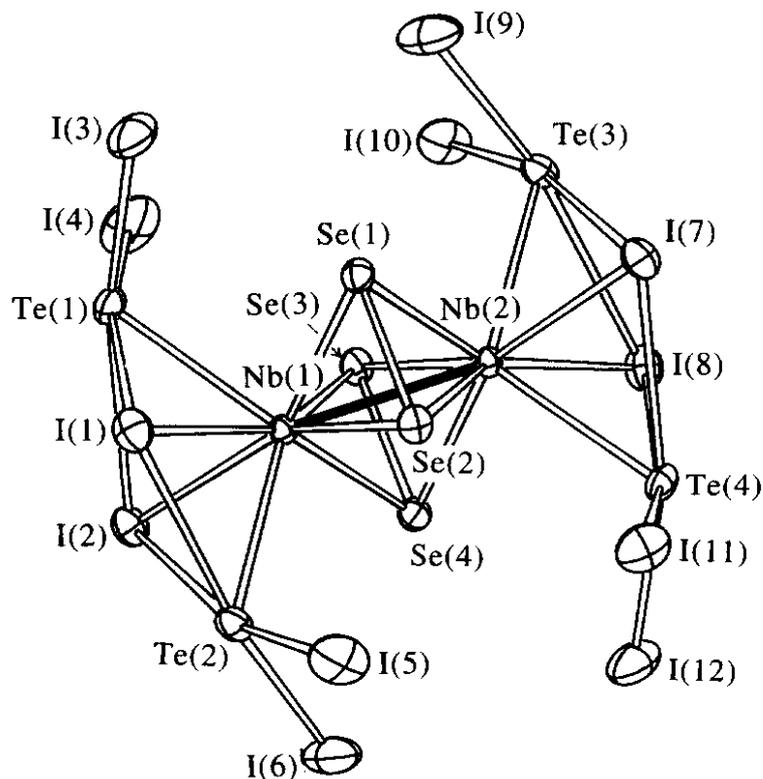


Рис. 10. Изображение молекулы  $[\text{Nb}_2(\text{Se}_2)_2(\text{Te}_2\text{I}_6)_2]$  (эллипсоиды с вероятностью 50%)

Дитиокарбаматный комплекс  $[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2(\text{Et}_4\text{NCS}_2)_4]$  взаимодействует с  $\text{SePEt}_3$  в присутствии  $\text{PEt}_3$  с образованием  $[\text{Nb}_2(\text{Se}_2)_2(\text{Et}_4\text{NCS}_2)_4]$  в результате полного замещения атомов серы на селен [50]. Реакция не протекает без добавления свободного фосфина. Предполагаемый механизм представлен на рис. 11 и включает образование интермедиата  $[\text{Nb}_2(\text{SeS})(\text{S}_2)(\text{Et}_4\text{NCS}_2)_4]$ .

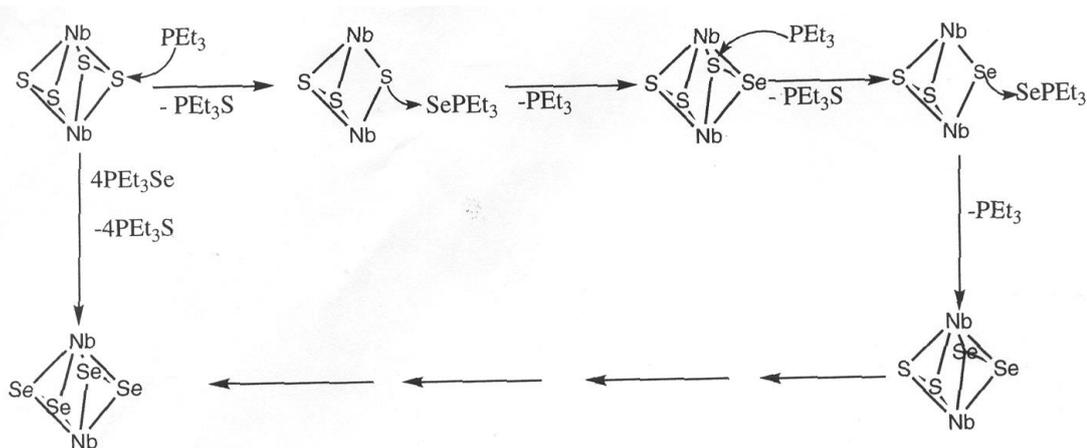


Рис. 11. Предполагаемый механизм превращения  $[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2]^{4+}$  в  $[\text{Nb}_2(\text{Se}_2)_2]^{4+}$  под действием смеси  $\text{PEt}_3\text{Se}/\text{PEt}_3$

При проведении аналогичной реакции между  $[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2(\text{Et}_4\text{NCS}_2)_4]$  и  $\text{TePEt}_3$  удалось выделить комплекс  $[\text{Nb}_2(\text{S})(\text{Te}_2)(\text{Et}_4\text{NCS}_2)_4]$  (рис. 12), содержащий одновременно группы  $\mu\text{-S}$  и  $\mu\text{-Te}_2$ . Напротив, реакция  $[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2(\text{acac})_4]$  ( $\text{acac}$  = ацетилацетонат) с  $\text{TePEt}_3$  приводит только к элиминированию серы и образованию  $[\text{Nb}_2(\text{S})_2(\text{acac})_4]$  [50].

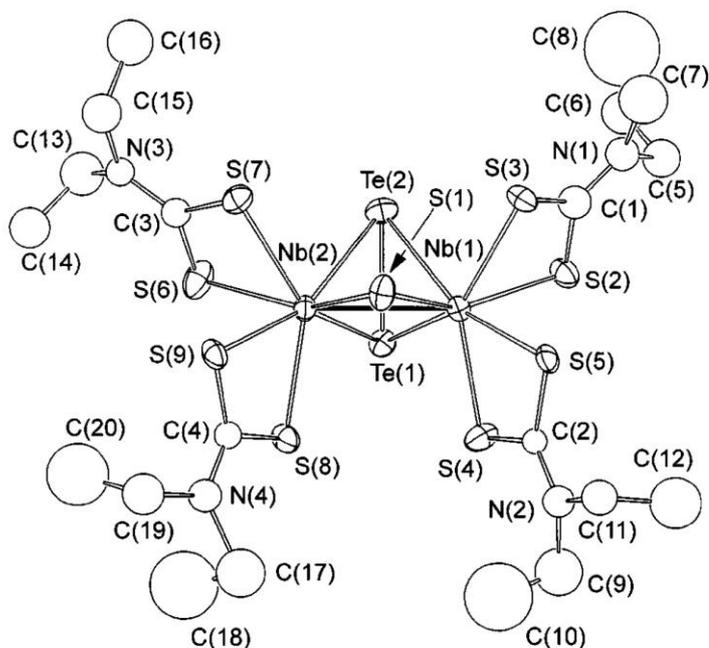


Рис. 12. Строение  $[\text{Nb}_2(\text{S})(\text{Te}_2)(\text{Et}_4\text{NCS}_2)_4]$

Реакции присоединения халькогена. Взаимодействие  $[\text{Cp}^*_2\text{V}_2(\mu_2\text{-S})_3]$  ( $\text{Cp}^*$  = пентаметилциклопентадиенид) с  $\text{Na}_2\text{Se}_5$  приводит к образованию комплекса  $[\text{Cp}^*_2\text{V}_2(\mu_2\text{-S})_2(\mu_2\text{-SSe})]$  (рис. 13), выделенного в чистом виде и охарактеризованного ЯМР и масс-спектрами [51].

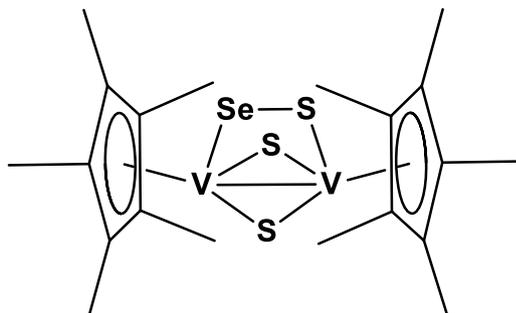


Рис. 13. Строение  $[\text{Cp}^*_2\text{V}_2(\mu_2\text{-S})_2(\mu_2\text{-SSe})]$

Спектроскопическими методами показано, что реакция  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{Se}\equiv\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  с  $\text{S}_8$ , конечным продуктом которой является  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{S}\equiv\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ , протекает через образование интермедиатов  $[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_5(\text{SSe})]$  и  $[\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4(\text{SSe})]$  с лигандом  $\text{SSe}^{2-}$ , однако в твердую фазу они не были выделены [52].

При взаимодействии  $[\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{THF})_2(\mu\text{-Te})]$  с  $\text{Se}$  образуется смесь продуктов, один из которых смешанно-халькогенидный комплекс предположительного состава  $[\text{Cp}_2\text{Sm}]_2(\text{Se}_2\text{Te}_b)(\text{ТГФ})$  ( $a + b = 3$ ; **ТГФ** = тетрагидрофуран) [53]. Соединение изоструктурно  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^3\text{-Se}_3)(\text{ТГФ})$  с мостиковым анионом  $\text{Se}_3^{2-}$  (рис. 14).

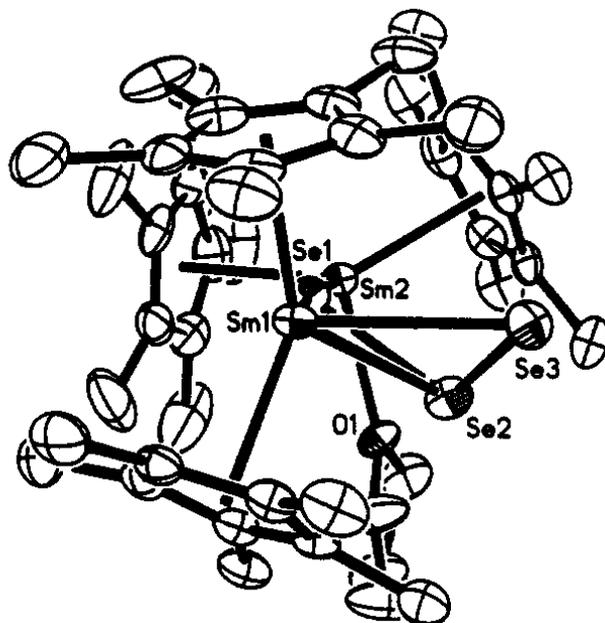
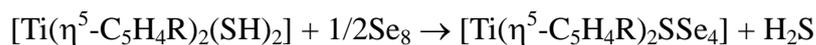


Рис. 14. Строение  $[(C_5Me_5)_2Sm]_2(\mu-\eta^1:\eta^3-Se_3)(ТГФ)$

Комплексы титана  $[Ti(\eta^5-C_5H_4R)_2SSe_4]$  ( $R = H, Me, SiMe_3$ ) с хелатным лигандом  $SSe_4^{2-}$  получены по реакции  $[Ti(\eta^5-C_5H_4R)_2(SH)_2]$  с красным селеном в  $CS_2$  [54].



Кристаллическая структура  $[Ti(Cp)_2SSe_4]$  установлена методом PCA (рис. 15) [55]. Атом титана имеет тетраэдрическое окружение и связан с лигандом  $SSe_4^{2-}$  через атомы серы и селена. Длина связи S-Se составляет 2.267 Å (сумма ковалентных радиусов серы и селена 2.22 Å).

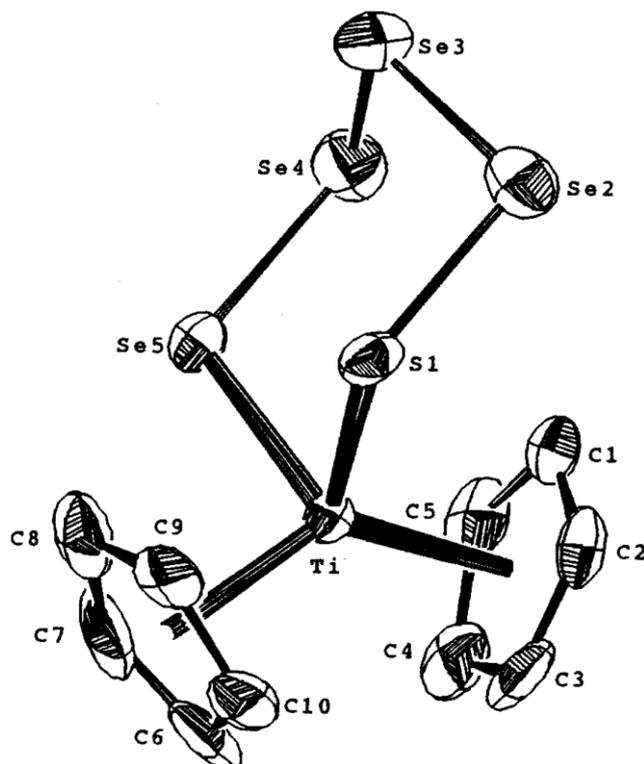


Рис. 15. Молекулярная структура  $[Ti(Cp)_2SSe_4]$

Упомянуется также о получении комплекса  $[\text{Ti}(\text{MeCp})_2\text{S}_x\text{Se}_{5-x}]$  ( $x \approx 2$ ), реакция которого с  $[\text{Ir}(\text{dppe})_2\text{Cl}]$  (**dppe** = 1,2-бис(дифенилфосфино)этан) после хроматографической очистки приводит к смеси продуктов:  $[\text{Ir}(\text{S}_2)(\text{dppe})_2]\text{Cl}$  (6%),  $[\text{Ir}(\text{Se}_2)(\text{dppe})_2]\text{Cl}$  (75%) и  $[\text{Ir}(\text{SSe})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$  (17%). Образование стабильного смешанно-халькогенидного комплекса с лигандом  $\text{SSe}^{2-}$  доказано с помощью ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии, но выделить этот комплекс из смеси не удалось [56].

Таким образом, реакции замещения и присоединения халькогена в моно- и биядерных комплексах металлов протекают, как правило, не селективно. Общие подходы практически отсутствуют.

### 1.1.3. Реакции замещения и присоединения халькогена в трехъядерных комплексах молибдена и вольфрама

*Кластеры*  $\{M_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_{ax}\text{Se}_{eq})_3\}^{4+}$ . Кластеры этого типа были впервые идентифицированы в галогенидных комплексах молибдена  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{SSe})_3\text{X}_6]^{2-}$  (рис. 16), полученные с высокими выходами при нагревании галогенидных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с  $\text{SePPh}_3$ . Атомы селена в них занимают исключительно экваториальные положения, что доказано с помощью РСА. Последующее замещение аксиальных и тем более апикального атомов серы не происходит. Соль  $(\text{Ph}_3\text{EtP})_2[\text{Mo}_3\text{S}(\text{SSe})_3\text{Cl}_6]$  была первым примером структурно охарактеризованного соединения, содержащего лиганд  $\text{SSe}^{2-}$  [57]. Позднее были определены кристаллические структуры для  $(\text{PPN})_2[\text{Mo}_3\text{S}(\text{SSe})_3\text{Cl}_6]$  [58] и  $(\text{TTF})(\text{TBA})[\text{Mo}_3\text{S}(\text{SSe})_3\text{Br}_6]$  [59]. Последняя соль образуется в результате электрохимического окисления бис(этилендитио)тетрагифульфалена (**TTF**) в присутствии анионов  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{SSe})_3\text{Br}_6]^{2-}$ .

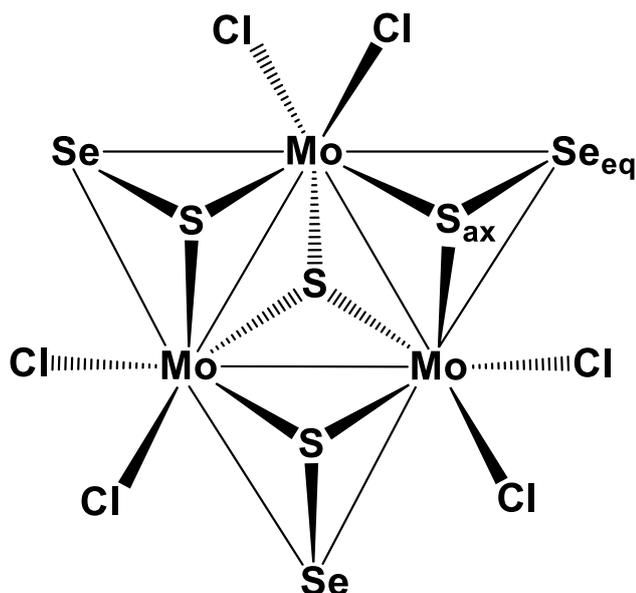
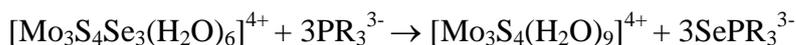


Рис. 16. Структура аниона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Cl}_6]^{2-}$

Акватация  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}(\text{SSe})_3\text{Br}_6]$  в 4 М **Hpts** (пара-толуолсульфоновая кислота) даёт

аква-комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{SSe})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ , который реагирует с водорастворимым фосфином  $\text{PR}_3^{3-}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ ) с количественным образованием  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в результате элиминирования трех атомов селена. Константа скорости этой реакции (2 М Hpts) составляет  $1.48 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [60, 61].



Аналогично, при взаимодействии комплекса вольфрама  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$  с  $\text{SePPh}_3$  образуется селективно комплекс  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$ . За исчезновением исходного тиокомплекса  $[\text{M}_3\text{S}_7\text{X}_6]^{2-}$  удобно следить с помощью КР-спектроскопии по исчезновению интенсивной полосы  $\nu(\text{S-S})$  и появлению новой интенсивной полосы  $\nu(\text{S-Se})$  [57].

Другим реагентом для введения селена в состав треугольного кластера является селеноцианат калия. Если проводить реакции  $[\text{M}_3\text{S}_7\text{X}_6]^{2-}$  с  $\text{KNCS}$  в присутствии избытка  $\text{KNCS}$ , то образуются тиоцианатные комплексы  $[\text{M}_3\text{S}(\text{SSe})_3(\text{NCS})_6]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [58]. Эти реакции необратимы, и даже избыток  $\text{KNCS}$  или  $\text{PPh}_3\text{S}$  не переводит кластеры  $\{\text{M}_3\text{S}(\text{SSe})_3\}^{4+}$  обратно в  $\{\text{M}_3\text{S}_7\}^{4+}$ . В случае вольфрама наблюдается побочная реакция отщепления селена от  $[\text{W}_3\text{S}(\text{SSe})_3(\text{NCS})_6]^{2-}$  с образованием кластера  $\{\text{W}_3\text{S}_4\}^{4+}$ .

Высокая степень региоселективности этих реакций может быть также продемонстрирована экспериментами с изотопными соединениями. Реакции изотопного обмена между  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{M}_3^{34}\text{S}_7\text{Br}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) и  $\text{K}^{32}\text{SCN}$  в мольном соотношении 1:100 приводят только к комплексам  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{M}_3(\mu_3^{-34}\text{S})(\mu_2^{-34}\text{S}_{\text{ax}}^{32}\text{Se}_{\text{eq}})_3(\text{NCS})_6]$ , содержащим лиганд  $^{32}\text{S}_{\text{eq}}^{-34}\text{S}_{\text{ax}}$ , на основании данных изотопных сдвигов в КР-спектрах. Аксиальные атомы серы и атом  $\mu_3\text{-S}$  в этом обмене не затрагиваются.



В отличие от галогенидных комплексов дитиокарбаматный комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtc})_3]\text{dtc}$  (**dtc** =  $\text{N,N}'$ -диэтилдитиокарбамат) не вступает в реакцию с  $\text{PPh}_3\text{Se}$ , но он может быть превращён в  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{SSe})_3(\text{dtc})_3]\text{SeCN}$  обработкой  $\text{KNCS}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при комнатной температуре [62]. В структуре этой соли присутствуют почти линейные цепи типа  $(\text{S-Se}\dots\text{Se}\dots\text{S-Se}\dots\text{Se}\dots)_n$ , образованные за счёт коротких (2.9–3.3 Å) катион-анионных контактов. Расстояния  $\text{S-Se}$  в лиганде  $\text{SSe}^{2-}$  составляют 2.16–2.23 Å. Схожий дитиокарбаматный комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{SSe})_3(\text{dtc})_3]\text{Br}$  получается при взаимодействии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с  $\text{Se}(\text{dtc})_2$  [61]. В этом случае лиганды  $\text{S}^{2-}$  превращаются в  $\text{SSe}^{2-}$ .

*Кластеры  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}})_3\}^{4+}$ .* Кластеры этого типа содержат лиганды  $\mu_2\text{-Se}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}}^{2-}$ , которые являются изомерными вышерассмотренным по способу координации (рис. 17). Атомы селена в них занимают аксиальные положения. Такой тип координации впервые обнаружен в дитиофосфатных комплексах  $[\text{M}_3\text{Se}(\text{SeS})_3((\text{RO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Cl}$ , ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Et}, \text{i-Pr}$ ) [63] и  $[\text{Mo}_3(\text{S}_{0.65}\text{Se}_{0.35})(\text{SSe})_3((\text{EtO})\text{PS}_2)_3]\text{I}$  [64], которые образуются по реакциям  $[\text{M}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  в  $\text{ROH}$  и  $[\text{Mo}_3(\mu\text{-S}_{0.65}\text{Se}_{0.35})\text{Se}_3((\text{EtO})\text{PS}_2)_4(\text{py})]$  (**py** = пиридин) с  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии  $\text{I}_2$ , соответственно.

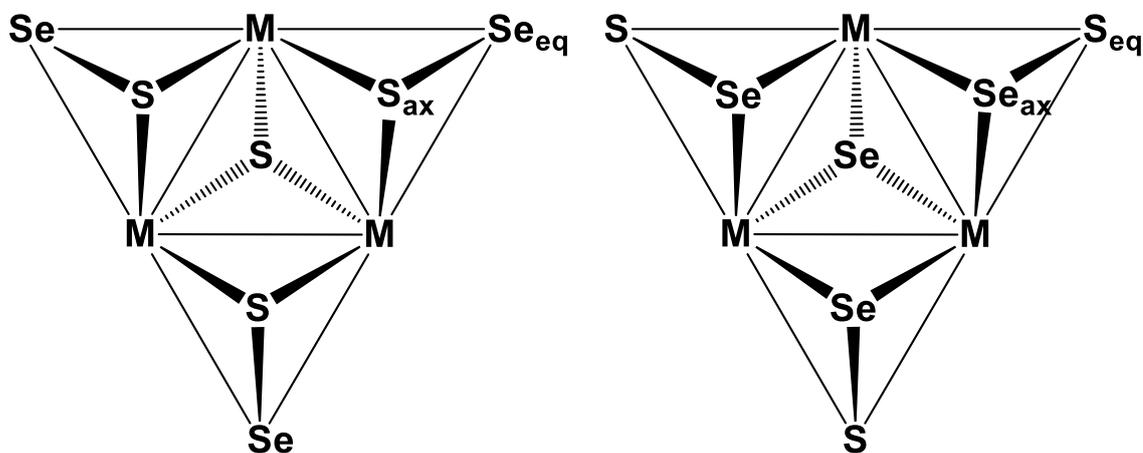


Рис. 17. Два типа координации лиганда  $\mu_2\text{-Se}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}}^{2-}$ , найденные в кластерах  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}})_3\}^{4+}$  (слева) и  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}})_3\}^{4+}$  (справа)

*Взаимодействие полимерных халькогалогенидов с расплавом KNCSel.* Низкоплавкий KNCSel ( $T_{\text{пл}} = 100^\circ \text{C}$ ) использовался также в реакциях лигандного обмена с кластерными полимерами  $\text{M}_3\text{Te}_7\text{I}_4$  и их сульфидными и селенидными аналогами путем нагревания твердых халькогалогенидов в расплаве KNCSel при  $200^\circ \text{C}$  с последующей экстракцией водой. Комплексы с лигандом  $\text{NCSe}^-$  в этих условиях не образуются, вместо этого происходит последовательное замещение атомов халькогена кластерного остова с образованием цианидных комплексов различного состава в зависимости от природы исходных халькогалогенидов [65]. В случае  $\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{I}_4$  происходит полное замещение теллура в кластерном ядре  $\{\text{Mo}_3\text{Te}_7\}^{4+}$ .



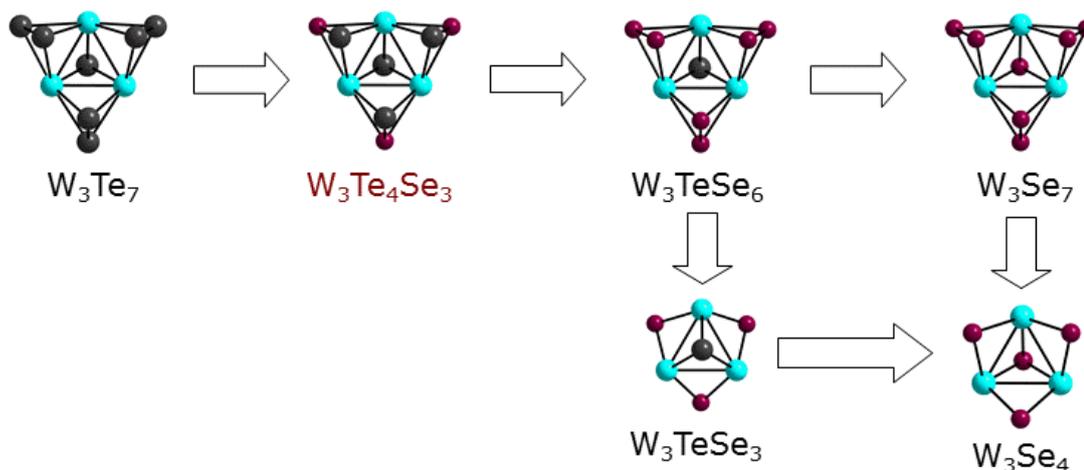
К этому же комплексу приводит и реакция  $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$  с расплавленным KNCSel, что является наиболее подходящим способом получения соли, содержащей  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{CN})_6]^{2-}$ .

Реакция  $\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{I}_4$  с KNCSel протекает ступенчато, о чем свидетельствует мониторинг с помощью ESI-MS, показывающий образование  $[\text{Mo}_3\text{Te}_4\text{Se}_3(\text{CN})_6]^{2-}$  на промежуточной стадии [65]. Если предположить, что обмен Te/Se является таким же региоселективным, как и S/Se, то атомы Se должны сначала занимать экваториальные позиции в ядре  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu\text{-Q}_{\text{ax}}\text{-Q}_{\text{eq}})_3\}^{4+}$ . Другим примером замещения мостиковых атомов Te на атомы Se является превращение тетраэдрического кластера  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8]$  в октаэдрический  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  при взаимодействии его с KNCSel в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при  $200^\circ \text{C}$  [66].

Замещение халькогена в  $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4$  в расплаве KNCSel идет также ступенчато, через образование  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3(\text{CN})_6]^{2-}$  и  $[\text{Mo}_3\text{SSe}_6(\text{CN})_6]^{2-}$  (зарегистрированы в спектре ESI-MS), с образованием  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{CN})_6]^{2-}$  в качестве конечного продукта [65].

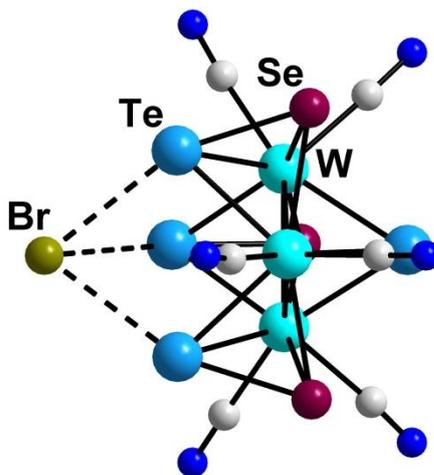
С помощью ESI-MS в реакции  $\text{W}_3\text{Te}_7\text{Br}_4$  с KNCSel доказано последовательное образование  $[\text{W}_3\text{Te}_4\text{Se}_3(\text{CN})_6]^{2-}$ ,  $[\text{W}_3\text{Te}_3\text{Se}_4(\text{CN})_6]^{2-}$ ,  $[\text{W}_3\text{Te}_2\text{Se}_5(\text{CN})_6]^{2-}$ ,  $[\text{W}_3\text{TeSe}_6(\text{CN})_6]^{2-}$  и  $[\text{W}_3\text{Se}_7(\text{CN})_6]^{2-}$ . Предлагаемая последовательность представлена на рис. 18.  $[\text{W}_3\text{Se}_7(\text{CN})_6]^{2-}$

неустойчив к потере селена в условиях реакции, и конечным продуктом является  $[\text{W}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9]^{5-}$  [65].



**Рис. 18.** Предполагаемая последовательность замещения теллура на селен в  $\{\text{W}_3\text{Te}_7\}$  (атомы Te выделены серым цветом, атомы Se – красным, W – голубым)

В соответствии со схемой ступенчатого замещения контроль за протеканием реакции позволяет выделить смешанный Se/Te комплекс  $\text{K}_3\{[\text{W}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-SeTe})_3(\text{CN})_6]\text{Br}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 19), в котором по данным PCA атомы Se селективно входят в экваториальные позиции дихалькогенидных лигандов. Этот комплекс является единственным структурно охарактеризованным соединением с лигандом  $\text{TeSe}^{2-}$ .



**Рис. 19.** Структура ассоциата  $\{[\text{W}_3\text{Te}_4\text{Se}_3(\text{CN})_6]\text{Br}\}^{3-}$  в  $\text{K}_3\{[\text{W}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-SeTe})_3(\text{CN})_6]\text{Br}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Полимеры  $\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$  и  $\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4$  в реакции с расплавом  $\text{KCNSe}$  превращаются в  $[\text{W}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9]^{5-}$  и  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CN})_9]^{5-}$ , соответственно из-за меньшей стабильностью ядер  $\{\text{W}_3\text{Q}_7\}^{4+}$ , которые более или менее легко теряют три атома халькогена лигандов  $\mu_2\text{-Q}_2$ , давая более устойчивые кластеры  $\{\text{W}_3\text{Q}_4\}^{4+}$  [65].

*Кластер  $\{\text{W}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$ .* При добавлении  $\text{KCN}$  к водному экстракту продуктов реакции  $\text{W}_3\text{Te}_7\text{Br}_4$  с  $\text{KNCSe}$  выделен комплекс  $\text{K}_5[\text{W}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Se})_3(\text{CN})_9]$ , содержащий

кластерное ядро  $\{W_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$  (рис. 20). Можно предположить, что ион  $\text{CN}^-$  атакует либо атом Te в  $[\text{W}_3\text{Se}_3\text{Te}_4(\text{CN})_6]^{2-}$  (ион  $\text{TeCN}^-$ , который образуется на начальной стадии, не устойчив в водном растворе и разлагается на  $\text{CN}^-$  и Te; действительно, в реакции наблюдается выпадение теллура), либо атом Se в  $[\text{W}_3\text{Se}_6\text{Te}(\text{CN})_6]^{2-}$ . Нельзя также исключать и нуклеофильную атаку  $\text{SeCN}^-$  по Te с последовательным Se/Te обменом [65]. Известно, что кластерные ядра  $\{M_3Q_4\}^{4+}$  могут быть чувствительны к обмену халькогена, о чем свидетельствует неожиданное получение комплексов  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Te}_3(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_3(\text{PAB})(\text{PBU}_3)]$  (PAB = *para*-аминобензоат) из  $[\text{Mo}_3\text{Te}_7(\text{dtp})_3]\text{I}$  (**dtp** = диэтилдитиофосфат) (источником атома серы служит дитиофосфатный лиганд) [67].

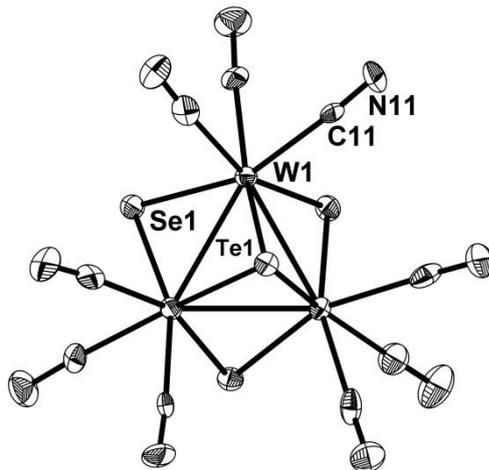


Рис. 20. Строение  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Se})_3(\text{CN})_9]^{5-}$  (эллипсоиды с 50% степенью вероятности).

#### 1.1.4. Реакции самосборки

*Гомо- гетерометаллические комплексы железа.* Взаимодействие смеси  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  с  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  в присутствии  $\text{KOH}$  в метаноле приводит к смеси трехъядерных 50-электронных кластеров  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-Te})]$ ,  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Se})_2]$  и  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Te})_2]$ , которую не удастся разделить хроматографически. Однако, если эту смесь последовательно обрабатывать сначала метилатом натрия, затем кислотой, то получается смесь биядерных комплексов  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SeTe})]$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Se}_2)]$   $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Te}_2)]$ , которую удастся разделить. Таким путем можно получить в чистом виде комплекс  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SeTe})]$  с хорошим выходом [68]. Это первый пример комплекса с лигандом  $\text{SeTe}^{2-}$ . В свою очередь, облучение видимым светом раствора  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SeTe})]$  в присутствии  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  в гексане приводит к  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-Te})]$  практически с количественным выходом.

По схожей методике получают и комплексы  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SSe})]$  [69] и  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-STe})]$  [70].

Комплексы типа  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-QQ}')] (Q = Q', Q \neq Q')$  являются очень реакционноспособными по отношению к внедрению атомов других переходных металлов по связи Q-Q. К примеру, комплекс  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SeTe})]$  реагирует с  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  уже при

комнатной температуре с образованием гетерометаллического комплекса  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-Te})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  с количественным выходом (рис. 21), состав и строение которого установлено по данным элементного анализа и ИК-спектра [68].

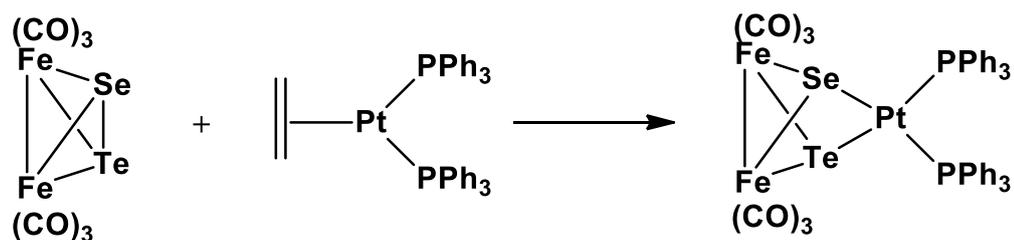


Рис. 21. Схема образования  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-Te})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$

Схожие трехъядерные гетерометаллические комплексы  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-Te})\text{Ru}(\text{CO})_3]$  и  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-Te})\text{Co}(\text{CO})\text{Cp}]$  образуются в реакциях  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SeTe})]$  с  $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)]$  и  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ , соответственно (рис. 22) [71].

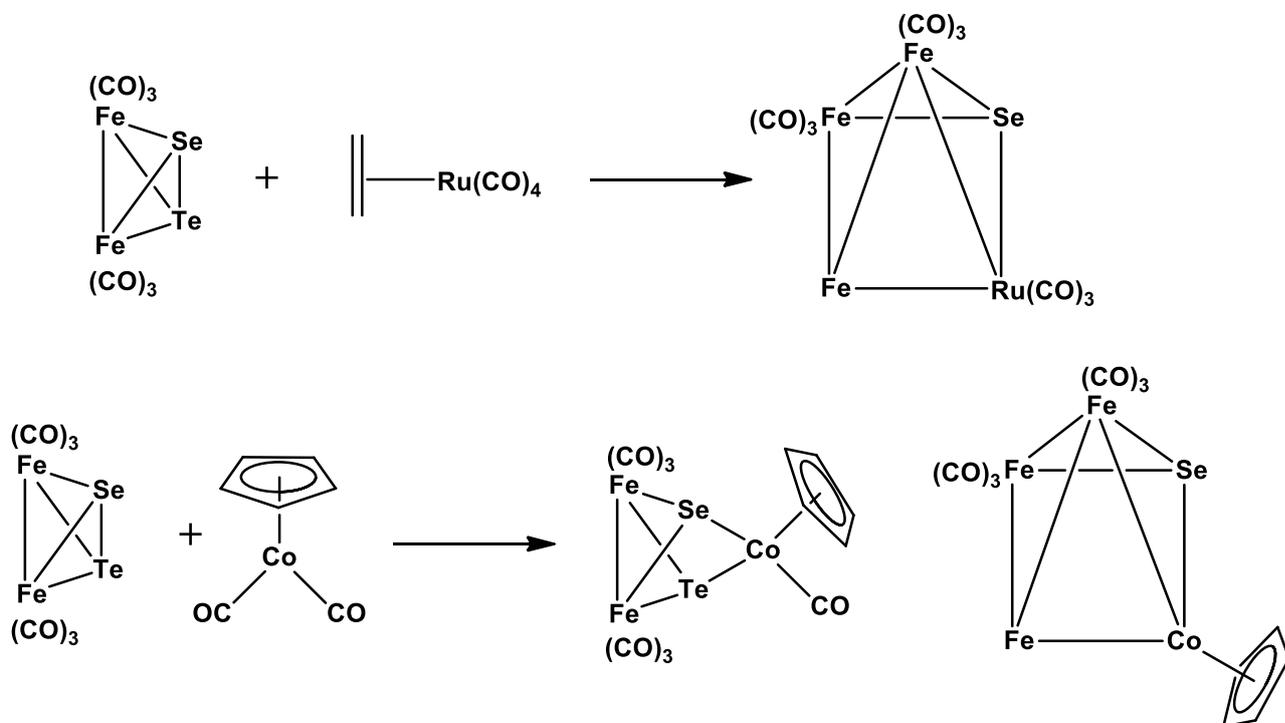


Рис. 22. Схема реакций  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SeTe})]$  с  $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (вверху) и  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  (внизу)

Последующее взаимодействие  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-Te})\text{Ru}(\text{CO})_3]$  с  $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)]$  приводит к четырехъядерному комплексу  $[\text{Fe}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-Se})(\mu_4\text{-Te})]$  [72], который, предположительно, имеет строение, приведенное на рис. 23.

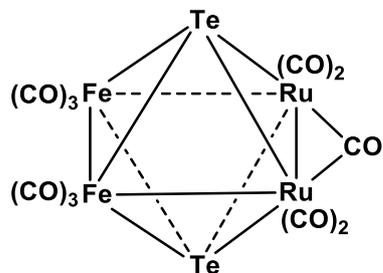


Рис. 23. Предполагаемое строение  $[\text{Fe}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-Se})(\mu_4\text{-Te})]$

В реакциях  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-QQ}')] (QQ' = \text{SeTe}, \text{STe}, \text{SSe})$  с  $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{TГФ})]$  получены четырех- и пятиядерные гетерометаллические смешанно-халькогенидные комплексы (рис. 24) [73].

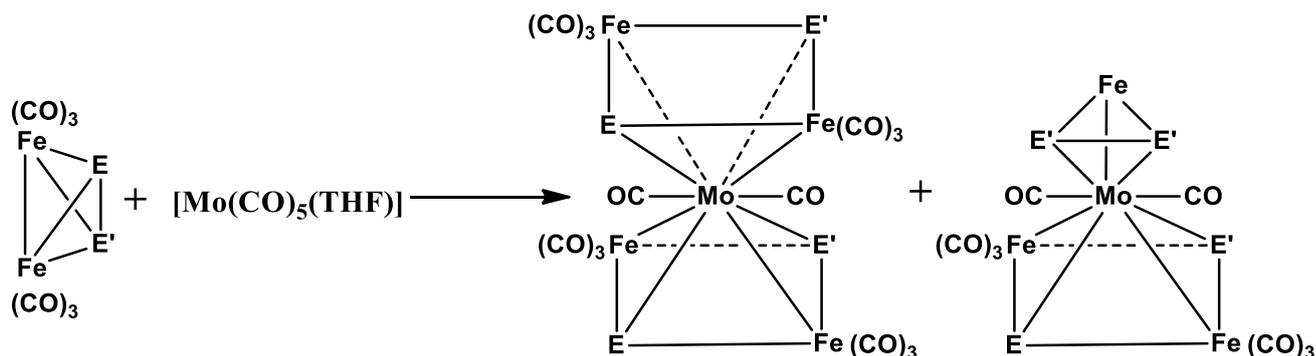


Рис. 24. Схема реакций  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-QQ}')] (QQ' = \text{SeTe}, \text{STe}, \text{SSe})$  с  $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{TГФ})]$

Для некоторых из них определена кристаллическая структура. На рис. 25 показано строение пятиядерного комплекса  $[\text{Fe}_4\text{Mo}(\text{CO})_{14}(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-Te})_2]$ . Это комплекс, вероятно, образуется из первоначально образующегося квадратно-пирамидального комплекса  $[\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Te})]$ .

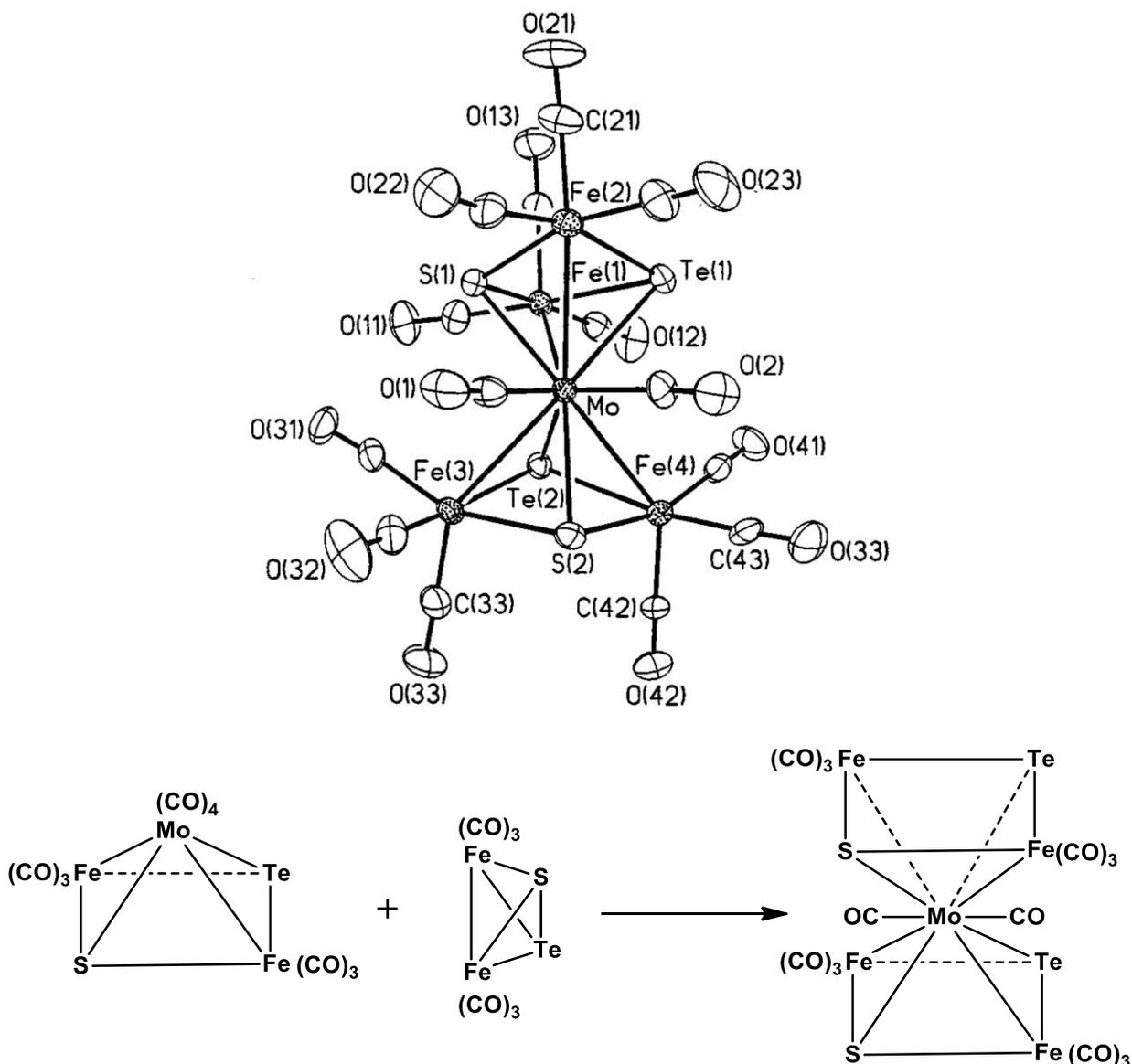


Рис. 25. Молекулярная структура  $[\text{Fe}_4\text{Mo}(\text{CO})_{14}(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-Te})_2]$  (вверху) и схема его образования (внизу)

Квадратно-пирамидальный гетерометаллический комплекс  $[\text{CpCo}(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  образуется в смеси с  $[\text{CpCo}(\mu_3\text{-Se})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  в реакции  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SSe})]$  с  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  (рис. 26) [69].

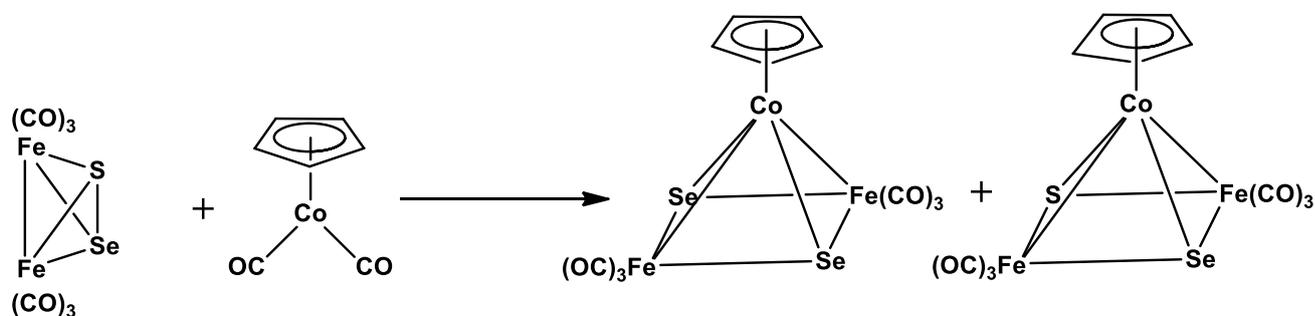
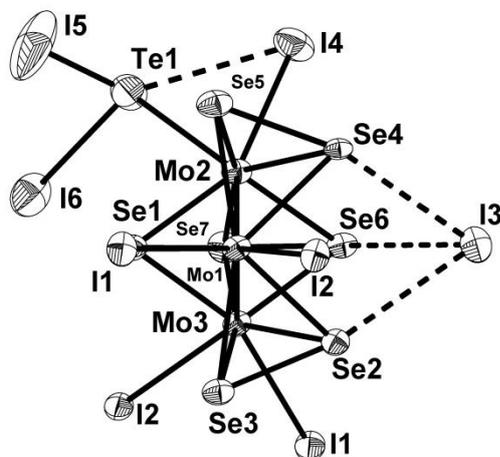


Рис. 26. Схема реакции  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SSe})]$  с  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$

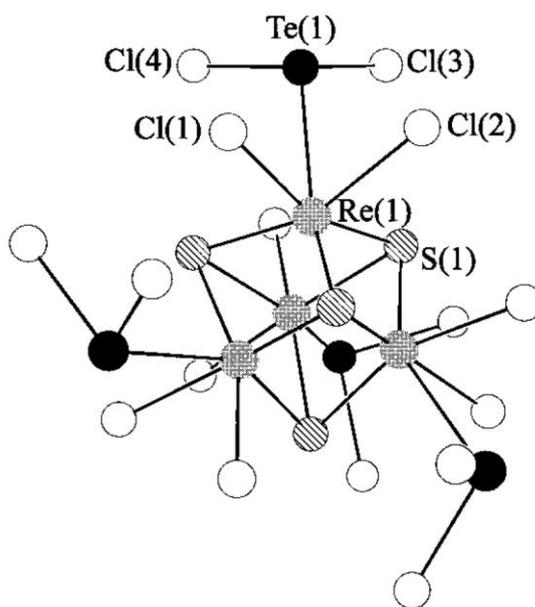
*Халькогенидные кластерные комплексы.* В системах  $\text{Mo-Se-Te-Br}_2$  и  $\text{Mo-Se-Te-I}_2$  при нагревании простых веществ в нужном стехиометрическом соотношении при  $350^\circ\text{C}$

образуются халькогалогениды  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{TeBr}_3)\text{Br}_2]_2[\text{Te}_2\text{Br}_{10}]$  и  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{TeI}_3)_2\text{I}]$  (рис. 27), содержащие кластерное ядро  $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\}$ . Атомы теллура не входят в состав кластерного остова, а присутствуют в виде аниона  $\text{TeX}_3^-$ , который координируется к одному из атомов молибдена [74].



**Рис. 27.** Строение  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{TeI}_3)_2\text{I}]$ . Все атомы представлены в термических эллипсоидах с 50 % вероятностью. Пуктирными линиями показаны контакты  $\text{Te}(\text{TeI}_2)\dots\text{I}$  и  $3\text{Se}_{\text{ax}}\dots\text{I}$

Похожая ситуация наблюдается в высокотемпературных синтезах кубановых кластеров рения  $\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-Q})_4\}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) из простых веществ в присутствии двух разных халькогенов ( $\text{S/Te}$  или  $\text{Se/Te}$ ): боолее легкий халькоген (сера или селен) неизменно занимает внутреннюю позицию ( $\mu_3\text{-Q}$ ) в кластере. К примеру, в соединениях  $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Te}_4$  и  $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Cl}_8(\text{TeCl}_2)_4$  (рис. 28) только атомы серы участвуют в образовании кубанового остова  $\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4\}$ , а атомы теллура формируют внешнее координационное окружение кластера [75, 76].



**Рис. 28.** Строение  $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Cl}_8(\text{TeCl}_2)_4$

В структуре  $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_{9.45}\text{Se}_{3.55}]$ , полученного при нагревании смеси  $\text{Re}$ ,  $\text{CsCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{Se}$  при  $850^\circ\text{C}$ ,  $\mu_3$ -позиции в кластере  $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}$  занимают только атомы серы, в то время

как атомы селена присутствуют только в мостиках  $\mu$ -Q<sub>2</sub> между октаэдрическими кластерами [77]. Тиотеллуриохлорид состава Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>22</sub>, который образуется при взаимодействии MoTe<sub>2</sub> с S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 100°C, как предполагается, содержит кластерное ядро {Mo<sub>2</sub>( $\mu$ -S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sup>6+</sup>, содержащее только атомы серы [78].

Во всех перечисленных примерах кластерное ядро состоит из атомов халькогена только одного типа (серы или селена). Реакции самосборки, которые приводят к образованию смешанно-халькогенидного кластерного ядра, представлены лишь двумя примерами. В системах Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-S-Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Se-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и OsO<sub>4</sub>-Se-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (при 200°C) получены халькогалогениды состава Re<sub>3</sub>S<sub>5</sub>Se<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, Re<sub>3</sub>S<sub>6,5</sub>Se<sub>0,5</sub>Cl<sub>7</sub> и Os<sub>3</sub>S<sub>7</sub>SeCl<sub>8</sub>, соответственно, содержащие трехъядерные кластеры {M<sub>3</sub>( $\mu$ -S)( $\mu$ -Q<sub>2</sub>)<sub>3</sub>} (M = Re, Os; Q = S, Se), в которых  $\mu$ -позиция занята атомом серы (Re- $\mu$ -S, 2.32-2.34 Å), а группы  $\mu$ -Q<sub>2</sub> состоят из атомов серы и селена [79]. В другой работе сообщается о реакции между MoCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, ZnSe и Me<sub>4</sub>N(S<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub>), приводящей к смеси трехъядерных дитиофосфатных комплексов [Mo<sub>3</sub>( $\mu$ -S)( $\mu$ -Se<sub>2</sub>)<sub>3</sub>((EtO)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] и [Mo<sub>3</sub>( $\mu$ -Se)( $\mu$ -Se<sub>2</sub>)<sub>3</sub>((EtO)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], из которой кристаллизован продукт состава [Mo<sub>3</sub>( $\mu$ -S<sub>0,65</sub>Se<sub>0,35</sub>)(Se<sub>2</sub>)<sub>3</sub>((EtO)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] [64]. В этом случае атом серы также занимает  $\mu$ -позицию.

### 1.1.5. Заключение

Анализ литературных данных по смешанно-халькогенидным металлокомплексам показывает, что эта область неорганической химии является сравнительно мало разработанной, о чем свидетельствует небольшой список цитируемых работ. Для синтеза таких комплексов применяются разные подходы, основанные на реакциях с полигетерохалькогенидными анионами, реакциях замещения и присоединения халькогена, реакциях самосборки в присутствии источников халькогенов разной природы. Все эти реакции приводят либо к комплексам, содержащим ди- и полихалькогенидные анионы со связями S-Se, S-Te, Se-Te, либо к комплексам, содержащим несколько гомохалькогенидных анионов, отличающихся природой халькогена.

Металлокомплексы с полигетерохалькогенидными лигандами крайне редки, и сведения о них фрагментарны. Описаны лишь биядерные комплексы Ag(I) и Au(II) и трехъядерные комплексы Zr и Hf, которые получаются в результате прямого взаимодействия полигетерохалькогенидов с подходящими соединениями металлов.

Для синтеза комплексов с лигандами SSe<sup>2-</sup>, SeTe<sup>2-</sup> используются, как правило, реакции замещения и присоединения халькогена. Таким способом можно получать, например, комплексы кластеров {M<sub>3</sub>( $\mu$ -S)( $\mu$ -S<sub>ax</sub>Se<sub>eq</sub>)<sub>3</sub>}<sup>4+</sup> и {Mo<sub>3</sub>( $\mu$ -Se)( $\mu$ -Se<sub>ax</sub>Se<sub>eq</sub>)<sub>3</sub>}<sup>4+</sup> со строго определенными позициями атомов халькогена. В этом случае реакции протекают с высокой степенью региоселективности, однако такая селективность практически ограничивается только

указанными кластерными ядрами. Стоит отметить, что комплексы с лигандом  $\text{STe}^{2-}$  практически не известны. По всей видимости, единственным примером можно считать структурно не охарактеризованный биядерный комплекс  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-STe})]$ , который образуется в смеси с гомохалькогенидными аналогами. Высокотемпературные реакции самосборки в присутствии серы и теллура или селена и теллура не приводят к образованию кластерных соединений с лигандами  $\mu\text{-QTe}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ). Кластерное ядро формируется только за счет более легких атомов (серы или селена), а атомы теллура образуют внешнее координационное окружение металла.

Комплексы металлов с несколькими типами монохалькогенидных лигандов получают с помощью реакций замещения и самосборки. В этом случае реакции протекают, как правило, не селективно и приводят к образованию смеси продуктов, которую не всегда удастся полностью разделить. Тем не менее, удалось выделить и структурно охарактеризовать ряд теллур-содержащих комплексов  $[\text{Nb}_2(\text{S})(\text{Te}_2)(\text{Et}_4\text{NCS}_2)_4]$ ,  $\text{K}_5[\text{W}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Se})_3(\text{CN})_9]$  и  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Te}_3)(\text{dtp})_3(\text{PAB})(\text{PBU}_3)]$ . Комплексы, содержащие кластерные ядра  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\}^{4+}$ ,  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$ ,  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Te}_2)_3\}^{4+}$  и  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Te}_2)_3\}^{4+}$ , не известны. Можно было ожидать, что они будут образовываться в высокотемпературных реакциях в присутствии одновременно двух разных халькогенов в нужном стехиометрическом соотношении, но такие исследования не проводились до настоящей работы.

## 1.2. Функциональные свойства треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама

### 1.2.1. Электронное строение. Электрохимические и магнитные свойства

#### 1.2.1.1. Кластерные комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}$

*Электронное строение.* Основным различием между кластерами  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Q}_2)_3\}$  и  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Q})_3\}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) является природа  $\mu_2$ -мостиковых лигандов. В первом случае треугольный фрагмент  $\text{M}_3$  окружают дихалькогенидные лиганды ( $\mu_2\text{-Q}_2$ ), во втором случае – монохалькогенидные ( $\mu_2\text{-Q}$ ). Кроме того, атомы халькогена в аксиальных позициях в комплексах  $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}$  имеют электрофильный характер, не характерный для комплексов  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ .

Схема молекулярных орбиталей (**МО**) для кластеров  $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}$  в идеализированной  $C_{3v}$ -симметрии дает по отношению к связыванию металл-металл три связывающих ( $1a_1$  и  $1e$ ) и три разрыхляющих ( $2e$  и  $a_2$ ) МО (рис. 29, [80]). Согласно этой схеме кластеры  $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}$  являются стабильными в том случае, когда шесть d-электронов металла (по два электрона от каждого центра  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  с конфигурацией  $d^2$ ) доступны для заполнения низкорасположенных металл-центрированных орбиталей  $1a_1$  и  $1e$ , что формально соответствует трем локализованным одинарным связям М-М. Таким образом, число кластерных скелетных электронов (**КСЭ**) в

этих кластерах равно 6. Электронная природа внешних лигандов может изменить порядок расположения орбиталей по энергии в этой упрощенной схеме.

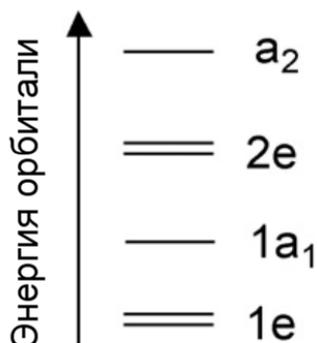
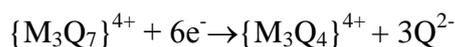


Рис. 29. Упрощенная диаграмма молекулярных орбиталей для кластеров  $\{M_3Q_7\}$  ( $M = Mo, W; Q = S, Se$ ) для идеализированной симметрии  $C_{3v}$

*Электрохимические свойства.* Отличительной особенностью комплексов  $\{M_3Q_7\}$  является способность независимо от зарядового состояния, а также природы терминальных лигандов подвергаться необратимому процессу восстановления, связанному с восстановлением трех дихалькогенидных мостиковых лигандов с образованием комплексов  $\{M_3Q_4\}$  [81, 82].



К примеру, обработка дитиолатных комплексов  $[Mo_3S_7(S_2C_2R_2)_3]^{2-}$  (рис. 30) восстанавливающими агентами, такими, как  $PPh_3$ , приводит к образованию  $[Mo_3S_4(S_2C_2R_2)_3]^{2-}$ . Это характерно и для других комплексов (Таблица 1). В целом, координационное окружение кластера  $\{Mo_3S_7\}$  оказывает незначительное влияние на характер процесса восстановления [82]. Такое поведение согласуется с тем, что низшие вакантные молекулярные орбитали (**LUMO**) для кластеров  $\{Mo_3S_7\}$ , в основном, локализованы на мостиковых  $S_2^{2-}$  лигандах и вносят разрыхляющий  $p-\pi^*/\sigma^*$  вклад в связывание S-S [83].

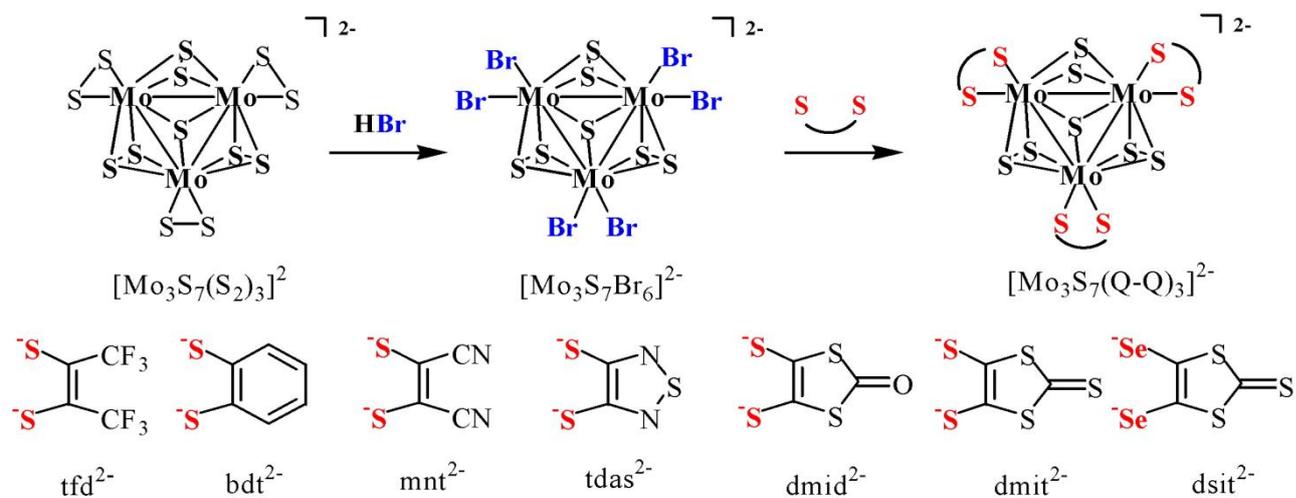


Рис. 30. Схема получения комплексов  $[Mo_3S_7(Q_2C_2R_2)_3]^{2-}$  и строение различных дитио- и диселенолатных лигандов (Q-Q)

Способность к окислению менее характерна для кластеров  $\{M_3Q_7\}$ , поскольку это требует удаления электронов со связывающих металл-центрированных орбиталей (высшие занятые молекулярные орбитали, **НОМО**) и должно приводить к уменьшению стабильности кластерного остова. В некоторых комплексах вклад орбиталей металла в НОМО становится не доминирующим. К примеру, в комплексе  $[Mo_3S_7(S_2)_3]^{2-}$ , НОМО-орбиталь в основном сформирована за счет слабовзаимодействующих  $\pi^*$ -орбиталей терминальных лигандов  $S_2^{2-}$ , что исключает возможность какого-либо окисления. Тем не менее, комплексы  $\{Mo_3S_7\}$  становятся электроактивными к окислению в результате координации редокс-активных лигандов, таких как дитиолены (рис. 30). В этом случае электрохимический отклик, главным образом, происходит от лиганда, т.е. процесс окисления является преимущественно лиганд-центрированным. Процессы окисления носят обратимый характер и проявляются при умеренных потенциалах (в области от +0.2 до +0.8 В) (Таблица 1). Соответствующие дитиолатные комплексы  $[Mo_3S_7(S_2C_2R_2)_3]^{2-}$  образуются с умеренными выходами в результате взаимодействия бромидного комплекса  $[Mo_3S_7Br_6]^{2-}$  с  $(Bu_4N)_2[M(S_2C_2R_2)_2]$  ( $M = Zn, Sn$ ) или  $Na_2(mnt)$  (**mnt** = малеонитрилдитиолат) (рис. 30) [59, 84, 85].

Расчеты показывают, что НОМО в  $[Mo_3S_7(S_2C_2R_2)_3]^{2-}$  - это полностью занятые преимущественно лиганд-центрированные орбитали симметрии "e". Вклад лигандов в НОМО варьируется от 62% для  $[Mo_3S_7(bdt)_3]^{2-}$  (рис. 31, **bdt** – 1,2-бензодитиолат) до 82% для  $[Mo_3S_7(dsit)_3]^{2-}$  (**dsit** = 1,3-дитиа-2-тион-4,5-диселенолат). В НОМО-1 симметрии "a" основной вклад вносят три внешних лиганда и экваториальные атомы серы кластерного ядра, без участия атомов Мо [84].

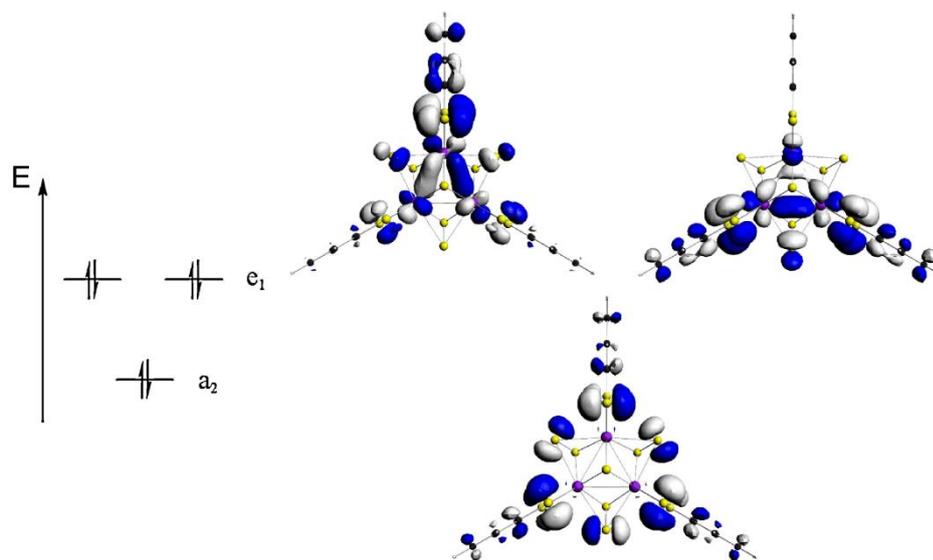


Рис. 31. Вид орбиталей НОМО и НОМО-1 для дианиона  $[Mo_3S_7(bdt)_3]^{2-}$

Количество наблюдаемых процессов окисления дианионов  $[Mo_3S_7(S_2C_2R_2)_3]^{2-}$  и/или их диселенолатных аналогов зависит от характера внешнего лиганда. В случае производных **tfd** (бис(трифторметил)-1,2-дитиолат), **bdt**, **tdas** (1,2,5-тиадиазол-3,4-дитиолат) или **mnt**

наблюдаются два последовательных обратимых процесса окисления равной интенсивности. Для других комплексов типа  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]^{2-}$ , где  $\text{L} = \text{dmid}$  (1,3-дитиа-2-он-4,5-дитиолат),  $\text{dmit}$  (1,3-дитиа-2-тион-4,5-дитиолат) и  $\text{dsit}$ , наблюдается только один процесс окисления, асимметричный из-за осаждения на электроде проводящего нейтрального продукта  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]$  [23].

В случае  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]^{2-}$ , где  $\text{L} = \text{dmid}$ ,  $\text{dmit}$  и  $\text{dsit}$ , удалось получить и выделить продукты окисления в виде нейтральных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]$ . На основании этого наблюдаемые процессы окисления в ЦВА можно рассматривать как двухэлектронные  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]$ . Легкость к окислению увеличивается в ряду  $\text{bdt} > \text{dmid} = \text{dsit} = \text{dmit} > \text{tfd} > \text{tdas} > \text{mnt}$ . Аналогичная зависимость наблюдается и для моноядерных трис-дитиолатных комплексов  $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]^{n-}$ , где  $\text{R}$ :  $\text{H}$ , алкил  $\approx$  арил  $> \text{CF}_3 > \text{CN}$  [86]. Уменьшение электронодонорной и, наоборот, увеличение электроноакцепторной способности заместителей  $\text{R}$  облегчает окисление. Все попытки изолировать продукты химического или электрохимического окисления  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]$  ( $\text{L} = \text{tfd}$ ,  $\text{bdt}$ ,  $\text{tdas}$  или  $\text{mnt}$ ) оказались неудачными либо из-за разложения кластера  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ , либо из-за диспропорционирования гипотетического моноаниона  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]^-$  на дианион и нейтральный комплекс, либо из-за способности окислителя выступать в качестве лиганда. Например, при окислении диоксоленового комплекса  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$  ( $\text{tcc}$  – тетрахлорокатехолат) йодом происходит полное замещение лигандов  $\text{tcc}$  с образованием в условиях термодинамического контроля комплекса  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]$  или, в условиях кинетического контроля, комплекса  $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3(\mu\text{-I})_2\cdot\text{I}]\}$ , структура которого образована на основе наноразмерных молекулярных клеток из четырех кластеров, связанных йодидными мостиками [87]. Только в случае  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]$  ( $\text{L} = \text{dmid}$ ,  $\text{dmit}$  и  $\text{dsit}$ ) химическое или электрохимическое окисление приводит к нейтральным продуктам  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]$ , обладающим электронной проводимостью (см. ниже).

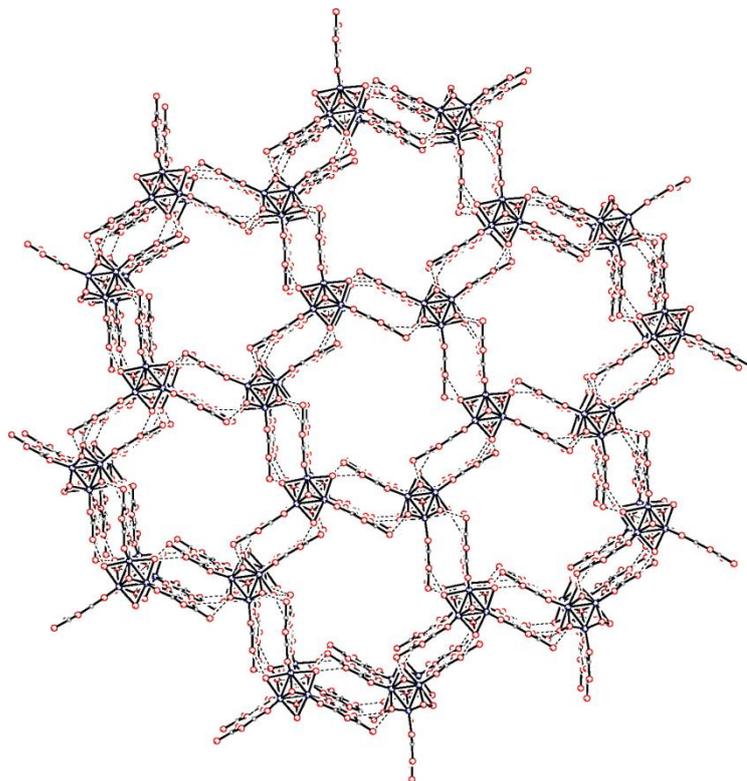
Т а б л и ц а 1

**Данные электрохимических потенциалов ( $E$ ) для некоторых комплексов  $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}$**

Комплекс	$E$ , В отн. Ag/AgCl	Ссылка
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]^{2-}$	-1.31 // +0.72 (ок.)	[59]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]^{2-}$	-1.2 — -1.4	
$[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$	-1.2 — -1.4	
$[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$	-1.15 // -1.68	[88]
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{mnt})_3]^{2-}$	-1.04 // +0.77 (ок.) // +1.16 (ок.)	[85]
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tfd})_3]^{2-}$	-1.22 // +0.51 (ок.) // +0.89 (ок.)	
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$	-1.26 // +0.23 (ок.) // +0.41 (ок.)	
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$	-1.27 // +0.36 (ок.)	
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$	-1.69 // +0.34 (ок.)	
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$	-1.20 // +0.38 (ок.)	
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_6]^{2-}$	-1.22	[81]

*Магнитные свойства.* Молекулы с малой разницей между энергиями граничных орбиталей легко донируют (с НОМО) или принимают (на LUMO) электроны, что является основой для всех молекулярных электронных устройств. Окисление  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{дитиолат})_3]^{2-}$  до  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{дитиолат})_3]$  приводит к изменению основного состояния с  $1a_1^2 1e^4$  на  $1a_1^2 1e^2$  с частично заполненными вырожденными НОМО-орбиталями e-типа. Образующиеся таким образом стабильные радикалы могут принимать участие во множественных межмолекулярных взаимодействиях  $\text{S}\cdots\text{S}$ , а небольшой зазор по энергии между НОМО и LUMO в  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{дитиолат})_3]$  обусловлен малой разницей по энергии между НОМО и НОМО-1 в  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{дитиолат})_3]^{2-}$ .

Химическое или электрохимическое окисление комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$  в мягких условиях ( $E_{1/2} = 0.38 \text{ В}$ , [23]) приводит к образованию нейтрального продукта  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ . Данное соединение кристаллизуется в тригональной пространственной группе так, что кластерные единицы ориентированы вдоль направления  $c$  и соединены посредством контактов  $\text{S}\cdots\text{S}$  в бесконечные цепи, образующие гексагональную сеть (рис. 32) с симметрией  $C_{3v}$  и частично заполненными МО.



**Рис. 32.** Изображение гексагональной упаковки "медовые соты" вдоль оси  $c$  для  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$

Молекулы  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{дитиолат})_3]$ , полученные в результате окисления соответствующих дианионов, интересны с магнитной точки зрения, поскольку спин системы должен быть  $S = 1$ . Измерения магнитной восприимчивости поликристаллических образцов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]$ ,  $L = \text{dmit}$ ,  $\text{dmit}$  и  $\text{dsit}$ , демонстрируют непрерывное уменьшение  $\chi \cdot T$  при охлаждении (рис. 33а). При

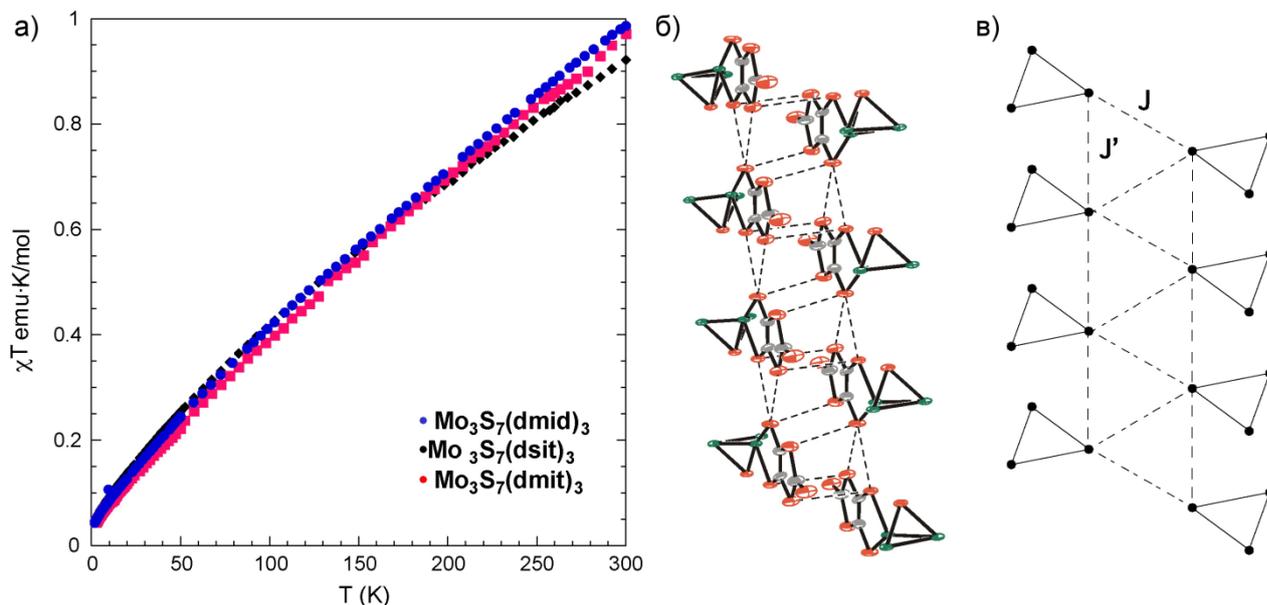
комнатной температуре значения  $\chi \cdot T$  явно ниже ожидаемых для триплетного состояния. Это указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между неспаренными электронами  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{дитиолат})_3]$ . Магнитное поведение этих соединений может быть описано в терминах одномерной обменной сетки, образованной случайным образом из распределенных спинов  $S = 0$  и  $S = 1$  [23].

Электронная проводимость комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]$ ,  $L = \text{dmit}$ ,  $\text{dmit}$  и  $\text{dsit}$  измерялась с помощью четырехточечного метода в условиях постоянного тока для спрессованных в гранулы порошковых и/или монокристаллических образцов. Удельное сопротивление фазы  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$  постепенно увеличивается с понижением температуры, что указывает на полупроводниковые свойства. Электронная проводимость монокристаллов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$  вдоль оси  $c$  при комнатной температуре составляет 25 См/см, что является очень высоким значением для нейтрального молекулярного кристалла, и это значение удваивается при высоких давлениях (10 кбар). Электронная проводимость спрессованных гранул  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$  при комнатной температуре ( $\sigma = 2$  См/см,  $E_a = 90$  мэВ) сопоставима с проводимостью  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ , а для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$  получены более умеренные значения ( $\sigma = 9 \cdot 10^{-2}$  См/см,  $E_a = 220$  мэВ) [23, 84].

Квантово-химические расчеты спин-поляризации для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$  показывают, что антиферромагнитное состояние очень близко по энергии к ферромагнитному и лишь на 0.02 эВ на молекулу ниже по энергии, что согласуется с данными для магнитной восприимчивости. Расчеты зонной структуры антиферромагнитного состояния показывают существование преобладающих электронных взаимодействий вдоль оси  $c$  (рис. 33б) для электронов вблизи уровня Ферми, так что комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$  представляет собой одномерный магнитный полупроводник с небольшой (но не пренебрежимо малой) дисперсией вдоль  $c$ . Кроме того, существует небольшой энергетический зазор на уровне Ферми (около 200 мэВ), тесно связанный с небольшим зазором по энергии между НОМО и НОМО-1 орбиталями в дианионном прекурсор  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$  [23].

Отличительной особенностью проводников на основе комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$  является то, что электроны, ответственные за проводящие свойства, также отвечают и за магнитные [23, 84]. Взаимодействия, отвечающие за проводимость, использовались для моделирования магнитного поведения на примере двух конкурирующих антиферромагнитных взаимодействий  $J$  и  $J'$  (рис. 33в). Взаимодействие  $J$  соответствует обмену между дитиолатными лигандами, принадлежащими к разным цепочкам, а взаимодействие  $J'$  – обмену между дитиолатными лигандами, принадлежащими к одной цепочке кластеров. В данной модели каждый магнитный кластер фактически является смешанновалентной системой, содержащей два неспаренных электрона, делокализованных по трем фрагментам, в которой конкурируют два типа антиферромагнитных взаимодействий.

Гипотетическое металлическое состояние твердого  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$  находится только на 50 мэВ на молекулу выше по энергии, чем антиферромагнитное состояние. Аналогичное поведение описано для анион-радикальной соли  $(\text{Me-3,5-DIP})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  ( $\text{Me-3,5-DIP} = \text{N-метил-3,5-дийодопиридиний}$ ), в которой металлическая проводимость и парамагнетизм с антиферромагнитным взаимодействием возникают исключительно за счет  $\pi$ -электронов фрагмента  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  [5, 89].



**Рис. 33.** а) Температурная зависимость  $\chi T \sim T$  для комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ ; б) Фрагменты структуры  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ , вид вдоль оси  $c$  подчеркивает взаимодействия  $\text{S} \cdots \text{S}$ , отвечающие за проводящие свойства. Представлены только два соседних кластера в цепочке и один лиганд dmit на кластер, мостиковые дисульфиды не показаны для ясности; в) Обменная сеть на основе двух конкурирующих антиферромагнитных взаимодействий  $J$  и  $J'$  [23, 84]

### 1.2.1.2. Кластерные комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$

*Электронное строение.* Схема молекулярных орбиталей МО для кластеров  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) в идеализированной  $C_{3v}$ -симметрии дает по отношению к связыванию металл-металл три связывающих ( $1a_1, 1e$ ), одну в значительной степени несвязывающую ( $2a_1$ ) и пять разрыхляющих ( $2e, 3e, a_2$ ) молекулярных орбиталей (рис. 34) [80, 90]. Согласно этой схеме кластеры  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ , как и  $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}$ , стабильны, когда заполнены все три связывающие металл-центрированные орбитали  $1a_1$  и  $1e$ , что соответствует трем связям М-М (число КСЭ равно 6). Большой энергетический зазор между орбиталями  $1e$  и  $2a_1$  препятствует образованию кластеров с 7 и 8 КСЭ (с частичным или полным заполнением несвязывающей орбитали  $2a_1$ ) [91], но эти состояния и даже более восстановленное девятиэлектронное могут быть достигнуты на практике путем электрохимического восстановления. Что касается стабильных восстановленных форм, зарегистрировано лишь несколько примеров комплексов в семиэлектронной конфигурации:  $[\text{Cp}^*\text{Mo}_3\text{S}_4]$  [92],  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_2(\text{PET}_3)]$  [93] и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dppe})_3]$  ( $\text{X} = \text{Br}$  или смесь 2.6Br/0.4Cl) [94].

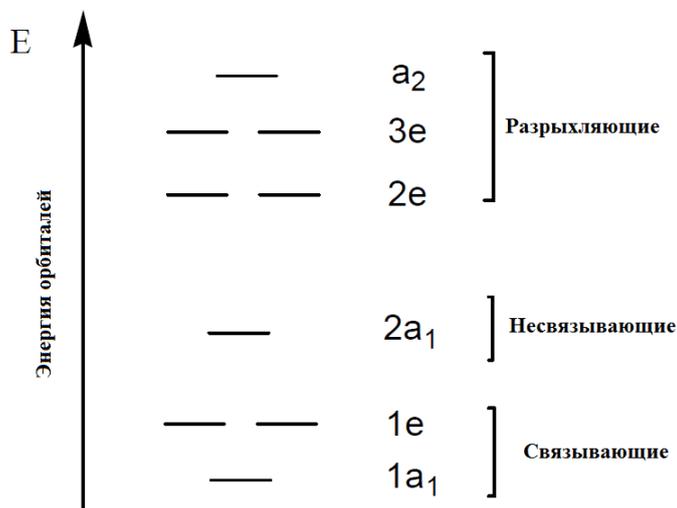


Рис. 34. Упрощенная диаграмма молекулярных орбиталей для кластеров  $\{M_3Q_4\}$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ) для идеализированной симметрии  $C_{3v}$

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) некоторых комплексов на основе шестиэлектронных кластеров  $\{Mo_3S_4\}$  подтверждает существование молибдена в степени окисления +4 [95-98].

Анализ связывания в кластере  $\{Mo_3S_4\}$  с помощью современных методов квантовой химии позволяет выделить группировку  $\{Mo_3S_4\}$  как самостоятельную химическую единицу в первой ELF-бифуркационной диаграмме (ELF – функция локализации электронной плотности) (рис. 35), в то время как связь металл-металл внутри  $\{Mo_3\}$  треугольника характеризуется тремя дисинаптическими бассейнами  $V(Mo, Mo)$  и одним трисинаптическим бассейном  $V(Mo, Mo, Mo)$ . Расчеты заселенности бассейна и ковариаций предполагают существование делокализованного связывания  $Mo-(\mu_2-S)-Mo$  [99, 100]. О подобной делокализации давали понять и более ранние полуэмпирические расчеты, которые демонстрировали пространственно делокализованное связывание  $Mo(d)-S(p\pi)$ , приводящее к непрерывной замкнутой d-рп системе  $Mo_3(\mu_2-S)_3$ , с сильным взаимодействием между локализованными двухэлектронными трехцентровыми связями  $Mo-(\mu_2-S)-Mo$ . Такая делокализация может описываться концепцией "квази-ароматичности", о чем свидетельствуют расчеты *ab initio* по Хартри-Фоку [101-105]. На основе этой концепции "квази-ароматичности" гетероциклов  $\{M_3O_nQ_{4-n}\}$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ;  $n = 0-4$ ) объяснены основные особенности реакционной способности кластеров  $\{M_3Q_4\}$ , например, способность, в отличие от их галогенидных аналогов  $\{M_3O_nX_{4-n}\}$  ( $X = Cl, Br$ ;  $n = 0-4$ ), образовывать кубановые кластеры по схеме [3+1]. Существует значительная разница в электронных структурах галогенидных и соответствующих халькогенидных кластеров переходных металлов. Одним из двух основных отличий является относительно слабое d-рп связывание в галогенидных комплексах, исключая возможность сильной делокализации неподеленной пары электронов мостиковых атомов галогена по вакантным d-орбиталям металла. Другое отличие – это

конкуренция d-орбиталей за связывание М-М и π-связывание М-Х во фрагменте  $\{M_3(\mu_2-X)_3\}$  в галогенидных комплексах. Эта конкуренция приводит к ослаблению d-рπ связывания и усилению связывания металл-металл. Ни один из галогенидных кластеров  $\{M_3X_4\}^{4+}$  (M = Mo, W, X = Cl, Br; n = 0-4) не демонстрирует "квази-ароматичного" характера, присущего кластерам  $\{M_3Q_4\}^{4+}$  (X = S, Se, n = 0-4). Эти две причины и определяют слабую реакционную способность галогенидных комплексов в [3+1] присоединении [106].

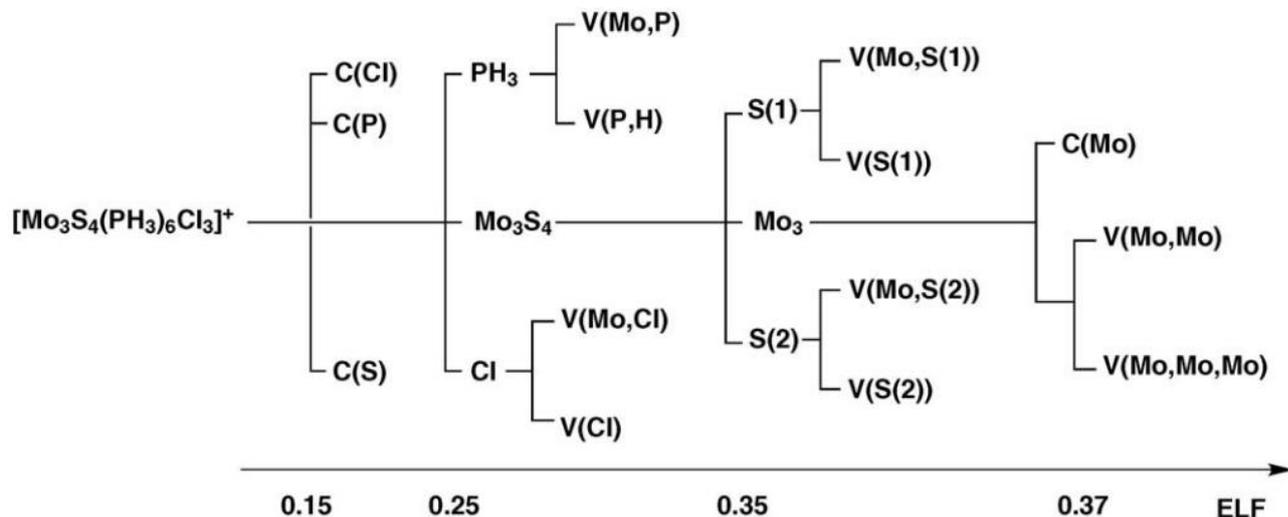


Рис. 35. Диаграмма дерева бифуркаций ELF для модельного комплекса  $[Mo_3S_4Cl_3(PH_3)_6]^+$  [99]

*Электрохимические свойства.* Редокс-свойства комплексов семейства  $\{M_3Q_4\}^{4+}$  детально изучались с помощью циклической вольтамперометрии (Таблица 2). Характерной особенностью является наличие трех последовательных процессов одноэлектронного восстановления ( $M_3^{IV} \leftrightarrow M_2^{IV}M^{III} \leftrightarrow M^{IV}M_2^{III} \leftrightarrow M_3^{III}$ ) или последовательных двух- и одноэлектронного восстановления ( $M_3^{IV} \leftrightarrow M_2^{III}M^{IV} \leftrightarrow M_3^{III}$ ). При этом происходит заполнение несвязывающей и разрыхляющей металл-центрированных МО  $2a_1$  и  $2e$ , соответственно. Чаще всего первый процесс восстановления является обратимым или квази-обратимым, а последующие процессы носят необратимый характер. Под обратимостью здесь и далее по тексту подразумевается как химическая обратимость (одна и та же реакция протекает в обоих направлениях), так и электрохимическая обратимость, которая удовлетворяет следующим критериям: (а) отношение  $i_p(a)/i_p(c)$  равно 1, (б) разница между  $E_p(c)$  и  $E_p(a)$  близка к теоретическому значению 60 мВ для одноэлектронного электродного процесса, (в) произведение  $i_p \cdot v^{-1/2}$  является постоянной величиной [107]. Химически обратимые процессы, для которых наблюдаются отклонения от этих условий, относятся к квази-обратимым. Под необратимыми процессами подразумевается отсутствие химической обратимости.

Комплексы молибдена восстанавливаются легче своих вольфрамовых аналогов. К примеру, потенциал полуволны первого одноэлектронного восстановления для комплексов с дифосфинами  $[M_3S_4Br_3(dmpe)_3](PF_6)$  (M = Mo, W; **dmpe** = 1,2-бис(диметилфосфино)этан) равен  $E_{1/2} = -0.56$  и  $E_{1/2} = -0.95$  В, соответственно [108]. Для ацетилацетонатных комплексов

$[M_3Q_4(acac)_3(py)_3]^+$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ; **acac** – ацетилацетонат, **py** – пиридин) найдено, что восстановление затрудняется в ряду:  $Mo_3S_4 > Mo_3Se_4 > W_3Se_4 > W_3S_4$ . ЦВА данных комплексов демонстрируют наличие двух последовательных квази-обратимых процессов одноэлектронного восстановления. Оба процесса симметричны, а значения разности потенциалов  $\Delta E_p$  ( $0.058 < (\Delta E_p)_1 < 0.117$  и  $0.084 < (\Delta E_p)_2 < 0.096$ , соответственно) говорят о квази-обратимости [109].

Более подробно изучалось электрохимическое поведение серии трехъядерных комплексов  $[M_3Q_4(\text{дифосфин})_3X_3](PF_6)$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = Se, S$ ;  $X = Cl, Br$ ; дифосфин — *dmpe*, *dppe*). При восстановлении дифосфиновые комплексы могут проявлять два типа поведения. Комплексы с *dmpe* подвергаются трем последовательным процессам одноэлектронного восстановления, первый из которых квази-обратимый, а два последующих необратимы. Соответствующие потенциалы для комплексов  $[M_3Se_4(dmpe)_3Br_3](PF_6)$  ( $M = Mo, W$ ) равны:  $E_{1/2} = -0.54, -0.87$  и  $-1.20$  В отн.  $Ag/AgCl$  ( $M = Mo$ );  $E_{1/2} = -0.91, -1.12$  и  $-1.41$  В отн.  $Ag/AgCl$  ( $M = W$ ). Комплексы с *dppe* подвергаются двухэлектронному квази-обратимому восстановлению ( $E_{1/2}$  от  $-0.50$  до  $-0.95$  В) с последующим необратимым одноэлектронным процессом ( $E_{1/2}$  от  $-1.09$  до  $-1.62$  В) [110]. Легкость восстановления для  $[M_3Q_4(dppe)_3X_3]^+$  уменьшается в ряду:  $Mo_3S_4 > Mo_3Se_4 > W_3Se_4 > W_3S_4$ , в то время как для аналогичных производных с *dmpe* наблюдается тенденция:  $Mo_3S_4 > Mo_3Se_4 > W_3S_4 > W_3Se_4$ .

Природа растворителя также оказывает влияние на редокс-поведение комплексов  $\{Mo_3S_4\}$ . К примеру, комплекс  $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3](PF_6)$  показывает три одноэлектронных процесса восстановления при  $-0.64, -0.85$  и  $-1.38$  В в ацетоне [111], в то время как в ацетонитриле наблюдаются только два процесса при  $-0.69$  и  $-1.38$  В, первый из которых соответствует двухэлектронному восстановлению [108].

В отсутствие электроактивных лигандов, способных к окислению (см. ниже), комплексы  $\{M_3Q_4\}^{4+}$  обычно не склонны к окислению. Исключение составляют производные с метилциклопентадиенилом (**Cp'**)  $[(Cp')_3M_3S_4]^+$  ( $M = Mo, W$ ), которые помимо одноэлектронного восстановления подвергаются также двухэлектронному окислению [112] при  $+1.19$  и  $+1.60$  В (отн.  $Hg/Hg_2Cl_2$ ). Этот процесс затрагивает удаление электронов со связывающей металл-центрированной орбитали  $1e$  и может быть отнесен к паре  $Mo^{IV}/Mo^V$ .

Описаны также комплексы  $[Mo_3Q_4(o-P2)_3Cl_3](PF_6)$  ( $Q = S, Se$ ), содержащие электроактивный 3,4-диметил-3,4-бис(дифенилфосфино)тетрагидрофульвален (*o-P2*, рис. 36), которые можно рассматривать как производные  $[Mo_3Q_4(dppe)_3Cl_3](PF_6)$ , в которых этильный мостиковый фрагмент 1,2-бис(дифенилфосфино)этана заменен на тетрагидрофульваленовый фрагмент, а фенильные группы при атомах фосфора остаются неизменными [113]. ТГФ-функционализированный дифосфин в свободном виде дает два обратимых одноэлектронных редокс-процесса при  $E_{1/2} = 0.46$  В и  $0.91$  В (отн.  $Ag/AgCl$ ). В циклических вольтамперограммах

комплексов  $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{o-P2})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$  наблюдается волна восстановления при  $E_{1/2} = -0.46$  В (для S) и  $E_{1/2} = -0.48$  В (для Se) отн. Ag/AgCl, связанная с восстановлением кластерного ядра, и две волны окисления, соответствующих образованию катион-радикала и дикатиона фрагмента ТТФ при  $E_{1/2} = 0.58$  В и  $E_{1/2} = 1.14$  В (для S) и  $E_{1/2} = 0.55$  В и  $E_{1/2} = 1.12$  В (для Se). Первый и второй процессы окисления включают одно и то же число переносимых электронов и могут быть отнесены к парам  $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{o-P2})_3\text{Cl}_3]^{+/4+}$  и  $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{o-P2})_3\text{Cl}_3]^{2+/7+}$ . Продукты окисления  $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{o-P2})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)_4$  выделены в реакциях  $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{o-P2})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$  с избытком  $\text{NOPF}_6$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и охарактеризованы аналитическими и спектроскопическими методами. Несущественное уширение волн окисления указывает на отсутствие значительных внутри- или межмолекулярных взаимодействий между ТТФ-фрагментами.

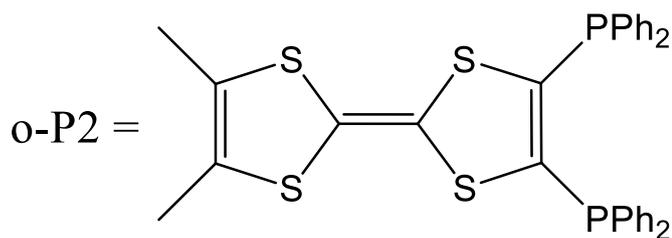


Рис. 36. Строение 3,4-диметил-3,4-бис(дифенилфосфино)тетратиофульвалена (o-P2)

При координации o-P2 к кластерам  $\{\text{Mo}_3\text{Q}_4\}$  происходит значительный анодный сдвиг (115 и 220 мВ для первого и второго процесса окисления, соответственно) по сравнению с потенциалами окисления свободного лиганда, что является характерным для металлокомплексов с этим лигандом [114]. Это подразумевает заметное пространственное или связевое взаимодействие между фрагментом ТТФ и металлокластером. Кванто-химические расчеты показывают, что присоединение лигандов o-P2 к кластеру по  $\sigma$ -связям атомов фосфора исключает все возможные связывающие/разрыхляющие комбинации с доступными  $d$ -орбиталями молибдена, что приводит к изоляции лигандов с избытком электронной плотности на  $\pi$ -системе, как уже наблюдалось, например, в случае комплексов  $[(\text{o-P2})\text{M}(\text{CO})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [115]. Другими словами, электронное сообщение между фрагментами ТТФ через координированные к кластеру атомы фосфора, отсутствует. Действительно, НОМО-орбитали в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{o-P2})_3\text{Cl}_3]^+$  являются трижды вырожденными и локализованы на  $\pi$ -системах индивидуальных (и изолированных) лигандов o-P2 [113].

В комплексах  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$  ( $\text{L} = \text{tfd}, \text{bdt}, \text{dmid}, \text{dsit}$ ), которые также способны окисляться за счет электроактивного органического дитиоленна (см. выше), наблюдается несколько иная картина. В этих комплексах, в отличие от  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{o-P2})_3\text{Cl}_3]^+$ ,  $\pi$ -системы трех дитиолатных лигандов объединяются через металлический фрагмент, НОМО симметрии "e" делокализована как на лиганде, так и металлокластерном ядре [84].

Комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{дитиолат})_3]^{2-}$  демонстрируют схожее электрохимическое поведение, что и  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{дитиолат})_3]^{2-}$ , и окисляются при потенциалах, сдвинутых в анодную область

примерно на 0.2 В, по сравнению с производными  $\{Mo_3S_7\}$ . Граничные орбитали НОМО и НОМО-1 для  $C_3$ -симметричных анионов  $[Mo_3S_4(\text{дитиолат})_3]^{2-}$  имеют симметрии "е" и "а", соответственно, как и в случае  $[Mo_3S_7(\text{дитиолат})_3]^{2-}$ , однако вклад лиганда в НОМО уменьшается (в пределах 4-10%). Несмотря на это, НОМО-орбитали для всех этих комплексов являются преимущественно лиганд-центрированными [5].

Т а б л и ц а 2

Данные электрохимических потенциалов ( $E$ ) для комплексов семейства  $\{M_3Q_4\}$

Комплекс	$E$ , В отн. Ag/AgCl	Ссылка
$[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$	-0.54 // -1.10 // -1.83	[15]
$[Mo_3S_4(\text{dmpe})_3Cl_3]^+$	-0.69 // -1.38	
$[Mo_3S_4(\text{dmpe})_3Br_3]^+$	-0.56 // -1.20	
$[Mo_3S_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$	-0.75 // -0.97	[109]
$[Mo_3Se_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$	-0.86 // -0.99	
$[W_3S_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$	-1.36 // -1.56	
$[W_3Se_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$	-1.06 // -1.19	[108]
$[W_3S_4(\text{dppe})_3H_3]^+$	-1.56 // -2.03	
$[W_3S_4(\text{dppe})_3Br_3]^+$	-0.94 // -1.62	
$[W_3S_4(\text{dmpe})_3Br_3]^+$	-0.95 // -1.34	
$[Mo_3S_4(\text{dppe})_3Cl_3]^+$	-0.50 // -1.34	
$[Mo_3S_4(\text{dppe})_3Br_3]^+$	-0.39 // -1.15	
$[Mo_3Se_4(\text{dmpe})_3Cl_3]^+$	-0.60 // -1.21	[110]
$[Mo_3Se_4(\text{dmpe})_3Br_3]^+$	-0.54 // -0.87 // -1.20	
$[Mo_3Se_4(\text{dppe})_3Br_3]^+$	-0.46 // -1.09	
$[W_3Se_4(\text{dppe})_3Br_3]^+$	-0.92 // -1.43	
$[Mo_3Se_4(\text{dppe})_3Cl_3]^+$	-0.52 // -1.25	
$[W_3Se_4(\text{dmpe})_3Br_3]^+$	-0.91 // -1.12 // -1.41	[113]
$[Mo_3S_4(o\text{-P}2)_3Cl_3]^+$ , o-P2 = 3,4-диметил-3,4-бис(дифенилфосфино)- тетрагидрофульвален	-0.46 // 0.58 // 1.14	
$[Mo_3Se_4(o\text{-P}2)_3Cl_3]^+$	-0.48 // 0.55 // 1.12	[5]
$[Mo_3S_4(\text{bdt})_3]$	-1.42 // 0.47 // 0.65	
$[Mo_3S_4(\text{tdas})_3]$	-1.36 // 0.86	
$[Mo_3S_4(\text{dmid})_3]$	-1.10 // 0.57	
$[Mo_3S_4(\text{dmit})_3]$	-1.33 // 0.57	
$[(\text{Cp}^*)_3W_3S_4]^+$	-1.16 // +1.60 (отн. Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	[112]
$[(\text{Cp}^*)_3Mo_3S_4]^+$	-0.81 // +1.19 (отн. Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	

*Магнитные свойства.* Примеров магнитно-активных трехъядерных комплексов  $\{M_3Q_4\}$  с числом КСЭ > 6 немного. Добавление седьмого электрона к кластерному ядру  $\{Mo_3S_4\}$  может приводить к понижению симметрии из-за эффекта Яна-Теллера, как, например, в  $[(\text{Cp}^*)_3Mo_3S_4]$  [92].

Парамагнитный комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_2(\text{PEt}_3)]$  (7 КСЭ) получен в реакции  $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$  с  $\text{PEt}_3$  с последующем восстановлением магнием при  $-20^\circ\text{C}$  и добавлением  $\text{dppe}$ . Размещение седьмого электрона на разрыхляющей орбитали в восстановленном кластере  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{3+}$  приводит к удлинению связей Mo-Mo ( $2.806 \text{ \AA}$ ) на  $0.05\text{-}0.07 \text{ \AA}$  по сравнению с дифосфиновыми комплексами  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{4+}$  [93].

Взаимодействие шестиэлектронного катионного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dppe})_3]^+$  с галлием приводит к нейтральному комплексу  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dppe})_3]$  ( $\text{X} = \text{Br}$  или смесь  $2.6\text{Br}/0.4\text{Cl}$ ) с 7 КСЭ [94]. Парамагнитный характер восстановленных комплексов однозначно подтвержден методом ЭПР и измерением магнитной восприимчивости (рис. 37). Значения произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру ( $\chi_m \cdot T$ ) при 300К составляют  $0.40 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  ( $\text{X} = \text{Br}$ ) и  $0.35 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  ( $\text{X} = 2.6\text{Br}/0.4\text{Cl}$ ), что свидетельствует о наличии одного неспаренного электрона ( $S = 1/2$ ), и остаются практически неизменными вплоть до низких температур, что ожидаемо для почти идеальной парамагнитной системы. Спектры ЭПР поликристаллических образцов обоих комплексов (рис. 38) очень похожи и показывают слабый одиночный сигнал ниже  $\sim 100\text{-}125\text{K}$ , интенсивность которого возрастает при понижении температуры. Ниже  $\sim 80\text{K}$  оба ЭПР-сигнала разделяются на 6 линий за счет сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами Mo с  $I = 5/2$  ( $^{95}\text{Mo}$  и  $^{97}\text{Mo}$  с естественным содержанием 15.9% и 9.6%, соответственно). Этот факт говорит о том, что ниже примерно 80К неспаренный электрон локализован на одном из трех центров Mo в кластере  $\text{Mo}_3$ , что свидетельствует об асимметричной структуре треугольника  $\text{Mo}_3$ . Такое поведение также наблюдается для восстановленных Mo-содержащих полиоксометаллатов типа Кеггина  $(\text{BEST})_3\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  и  $(\text{BEDT})_8[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  (**BEST** – бис(этилендиселено)тетратиафульвален, **BEDT** – бис(этилендитио)тетратиафульвален) [116, 117].

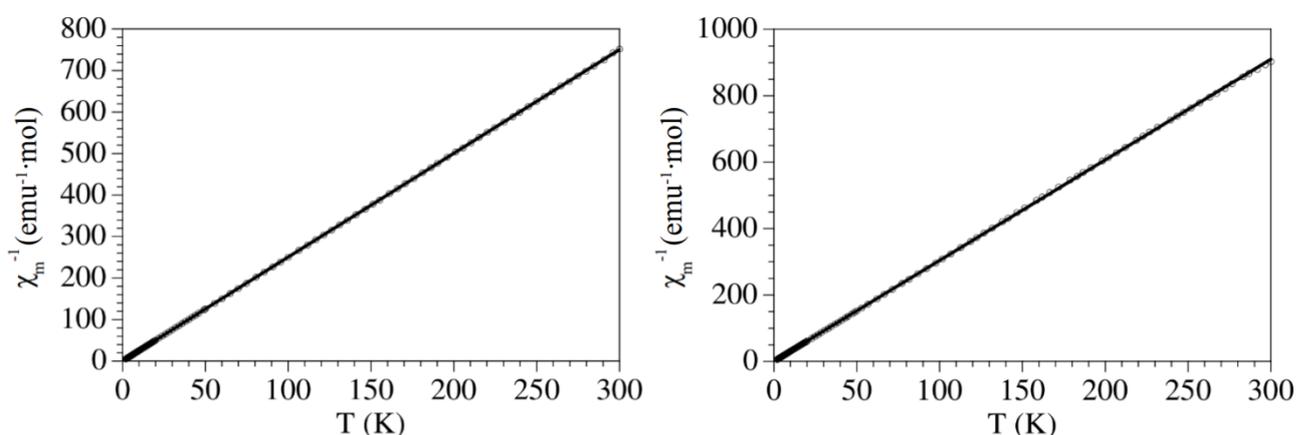
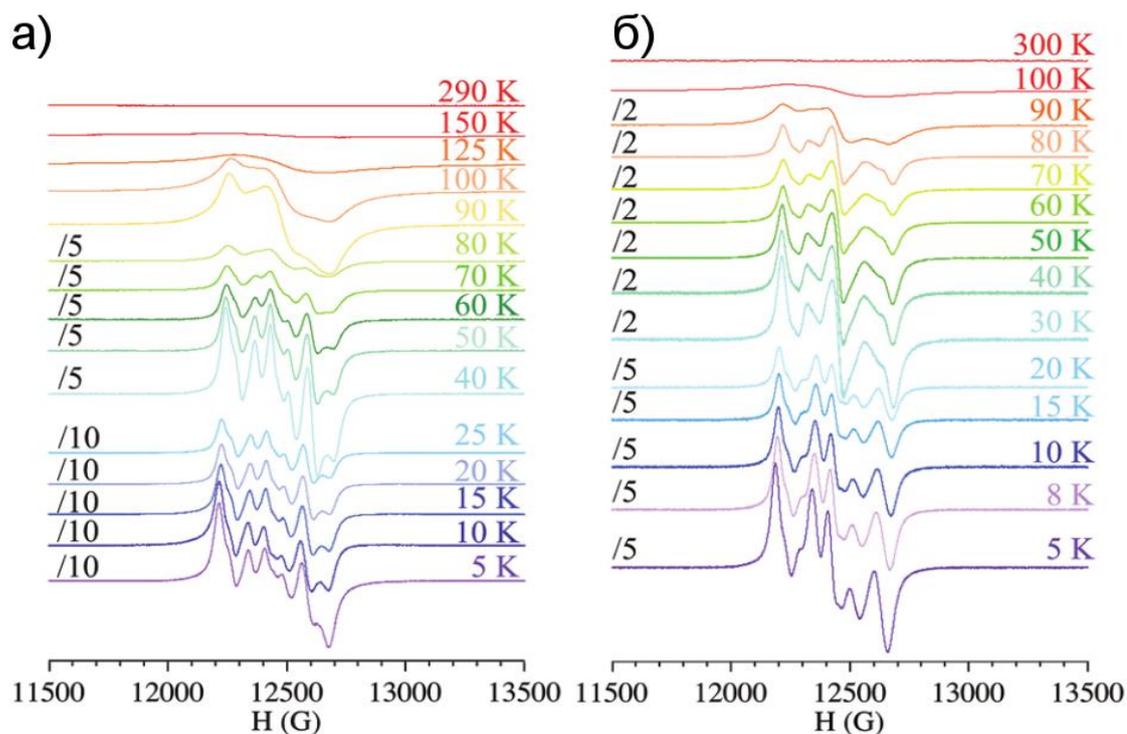


Рис. 37. Диаграмма Кюри зависимости  $\chi_m \cdot T \sim T$  для соединений  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dppe})_3]$ ,  $\text{X} = \text{Br}$  (слева) и  $\text{X} = 2.6\text{Br}/0.4\text{Cl}$  (справа)



**Рис. 38.** Порошковые спектры ЭПР в Q-диапазоне для комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dppe})_3]$  а)  $X = \text{Br}$  и б)  $X = 2.6\text{Br}/0.4\text{Cl}$  при различных температурах. Цифры /2, /5 и /10 – это коэффициенты масштабирования графиков по амплитуде

Квантово-химические расчеты модельного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]^q$  ( $\text{dppe} = 1,2$ -дифосфиноэтан;  $q = 0, +1$ ) подтверждают геометрическое искажение по Яну-Теллеру из-за появления в системе седьмого электрона. Для кластера  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]^+$  с 6 КСЭ и осью  $C_3$  LUMO орбиталь дважды вырождена и имеет симметрию "e". Добавление одного электрона должно приводить к вырожденному электронному состоянию  $^2E$ , которое может быть стабилизировано понижением симметрии и снятием вырождения. Расчеты для нейтрального кластера  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]$  (симметрия  $C_1$ ) подтверждает геометрические искажения ядра  $\text{Mo}_3$  до остроугольного треугольника и расщепление по энергии "e" орбиталей. При этом неспаренный электрон занимает орбиталь, локализованную, в основном, на одном из атомов  $\text{Mo}$ , приводя к спин-поляризации [94].

В этом контексте следует также упомянуть о редком примере кластера рения(IV),  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]^+$  [118], полученного из  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$  при обработке фосфином (dppe) в  $\text{CH}_3\text{CN}$ , имеющего схожее с кластером  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  строение, но содержащего девять КСЭ вместо шести. Кластер имеет необычное квадруплетное основное состояние (рис. 39) с тремя неспаренными электронами, а практически неизменное значение  $\mu_{\text{eff}}$  (3.87 М.Б.) в температурном диапазоне 30-300К говорит о почти идеальной парамагнитной системе.

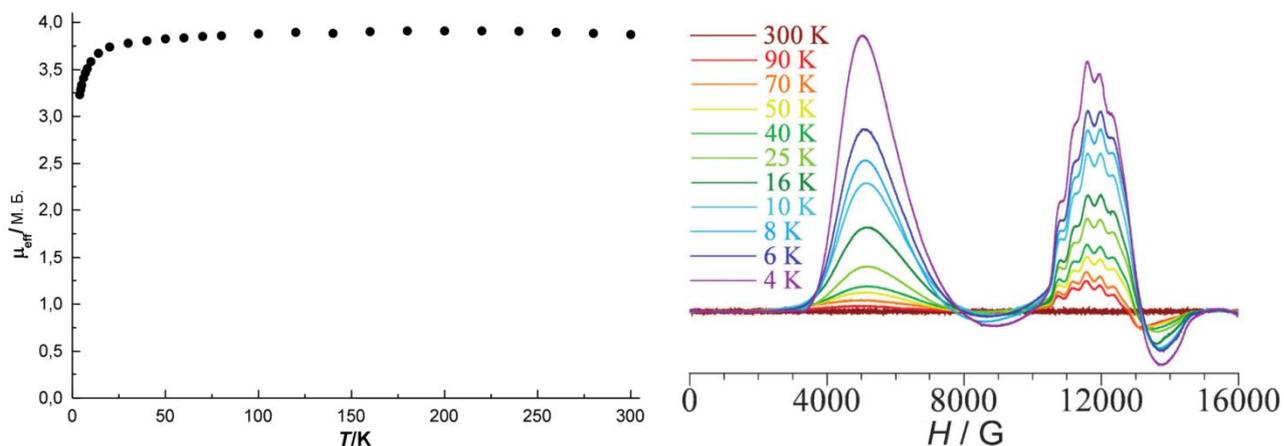


Рис. 39. График температурной зависимости эффективной магнитной восприимчивости  $\mu_{\text{eff}}$  (слева) и спектры ЭПР для комплекса  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  в диапазоне температур 4-300K (справа)

Известно, что взаимодействие дифосфиновых комплексов  $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{dppe})_3\text{X}_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с нуклеофилами приводит к замещению терминальных галогенидов на  $\text{H}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$  [108, 111, 119]. Напротив, при взаимодействии шестиэлектронного кластера  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$  с  $^t\text{BuSNa}$  вместо образования соответствующего тиолат-замещенного комплекса происходит полное элиминирование бромид-анионов из кластера, сопровождаемое одноэлектронным восстановлением и внедрением дополнительной  $\mu_3$ -шапочной серы в кластерное ядро. В результате образуется семиэлектронный парамагнитный комплекс  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-S})_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$  (рис. 40) [120], который содержит редкое тригонально-бипирамидальное кластерное ядро  $\{\text{Mo}_3\text{S}_5\}$  [121, 122]. Восстановление  $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Br}_3(\text{dppe})_3]\text{Br}$  галлием дает схожий парамагнитный комплекс  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\mu\text{-Se})_3(\text{dppe})_3](\text{GaBr}_4)$  [123]. Это единственный пример комплекса с кластерным ядром  $\{\text{Mo}_3\text{Se}_5\}$ . В этих комплексах один из атомов молибдена находится в восстановленном состоянии ( $\text{Mo}^{\text{III}}$ ).

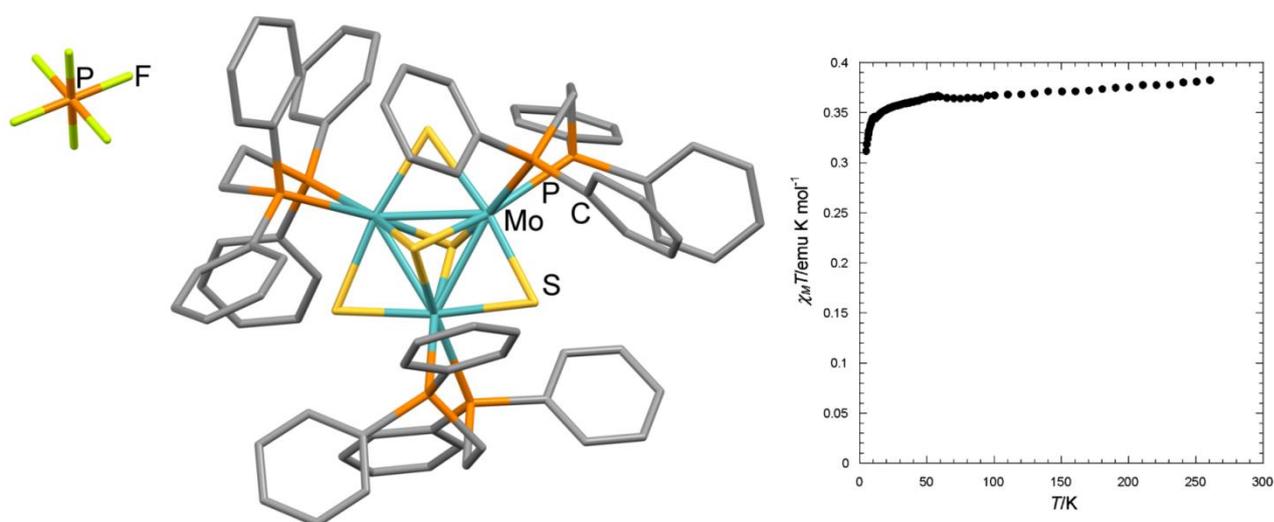


Рис. 40. Строение кластерного комплекса  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-S})_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$  (слева) и диаграмма Кюри зависимости  $\chi_M \cdot T \sim T$  (справа)

Магнитная природа комплексов подтверждена методом ЭПР и магнетохимическими данными. На диаграмме температурной зависимости  $\chi_m \cdot T$  от  $T$  для  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-S})_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$  (рис. 40) значение  $\chi_m \cdot T$  остается постоянным вплоть до  $\sim 20\text{K}$  ( $0.381 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  при  $300\text{K}$ ), что говорит об изолированности парамагнитных центров. Небольшое уменьшение значения  $\chi_m \cdot T$ , наблюдаемое при низкой температуре, скорее всего связано с расщеплением в нулевом поле (**ZFS**) и/или с очень слабыми межмолекулярными взаимодействиями.

Для  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\mu\text{-Se})_3(\text{dppe})_3](\text{GaBr}_4)$  значение  $\chi_m \cdot T$  при  $300 \text{ K}$  составляет  $0.372 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  и остается практически неизменным вплоть до  $10 \text{ K}$ . Константа Вейса очень мала ( $-0.01 \text{ K}$ ), что ожидаемо для практически идеальной парамагнитной системы с очень слабыми антиферромагнитными взаимодействиями [123].

Спектры ЭПР для твердых образцов подтверждают парамагнитный характер  $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{dppe})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{Se}_5(\text{dppe})_3]^+$ , в основном состоянии  $S = 1/2$ . При этом неспаренный электрон делокализован между тремя атомами молибдена, что согласуется с "а" симметрией наполовину заполненной орбитали НОМО, полученной при расчете электронной структуры. Подобная делокализация вызывает уширение линий в ЭПР спектрах, которое скрывает сверхтонкое взаимодействие электрона с ядрами  $^{95}\text{Mo}$  и  $^{97}\text{Mo}$  [120]. Эффект Яна-Теллера первого порядка в этих комплексах запрещен из-за невырожденной природы НОМО ( $a_1$ ). Эффект Яна-Теллера второго порядка маловероятен из-за большой энергетической разницы между НОМО и LUMO и НОМО и НОМО-1 [123].

### 1.2.1.3. Кластерные комплексы с ядром $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}$

*Электронное строение.* Диаграмма МО для кубановых кластеров  $\{\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4\}$  (рис. 41) показывает наличие группы из трех сильно связывающих МО ( $1e$  и  $1a_1$ ), двукратно вырожденной связывающей орбитали ( $2e$ ) от  $\text{M}'$ , группы из трех слабо разрыхляющих МО ( $2a_1$  и  $3e$ ) и трех сильно разрыхляющих МО ( $4e$  и  $3a_1$ ) в отношении связывания металл-металл [124]. В кластерах, имеющих 14 и 16 КСЭ, 12 электронов будут занимать связывающие орбитали ( $1e$ ,  $1a_1$  и  $2e$ ) и слабо разрыхляющие орбитали  $2a_1$ , а два или четыре электрона будут частично или полностью заполнять орбиталь  $3e$  (НОМО). В кластерах с более, чем  $16 e^-$ , электроны будут также занимать разрыхляющие МО  $4e$  и  $3a_1$ .

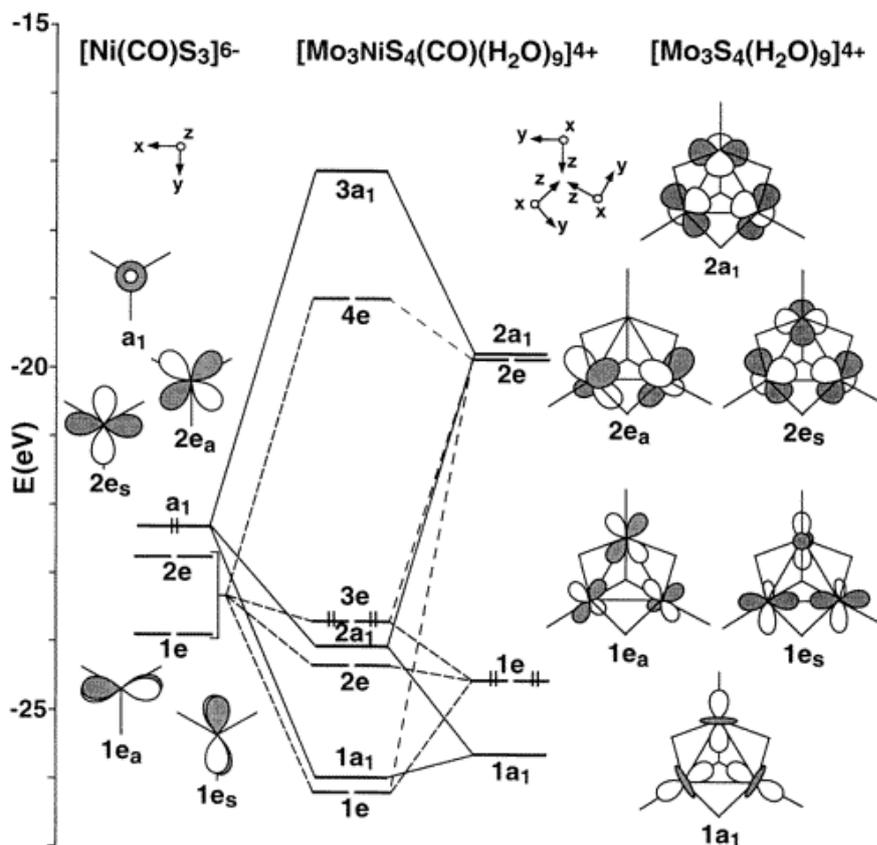


Рис. 41. Диаграммы энергетических уровней для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (16 КСЭ),  $[\text{Ni}(\text{CO})\text{S}_3]^{6-}$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$

Сравнение длин связей между 14- и 16-электронными кубановыми металлокластерами типа  $\text{M}_3\text{M}'$  не показывает четкой взаимосвязи между расстояниями металл-металл и количеством электронов. Это может относиться к весьма делокализованому характеру связей металл-металл. При этом наблюдаются значительные различия в длинах связей металл-металл в комплексах с одним и тем же кластерным ядром  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'\}$  и одинаковым числом КСЭ. Это говорит о том, что изменения в донорной способности внешних лигандов имеют существенное влияние на электронную структуру кластера.

Расчеты по Фенске-Холлу показывают, что связывающий или разрыхляющий характер средней группы кластерных орбиталей ( $2a_1$  и  $3e$ ) зависит от относительных энергий орбиталей фрагментов  $\text{M}'$  и  $\text{M}_3$  [124]. Поскольку орбитали  $\text{M}'$  выше по энергии относительно орбиталей фрагмента  $\text{M}_3$ , они сильнее смешиваются с незанятыми орбиталями фрагмента  $\text{M}_3\text{S}_4$  и, в результате, средняя группа кластерных орбиталей становится более связывающей (или менее разрыхляющей). Энергия фрагмента  $\text{M}'$  увеличивается в ряду  $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Fe}$  и, таким образом, разрыхляющий характер ( $2a_1$  и  $3e$ ) орбиталей уменьшается в обратной последовательности  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ . Следовательно, сила взаимодействия  $\text{M}-\text{M}'$  увеличивается в ряду  $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Fe}$ . Рассчитанные порядки связей  $\text{M}-\text{M}'$  в комплексах  $[\text{Mo}_3\text{CoS}_4\text{Cr}'_3(\text{CO})]$  и  $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_9(\text{CO})]^{4+}$  равны 0.561 и 0.432 соответственно.

Дискретные вариационные расчеты Ха для комплексов  $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  ( $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ni}$ ) согласуются с общей картиной связывания Фенске-Холла, за исключением того, что в случае

никеля НОМО-орбиталь имеет симметрию "а", а не "е" [125]. Эта симметрия совпадает с симметрией LUMO для малых молекул, таких как окись углерода или этилен, что объясняет высокую реакционную способность комплексов  $\{Mo_3Ni\}$  кластера по отношению к этим молекулам. Отсутствие реакционной способности комплекса  $[Mo_3FeS_4(H_2O)_{10}]^{4+}$  можно связать с тем, что НОМО фрагмента  $\{Mo_3Fe\}$  и LUMO этих малых молекул не совпадают по симметрии.

Комплексы  $\{Mo_3CuS_4\}$  имеют 16 и 17 КСЭ. В 17-электронных комплексах  $[Mo_3S_4Cu(tdc)Br]^{3+}$  (**tdci** – цис-1,3,5-трис(диметиламино)инозитол) и  $[Mo_3S_4Cu(H_2O)_{10}]^{4+}$ , имеющих строение изолированного куба, а также бис-кубановом комплексе  $[(H_2O)_9Mo_3S_4CuCuS_4Mo_3(H_2O)_9]^{8+}$  расстояния Мо-Сu больше, чем наблюдаемые для аналогичных 16-электронных кластеров [126, 127]. Расчеты расширенным методом Хюккеля для изолированных комплексов  $\{Mo_3S_4Cu\}$  свидетельствуют о том, что дополнительный электрон в 17-электронном кластере находится на сильно разрыхляющей орбитали (4e), что объясняет более длинные расстояния Мо-Мо и Мо-Сu.

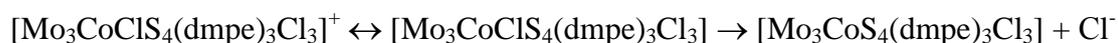
*Редокс-свойства.* Электрохимические потенциалы для некоторых комплексов  $\{M_3Q_4M'\}$  приведены в Таблице 3. Сравнение электрохимического поведения четырехъядерных комплексов  $[Mo_3M'S_4(H_2O)_{10}]^{4+}$  ( $M' = Fe, Ni$ ) и их трехъядерных предшественников  $\{Mo_3S_4\}$  показывает, что первые на 0.45 В труднее восстанавливаются, чем последние [125]. Это указывает на изменения в зарядовых состояниях атомов металла в результате внедрения  $M'$  (формально в нулевой степени окисления). Действительно, формальные степени окисления металлов в кластере следующие:  $Mo^{IV}Mo_2^{III}M^{II}$ , что подтверждено данными рентгеновской фотоэлектронной и мессбауэровской спектроскопии (см. ниже). Наблюдаемые в ЦВА три процесса восстановления могут быть отнесены к трем последовательным одноэлектронным процессам, а именно  $Mo^{IV}Mo_2^{III}M^{II} \leftrightarrow Mo^{IV}Mo_2^{III}M^{I} \leftrightarrow Mo^{IV}Mo_2^{III}M^{0} \leftrightarrow Mo_3^{III}M^{0}$ , принимая во внимание, что значение потенциала для третьего процесса очень близко значению третьего потенциала восстановления аква-комплекса  $\{Mo_3S_4\}^{4+}$ , при котором  $Mo^{IV}Mo_2^{III}$  восстанавливается до  $Mo_3^{III}$ .

ЦВА комплекса  $[Mo_3(FeCl)S_4Tr_3]$  ( $Tr =$  гидротрис(пиразолил)борат) показывает обратимое одноэлектронное восстановление и окисление ( $E_{1/2} = -1.40$  и  $0.52$  В, соответственно, отн.  $Hg/Hg_2Cl_2$ ) и два необратимых процесса окисления ( $E_{pc} = 1.54$  и  $1.66$  В отн.  $Hg/Hg_2Cl_2$ ) [128]. Найденные процессы восстановления и окисления (за исключением  $E_{pc} = 1.66$  В) можно отнести к одноэлектронным редокс-превращениям  $Mo^{IV}Mo_2^{III}Fe^{II} \leftrightarrow Mo^{IV}Mo_2^{III}Fe^{I}$  (восстановление) и  $Mo^{IV}Mo_2^{III}Fe^{II} \leftrightarrow Mo_2^{IV}Mo^{III}Fe^{II} \leftrightarrow Mo_3^{IV}Fe^{II}$  (окисление).

В отличие от Fe и Ni, внедрение меди в комплексы  $[M_3Q_4(dmpre)_3X_3]^+$  ( $X = Cl, Br$ ) приводит к анодному сдвигу окислительно-восстановительного потенциалов восстановления [129, 130], т.е. медьсодержащие кубановые комплексы легче восстанавливаются, чем

трехъядерные предшественники. Этот факт, а также распределение степеней окисления молибдена  $\text{Mo}_2^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{I}}$  в 17-электронном аква-комплексе  $\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4\}^{4+}$ , установленное на основании данных ЭПР, позволяют описать последовательные процессы восстановления как  $\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{I}} \leftrightarrow \text{Mo}_2^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{I}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{I}}$ , в которых не затрагиваются атомы меди. Интересно, что значения потенциалов для второго процесса схожи с таковыми для первого двухэлектронного восстановления в трехъядерных сульфидных комплексах ( $\text{Mo}_3^{\text{IV}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}$ ). Эти значения также схожи с данными для второго одноэлектронного процесса, наблюдаемого в трехъядерных селенидных комплексах, ( $\text{Mo}_2^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}$ ). Аналогичную интерпретацию можно распространить и на комплексы вольфрама  $\{\text{W}_3\text{CuS}_4\}$ . В общем случае селенидные кластеры  $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{CuL}(\text{dmpe})_3\text{X}_3]^+$  восстанавливаются легче, чем сульфидные производные [15]. При этом различная природа лигандов при меди в комплексах  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuL}(\text{dmpe})_3\text{X}_3]^+$  ( $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{CN}^-, \text{CN}^-\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ ), не вызывает каких-либо существенных изменений в редокс-поведении. Напротив, замещение X при молибдене на CN как в гетерометаллических комплексах  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuL}(\text{dmpe})_3\text{X}_3]^+$ , так и трехъядерных прекурсорах  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{X}_3]^+$  приводит к значительному анодному сдвигу потенциалов. Так, в цианидных комплексах  $[(\text{CN})_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuL}(\text{dmpe})_3]^+$  анодный сдвиг составляет 200-500 мВ по сравнению с  $[\text{Cl}_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuL}(\text{dmpe})_3]^+$  [131].

Внедрение кобальта в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$  изначально приводит к нейтральному комплексу  $[\text{Mo}_3\text{CoClS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  (15 КСЭ), который затем легко окисляется в  $[\text{Mo}_3\text{CoClS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$  (14 КСЭ) [132]. Формально это можно отнести к окислению  $\text{Co}^0$  в  $\text{Co}^{\text{I}}$  в составе кластера. Подобно координации меди к трехъядерному кластеру включение кобальта вызывает анодный сдвиг первого потенциала восстановления на 0.59 В. Первый процесс восстановления для  $[\text{Mo}_3\text{CoClS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$  центрирован при  $E_{1/2} = -0.10$  В и является обратимым. Второй процесс (-0.91 В) является полностью необратимым и сопровождается отщеплением  $\text{Cl}^-$  от продукта восстановления.



Различия в электрохимическом поведении связаны с изменениями в зарядовом состоянии атомов молибдена при внедрении гетерометалла.

Редокс-поведение изучалось и для серии изоструктурных гетерометаллических кубановых комплексов  $[(\text{Cp}')_3\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\text{L}]^{0/+2+/3+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$ ) [112]. Комплекс  $[(\text{Cp}')_3\text{W}_3\text{S}_4\text{NiPPh}_3]^+$  подвергается одному процессу восстановления  $+/0$ , а также двум процессам окисления,  $+/+2$  и  $+2/+3$ . Все процессы являются обратимыми и одноэлектронными. Кроме того, при более высоких потенциалах ( $E_p = +1.41$  В) наблюдается необратимое окисление, относящееся к окислению координированного трифенилфосфина (свободный  $\text{PPh}_3$  окисляется при потенциале +1.26 В). Комплекс  $[(\text{Cp}')_3\text{W}_3\text{S}_4\text{PtPPh}_3]^+$ , как и никелевый аналог, подвергаются обратимому одноэлектронному восстановлению и двум

процессам одноэлектронного окисления. Первый процесс окисления не полностью обратим (отношение  $i_{pc}/i_{pa} = 0.5$  при  $0.1$  В/с) и приводит к образованию побочного продукта, который восстанавливается при  $+0.2$  В, в то время как второй процесс является необратимым. Напротив, ЦВА комплекса  $[(Cp')_3W_3S_4PdPPh_3]^+$  демонстрирует один двухэлектронный анодный процесс, который сопровождается последующими химическими реакциями (пик восстановления, связанный с этим процессом окисления практически полностью перекрывается основным пиком восстановления от побочного продукта, который образуется из продукта окисления). Присоединение электронодонорного фрагмента  $M'(PPh_3)$  к комплексу  $[(Cp')_3W_3S_4]^+$ , который, как отмечалось выше, показывает обратимое одноэлектронное восстановление и двухэлектронное окисление, не влияет на характер окисления в случае  $[(Cp')_3W_3S_4PdPPh_3]^+$ . В то же время в случае комплексов с никелем и платиной электронные эффекты  $M'(PPh_3)$  "разделяют" двухэлектронную анодную волну на два отдельных одноэлектронных процесса. Можно предположить, что в этих случаях электронное сообщение затрагивает внутреннюю гетерокубановую структуру, или добавление фрагмента  $M'(PPh_3)$  действует как молекулярный электронный переключатель. Таким образом, все комплексы  $[(Cp')_3M_3S_4M'L]^{0/+ / 2+ / 3+}$  ( $M = Mo, W$ ;  $M' = Ni, Pd, Pt$ ;  $L = PPh_3, AsPh_3$ ) демонстрируют схожее редокс-поведение, за исключением комплекса  $[(Cp')_3W_3S_4PdPPh_3]^+$ , который так же, как и трехъядерный прекурсор, подвергается двухэлектронному окислению. Аналогичные комплексы  $Mo$  окисляются труднее, вероятно, из-за того, что комплекс  $[(Cp')_3Mo_3S_4]^+$  легче "амортизирует" электронные эффекты  $M'(PPh_3)$  по сравнению с  $[(Cp')_3W_3S_4]^+$  [112].

Изучение электрохимических свойств железосодержащих кубановых комплексов  $[Mo_3S_4FeX(dmpe)_3Cl_3]$  с различными заместителями при атоме железа ( $X = Cl, CN, N_3, SPh$ ) показывает наличие квази-обратимого процесса окисления в диапазоне  $0.16-0.38$  В, относящегося к паре  $\{Mo_3S_4Fe\}^{4+/5+}$  [133]. Лиганды при атоме железа в этих комплексах в значительной степени влияют на процесс окисления в отличие от аналогичных комплексов  $\{Mo_3CuS_4\}$  (см. выше). Легкость окисления возрастает в ряду  $X = SPh^- > Cl^- = N_3^- > CN^-$ . Разница в величинах  $E_{1/2}$  достигает  $0.22$  В в этом ряду (Таблица 3). Таким образом, внедрение железа в  $[Mo_3S_4(dmpe)_3Cl_3]$  приводит к тому, что образующиеся гетерометаллические производные легче окисляются, но труднее восстанавливаются по сравнению с трехъядерным комплексом. В действительности, процессы восстановления для  $[Mo_3S_4FeX(dmpe)_3Cl_3]$  и вовсе не обнаружены в диапазоне потенциалов, доступном при использовании хлористого метилена как растворителя.

ЦВА комплексов  $[Mo_3S_4CuX(H_2O)_3(C_2O_4)_3]^{2-}$  ( $X = Cl, I, SCN$ ) демонстрируют пики восстановления в диапазоне от  $0.03$  до  $-0.35$  В (два квази-обратимых процесса для  $Cl$ , один двухэлектронный пик для  $I$  и один пик для  $SCN$ ) [134]. Найденные процессы восстановления являются молибден-центрированными:  $Mo^{IV}_3Cu^I \rightarrow Mo^{III}Mo^{IV}_2Cu^I \rightarrow Mo^{IV}Mo^{III}_2Cu^I$ . Неполная

обратимость процессов может быть обусловлена трансформацией кластера при восстановлении, например, в результате элиминирования лиганда при атоме меди и возможной димеризации с образованием бис-кубанового кластера. Для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuI}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  наблюдается также квази-обратимый процесс окисления при +0.21 В, относящийся к паре  $\text{I}_2/2\text{I}$ . Для всех комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuX}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  интенсивности пиков  $i_a$  и  $i_c$  линейно зависят от корня квадратного из скорости сканирования. Следовательно, лимитирующей стадией является диффузия к электродной поверхности, а не электронный обмен.

Т а б л и ц а 3

Данные электрохимических потенциалов ( $E$ ) для комплексов  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}$

Комплекс	$E$ , В отн. Ag/AgCl	Ссылка
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$	-0.91 // -1.47 // -1.81	[125]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$	-0.91 // -1.48 // -1.72	
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$	-0.81 // -1.19	[129]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuBr}(\text{dmpe})_3\text{Br}_3]^+$	-0.73 // -1.08	
$[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{CuBr}(\text{dmpe})_3\text{Br}_3]^+$	-0.73 // -1.31 // -1.56	[130]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuCN}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$	-0.78	[131]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}\{\text{CN}^-\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5\}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$	-0.76 // -0.35	
$[(\text{Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$	-1.20 // +0.80 // +1.40	[112]
$[(\text{Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{PPh}_3)]^+$	-1.07 // +0.72 // +0.72	
$[(\text{Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pt}(\text{PPh}_3)]^+$	-1.16 // +0.79 // +0.79	
$[(\text{Cp}')_3\text{W}_3\text{S}_4\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$	-1.55 // +0.57 // +1.16	
$[(\text{Cp}')_3\text{W}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{PPh}_3)]^+$	-1.39 // +0.56 // +0.56	
$[(\text{Cp}')_3\text{W}_3\text{S}_4\text{Pt}(\text{PPh}_3)]^+$	-1.40 // +0.57 // +0.98	
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}(\text{AsPh}_3)]^+$	-1.20 // +0.80 // +1.40	[133]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$	+0.26 // +1.06	
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCN}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$	+0.38 // +1.16	
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeN}_3(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$	+0.25 // +1.01	
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeSPh}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$	+0.16 // +1.03	
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$	-0.35 // +0.03	[134]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuI}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$	-0.33 // +0.21	
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuSCN}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$	-0.35	
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeClTp}_3]$	-1.40 // +0.52 // +1.54 // +1.66 (отн. Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	[128]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CoCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$	-0.10 // -0.91	[132]
$[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{CoCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$	-0.15	[135]

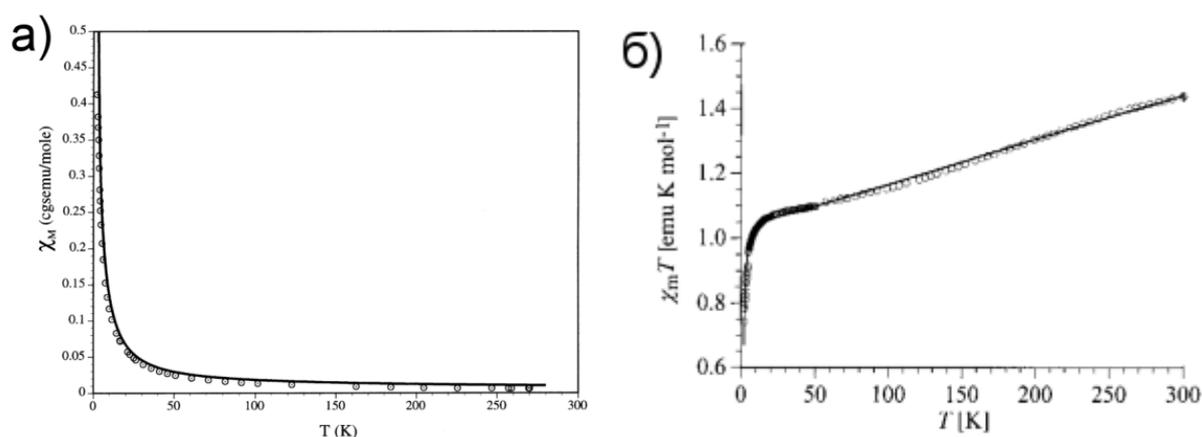
*Магнитные свойства.* Измерения магнитной восприимчивости для  $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}][\text{pts}]_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ni}$ ; **pts** = пара-толуолсульфонат) дают эффективные моменты 2.78 М.Б. при 2.16К и 3.26 М.Б. при 269.95К для  $\text{M}' = \text{Fe}$  и 0.11 М.Б. при 2.00К и 1.26

М.Б. при 260.70К для  $M' = Ni$  [125, 136, 137]. Эти результаты согласуются с наличием двух неспаренных электронов (на орбитали  $3e$ , см. рис. 41) в 14-электронном кластере  $\{Mo_3Fe\}$  и их отсутствием в 16-электронном кластере  $\{Mo_3Ni\}$ . Полученные значения магнитной восприимчивости (рис. 42а) анализировались с использованием модели векторного формализма Камбе, что позволило сделать отнесение формальных степеней окисления в кластере как  $Mo^{IV}Mo_2^{III}M^{II}$ . Такое распределение степеней окисления в основном состоянии согласуется со степенью окисления атома железа в кластере  $\{Mo_3Fe\}$ , равной +2.39, установленной с помощью  $^{57}Fe$ -мессбауэровской спектроскопии. Рентгеновские фотоэлектронные спектры этих четырехъядерных кластеров, а также их трехъядерных предшественников дают следующие значения энергий связи  $Mo3d_{3/2}$  и  $Mo3d_{5/2}$ :  $E(Mo_3) = 233.7, 230.7$  эВ;  $E(Mo_3Fe) = 233.1, 230.0$  эВ и  $E(Mo_3Ni) = 233.3, 230.3$  эВ. Эти значения согласуются с формальной степенью окисления молибдена +4. Кроме того, уменьшение энергии связи при внедрении гетероатома (железа или никеля) свидетельствует об увеличении электронной плотности на атомах молибдена в результате ее переноса от гетероатома к  $Mo_3$ , что хорошо согласуется с распределением степеней окисления  $Mo^{IV}Mo_2^{III}M^{II}$ .

Исследования ЭПР 17-электронного гетерометаллического кубанового кластера  $[Mo_3CuS_4(H_2O)_{10}]^{4+}$ , образующегося при диссоциации бискубанового комплекса  $[Mo_3CuS_4(H_2O)_9]_2^{8+}$ , показывают, что мономерный кластер парамагнитен ( $S = 1/2$ ), а сверхтонкое расщепление согласуется с распределением степеней окисления металла в основном состоянии,  $Mo_2^{IV}Mo^{III}Cu^I$ , в котором парамагнитный центр расположен, в основном, на одном из атомов молибдена. При этом неспаренный электрон находится не на конкретном атоме молибдена, а перемещается по всем трем центрам со скоростью порядка  $10^7$  с $^{-1}$  [127]. Расчеты расширенным методом Хюккеля для аква-иона  $[Mo_3CuS_4(H_2O)_{10}]^{4+}$  также свидетельствуют о значительном распределении спинов на атомах Mo.

В связи с легкостью окисления  $[Mo_3(CoCl)S_4(dmpc)_3Cl_3]$  (15 КСЭ,  $S = 1/2$ ) в  $[Mo_3(CoCl)S_4(dmpc)_3Cl_3]^+$  (14 КСЭ,  $S = 1$ ), о которой говорилось выше, изучалось окисление  $[Mo_3(CoCl)S_4(dmpc)_3Cl_3]$  под действием 7,7,8,8-тетрацианохинодимертана (TCNQ) (который широко используется для получения проводящих солей с переносом заряда). В результате реакции получена гибридная соль  $[Mo_3(CoCl)S_4(dmpc)_3Cl_3](TCNQ)$ , в которой и катион, и анион являются парамагнитными [132]. Полученное соединение является первым примером комплекса с переносом заряда на основе кластеров  $\{M_3M'Q_4\}$ , хотя относится к диэлектрикам. График зависимости  $\chi_m \cdot T$  от  $T$  (рис. 42б) показывает непрерывное уменьшение  $\chi_m \cdot T$  при охлаждении с 300 до  $\sim 50$ К с достижением значения  $1.1$  см $^3 \cdot K$ /моль, что говорит о присутствии антиферромагнитных взаимодействий в цепочках, построенных из анионов  $TCNQ^-$  с  $S = 1/2$ . Ниже  $\sim 50$ К присутствует только вклад от парамагнитного катиона  $[Mo_3(CoCl)S_4(dmpc)_3Cl_3]^+$  с  $S = 1$ . При охлаждении ниже  $\sim 10$ К происходит резкое падение  $\chi_m \cdot T$ , что говорит о наличии

антиферромагнитных взаимодействий и/или расщепления в нулевом поле (ZFS) в катионе с  $S = 1$ . Наблюдаемая зависимость  $\chi_m \cdot T$  от  $T$  удовлетворяет модели, включающей регулярную антиферромагнитную цепочку с  $S = 1/2$  и мономер ( $S = 1$ ) с расщеплением в нулевом поле (ZFS) (рис. 42б). Напротив, для селенидного комплекса  $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{Se}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{TCNQ})$  значение  $\chi_m \cdot T$  ( $1.1 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ ) практически не меняется в области 20-300К [135]. Это поведение согласуется с присутствием катиона  $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{Se}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$  с  $S = 1$ , в то время как анион  $\text{TCNQ}^-$  не вносит вклад в общую магнитную восприимчивость. Ниже  $\sim 15\text{К}$  наблюдается резкое падение  $\chi_m \cdot T$ , как и для сульфидного комплекса. Таким образом, в магнитном поведении селенидного производного проявляется только вклад от парамагнитного катиона  $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{Se}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ , в отличие от сульфидного аналога, в котором и катионная, и анионная части вносят вклад в общую магнитную восприимчивость, хотя кооперативные магнитные взаимодействия также не наблюдаются.

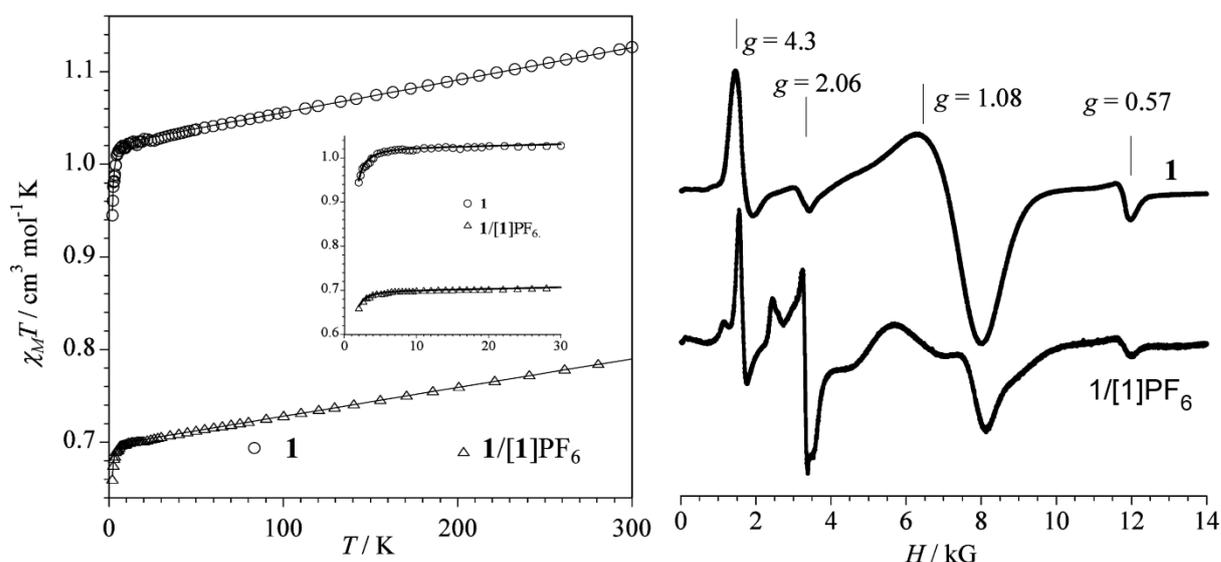


**Рис. 42.** а) Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости комплекса  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^+$ . Экспериментальные значения изображены в виде кружков с точкой, сплошная линия является аппроксимацией экспериментальных данных с использованием параметров  $J_1/k_B = 25\text{К}$  и  $J_2/k_B = 75\text{К}$ . б) Зависимость  $\chi_m \cdot T$  от  $T$  для  $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{TCNQ})$ . Сплошная линия построена при использовании модели ZFS

Окисление комплекса  $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  йодом приводит к образованию парамагнитной соли  $[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{I}$  (14 КСЭ,  $S = 1$ ) с почти количественным выходом. При этом замещение хлора на йод при атоме кобальта не оказывает существенного влияния на структурные и электрохимические свойства. Реакция  $[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{I}$  с парамагнитным дитиолатным комплексом никеля  $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  ( $S = 1$ ) приводит к образованию гибридного соединения  $[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ . В диапазоне 10-300К значение  $\chi_m \cdot T$  для этого комплекса, равное  $0.99 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ , практически не меняется, что согласуется с  $S = 1$  катиона  $[\text{Mo}_3(\text{CoI})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ . Фрагмент  $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  не вносит вклад в парамагнетизм из-за образования диамагнитного аниона  $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$  [138].

Изучались также магнитные свойства 15-электронных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCN}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeN}_3(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeSPh}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  [133] (рис. 43). Комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  (15 КСЭ) окисляется

в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$  с 14 КЭ (о редокс-паре  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Fe}\}^{4+/5+}$  см. выше). Поскольку в индивидуальном виде 14-электронный комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$  не был выделен, то магнитные измерения проводились для его смеси с 15-электронным комплексом (рис. 43). При комнатной температуре значение произведения  $\chi_M \cdot T$  для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  равно примерно  $1.15 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  и согласуется с триплетным основным состоянием ( $S = 1$ ). Это значение линейно уменьшается при понижении температуры, достигая значения 1.02 при 7К, а ниже этой температуры уменьшение  $\chi_M \cdot T$  происходит более резко ( $0.94 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  при 2К). Комплексы с другими лигандами при атоме железа ведут себя аналогично. Магнитное поведение смеси комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$  демонстрирует аналогичный вид зависимости  $\chi_M \cdot T \sim T$  с меньшими значениями  $\chi_M \cdot T$ , что ожидаемо для смеси соединений со значениями  $S = 1$  и  $S = 1/2$ , соответственно.



**Рис. 43.** Слева: температурная зависимость продукта  $\chi_M \cdot T$  для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  (**1**) и его смеси с  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$  (**1/[1]PF<sub>6</sub>**). Сплошная линия представляет собой аппроксимацию экспериментальных значений. На вставке показана область низких температур. Справа: ЭПР спектр в X-диапазоне поликристаллических образцов **1** и смеси **1/[1]PF<sub>6</sub>** при 4.5К

ЭПР-спектры комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeX}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  ( $X = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{N}_3$  и  $\text{SPh}$ ) подтверждают спиновое состояние  $S = 1$ . Спектр смеси  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$  схож со спектром  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ , за исключением дополнительного анизотропного сигнала с центром  $g = 2.06$  из-за присутствия комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$  с  $S = 1/2$  (рис. 43) [133].

### 1.2.2. Каталитические свойства

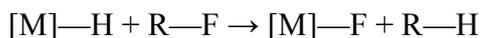
В последние десятилетия наблюдается растущий интерес к изучению каталитических свойств трехъядерных и гетерометаллических кубановых комплексов Mo и W в разнообразных химических превращениях. Это связано со стремлением к оптимизации условий, удешевлению, повышению специфичности и селективности каталитических процессов, чего

можно добиться при замене относительно простых металлсодержащих соединений на более сложные металлокластеры. Данные о каталитической активности трех- и четырехъядерных комплексов молибдена и вольфрама суммированы в Таблицах 4 и 5.

### 1.2.2.1. Каталитические свойства трехъядерных комплексов

#### 1.2.2.1.1. Гидродефторирование перфторароматических соединений

Растущий спрос на фторсодержащие фармацевтические препараты и агрохимикаты спровоцировал интенсивную разработку различных синтетических стратегий для получения легкодоступных производных фторированных соединений [139, 140]. Селективное удаление атомов фтора обеспечивает разнообразие строительных блоков для получения фторорганических продуктов тонкого органического синтеза [141]. В этом смысле наиболее простым и наиболее перспективным подходом является замена C-F связи на связь C-H в процессе гидродефторирования (**HDF**) в присутствии комплексов переходных металлов и источника водорода [142]. Один из наиболее распространенных типов реакций, описанных для межмолекулярного процесса HDF, включает в себя обмен водорода с фтором между гидридными комплексами переходных металлов и фторированным органическим субстратом с образованием гидрированного органического продукта и фторсодержащего металлокомплекса.



Высокое сродство ранних переходных металлов к фтору обеспечивает термодинамическую выгоду гидродефторирования органических субстратов R-F. В качестве катализаторов гидрирования ароматических, виниловых и алифатических фторированных субстратов использовались различные соединения, в том числе гидридные комплексы лантаноидов и металлов IVa группы [143, 144]. Считается, что в этих реакциях происходит нуклеофильная атака гидридным лигандом электрофильного центра органического субстрата через  $\beta$ -внедрение алкена с последующим отщеплением  $\beta$ -фторида (в случае гидрирования виниловых субстратов) или метатезис по  $\sigma$ -связи с образованием четырехцентрового переходного состояния M-H/C-F [145].

Комплексы других переходных металлов также проявляют каталитическую активность в реакциях HDF в присутствии силанов. Например, гидридные комплексы рутения,  $Ru(NHC)(PPh_3)_2(CO)H_2$  (**NHC** = замещенные в 1,3-положениях имидазол-2-илидены), катализируют гидродефторирование фторароматических соединений (например, гекса- и пентафторбензола или пентафторпиридина) с высокой региоселективностью [146]. В случае пентафторбензола реакция протекает селективно в положение 2 с образованием 1,2-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, поскольку происходит первоначальная активация C-H, а не C-F связи.

Гидридные комплексы на основе трехъядерных комплексов также оказались активными в этих превращениях. Впервые трехъядерные гидридные комплексы  $[W_3S_4H_3(L)_3]A$ , (L = dmpc,

dppe; A = PF<sub>6</sub>, BPh<sub>4</sub>) получены еще в 1989 году при взаимодействии хлоридных прекурсоров [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(L)<sub>3</sub>]A с борогидридом лития или натрия [111]. Затем эта синтетическая процедура была распространена на молибденовые аналоги, а также бромсодержащие производные [147]. В 2011 году реакцией соответствующих гидридных комплексов с избытком HPF<sub>6</sub> были впервые получены фторсодержащие комплексы молибдена и вольфрама [M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>F<sub>3</sub>(dmpe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Эти гидридные и фторидные комплексы проявляют высокую эффективность и региоселективность в реакции гидродефторирования пентафторпиридина в условиях микроволнового излучения и температуре 180°C в присутствии силанов в качестве источника водорода [20] (рис. 44). Единственным продуктом этих реакций является 2,3,5,6-тетрафторпиридин, в котором атом фтора в пара-положении замещен на водород.

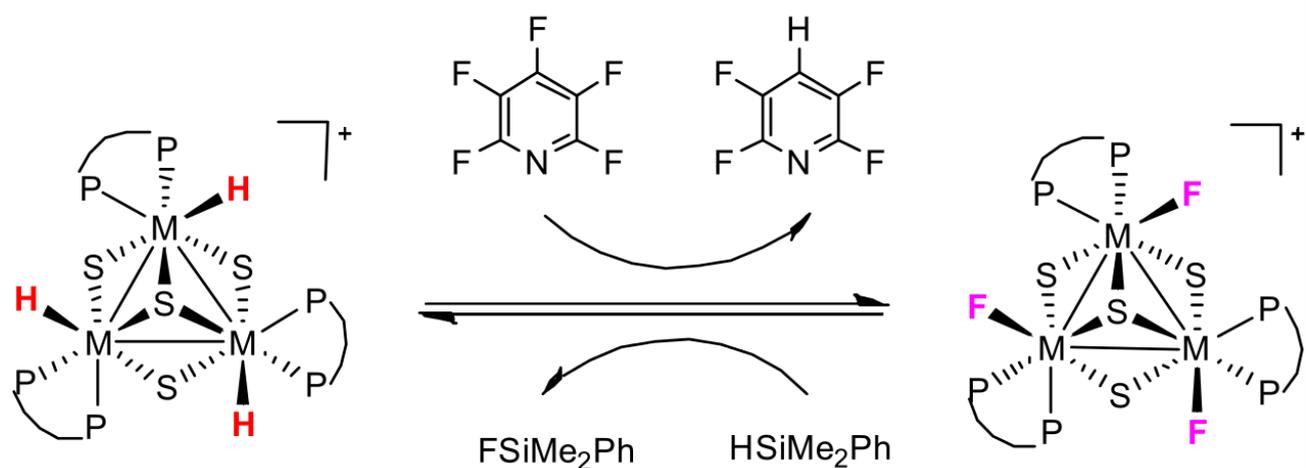


Рис. 44. Гидродефторирование пентафторпиридина, катализируемое трехъядерными комплексами

Катализаторы на основе гидридных комплексов оказались более эффективными, чем на основе фторидных, что объясняется ключевой ролью гидридного интермедиата в реакции. При этом гидридные комплексы вольфрама являются более активными, чем комплексы молибдена, а в случае фторидных комплексов, наоборот, комплексы молибдена активнее вольфрамовых аналогов. Для комплекса [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(dmpe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> выход продукта составляет 90% и число оборотов TON = 90 (моль продукта на 1 моль катализатора), в то время комплекс [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(dmpe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> позволяет достичь 60% выхода продукта и TON = 60. Для комплекса [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>F<sub>3</sub>(dmpe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> выход составляет 51% (TON = 51), а для [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>F<sub>3</sub>(dmpe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> - 31% (TON = 31). Реакция происходит через частичную декоординацию дифосфинового лиганда, а строение интермедиата (рис. 45) обуславливает селективность по пара-положению [20].

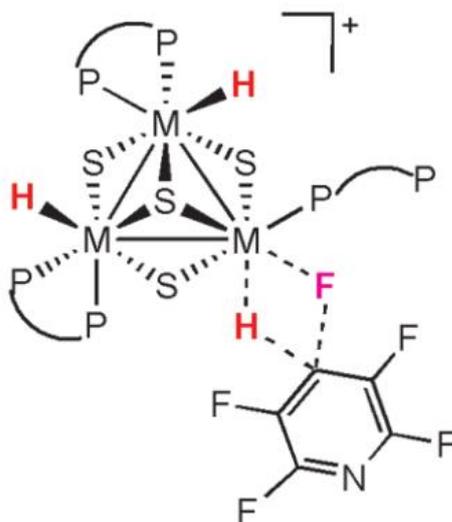


Рис. 45. Четырехцентровый интермедиат  $M \cdots H \cdots F \cdots C$

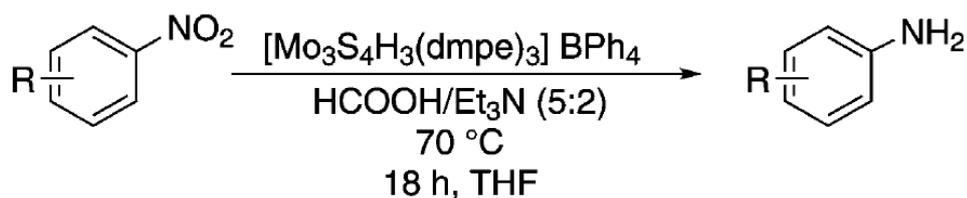
Недавние исследования показали, что замена лиганда *dmpe* на менее основный *dppe* в гидридных или фторидных кластерах приводит к увеличению каталитической активности до такой степени, что микроволновая активация реакционной смеси перестает быть необходимой, а температура может быть понижена до 115°C [148]. При этом гидридный комплекс вольфрама  $[W_3S_4H_3(dppe)_3]^+$  по-прежнему остается наиболее активным, выход продукта составляет 55% (87% в случае дополнительной микроволновой активации), а TON возрастает до 124. Молибденовый комплекс проигрывает в эффективности даже аналогу с лигандом *dmpe*, обеспечивая всего лишь 21%-ный выход и максимальное число оборотов 31. В отличие от фторидных комплексов с *dmpe*, для комплексов  $[M_3S_4F_3(dppe)_3]^+$  вольфрамовые производные активнее молибденовых и демонстрируют 65%-ный выход и TON = 94 по сравнению с 19%-ным выходом и числом оборотов 27 в случае молибдена.

#### 1.2.2.1.2. Восстановление нитро- и азосоединений

Ароматические амины являются важнейшими интермедиатами в процессах производства красителей и пигментов, агрохимикатов, фармацевтических препаратов и полимеров. Чаще всего их производство основано на восстановлении нитроаренов или (реже) соответствующих азосоединений [149-152]. Каталитическое гидрирование в присутствии гетерогенных катализаторов является предпочтительным для промышленного использования среди различных хорошо зарекомендовавших себя методов восстановления. Однако, несмотря на значительный прогресс, достигнутый за последние десятилетия, этот метод гидрирования все еще имеет ограничения в отношении субстратов, содержащих различные функциональные группы, способные восстанавливаться [152-157]. По этой причине использование селективных гомогенных катализаторов, позволяющих получать структурно-сложные функционализированные амины, является по-прежнему наиболее приемлемым подходом. Одна

из альтернатив каталитическому гидрированию, для которого требуются, как правило, жесткие условия (высокая температура и давление) – это гидрирование с переносом водорода при использовании муравьиной кислоты или гидросилилирование в присутствии силанов в гомогенных условиях. Эти подходы демонстрируют более высокую селективность в сравнительно мягких условиях.

Кластерные комплексы  $\{Mo_3S_4\}$ , функционализированные дифосфиновыми лигандами (dmpe), оказались эффективными и хемоселективными гомогенными катализаторами как для трансферного гидрирования нитроаренов, так и для гидросилилирования нитро- и азосоединений [7, 158]. В первом случае реакции проводились в присутствии смеси HCOOH/Et<sub>3</sub>N в качестве восстановителя (рис. 46).



**Рис. 46.** Реакция каталитического гидрирования замещенных производных нитробензола в присутствии трехъядерного комплекса

Высокую каталитическую активность проявляет как гидридный комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ , так и хлоридный  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ . Хлоридный комплекс является пре-катализатором (см. рис. 47), который, взаимодействуя с муравьиной кислотой с последующим отрывом CO<sub>2</sub>, превращается в гидридный комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ , который, согласно масс-спектрометрическому исследованию, является каталитически активной формой и не подвергается фрагментации в ходе реакции. Первоначально HCOOH реагирует с гидридным лигандом кластера с образованием слабой водородной связи между гидридом и протоном формиата. Затем происходит β-элиминирование водорода с образованием формиатного комплекса, а образующийся водород восстанавливает нитробензол. Гидрирование нитрогруппы происходит селективно по отношению к большому ряду потенциально восстанавливаемых функциональных групп R, таких как алкильные, винильные, галогенидные, амидные, карбоксильные, простые и сложноэфирные, амино- и кетогруппы, спиртовые и тиоспиртовые, а также в присутствии нескольких разных групп в кольце. Селективность гидридного комплекса выше, чем хлоридного. В случае гидридного комплекса для всех исследованных субстратов (кроме 2,5-диметилнитробензола, для которого конверсия составляет 98%) конверсия превышает 99%. Минимальный выход продукта составляет 89% в случае сульфонамидного производного, в большинстве случаев выход близок к количественному. Стоит заметить, что эти реакции практически не идут, если использовать водород вместо HCOOH/Et<sub>3</sub>N. Это исключает возможность прямого гидрирования водородом,

получаемым в результате разложения муравьиной кислоты, что согласуется с предложенным механизмом переноса водорода (рис. 47) [7].

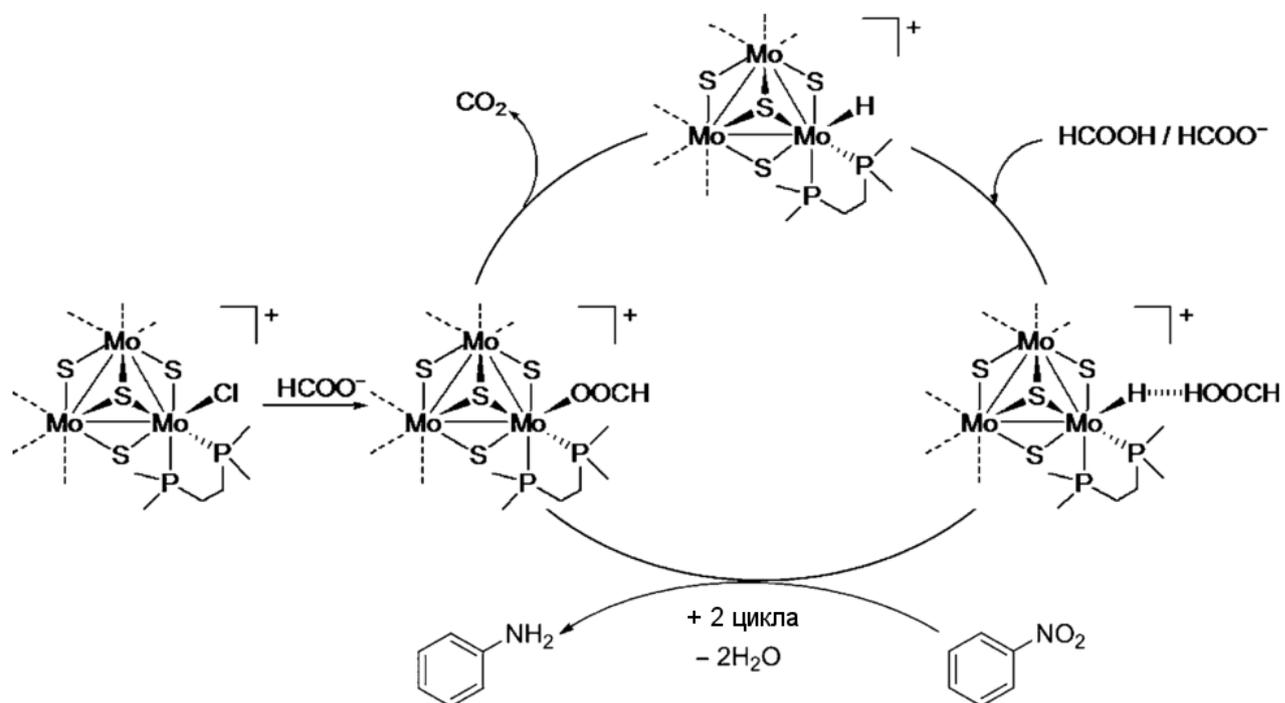


Рис. 47. Каталитический цикл трехъядерного кластера, участвующего в процессе восстановления нитробензола

Для доказательства того, что реакции в действительности катализируются кластером, а не продуктами его разрушения, проводились аналогичные исследования с комплексами молибдена более низкой нуклеарности в присутствии и отсутствии свободного лиганда *dmpe*. В этих условиях нитросоединения не восстанавливаются. Другим свидетельством сохранения кластера в каталитической реакции является мониторинг реакций с помощью масс-спектрометрии (ESI-MS), как упоминалось выше.

Реакции восстановления нитро- и азосоединений силанами изучались для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmen})_3](\text{BF}_4)$  (**dmen** – N, N'-диметилэтилендиамин), в котором сравнительно дорогой и неустойчивый к окислению фосфиновый лиганд [159], был заменен на более доступный и устойчивый диамин. Диаминовый комплекс получен обработкой  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$  избытком трифенилфосфина с последующим добавлением *dmen* и свежеприготовленного аддукта  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Это первый пример треугольного кластера с диамином [158]. Каталитические реакции проводились в условиях, схожих с описанными выше, только вместо смеси  $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}$  использовались силаны, в частности,  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ . В этих условиях диаминовый комплекс (как и дифосфиновый) показывает высокую активность и селективность в присутствии различных групп (алкильные, аллильные, галогенидные, амидные, цианидные, карбоксилатные и др.). Важным отличием диаминовой системы является то, что более чем 99%-ную конверсию и выход можно достичь, используя мягкие условия (комнатная температура), в то время как дифосфиновый комплекс работает только при  $80^\circ\text{C}$ . Кроме того,

катализатор на основе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmen})_3](\text{BF}_4)$  также хорошо работает и в случае азосоединений (рис. 48), хотя в этом случае требуется нагревание [158].

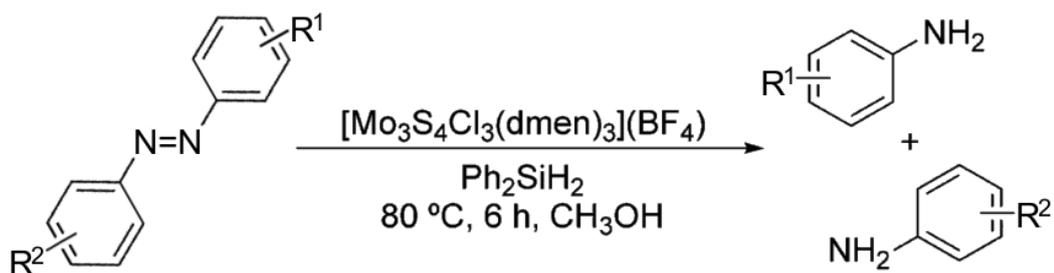


Рис. 48. Реакция восстановления азосоединений дифенилсиланом с использованием катализатора на основе диаминового комплекса  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$

Считается, что восстановление нитроаренов до соответствующих анилинов может протекать по двум различным маршрутам (рис. 49): 1) прямое восстановление с участием нитрозоарена и производных гидросиламина и 2) реакции конденсации этих интермедиатов с получением соответствующих азоксиаренов с последующим восстановлением *in situ* посредством образования азо- и гидразопроизводных [160, 161].

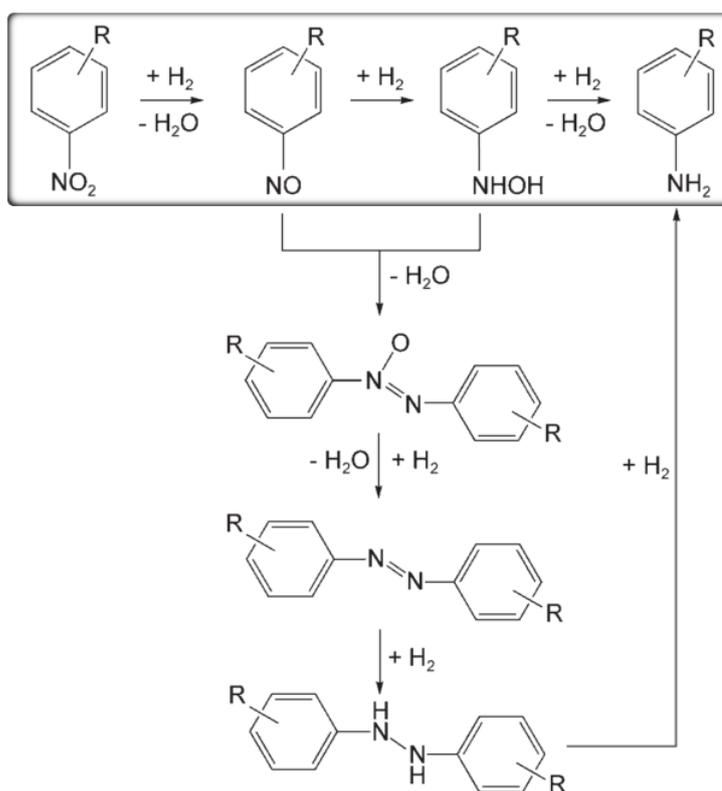


Рис. 49. Предлагаемые пути реакции восстановления нитроаренов до соответствующих анилинов. В рамке выделен путь прямого восстановления, остальное – маршрут через конденсацию

Если нитробензол в этих каталитических реакциях заменить на наиболее вероятные интермедиаты его восстановления (N-фенилгидросиламин, нитрозобензол, азоксибензол и азобензол), то в присутствии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmen})_3](\text{BF}_4)$  наблюдается следующая картина. Азоксибензол лишь частично превращается в анилин (конверсия – 39 %, выход – 32 %), в то

время как N-фенилгидроксиламин и нитрозобензол дают анилин с выходами 92 и 86 %, соответственно. Это указывает на то, что реакция протекает предпочтительно по механизму прямого восстановления (на рис. 49 выделен рамкой) [158].

С помощью масс-спектрометрии (ESI-MS) установлено, что в ходе каталитических реакций кластерный катализатор не подвергается деструкции, что позволяет предположить образование четырехцентровых гидридных интермедиатов  $\text{Mo}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}\cdots\text{Si}$  по аналогии с дифосфиновыми комплексами [7, 147, 162], однако более точный механизм гидрирования в этом случае пока не ясен. Интересно, что дополнительные эксперименты с водородом вместо силана показали отсутствие реакционной способности нитроаренов, что опровергает возможность прямого гидрирования водородом, образующимся при взаимодействии силана с метанолом [158].

Следует отметить, что до работы [158] был описан только один пример восстановления данного типа субстратов силанами, катализируемого комплексом молибдена. Это реакция восстановления метил-4-нитробензоата фенилсиланом  $\text{PhSiH}_3$  в присутствии  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  в качестве катализатора. Она протекает селективно, но требует более жестких условий (длительное кипячение в толуоле) [163]. Напротив, в случае комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmen})_3]^+$  реакции гидрирования нитро- и азоаренов протекают при комнатной температуре или при нагревании (до  $80^\circ\text{C}$ ).

### 1.2.2.1.3. Фото- и электрокаталитические системы на основе трехядерных кластеров $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ и $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$

*Фото- и электрокаталитическое разложение воды и реакции выделения водорода.* Фотокаталитическое разложение воды с использованием солнечной энергии является перспективным и привлекательным способом получения молекулярного водорода в качестве экологически чистого и возобновляемого источника энергии [164, 165]. В последнее время в качестве недорогих альтернатив комплексам платиновых металлов появляются материалы на основе сульфидов молибдена для фото- и электрокаталитического восстановления воды [166].

Выделение водорода посредством фоторазложения воды включает в себя три основных стадии: а) генерация электронно-дырочных пар в полупроводнике с помощью поглощения света; б) миграция электронов и дырок на поверхность полупроводника; в) эффективный перенос фотогенерированных электронов на молекулы воды с помощью со-катализатора, который адсорбирован на поверхности полупроводника. Одновременно с этим, дырки должны переноситься либо на воду, либо на другие доноры электронов в растворе, например, на  $\text{S}^{2-}$  или  $\text{SO}_3^{2-}$ .



Реакции выделения водорода:

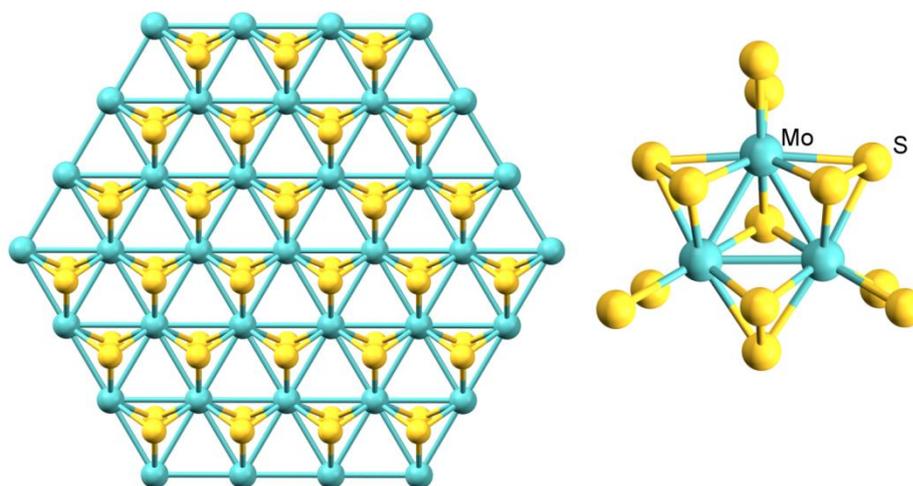
а) в кислотных электролитах:  $2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{r})$

б) в щелочных электролитах:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{r}) + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ .

Следует обратить внимание на то, что в щелочных электролитах также может происходить окисление воды с отщеплением кислорода:  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$  [167].

Наноструктурированный дисульфид молибдена  $\text{MoS}_2$  с развитой поверхностью, в отличие от аморфного вещества, демонстрирует высокую каталитическую активность в реакциях выделения  $\text{H}_2$  (**HER**) [168, 169]. Модификация поверхностей  $\text{TiO}_2$  [169, 170],  $\text{CdS}$  [171],  $\text{Si}$  [172, 173] и оксидов меди (I/II) [174] наночастицами  $\text{MoS}_2$  с различной морфологией приводит к увеличению фотокаталитической активности.

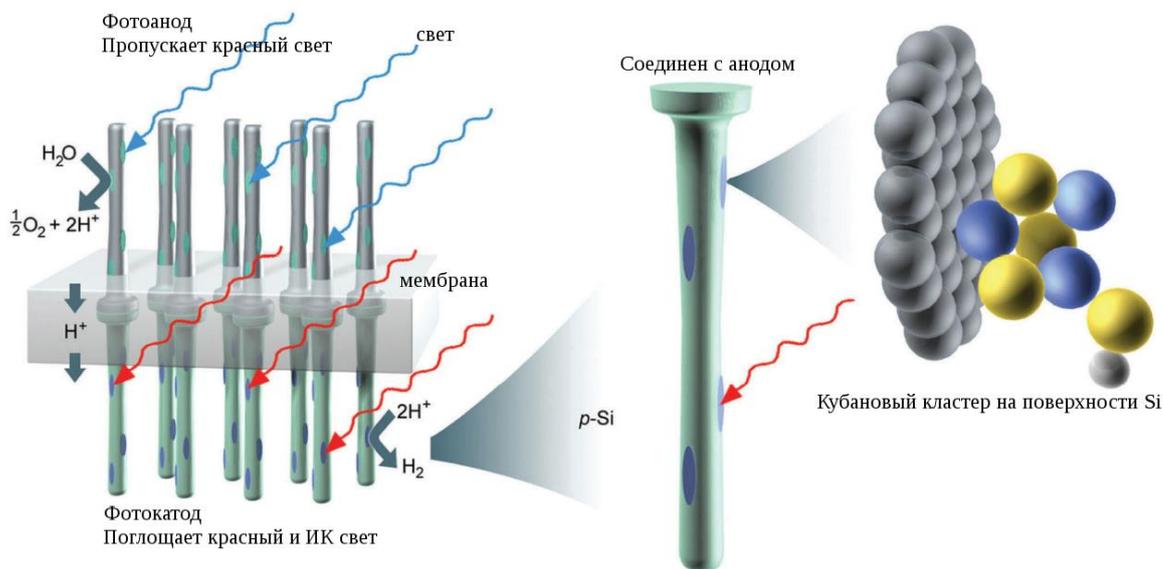
После того, как с помощью микроскопии была идентифицирована треугольная геометрия (рис. 50) каталитически активных центров в нанокристаллах  $\text{MoS}_2$ , начались исследования молекулярных кластеров с аналогичной топологией.



**Рис. 50.** Топологическое сходство кристаллической структуры  $\text{MoS}_2$  (слева) и кластерного ядра  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$  (справа)

Наиболее хорошо изученным является аква-комплекс молибдена  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ . Этот комплекс, нанесенный на высокоупорядоченный пиролитический графит, также как и  $\text{MoS}_2$  [175], обладает высокой электрокаталитической активностью. Частота оборота **TOF** (число молей субстрата, превращенных одним молем катализатора в секунду) на молекулу  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  равна  $0.07 \text{ c}^{-1}$ , что в 3.5 раза больше, чем для наноразмерного  $\text{MoS}_2$  [176], но на порядок меньше, чем для Pt или Pd, сопоставима, таким образом, с другими катализаторами на основе неблагородных металлов Ni, Cu или W [177].

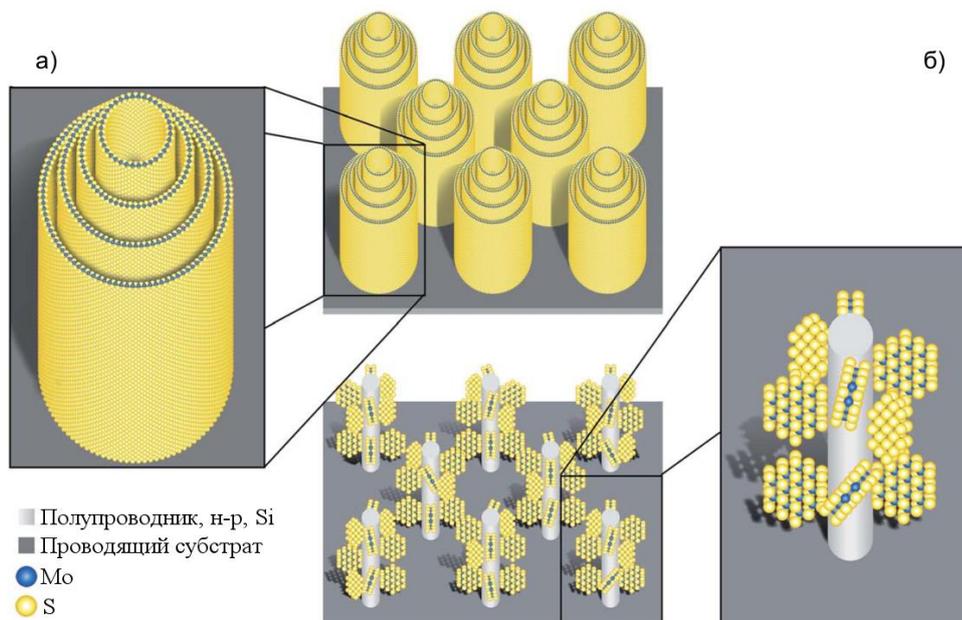
Аква-комплексы  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ , а также ряд гетерометаллических кубановых кластеров  $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{M}_3\text{S}_4](\text{pts})$  и  $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'(\text{X})](\text{pts})$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ,  $\text{M}'(\text{X}) = \text{Co}(\text{CO}), \text{Cu}(\text{Cl})$ ), нанесенные на полупроводниковый носитель p-типа (рис. 51), например, Si, также катализируют расщепление воды на кислород и водород [21, 178].



**Рис. 51.** Изображение тандемной установки для фотоэлектрокаталитического расщепления воды

Использование кластеров на основе W приводит к более интенсивному выделению водорода, чем для их Mo аналогов, а фотоэлектроды, декорированные кобальтсодержащими кластерами нестабильны под влиянием излучения из-за окисления и деструкции. Фототок линейно зависит от интенсивности света, а эффективность преобразования фотонов в ток может достигать 80%.

Перенапряжение (разность потенциалов между термодинамически определенным потенциалом восстановления полуреакции и экспериментально полученным редокс-потенциалом) системы выделения водорода при плотности тока  $8 \text{ mA/cm}^2$  составляет  $-0.81 \text{ В}$  (для W) и  $-0.55 \text{ В}$  (для Mo) относительно нормального водородного электрода (НВЭ), а также  $-0.82 \text{ В}$  и  $-0.53 \text{ В}$  для их кубановых производных ( $M_3S_4Cu$ ), соответственно. При этом недекорированный p-Si демонстрирует плотность тока  $8 \text{ mA/cm}^2$  при потенциале  $-0.6 \text{ В}$  отн. НВЭ. При декорировании кластерами (рис. 52) происходит существенный положительный сдвиг потенциала в диапазоне от  $0.3$  до  $0.35 \text{ В}$  для W-содержащих кластеров и до  $0.6 \text{ В}$  для кластеров Mo. При данной плотности тока разность потенциалов между кластером на Si в темноте и кластером на Si при облучении составляет около  $0.55 \text{ В}$  во всех случаях (кроме нестабильной при облучении системы  $\{Mo_3S_4Co\}/p-Si$ ) [178].



**Рис. 52.** Предполагаемые варианты декорирования фотокатода с помощью  $\text{MoS}_2$  или кубановых кластеров: (а) концентрические нанотрубки  $\{\text{MoS}_x\}$ , укорачивающиеся в радиальном направлении для оптимизации количества активных граней при сохранении слоистой структуры  $\{\text{MoS}_x\}$ , которые отвечают за поглощение фотона материалом. Эти нанотрубки в идеале должны быть не очень длинными. В случае подобной конструкции фотокатализатор  $\{\text{MoS}_x\}$  функционирует одновременно как полупроводник и электрокатализатор. (б) нанопластины  $\{\text{MoS}_x\}$  прикрепляются к полупроводнику в базисной плоскости перпендикулярно оси полупроводникового "столба". Такая конструкция позволяет оптимизировать транспорт (энергии) от полупроводника (Si), захватывающего кванты света, через электропроводящую подложку к активным граням электрокатализатора  $\{\text{MoS}_2\}$

Скорость выделения водорода в этих системах сопоставима с результатами, полученными при использовании платинового со-катализатора на поверхности p-Si. Полученная двухфотонная химическая солнечная ячейка (электрон в результате поглощения двух фотонов внешнего излучения переходит из одного связанного состояния в другое, при этом разность энергий между состояниями электрона равна сумме энергий двух фотонов) выделяет водород при облучении красным и инфракрасным светом.

Адсорбция кластеров  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  на поверхности  $\text{NaTaO}_3$  в десятки раз увеличивает собственную фотокаталитическую активность танталата натрия в реакции разложения воды с образованием кислорода и водорода. При этом активность катализатора зависит от правильно подобранного pH раствора, и наилучший результат достигается при  $\text{pH} = 2$ . По сравнению с описанными ранее со-катализаторами для  $\text{NaTaO}_3$ , аква-комплекс является наименьшим по размеру, порядка 1 нм в диагонали. Если предположить, что  $\text{NaTaO}_3$  имеет характерную длину 1 мкм, объемное соотношение кластеров  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{4+}$  к  $\text{NaTaO}_3$  составляет около  $5 \cdot 10^{-8}\%$ . Кластер распределяется только по поверхности или краевым участкам подложки, предоставляя таким образом большое количество эффективных активных-центров для выделения  $\text{H}_2$  [11].

Каталитической активностью в процессах восстановления воды также обладают и комплексы на основе кластеров  $\{Mo_3S_7\}$ . Так, нанесенные на графитовую подложку субмонослой комплекса  $[Mo_3S_7(S_2)_3]^{2-}$  с терминальными дисульфидными лигандами обладают высокой активностью в процессе HER и стабильностью в кислой среде [18]. Значение TOF составляет  $3\text{ c}^{-1}$  при перенапряжении 0.20 В. Это сравнимо с активностью катализатора на основе наночастиц Au(111) с нанесенным в высоком вакууме  $MoS_2$ , частота оборотов которого составляет  $1\text{ c}^{-1}$  и  $10\text{ c}^{-1}$  (в расчете на один активный центр  $\{MoS_2\}$ ) при перенапряжении 0.10 В и 0.16 В, соответственно [176]. Повышенная каталитическая активность кластерного комплекса  $[Mo_3S_7(S_2)_3]^{2-}$  по сравнению с аква-комплексом  $\{Mo_3S_4\}^{4+}_{aq}$  ( $0.07\text{ c}^{-1}$ , [175]) объясняется большим количеством атомов серы в структуре, имитирующих электроактивные фрагменты в  $MoS_2$ . Это также согласуется с высокой активностью мооядерного комплекса молибдена  $[(py_5Me_2)MoS_2]^{2+}$  ( $py_5Me_2$  – 2,6-бис(1,1-бис(2-пиридил)этил)пиридин) с координированным дисульфидным фрагментом (рис. 53), в аналогичном процессе, TON достигает  $\sim 3.5 \cdot 10^3$  моль  $H_2$  на моль катализатора [179].

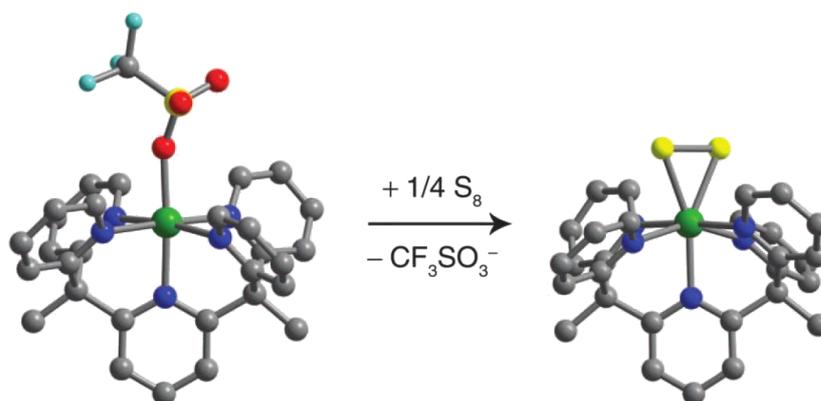
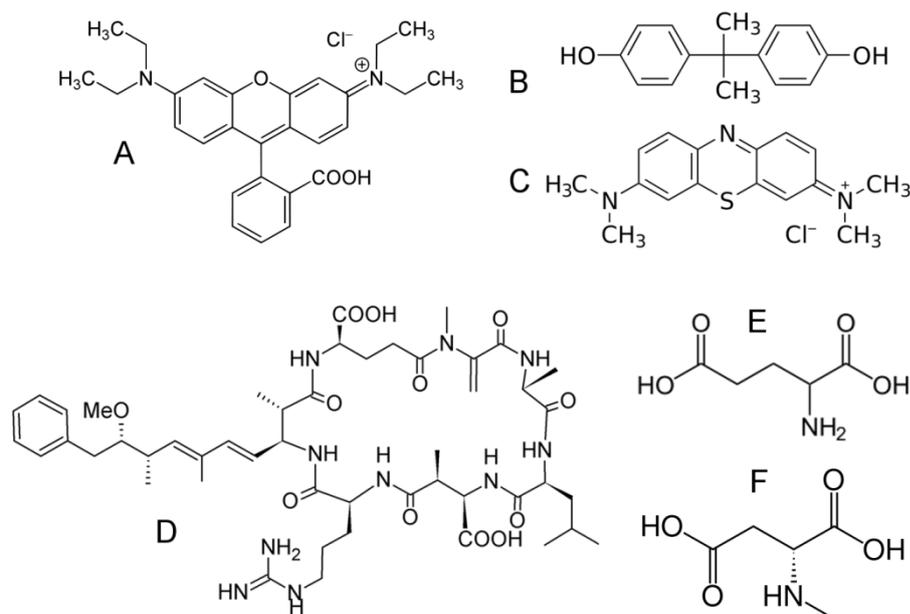


Рис. 53. Образование  $[(py_5Me_2)MoS_2]^{2+}$  из  $[(py_5Me_2)Mo(CF_3SO_3)]^+$  и  $S_8$

*Обесцвечивание органических красителей.* В последнее время для фотодегradации органических соединений используются оксогоалогениды висмута  $BiOX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) в качестве фотокатализаторов. Преимущество их состоит в том, что они способны работать и в видимой области, в отличие от классических фотокатализаторов на основе  $TiO_2$ , работающих только в УФ-области (что составляет только 4% от всего солнечного спектра). Наиболее перспективным фотокатализатором является оксобромид  $BiOBr$  - стабильный, обладающий подходящей шириной запрещенной зоны и активный в процессах фотодегradации таких красителей как родамина В, бисфенола А и метиленового синего [180-182], фотодегradации микроцистина-LR (токсин, производимый цианобактерией) и декарбоксилирования D-глутаминовой и метил-D-аспарагиновой кислот (рис. 54) [183]. В качестве со-катализаторов в этих процессах используются, например, комплексы благородных металлов. Однако, они не подходят, если речь идет об очистке жидких отходов промышленных процессов, связанных с производством красителей, которые обычно содержат значительные количества серы

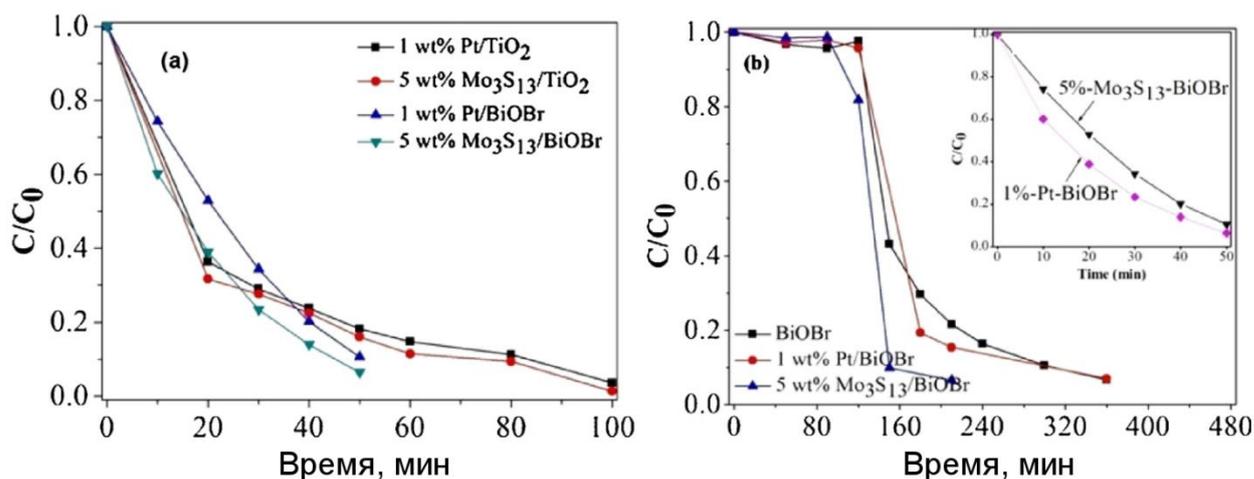
(например, в виде  $S^{2-}$ ). Поэтому поиск других со-катализаторов, не содержащих благородные металлы, по-прежнему является актуальной задачей.



**Рис. 54.** Фотодеградируемые субстраты: А – родамин В; В – бисфенол А; С – метиленовый синий; D – микроцистин-LR; E – глутаминовая кислота; F – метил-D-аспарагиновая кислота

Сообщается о получении нанокompозита  $[Mo_3S_{13}]^{2-}/BiOBr$ , в котором в качестве со-катализатора используется упомянутый выше сульфидный комплекс  $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ . Композит получен пропиткой оксобромида висмута, образованного *in situ* из  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  и бромида цетилтриметиламмония ( $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ ), раствором  $(NH_4)_2[Mo_3S_{13}]$  и проявляет высокую фотокаталитическую активность в реакции разложения родамина В.

Активность этого фотокатализатора сопоставима с активностями композитов  $Pt/TiO_2$ ,  $[Mo_3S_{13}]^{2-}/TiO_2$  и  $Pt/BiOBr$  [22]. Спектроскопические исследования (рис. 55) показывают полное обесцвечивание раствора родамина В в присутствии как 5% по массе  $[Mo_3S_{13}]^{2-}/BiOBr$  и  $[Mo_3S_{13}]^{2-}/TiO_2$ , так и 1%  $Pt/BiOBr$  и  $Pt/TiO_2$ . Кроме того, введение в реакционную смесь ионов  $S^{2-}$  не влияет на каталитическую активность композита  $[Mo_3S_{13}]^{2-}/BiOBr$ . Напротив, активность  $Pt/BiOBr$  резко падает в присутствии  $S^{2-}$ .



**Рис. 55.** Фотокаталитическая активность в обесцвечивании родамина В - сравнение активностей: (слева) 1% Pt/TiO<sub>2</sub>

и 5%  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{TiO}_2$  под действием УФ-облучения и 5%  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{BiOBr}$  и 1%  $\text{Pt}/\text{BiOBr}$  под видимым светом; (справа) 1%  $\text{Pt}/\text{BiOBr}$  и 5%  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}/\text{BiOBr}$  под действием видимого света, *вкладыш* – в присутствии  $\text{S}^{2-}$

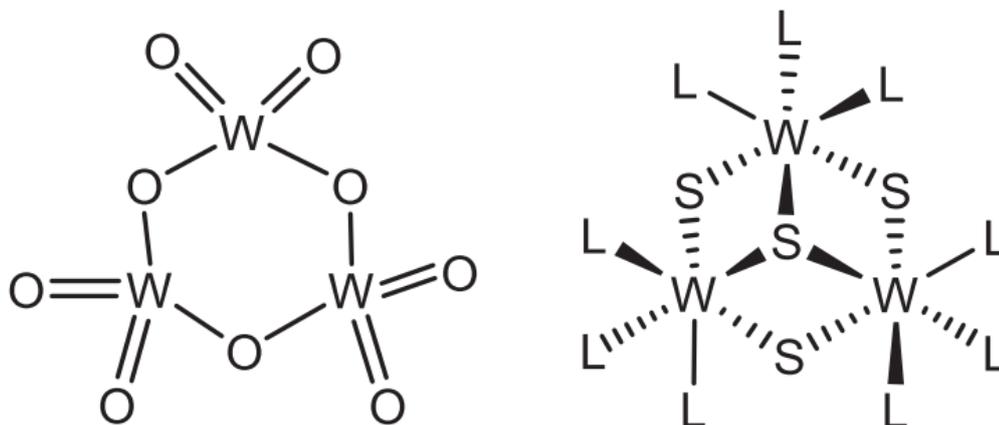
#### 1.2.2.1.4. Газофазное получение альдегидов

Оксиды металлов широко используются в качестве гетерогенных катализаторов для получения химических веществ в промышленных масштабах и характеризуются высокой селективностью и активностью, обусловленными широким диапазоном доступных степеней окисления и их структурным разнообразием. Функциональные группы, такие как металл-оксо ( $\text{M}=\text{O}$ ), гидроксо- ( $\text{M}-\text{OH}$ ) или алкокси ( $\text{M}-\text{OR}$ ) являются ключевыми в интермедиатах, участвующих в процессах активации связи  $\text{C}-\text{H}$  или  $\text{O}-\text{H}$  в органических субстратах. Оксиды молибдена и вольфрама используются в различных каталитических реакциях, например, для селективного окисления спиртов в альдегиды или дегидрирования и изомеризации алканов [184, 185]. Однако, отчасти из-за нерегулярности состава в реальных каталитических условиях, детально не известны детали механизмов многих реакций, протекающих на оксидных поверхностях. Поэтому для разработки улучшенных высокоактивных и селективных катализаторов много усилий тратится на анализ сложной структуры оксидов и их активности.

Согласно простейшей модели взаимодействия органических субстратов с поверхностью принято рассматривать структуру поверхности оксидов переходных металлов как совокупность полиядерных фрагментов  $\text{M}_x\text{O}_y$  с различными значениями  $x$  и стехиометрией  $x/y$  [184].

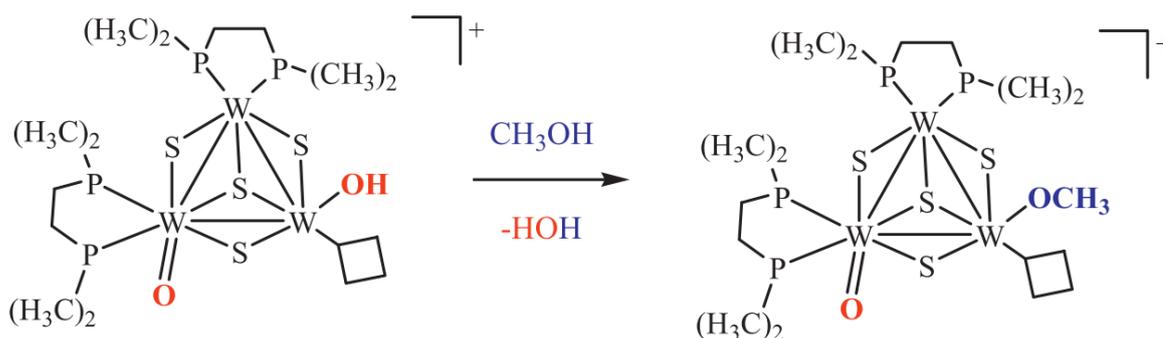
Изучение процессов газофазной активации метанола с использованием галогенидов  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) с помощью масс-спектрометрии показывает, что в зависимости от природы металла проявляется различная селективность по связи  $\text{C}-\text{H}$  или  $\text{O}-\text{H}$ : при  $\text{M} = \text{Fe}$  активируется спиртовая группа, при  $\text{M} = \text{Ni}$  –  $\text{C}-\text{H}$ , а в случае  $\text{M} = \text{Co}$  селективность отсутствует и активация идет сразу по обоим связям [186].

Кластеры с четко определенной структурой являются превосходными моделями для каталитических исследований, и их реакционную способность определяют размерные эффекты. Показано, что димерный анион  $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OH})]^-$  эффективно катализирует газофазное превращение метанола в формальдегид, а его мономерный аналог  $[\text{MoO}_3(\text{OH})]^-$  не проявляет каталитической активности [187]. Газофазный тримерный оксид вольфрама(VI) с предположительной структурой  $\{\text{W}_3(\mu-\text{O})_3\text{O}_6\}$ , свободный и/или нанесенный на поверхность  $\text{TiO}_2$ , высокоэффективно катализирует дегидратацию спиртов, например, 2-пропанола в пропен [188]. Трехъядерные кластеры  $\{\text{M}_3(\mu_3-\text{S})(\mu-\text{S})_3\}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) напоминают по строению фрагмент  $\{\text{W}_3(\mu-\text{O})_3\text{O}_6\}$  (рис. 56), поэтому они могут служить удобными моделями для изучения таких реакций.



**Рис. 56.** Предполагаемое строение тримерного оксида W(VI)  $\{W_3(\mu_2-O)_3O_6\}$  (слева) и структура трехъядерного кластера  $\{W_3(\mu_2-S)_3SL_9\}$  (справа)

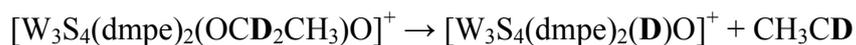
С помощью различных tandemных масс-спектрометрических экспериментов получено достаточно полное описание ионных продуктов последовательной фрагментации трехъядерных дифосфиновых комплексов  $[W_3S_4(dmpe)_3X_3]^+$ , X = Br и OH. Присутствие этих заместителей в значительной степени определяет предпочтительный путь газовой диссоциации. При этом образуются различные ионные продукты, содержащие кластерное ядро  $\{W_3S_4\}$  с координированными к металлу W-Br, W=O и W-OH функциональными группами. Показано, что в условиях ионизации электроспреем кластерные катионы вида  $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)O]^+$  активируют метанол с образованием метоксо-комплексов (рис. 57). При этом активируется O-H связь метанола за счет взаимодействия с гидроксигруппой кластера с последующим отщеплением ее и протона из метанола в виде воды и образованием катиона  $[W_3S_4(dmpe)_2(OCH_3)O]^+$ , который впоследствии может регенерироваться в  $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)_3]^+$  [189].



**Рис. 57.** Квантово-химические расчеты для D-меченного комплексного катиона  $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)O]^+$  позволяют сделать вывод, что происходит активация O-H связи в метаноле, которая взаимодействует с гидроксигруппой кластера с сопутствующим отщеплением воды

Также как и метоксо-комплекс, этоксо-комплекс  $[W_3S_4(dmpe)_2(OCH_2CH_3)O]^+$  образуется из  $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)_3]^+$  в присутствии этанола в условиях ионизации электроспреем. При этом в условиях CID-масс-спектрометрического эксперимента (CID — индуцированная

столкновением диссоциация) происходит отщепление ацетальдегида с образованием  $[W_3S_4(dmpc)_2(H)O]^+$ .



Дополнительные эксперименты с дейтериевой меткой указывают на то, что наиболее вероятным является механизм переноса водорода исключительно из  $\alpha$ -положения этоксо-лиганда. На основании расчетов DFT предложены два конкурирующих механизма: один из них с переносом водорода от  $\alpha$ -положения алкокси-лиганда к атому кислорода соседней группы  $W=O$  (рис. 58), а другой с переносом гидрида из  $\alpha$ -положения алкокси-лиганда на металлоцентр [187].

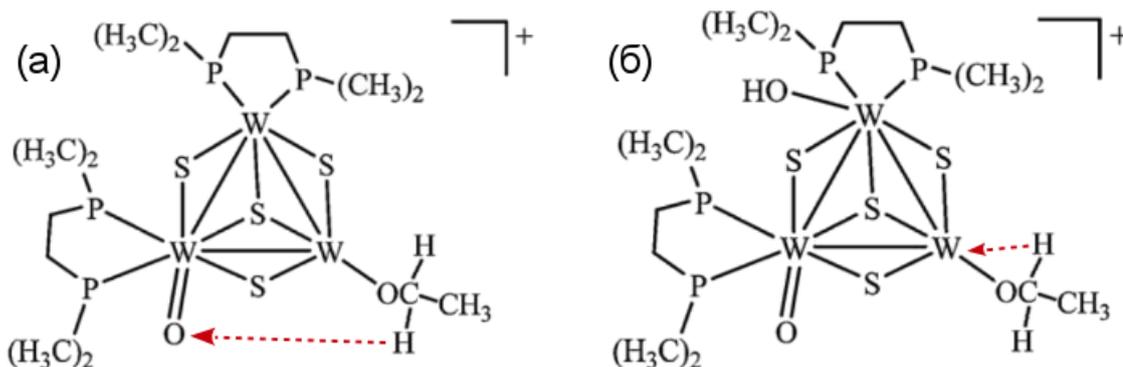
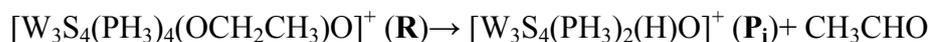
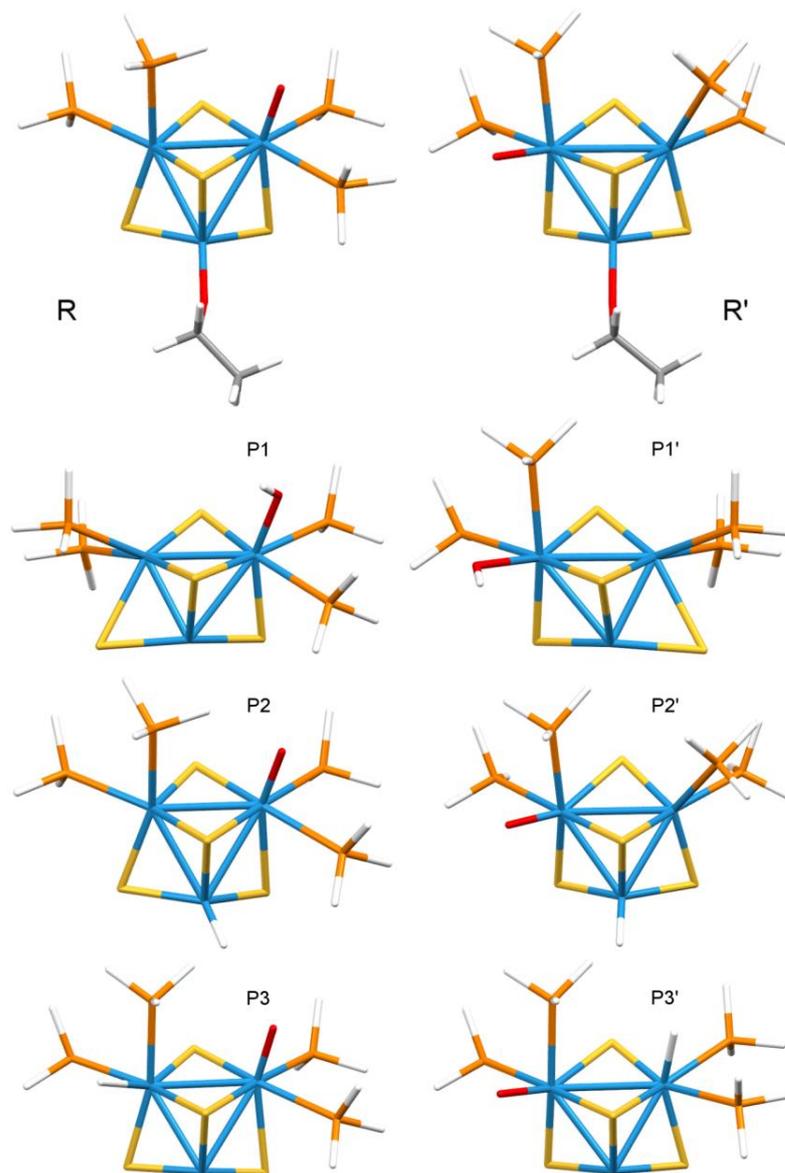


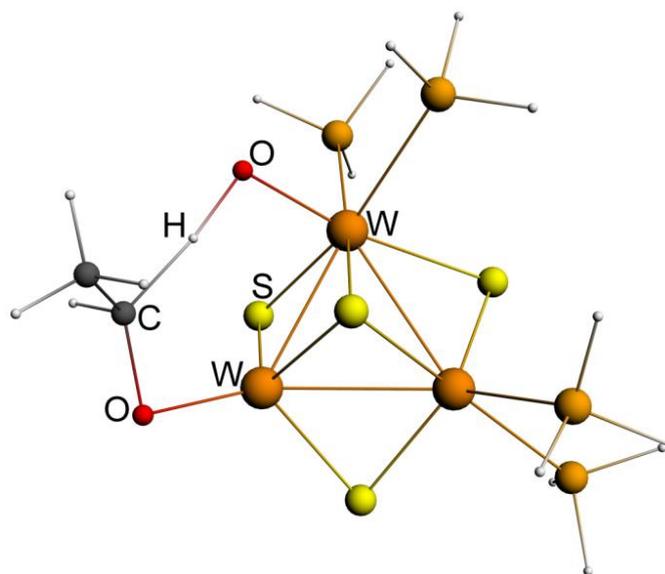
Рис. 58. Возможные механизмы переноса H из  $\alpha$ -положения этоксо-лиганда: (а) к атому кислорода соседней группы  $W=O$  или (б) на металлоцентр

Рассчитанные для системы, в которой  $dmpc$  лиганды для упрощения заменены на  $PH_3$  (рис. 59), профили энергии  $\Delta G_{rel}$  (энергия Гиббса исходного комплекса  $[W_3S_4(dmpc)_2(OC H_2CH_3)O]^+$  принимается равной 0) показывают, что первый механизм выгоден термодинамически, а второй - кинетически с небольшими различиями в энергии между двумя путями реакции. Таким образом, в экспериментальных условиях оба механизма могут конкурировать. Перенос протона происходит с образованием семичленного интермедиата (рис. 60), в то время как передача гидрида происходит с образованием четырехцентровой структуры, определяемой металлом и атомами кислорода, углерода и водорода этокси-группы [190].





**Рис. 59.** Оптимизированные структуры а) реагентов R и R'  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3\text{O})]^+$  и б) продуктов P<sub>1</sub>  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_2(\text{H})\text{O}]^+$ ; P1 и P1'  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_2\text{OH}]^+$ ; P2, P3, P2', P3'  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_2(\text{H})\text{O}]^+$



**Рис. 60.** Строение семичленного интермедиата, образующегося при переносе H из  $\alpha$ -положения этокси-лиганда к атому кислорода соседней группы W=O

## Данные о каталитической активности трехъядерных комплексов, описанных в обзоре

Катализатор	Реакция	Ссылка
$[M_3S_4X_3(dmpe)_3]^+$ , где M = Mo или W, X = H или F	Реакция гидродефторирования фторсодержащих субстратов в условиях микроволнового излучения в присутствии силанов в качестве источника водорода	[[20]
$[M_3S_4X_3(dppe)_3]^+$ , где M = Mo или W, X = H или F	Реакция гидродефторирования фторсодержащих субстратов в присутствии силанов в качестве источника водорода	[148]
$[Mo_3S_4X_3(dmpe)_3]^+$ , где X = H или Cl	Реакции селективного гидрирования ароматических нитросоединений	[7]
$[Mo_3S_4Cl_3(dmen)_3]^+$	Реакции селективного гидрирования силанами ароматических нитро- и азосоединений с получением соответствующих анилинов в мягких условиях	[158]
$[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ / графит	Восстановление воды с получением водорода (HER)	[175]
$[Mo_3S_{13}]^{2-}$ / графит	HER	[18]
$[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ / p-Si	Фото- и электроразложение воды с образованием кислорода и водорода	[21, 178]
$[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ / NaTaO <sub>3</sub>	Фоторазложение воды	[11]
$[Mo_3S_{13}]^{2-}$ / BiOBr	Фоторазложение родамина В	[22]
$[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ / цеолиты NaY, HUSY, KL, NaMOR, NaH $\beta$	Гидродесульфуризация (HDS) бензотиофена	[191, 192]

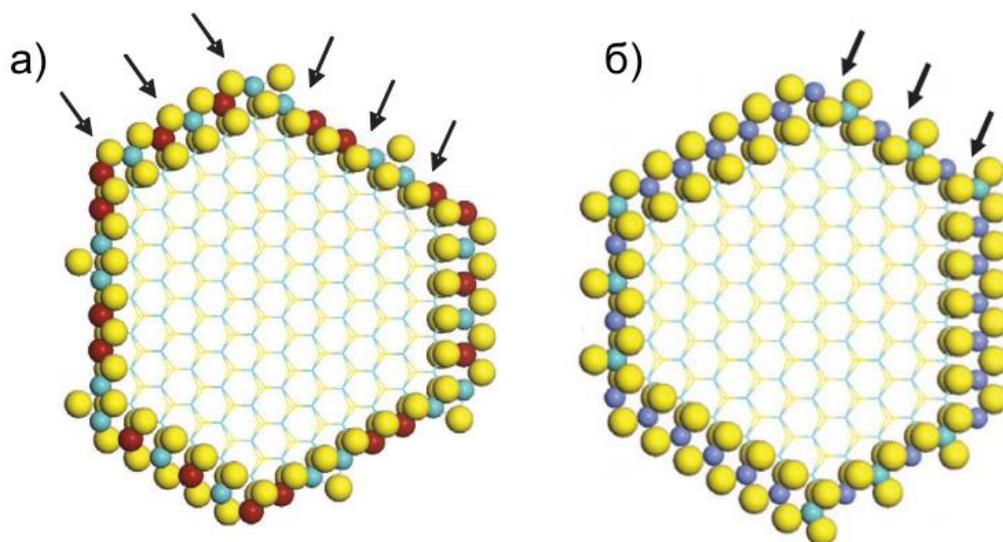
## 1.2.2.2. Каталитические свойства гетерометаллических кубановых комплексов

## 1.2.2.2.1. Гидроочистка нефти: удаление серы с помощью сульфидных катализаторов

К концу 2014 года объем мировой добычи нефти превысил 4.2 миллиарда метрических тонн (по материалам независимого агентства Energy Information Administration и международного статистического портала Statistica). Сырая нефть является очень сложной химической смесью, содержащей углеводороды (алканы, алкены, циклоалканы, и ароматические соединения), соединения серы (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены и дибензотиофены), соединения азота (анилины, алифатические амины, хинолин, акридин, карбазол, и индол), кислородсодержащие соединения (фенолы, кетоны и карбоновые кислоты), а также металлы, такие как V и Ni, которые присутствуют в виде порфириновых комплексов  $V^{4+}=O$  и  $Ni^{2+}$ . Следовательно, гидроочистка или гидропереработка связана с различными каталитическими реакциями, такими как гидрирование ненасыщенных углеводородов, удаление S - гидродесульфуризация (HDS), удаление N - гидроденитрогенация (HDN), удаление O - гидродезоксигенация (HDO) и очистка от металлов - гидродеметаллизация (HDM). Гидроочистка необходима для того, чтобы избежать выбросов и загрязнения воздуха,

избежать отравления катализаторов, используемых в каталитическом риформинге и крекинге благородными металлами и кислотами, а также для улучшения качества топлива.

Большинство используемых в промышленности катализаторов гидроочистки содержат нанесенные на подложку с высокой удельной поверхностью (например, на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) активные вещества, такие как  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ , промотированные Co и/или Ni (рис. 61) [193].



**Рис. 61.** Структура HDS-активных сайтов  $\text{NiMoS}$  (а) и  $\text{CoMoS}$  (б) в шаростержневой модели, атомы Ni показаны красным, Co – сиреневым, Mo – голубым, S – желтым

В отсутствие подложки HDS-активность сульфидов благородных металлов намного выше, чем у сульфидов других переходных металлов:  $\text{RuS}_2 > \text{Rh}_2\text{S}_3 > \text{PdS} > \text{MoS}_2 > \text{NbS}_2 > \text{ZrS}_2$  [194]. Однако, исследования реакций гидродесульфуризации дибензотиофена в присутствии катализаторов на основе  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , промотированных благородными металлами и Co и Ni, показывают, что активность убывает в ряду  $\text{PtMo} \geq \text{CoMo} \geq \text{RuMo} > \text{PdMo} > \text{Mo}$  [195].

Для создания активированного катализатора необходимо образование тесных контактов между промотором и катализатором. В исследованиях каталитических реакций на основе систем благородный металл-молибден, упомянутых выше, катализаторы, как правило, получают путем последовательной или совместной пропитки подложки водными растворами соответствующих металлов, что не гарантирует близкого взаиморасположения Mo и промотора. Гетерометаллические кубановые комплексы с ядром  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}\}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ , другие металлы) содержат искомые атомы металлов в нужном соотношении ( $\text{Mo}:\text{M} = 3:1$ ) в пределах одной молекулы, а также сульфидные группы и молибден в степени окисления +4 [196]. В связи с этим они рассматриваются как структурные модели активных центров промышленных катализаторов гидроочистки на основе  $\text{Co}/\text{MoS}_2$  и  $\text{Ni}/\text{MoS}_2$  [16, 197].

Синтезированы различные растворимые в органических растворителях кубановые комплексы с благородными металлами типа  $\{(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'(\text{L})_n\}$  ( $\text{M}' = \text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ;  $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{COD}$  (1,5-циклооктадиен),  $\text{COE}$  (циклооктен),  $\text{dppp} = 1,3\text{-}$

бис(дифенилфосфино)пропан) [198], стабилизированные метилциклопентадиенильным (Cp') и/или циклооктадиенильными лигандами. Предполагается, что переход в органическую среду позволит конструировать гомогенные каталитические системы, активность которых будет базироваться на гетероатоме благородного металла. Однако, каталитическая активность этих комплексов в процессах гидроочистки не описана.

Сообщается о невысокой каталитической активности схожих комплексов с никелем  $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{NiL}]^+$  ( $L = \text{Me}_2\text{S}, \text{Et}_2\text{S}, (t\text{-Bu})_2\text{S}$ , тетрагидротиофен, пиридин, хинолин и др.) в процессе гидроочистки (HDN и HDS) смеси бензотиофена с хинолином в присутствии  $\text{H}_2$  (30 бар) и температуре  $250^\circ\text{C}$  [16]. Наиболее вероятно, что в этих условиях происходит частичное термическое разложение комплексов с образованием каталитически активных твердых частиц. Понижение температуры до  $130^\circ\text{C}$  приводит к полному исчезновению активности. Анализ структурных данных для  $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{NiL}]^+$  подтверждает отсутствие какой-либо активации связей C-S и C-N при координации.

Изучение дифосфиновых комплексов  $[\text{M}_3\text{NiS}_4\text{X}_3\text{L}_3\text{L}']^+$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{L} = \text{dmpe}, \text{dppre}; \text{L}' = \text{CH}_3\text{CN}, \text{py}, \text{CO}$ , тетрагидротиофен) в качестве потенциальных гомогенных катализаторов HDS показывает отсутствие каталитической активности этих комплексов в реакциях с 1-октантиолом [199].

Сульфидирование комплексов  $[(\text{Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'\text{L}_x](\text{pts})_y$  ( $\text{M}' = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}; \text{L}' = \text{CO}, \text{COD} - 1,5\text{-циклооктадиен}, \text{COE} - \text{циклооктен}, \text{PPh}_3, \text{бицикло}[2.2.1]\text{гепт-2-ен}$ ) (рис. 62) при  $350^\circ\text{C}$  приводит к фазам  $\{\text{MoS}_x\text{M}'\}$ , которые преорганизованы для оптимального взаиморасположения атомов благородного металла с сайтами  $\{\text{MoS}_2\}$  [200].

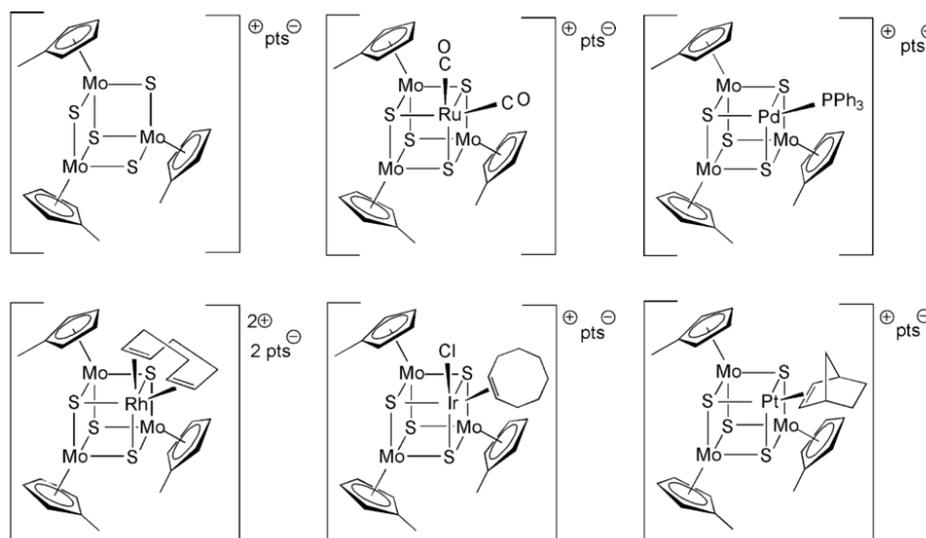


Рис. 62. Структура комплексов  $[(\text{Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'\text{L}_x](\text{pts})_y$

Каталитическая активность таких фаз в реакциях гидроочистки нефти исследована на модельном дизельном сырье, содержащем дибензотиофен, индол и нафталин, растворенные в н-гептане, поскольку эти соединения являются репрезентативными для серу- и

азотсодержащих, а также ароматических углеводородных соединений, присутствующих в нефти, и имеют температуры кипения в интервале, соответствующем дизельному топливу. При этом происходит гидрирование нафталина до тетралина, превращение дибензотиофена до бифенила и циклогексилбензола (HDS) и индола до этилбензола и этилциклогексана (HDN) (рис. 63). В зависимости от гетерометалла активность катализатора увеличивается в ряду  $\text{Mo}_3\text{Pd} < \text{Mo}_3\text{Pt} < \text{Mo}_3\text{Ru} < \text{Mo}_3\text{Rh} < \text{Mo}_3\text{Ir}$  [200].

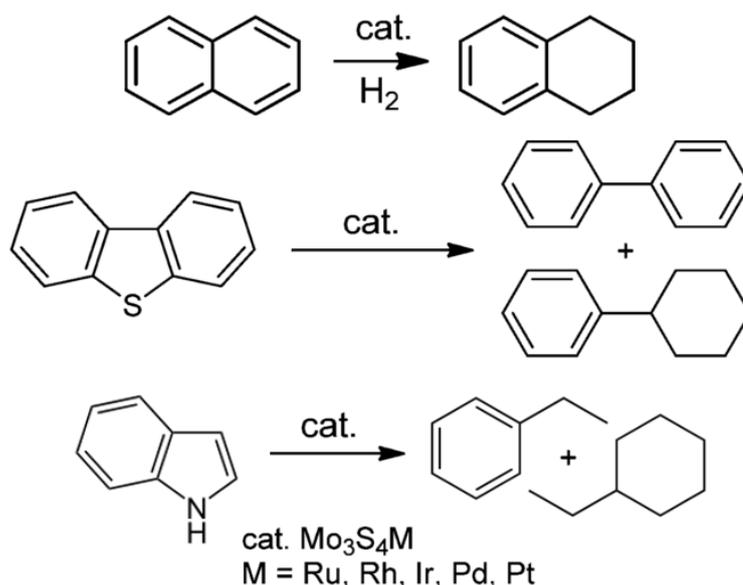


Рис. 63. Процессы, протекающие при гидроочистке смеси нафталина, дибензотиофена и индола

Комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{NiCl})(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ , растворимые в воде, и включенные посредством ионного обмена в различные цеолиты (NaY, HUSY, KL, NaMOR, NaH  $\beta$ ), показывают высокую каталитическую активность в гидродесульфуризации бензотиофена. При этом активность катализатора на основе кубанового комплекса  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}\}$  существенно выше, чем активность трехъядерного комплекса  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ , промотированного ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , который в свою очередь более активен, чем не промотированный комплекс  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  [191, 192].

#### 1.2.2.2.2. Циклопропанирование диазосоединений

Специфическая координация бидентатных лигандов к треугольному кластеру  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$  может приводить к комплексам, в которых один донорный атом (например, атом фосфора в дифосфиновых комплексах  $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{X}_3(\text{дифосфин})_3]^+$ ) находится в транс-положении к  $\mu_3$ -шапочной сере, а другой донорный атом в транс-положении к  $\mu_2$ -мостиковой сере, что приводит к хиральности образующихся кластерных  $\text{C}_3$ -симметричных катионов (рис. 64). В этих кластерных катионах все три металлоцентра являются асимметрическими центрами, поэтому для описания абсолютной конфигурации вводятся термины (+)- (правовращающего), и (-)- (левовращающего) изомеров. Очевидно, что в отсутствии оптически чистых исходных реагентов, эти комплексы образуются в виде рацемических смесей [201].

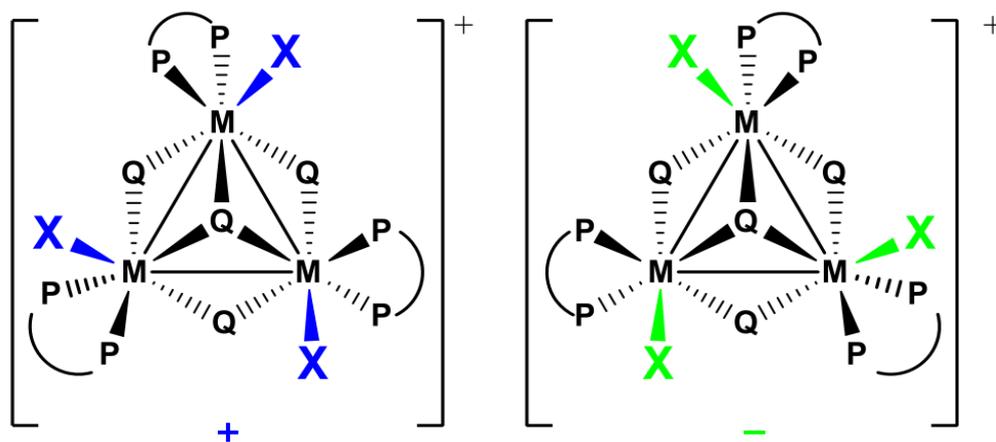


Рис. 64. (+) и (-) энантимеры комплексного катиона  $[M_3Q_4X_3(\text{дифосфин})_3]^+$

Для получения оптически активных комплексов с ядром  $\{M_3Q_4\}$  существует два подхода. Первый из них заключается в разделении рацемических смесей посредством введения хирального иона, например, **TRISPHAT** (трис(тетрахлорокатехолат)фосфора(V), рис. 65), что приводит к образованию супрамолекулярных структур [202]. Успешность этой методики заключается в конфигурационной стабильности кластерного катиона при комнатной и более высоких температурах. Однако, в случае комплекса  $[Mo_3S_4Cl_3(\text{dprpe})_3]^+$  разделить эту рацемическую смесь с помощью анионов  $\Delta$ - и  $\Lambda$ -TRISPHAT не удастся [203]. Вторая стратегия основана на передаче хиральности в металлоцентр за счет использования органических лигандов, конфигурацию которых можно легко контролировать.

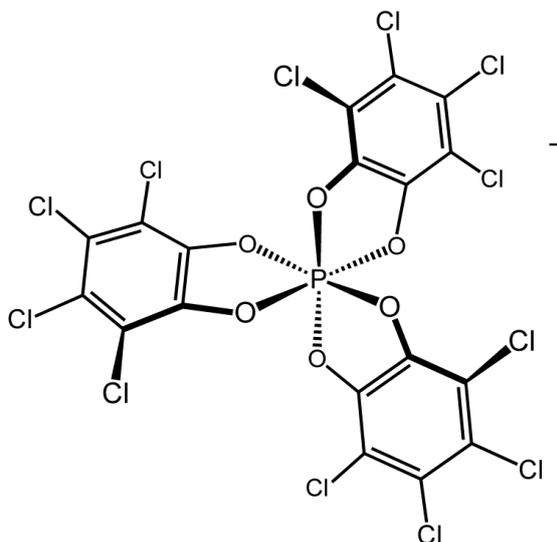


Рис. 65.  $\Lambda$ -TRISPHAT, трис(тетрахлорокатехолат)фосфора(V)

С использованием второго подхода получено семейство энантимерно чистых комплексов  $\{M_3Q_4\}$  в результате стереоселективного «вырезания» мономеров из полимерных халькогалогенидов  $\{M_3Q_7X_2X_{4/2}\}_n$  ( $X = Cl, Br, H$ ) в присутствии хиральных дифосфинов, таких как (+) / (-)-1,2-бис[2,5-(диметилфосфолан-1-ил)]этан [147]. Получены также

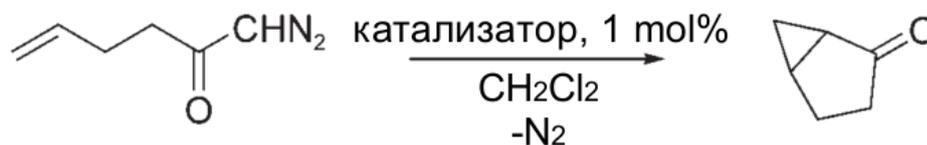
гетерометаллические кубановые производные этих комплексов, которые изучались в качестве хиральных катализаторов процессов циклопропанирования [13, 204].

Металл-катализируемое циклопропанирование олефинов диазореагентами привлекает внимание исследователей из-за своей фундаментальной и практической значимости. Циклопропановый цикл, наименьший из циклоалканов, присутствует в составе широкого ряда природных соединений, в том числе терпенов, феромонов, метаболитов жирных кислот и необычных аминокислот [205]. Высокое напряжение цикла и уникальные электронные свойства делают циклопропаны чрезвычайно ценными прекурсорами для получения других циклических и ациклических соединений. Будучи доступными в энантиомерно чистом виде, хиральные циклопропаны служат универсальными синтонами для получения других хиральных соединений. Для синтеза хиральных циклопропанов существуют три различных подхода: 1) реакции переноса карбена, катализируемые переходными металлами [206], 2) реакции Симмонса-Смита [207], в том числе катализируемые переходными металлами [208] и 3) нуклеофильное присоединение с последующим закрытием цикла, катализируемое органическими катализаторами [209].

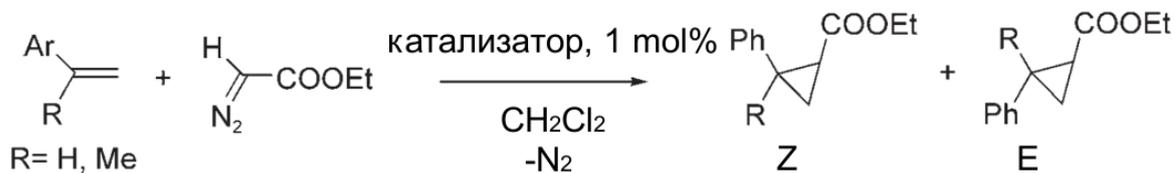
В случае использования хиральных металлокомплексов в качестве катализаторов реакций циклопропанирования структура лигандов может оказывать сильное влияние на выход и на энантиоселективность процесса циклопропанирования, но примеры, в которых  $E/Z > 2.5$ , исключительно редки [204].

Энантиомерно чистые комплексы  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{L})_3\text{X}_3](\text{X}/\text{PF}_6)$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с координированными хиральными дифосфинами ( $\text{L} = (+)\text{-}1,2\text{-бис}[(2\text{R},5\text{R})\text{-}2,5\text{-}(\text{диметилфосфолан-}1\text{-ил})]\text{этан}$  ( $\text{L-R,R}$ ) и его ( $\text{L-S,S}$ ) энантиомер) имеют сравнительно высокую каталитическую активность в реакциях внутримолекулярного циклопропанирования (рис. 66) 1-диазо-5-гексен-2-она и межмолекулярного циклопропанирования (рис. 67) алкенов, таких как стирола или 2-фенилпропен, диазоацетатами [13].

При взаимодействии стирола с этилдиазоацетатом в присутствии рацемата  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]^+$  выход продукта составляет 80%, а соотношение изомеров  $E/Z = 2.4$ , а в присутствии энантиомерно чистого катализатора  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{L-R,R})_3\text{Cl}_4]^+$  выход циклопропана возрастает до 88% и соотношение изомеров до  $E/Z = 2.6$ , согласно данным  $^1\text{H}$  ЯМР и газовой хроматографии (рис. 67). В случае внутримолекулярного циклопропанирования выходы продукта для обоих катализаторов сопоставимо высокие (рис. 66), хотя катализатор на основе рацематной смеси показывает более высокую активность (95% вместо 84% в случае хирального катализатора) [13].

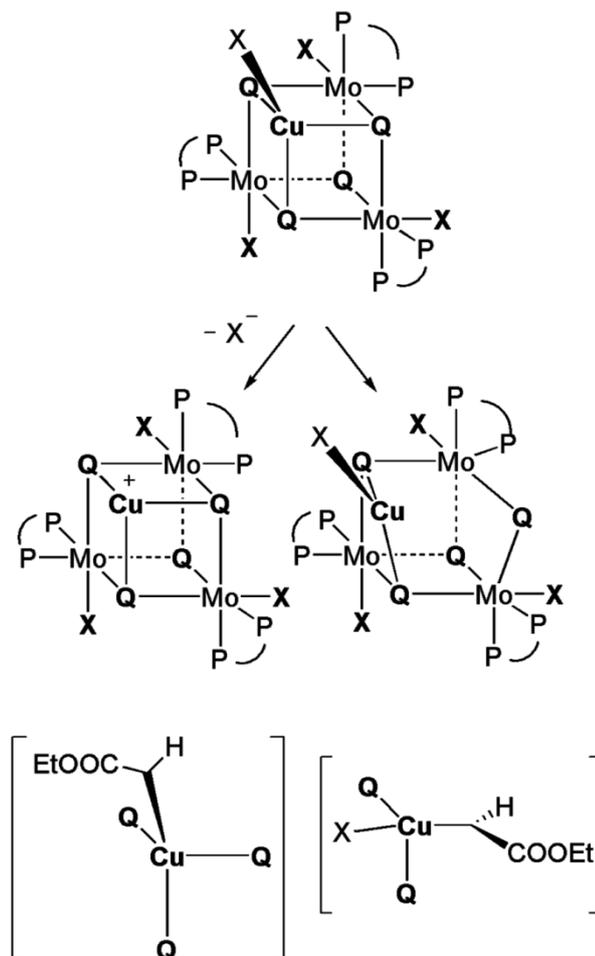


**Рис. 66.** Внутримолекулярное циклопропанирование  $\alpha$ -дiazокетона, катализируемое рацематом  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]^+$  или  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{L-R,R})_3\text{Cl}_4]^+$



**Рис. 67.** Межмолекулярное циклопропанирование стирола с этилдиазоацетатом, катализируемое *rac*- $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]^+$  или  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{L-R,R})_3\text{Cl}_4]^+$

Несмотря на высокие выходы продуктов, диастереоселективность (межмолекулярного) и энантиоселективность (меж- и внутримолекулярного) катализируемого процесса невысокие. По все видимости, это связано со строением каталитически активной формы. Можно предположить два варианта механизма (рис. 68). Первый связан с декоординацией галогенидного лиганда при Cu(I) с образованием карбенового интермедиата  $\{\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{CuCHCOOEt}\}$ , а второй маршрут предполагает разрывом одной из связей Cu-Q и образование карбенового интермедиата  $\{\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{Cu(X)CHCOOEt}\}$ . В обоих интермедиатах расстояние между медным активным центром и хиральным центром фосфина достаточно большое, что приводит к низкой энантиоселективности [210].



**Рис. 68.** Предполагаемый механизм образования каталитически активной формы медь-содержащего катализатора межмолекулярного циклопропанирования. Слева – потеря галогенидного лиганда при  $Cu(I)$ , справа – разрыв связи  $Cu-Q$

В серии комплексов  $[Mo_3CuQ_4(L)_3X_3]^+$  ( $L = (+)-1,2$ -бис[( $2R,5R$ )- $2,5$ -диметилфосфолан-1-ил]этан ( $L-R,R$ ) и его ( $L-S,S$ ) энантиомер,  $Q = S, Se$ ;  $X = Br, Cl$ )  $Se$ -содержащие производные являются менее реакционноспособными, чем  $S$ -содержащие аналоги, но проявляют большую селективность. Выход продуктов составляет 77% с  $E/Z = 2.3$  (для  $S$ ) и 70% с  $E/Z = 2.6$  (для  $Se$ ) ( $X = Cl$ ). С другой стороны, замена в серусодержащем комплексе хлоридных лигандов на бромидные приводит к уменьшению выхода почти в 2 раза, сопровождаемому увеличением селективности до  $E/Z = 2.6$  [210].

*Гибридные материалы на основе кластеров  $\{Mo_3S_4\}$  и  $\{Mo_3CuS_4\}$ .* Покана возможность функционализации мезопористого оксида кремния посредством адсорбции комплекса  $[Mo_3S_4(dmpc)_3(MPTES)_3](PF_6)$  (**MPTES** = (3-меркаптопропил)триэтоксисилан) (рис. 69) различными способами: 1) *in situ* сосаждение комплекса и тетраэтилортосиликата (**ТЭОС**) в присутствии поверхностно-активного вещества (бромида цетилтриметиламмония) и 2) стандартная иммобилизация комплекса на поверхности мезопористого диоксида кремния MCM-41 [211]. Химическая и структурная целостность кластерного комплекса сохраняется в материалах, полученных обоими способами. В зависимости от способа инкорпорации,

иммобилизация трехъядерного комплекса происходит внутри кремниевой матрицы (1-й способ) или на поверхности (2-способ). В случае обычного нанесения полученные материалы имеют упорядоченную мезопористую структуру с узким распределением пор по размерам. Материалы, полученные *in situ* с использованием метанола в качестве со-растворителя, имеют разупорядоченную структуру с порами в диапазоне от микро- до мезопор из-за неполной экстракции поверхностно-активного вещества. Различные физико-химические методы анализа подтверждают сохранение структуры кластера, а также то, что полученные материалы с различными количествами  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_3(\text{MP TES})_3](\text{PF}_6)$  имеют площади поверхности больше, чем  $700 \text{ м}^2/\text{г}$ . Введение  $\text{Cu}(\text{I})$  в материалы, полученные как обычным нанесением, так и самосборкой *in situ*, приводит к координации меди к  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  и образованию кубанового производного  $\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4\}$ . Интерес к подобным материалам во многом связан с каталитической активностью трехъядерных и гетерометаллических кубановых кластеров и возможностью создания новых гетерогенных катализаторов. В частности, материалы на основе кластеров  $\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4\}$  могли бы выступать в качестве гетерогенных катализаторов в реакциях циклопропанирования, о которых шла речь выше [13, 210].

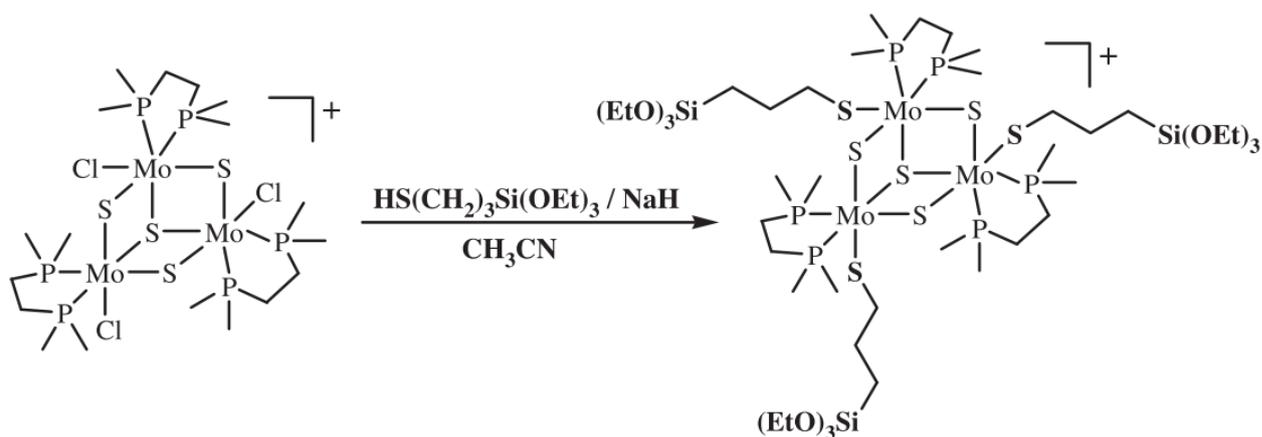


Рис. 69. Схема синтеза  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_3(\text{MP TES})_3](\text{PF}_6)$  (MP TES = (3-меркаптопропил)триэтоксисилан)

### 1.2.2.2.3. Аллилирование по Фриделю-Крафтсу

«Зеленая» химия привлекает все больший интерес одновременно с академической и индустриальной точек зрения благодаря своему большому потенциалу по снижению экологических нагрузок, вызванных загрязняющими химическими процессами [212]. Поэтому чрезвычайно важным является сведение к минимуму или, в идеале, отсутствие побочных продуктов и отходов. В связи с этим большое внимание уделяется химическим процессам, которые дают наименьшее количество нежелательных побочных продуктов или же вовсе безотходны. Аллилирование ароматических и гетероароматических соединений по Фриделю-Крафтсу, которое является одним из наиболее важных инструментов для формирования связей углерод-углерод [213], относится к категории экологически безопасных химических процессов. С экономической и экологической точек зрения, в качестве альтернативы аллилацетатам,

аллилкарбонатам и аллилгалогенидам, которые используются в качестве субстратов в реакциях аллилирования, идеальными субстратами должны быть аллиловые спирты, так как вода является единственным побочным продуктом в этом случае.

В контексте катализируемого переходными металлами аллилирования ароматических и гетероароматических соединений по Фриделю-Крафтсу, наиболее изучены рутений- и палладий-содержащие комплексы [214, 215]. Учитывая характерные преимущества, связанные с непосредственным использованием аллильных спиртов в качестве алкилирующих агентов, поиск более эффективных и практичных каталитических систем для этого процесса остается популярным.

Кубановый кластер  $[(Cp^*)_3Mo_3S_4Pd(dba)](PF_6)$  (**dba** = дибензилиденацетон), полученный при взаимодействии  $[(Cp^*)_3Mo_3S_4](PF_6)$  с  $[Pd(dba)_2]$  в  $CH_2Cl_2$  [216], является эффективным катализатором аллилирования аминов и активных метиленовых соединений в мягких условиях (4 часа реакции при комнатной температуре), используя в качестве аллилирующего агента непосредственно аллильные спирты в присутствии бороновых реагентов (кислоты Льюиса для стимулирования расщепления связи C-O) [217].

Реакция аллилирования N-метиланилина (рис. 70) и других субстратов (анилин, 2,4,6-триметиланилин, N-фенилацетамид, дибензиламин, фенилбензиламин) проводилась в присутствии равных количеств различных бороновых реагентов:  $B_2O_3$ ,  $BEt_3$ ,  $H_3BO_3$ ,  $PhB(OH)_2$  или  $B(OMe)_3$ . Выходы продукта составляют 13-16% в случае использования  $B_2O_3$  и  $BEt_3$ . При использовании  $H_3BO_3$ ,  $PhB(OH)_2$  или  $B(OMe)_3$  выходы достигают 96-98%. В отсутствие же боронового реагента продукт не образуется. Катализаторы на основе моноядерных соединений палладия,  $PdCl_2$ ,  $Pd(dba)_2$ ,  $PdCl_2(PPh_3)_2$ , не проявляют каталитической активности. Активность обнаружена только у  $Pd(PPh_3)_4$ , но она меньше, чем для кластерного комплекса  $[(Cp^*)_3Mo_3S_4Pd(dba)](PF_6)$ . Трехъядерный комплекс-предшественник  $[(Cp^*)_3Mo_3S_4](PF_6)$ , а также другие гетерометаллические комплексы  $[{(Cp^*)_3Mo_3S_4Ni}_2(COD)](PF_6)$ ,  $[(Cp^*)_3Mo_3S_4RuH_2(PPh_3)](PF_6)_4$ ,  $[(Cp^*)_3Mo_3S_4Pd(PPh_3)](PF_6)$  [216] и  $(Cp^*)_3Mo_3S_4RuCl_3$  [218] оказались неактивными в этих реакционных условиях. Небольшая активность (выход продукта 26%) наблюдается также для комплекса  $[{(Cp^*)_3Mo_3S_4Ni}_2(COD)](PF_6)$  при проведении реакции в течение суток.

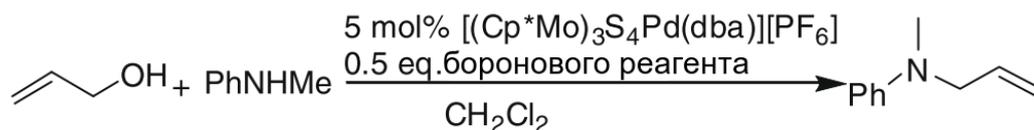


Рис. 70. Реакция аллилирования в присутствии боронового реагента (кислоты Льюиса)

Для изучения региоселективности катализатора в качестве субстрата использовались аллиловые спирты, содержащие метильные или фенильные заместители в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -положении, такие как коричный спирт (3-фенил-2-пропен-1-ол),  $\alpha$ -винилбензиловый спирт, 3-бутен-2-ол, 2-

бутен-1-ол, 2-метил-2-пропен-1-ол, 3-метил-2-бутен-1-ол, 2-метил-3-бутен-2-ол. Комплекс  $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{dba})](\text{PF}_6)$  показывает высокую региоселективность: образуются преимущественно линейные продукты. Минимальный выход продукта (в случае 2-метил-3-бутен-2-ола) составляет 85%, для остальных спиртов выход находится в диапазоне 89-95%, а соотношение E/Z = 7.6 в случае 3-бутен-2-ола и 6.2 в случае 2-бутен-1-ола.

Предполагаемый механизм процесса показан на рис. 71 на примере  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в качестве боронового реагента. Гидрокси-группа аллилового спирта может донировать электронную пару на В, что облегчает образование  $\pi$ -аллилпалладиевого интермедиата. Затем нуклеофил атакует интермедиат с образованием соответствующего продукта. Этот механизм аналогичен Pd-катализируемой реакции аллилирования в присутствии  $\text{BET}_3$  [219]. Фрагмент  $\{(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  можно рассматривать как объемный лиганд, обеспечивающий стерические затруднения для образования разветвленных продуктов.

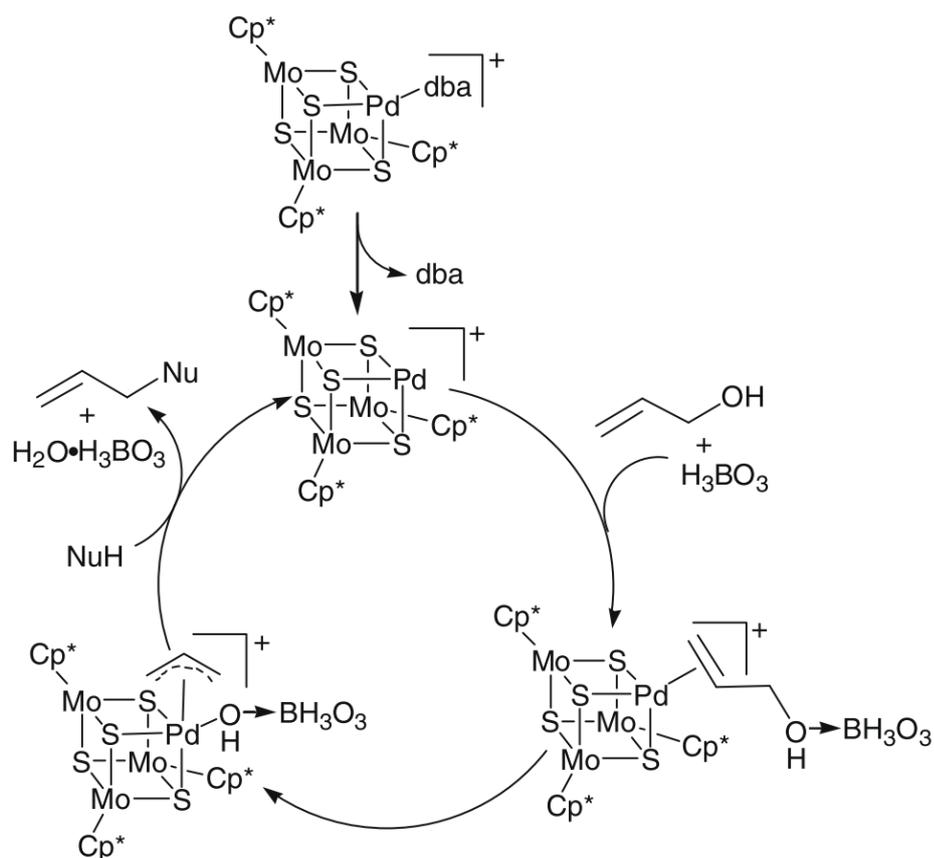


Рис. 71. Предполагаемый механизм аллилирования с использованием  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в качестве боронового реагента

Комплекс  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})](\text{PF}_6)_2$ , синтезированный при обработке  $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{dba})](\text{PF}_6)$  винилхлоридом в присутствии  $\text{AgPF}_6$  (рис. 72) [220], эффективно и в мягких условиях катализирует аллилирование по Фриделю-Крафтсу азотсодержащих ароматических соединений, например N,N-диалкиланилина и индола (рис. 73).

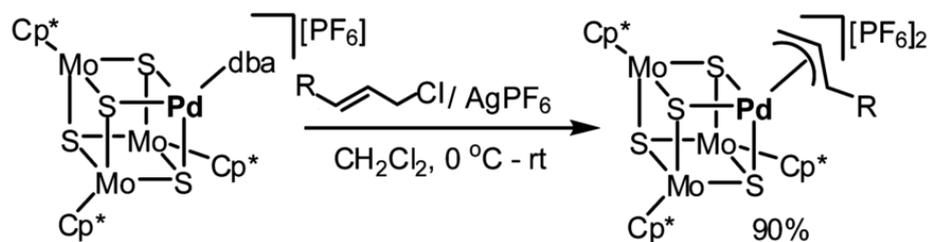


Рис. 72. Схема синтеза  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})](\text{PF}_6)_2$

В модельной реакции *N,N*-диметиланилина с коричным спиртом в присутствии комплекса  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})](\text{PF}_6)_2$  выход продукта достигает 87% при перемешивании реакционной смеси в течение 6 часов. В то же время хлорид палладия(II), моноядерные комплексы  $[(\eta^3\text{-аллил})\text{PdCl}]_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , хлориды золота(III), железа(III), цинка(II), а также кубановые комплексы  $\{[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}]_2(\text{COD})\}(\text{PF}_6)$ ,  $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)_4$  не проявляют каталитической активности в этой реакции, а использование комплекса  $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{dba})](\text{PF}_6)$  приводит к образованию продукта всего лишь с выходом 38% [220]. Следует отметить, что положение метильной группы в бензольном кольце оказывает заметное влияние на реакционную способность анилинового субстрата. Мета-замещенный *N,N'*-3-триметиланилин наиболее реакционноспособен, продукт аллилирования образуется с выходом 84%. При этом для пара-замещенного *N,N'*-4-триметиланилина выход продукта заметно ниже, 35%, а орта-замещенный *N,N'*-2-триметиланилин и вовсе не вступает в реакцию. Этот факт может быть обусловлен сочетанием стерических и электронных эффектов. Самый высокий выход продукта (91%) наблюдается для 3-бром-*N,N'*-диметиланилина [221].

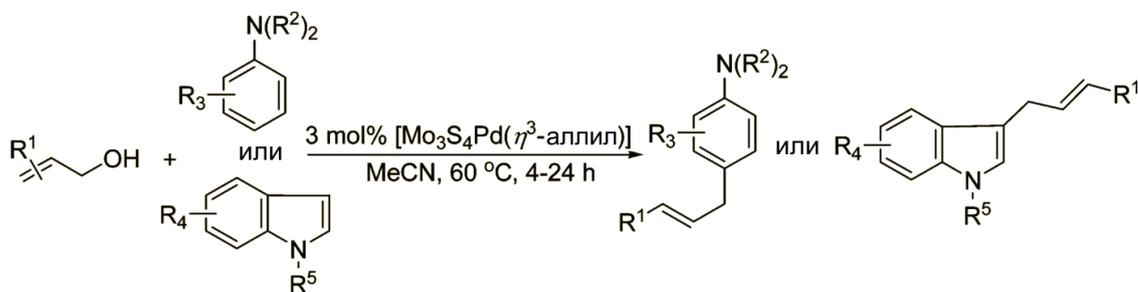


Рис. 73. Общая схема аллилирования по Фриделю-Крафтсу азотсодержащих ароматических соединений с использованием комплекса  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})](\text{PF}_6)_2$  как катализатора

При взаимодействии коричневого спирта или  $\alpha$ -винилбензилового спирта с *N*-метиланилином в присутствии  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})](\text{PF}_6)_2$  образуется один и тот же продукт (*N*-метил-*N*-[(2*E*)-3-фенилпроп2-ен-1ил]анилин с выходами 95 и 92%, соответственно), что указывает на общий  $\pi$ -аллилпалладиевый интермедиат). Замещенные индолы, такие как 5-метоксииндол, 5-броминдол и 2-метилиндол, *N*-метил- и *N*-фенилиндол и др., в присутствии  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3\text{S}_4\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})](\text{PF}_6)_2$  подвергаются аллилированию аллильными спиртами с выходами до 98% и высокой региоселективностью [220].

#### 1.2.2.2.4. Реакции присоединения по тройной связи, катализируемые комплексом



Комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$  (**tacn** = 1,4,7-триазабициклононан, рис. 75) может промотировать стереоселективное присоединение спиртов к эфирам алкиновых кислот (рис. 74, 75) с высокой эффективностью (*E*-изомер и предельный продукт присоединения образуются с выходом менее 3%), которая не достигается с помощью моноядерных комплексов палладия ( $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  (**OAc** = ацетат),  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  и  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ), и подавлять при этом олигомеризацию алкинов. Минимальная конверсия составляет 93% в случае этилового эфира 4-фенилбут-3-еновой кислоты [222].

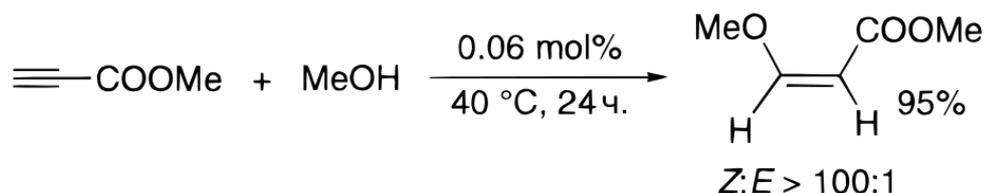


Рис. 74. Взаимодействие метанола с метилпропиолатом в присутствии комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$

Высокую селективность *транс*-присоединения спиртов можно объяснить следующим механизмом реакции (рис. 75). Предположительно первоначально происходит координация эфира алкиновой кислоты к Pd в кластере с последующей нуклеофильной атакой спирта на электронодефицитный атом углерода во внешней координационной сфере. На заключительном этапе протон атакует по связи Pd-C с образованием *транс*-продукта присоединения. В связи с тетраэдрической координацией Pd в кубановом комплексе, у палладия есть только одно вакантное координационное место, что препятствует олигомеризации алкина.

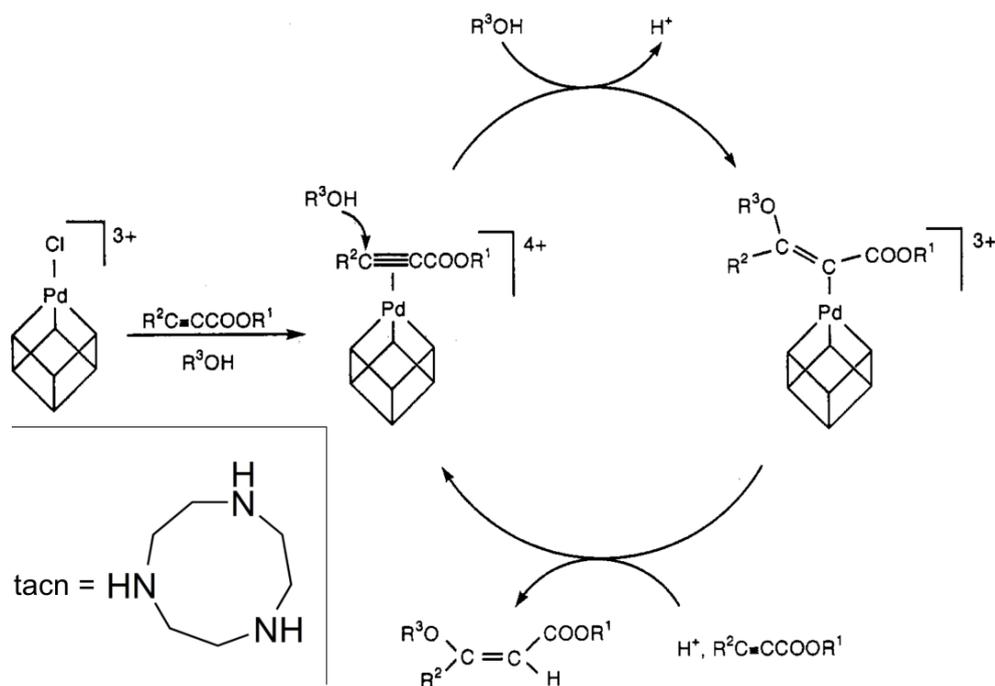
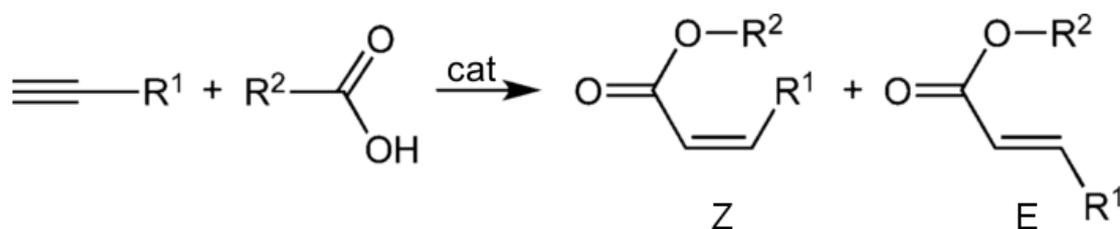


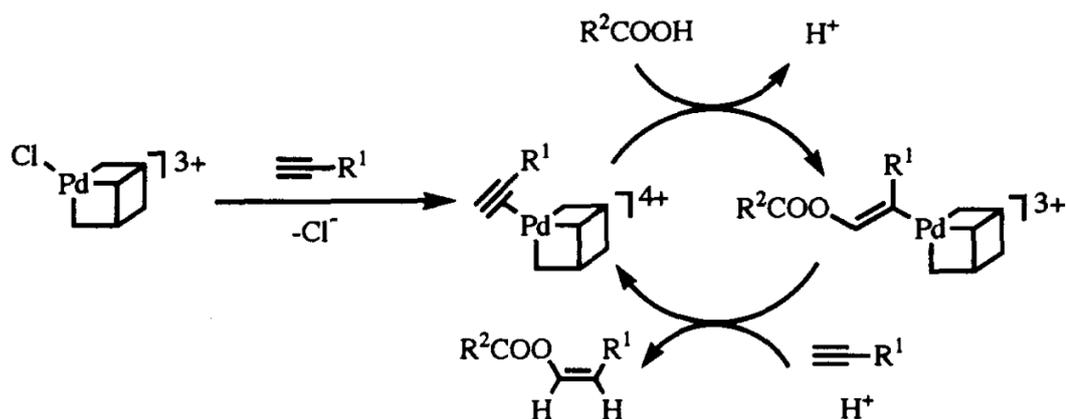
Рис. 75. Предполагаемый механизм реакции стереоселективного присоединения спиртов к эфирам алкиновых кислот. Слева внизу: строение лиганда tacn (1,4,7-триазабициклононан)

Кроме стереоселективного присоединения метанола к метилпропиолату, комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$  эффективно катализирует стереоселективное присоединение карбоновых кислот к электронодефицитным терминальным алкинам (рис. 76). Распространенные палладиевые катализаторы на основе моноядерных комплексов ( $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ), а также  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Ru}(\text{p-cymene})(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2]$  (**p-cymene** = 1-метил-4-(1-метилэтил)бензол),  $[\text{Ru}\{\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2\}_2\{\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2\}]$  и  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  не приводят к образованию Z-изомера. При использовании комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$  минимальная конверсия составляет 91%, а селективность в отношении Z-изомеров превышает 97%, с выходами в диапазоне от 51 до 85%. При проведении реакции в течение 18 часов значение TON составляет 2500 без потери селективности [8].



**Рис. 76.** Стереоселективное присоединение карбоновых кислот к электронодефицитным терминальным алкинам, катализируемое комплексом  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$

Предполагаемый механизм реакции показан на рис. 77. Сначала происходит координация ацетилена к Pd с последующей нуклеофильной атакой карбоксилат-аниона по терминальному ацетиленовому атому углерода во внешней координационной сфере, приводящей к образованию винил-палладиевого интермедиата. Затем протон атакует связь Pd-C с сохранением стереохимии при двойной связи и образуется транс-продукт.



**Рис. 77.** Механизм присоединения карбоновых кислот к электронодефицитным терминальным алкинам

Комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$  также катализирует внутримолекулярную циклизацию 3-, 4- и 5-алкиновых кислот в мягких условиях с образованием соответствующих енольных лактонов. Как и в предыдущих случаях, палладиевые и родиевые катализаторы оказываются неактивными в лактонизации алкиновых кислот. Напротив, 2,2-диметил-5-

гексиновая кислота превращается в 3,3-диметил-6-метилен-2-пирон с выходом 98% после 3-х часов реакции в ацетонитриле в присутствии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$  и небольшого количества  $\text{NEt}_3$  (3 мольных %), а число ТОН достигает 300 (рис. 78). Механизм реакции включает в себя внутримолекулярную нуклеофильную атаку карбоксилат-аниона по связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  координированного к Pd ацетилена, за чем следует атака протона по связи Pd-C, аналогично описанным выше реакциям [8].

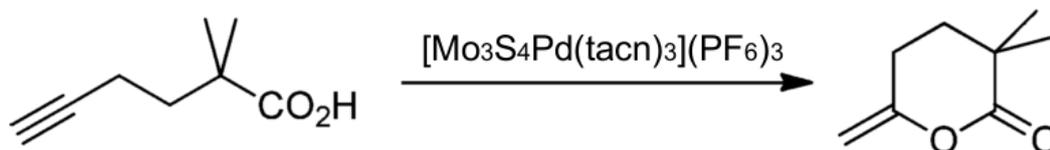
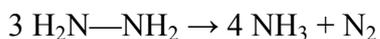


Рис. 78. Внутримолекулярная циклизация 2,2-диметил-5-гексиновой кислоты в 3,3-диметил-6-метилен-2-пирон

Для всех описанных выше реакций присоединения спектроскопическими методами показано, что структура катализатора  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PdCl})(\text{tacn})_3](\text{PF}_6)_3$  сохраняется в процессе реакции [223].

#### 1.2.2.2.5. Расщепление связи N-N в гидразинах

Рутенийсодержащие кубановые комплексы  $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RuH}_2(\text{PCy}_3)](\text{PF}_6)$  ( $\text{PCy}_3$  = трициклогексилфосфин) и  $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)$  катализируют диспропорционирование гидразина до аммиака и молекулярного азота. В качестве промежуточных соединений зафиксировано образование кубановых комплексов, в который атом рутения связан с такими лигандами как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2$  и  $\text{NHNH}_2$ .



Кроме того, эти комплексы расщепляют связь N-N и в фенилгидразине с образованием аммиака, анилина, бензола и азота.

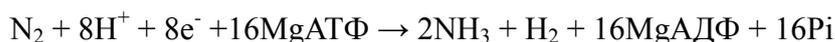


При температуре 333К образуется около 20 моль  $\text{NH}_3$  и около 5 моль  $\text{N}_2$  на моль катализатора в случае  $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RuH}_2(\text{PCy}_3)](\text{PF}_6)$ , в то время как при использовании  $[(\text{Cp}^*)_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)$  образуется лишь 6.6 моль аммиака и около 1.6 моль азота. Авторы не исследовали вопрос, почему замена  $\text{PPh}_3$  на  $\text{PCy}_3$  оказывает столь существенное влияние на выход продукта. Активность этих комплексов ниже, чем моноядерных тиолатных комплексов Mo и Ru [17].

#### 1.2.2.2.6. Моделирование активных центров нитрогеназы

Восстановленный азот является одним из основных компонентов нуклеиновых кислот и белков, и, таким образом, жизненно необходим всем организмам. Несмотря на то, что содержание  $\text{N}_2$  в земной атмосфере составляет 79%, этот источник азота инертен и может быть

преобразован в пригодные к употреблению формы, например, аммиак, только в процессе биосинтеза. В природе MgATФ-зависимое восстановление N<sub>2</sub> до аммиака катализирует нитрогеназа [224, 225].



Единственным промышленным путем каталитического восстановления атмосферного азота до аммиака является процесс Габера, в котором N<sub>2</sub> взаимодействует с H<sub>2</sub> при высокой температуре (300-400°C) и давлении (~250 атм) с использованием железного катализатора. Несмотря на то, что этот процесс разработан почти 100 лет назад и ему сопутствуют огромные экономические и экологические издержки, более экономичные, экологичные или эффективные промышленные альтернативы этому процессу пока не найдены.

Предпринимается множество попыток воспроизвести топологию активного центра FeMo-кофактора нитрогеназы (рис. 79), в том числе с помощью кубановых комплексов с ядрами {Mo<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>9</sub>}, {Mo<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>9</sub>}, {Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>O}, {MFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>} (M = Mo, W) (рис. 80), хотя каталитическая активность этих комплексов в реакциях восстановления диазота до аммиака не обнаружена.

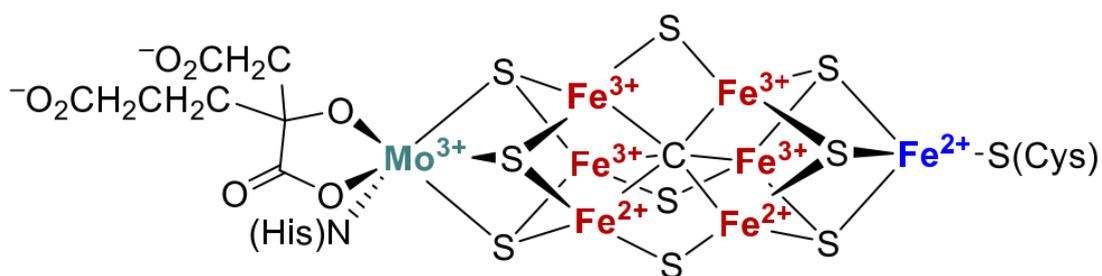


Рис. 79. Структура активного центра FeMo-кофактора, His = гистидин, L-2-амино-3-(1H-имидазол-4-ил)пропановая кислота; Cys = цистеин, 2-амино-3-меркаптопропановая кислота [226]

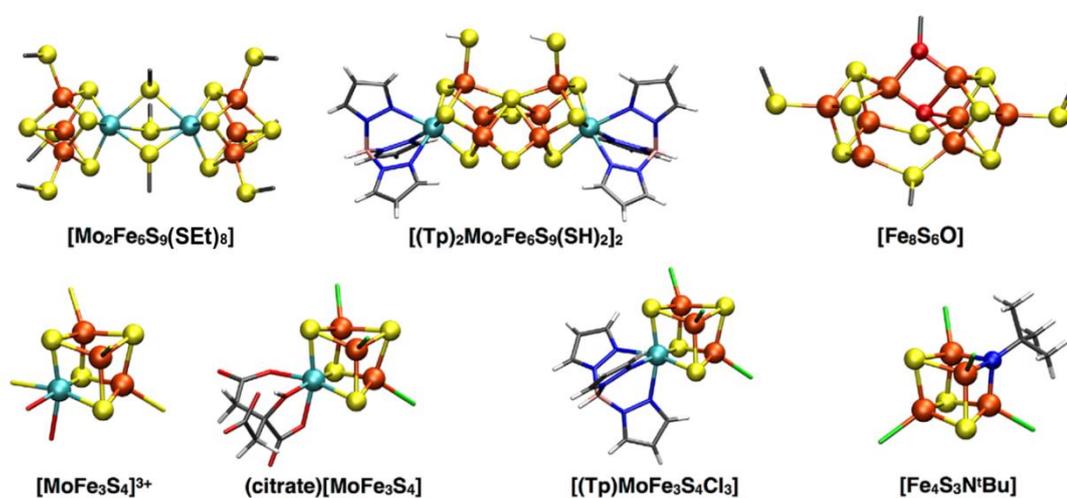


Рис. 80. Комплексы-модели активного центра FeMo-кофактора, по порядку: [Mo<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>9</sub>(SEt)<sub>8</sub>]<sup>3-</sup> [227], [(Tp)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>9</sub>(SH)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> (Tp = трис(пиразолил)гидроборат(1-)) [228], [(DmpS)Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub>O][(DmpS)Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub>](μ-SDmp)<sub>2</sub>(μ-OCPh<sub>3</sub>) (Dmp = 2,6-(мезитил)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) [229], [MFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(SR)<sub>3</sub>((C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>cat)L]<sup>2-, 3-</sup> (M = Mo, W; R = Et, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl; (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>cat = 3,6-диаллилкатехолат; L = p-ClC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>S<sup>-</sup>, PhO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, PEt<sub>3</sub>) [230], [MoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>L]<sup>3-</sup> (L = оксалат, цитрат, цитрамалат) [231], [(Tp)MoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> [232]

С другой стороны, моно- и биядерные комплексы железа и молибдена с хелатирующими лигандами (рис. 81), содержащие также координированные молекулы азота, к примеру, комплексы  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})]_2(\mu\text{-N}_2)$  и  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})]_2(\text{P})$  [233, 234] (PNP = 2,6-бис(ди-трет-бутилфосфино)метилпиридин;  $\text{P} = \text{P}^t\text{Bu}_2$ ), оказались каталитически активными в этих реакциях. Значения TOF для молибденовых комплексов достигают  $28 \text{ ч}^{-1}$  при  $\text{TON} = 46$ , а выход аммиака – 49%. Сопутствующим продуктом реакции является диводород с выходом 37% (рис. 82) [234].

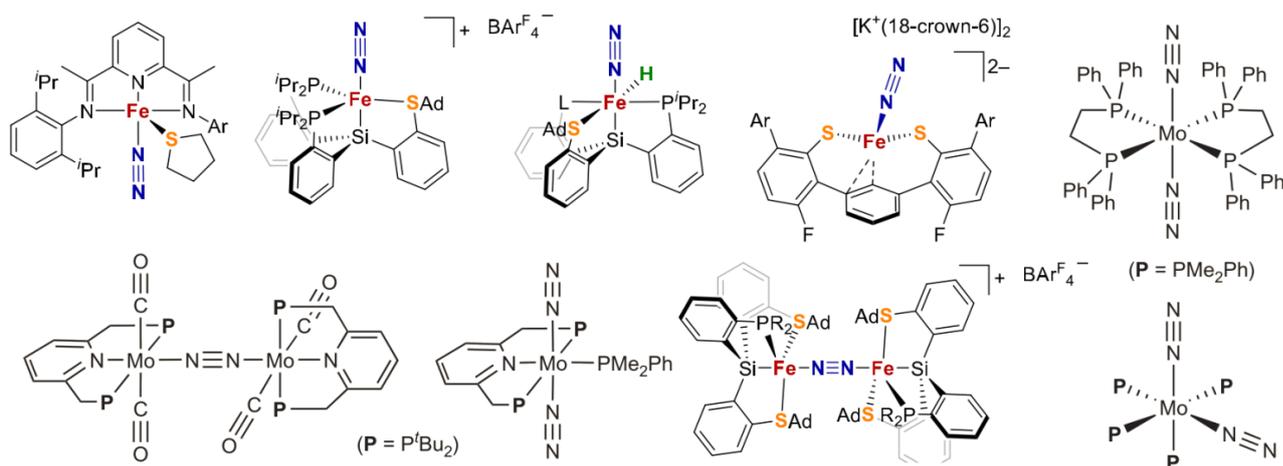


Рис. 81. Примеры комплексов Fe и Mo с координированным лигандом  $\text{N}_2$

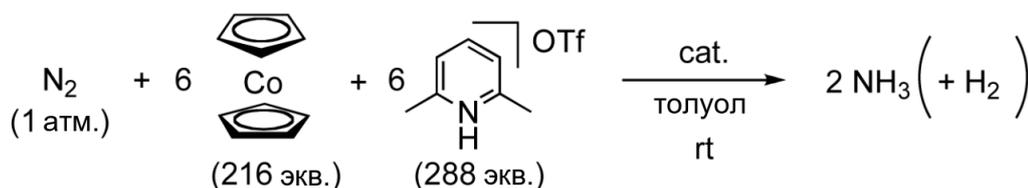


Рис. 82. Образование аммиака из молекулярного азота в присутствии кобальтоцена и трифторметансульфоната 2,6-лутидина, катализатор  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})]_2(\mu\text{-N}_2)$  (PNP = 2,6-бис(ди-трет-бутилфосфино)метилпиридин)

Предполагаемый механизм реакции включает в себя протонирование одного из лигандов  $\text{N}_2$  на первой стадии процесса. Затем происходит перенос электрона от одного атома Mo на другой через мостиковый лиганд  $\text{N}_2$ , что активирует присоединение еще одного протона к группе  $\text{NH}_2$  с образованием молекулы  $\text{NH}_3$  (рис. 83). Образование аммиака и молекулярного водорода взаимодополняющими процессами в данной реакционной системе. Подавление образования водорода приводит к увеличению выхода аммиака.

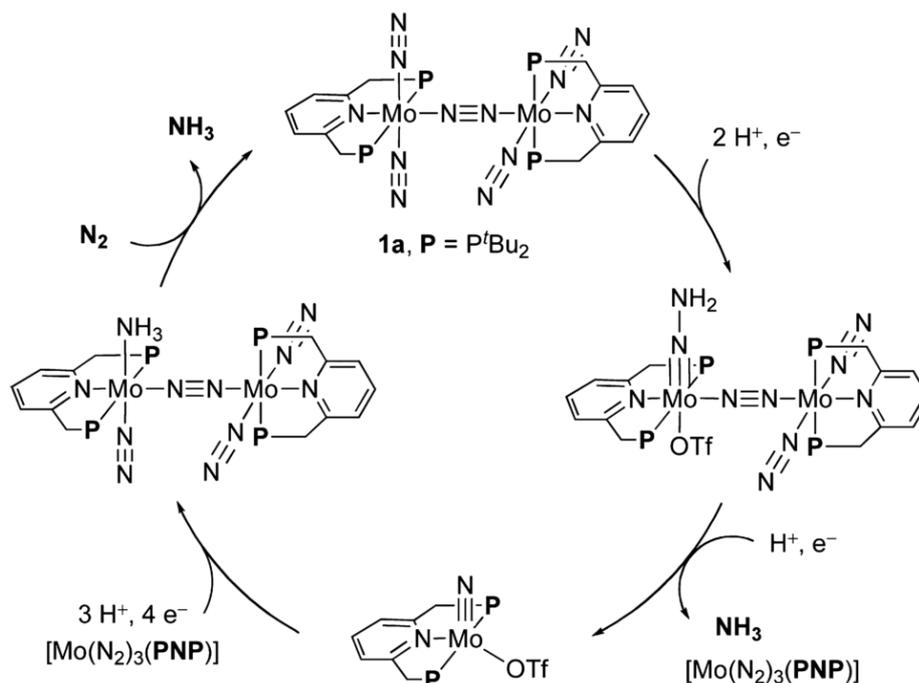


Рис. 83. Предполагаемый механизм каталитического восстановления азота до аммиака с использованием комплекса молибдена  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})]_2(\mu\text{-N}_2)$  как катализатора

Как видно из рис. 79, активный центр FeMo-кофактора нитрогеназы содержит также мостиковый карбидный лиганд. Несмотря на растущее число комплексов с карбидными мостиками [235-237], металлосульфидные кластеры с карбидными лигандами, которые могли бы выступать в роли модельных соединений активных центров FeMo-кофактора, практически отсутствуют. Известны лишь кластеры Re с мостиковыми карбидами [238]. Пока остается неясным, влияет ли карбидный лиганд на потенциал восстановления модельных кластеров, поскольку, к примеру, замена сульфидных лигандов на имидные в кластерах  $\{\text{Fe}_4\text{S}_3\text{X}\}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{NR}$ ) приводит к сдвигу потенциала восстановления на  $-0.4 \text{ V}$  [239].

Сравнительно недавно при взаимодействии  $[(\text{Cp}')_3\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\text{L}]\text{OTs}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$  и  $\text{M}' = \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{L}' = \text{dba}, \text{nor}$  – норборнен, бицикло[2.2.1]гепт-2-ен;  $\text{OTs}$  – пара-толуолсульфонат) с карбидным комплексом рутения  $(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{RuC}$  [240] получен ряд кластерных комплексов  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru}\equiv\text{C}-\text{M}'\text{S}_4(\text{MCp}')_3]\text{OTs}$  с кубановым ядром  $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\}$ , в котором атом гетерометалла координирован к терминальному карбиду при атоме рутения (рис. 84) [241]. Электрохимические эксперименты показывают, что лиганд  $\text{Ru}\equiv\text{C}$  оказывает большой электроноакцепторный эффект по сравнению с  $\text{PPh}_3$ , существенно сдвигая окислительно-восстановительный потенциал в положительную область. Циклические вольтамперограммы для  $[(\text{Cp}')_3\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\text{L}]^+$  ( $\text{L} = \text{карбидный комплекс Ru или PPh}_3$ ) показывают один обратимый процесс одноэлектронного восстановления и два последовательных процесса одноэлектронного окисления. Разница в редокс-потенциалах между комплексом с  $(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{RuC}$  и комплексом с  $\text{PPh}_3$  составляет 0.11, 0.16 и 0.56 В, соответственно, на примере  $\text{M} = \text{W}$  и  $\text{M}' = \text{Pd}$  [241]. Описанные карбид-содержащие сульфидные кластеры

являются естественным развитием исследований, связанных с моделированием активных центров нитрогеназы, и являются перспективными для изучения их каталитической активности в реакциях восстановления диазота. Следует отметить, что это первые примеры координации карбида к кластерам Mo и W.

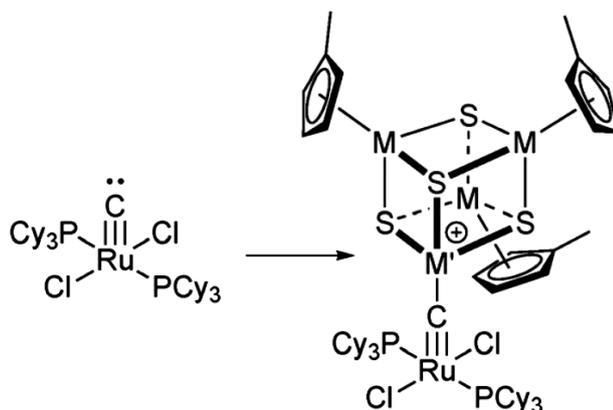


Рис. 84. Получение кубанового комплекса с терминальным карбидом

Т а б л и ц а 5

**Данные о каталитической активности гетерометаллических кубановых комплексов, описанных в литературном обзоре**

Комплекс	Каталитическое превращение	Ссылка
$[(Cp')_2Mo_3S_4Co_2(CO)_2]$ , $[(Cp')_2Mo_3S_4Fe_2(CO)_6]$ , $[(Cp')_2Mo_3S_4Ni_2(CO)_2]$	Реакция гидродесульфуризации тиафена	[196]
$[{(Cp')_3Mo_3S_4Ni}_2(\mu-C_4H_8S_2)](pts)_2$ и $[{(Cp')_3Mo_3S_4Ni}_2(\mu-bpy)](pts)_2$	Гидродесульфуризация и гидродеазотирование	[16]
$[Mo_3S_4\{NiCl\}(H_2O)_9]^{3+}$ / цеолиты NaY, HUSY, KL, NaMOR, NaH $\beta$	Гидродесульфуризация бензотиафена	[191, 192]
$[(Cp')_3Mo_3S_4M'L_x](pts)_y$ ( $M' = Ru, Rh, Ir, Pd$ , Pt; $L' = CO, COD, COE, PPh_3$ , бицикло[2.2.1]гепт-2-ен)	Гидрирование нафталина до тетралина, гидродесульфуризация дибензотиафена до бифенила и циклогексилбензола и гидродеазотирование индола до этилбензола и этилциклогексана	[200]
$[Mo_3CuS_4(L)_3X_3]^+$ , $L = (+)-1,2$ -бис [(2R,5R)- 2,5-(диметилфосфоан-1-ил)этан (L-R,R) и его (L-S,S) энантиомер, dmpe	Реакции внутримолекулярного и межмолекулярного циклопропанирования	[13, 210]
$[(Cp^*Mo)_3S_4Pd(dba)]^+$	Аллилирование аминов и активных метиленовых соединений с помощью аллильных спиртов в присутствии $H_3BO_3$	[217]
$[(Cp^*Mo)_3S_4Pd(\eta_3\text{-аллил})]^+$	Аллилирование по Фриделю-Крафтсу азотсодержащих ароматических соединений	[221]
$[Mo_3S_4(PdCl)(tacn)_3]^{3+}$	Стереоселективное присоединение спиртов к эфирам алкиновых кислот	[222]
$[Mo_3S_4(PdCl)(tacn)_3]^{3+}$	Стереоселективное присоединение карбоновых кислот к электронодефицитным терминальным алкинам	[8]
$[Mo_3S_4(PdCl)(tacn)_3]^{3+}$	Внутримолекулярная циклизация 3-, 4- и 5-алкиновых кислот с образованием соответствующих енольных лактонов	
$[(Cp^*)_3Mo_3S_4RuH_2(PCy_3)][PF_6]$ и $[(Cp^*)_3Mo_3S_4RuH_2(PPh_3)][PF_6]$	Расщепление связи N-N в гидразинах	[17]

### 1.2.3. Заключение

Резюмируя вышесказанное, можно сделать следующие заключения. Во-первых, трехъядерные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама, а также их гетерометаллические производные обладают ярковыраженной способностью к окислительно-восстановительным превращениям, что можно использовать для целенаправленного получения магнитно-активных соединений. Для кластеров типа  $\{M_3Q_7\}$  характерно необратимое восстановление дихалькогенидных лигандов с образованием кластеров  $\{M_3Q_4\}$ , которые, в свою очередь, способны претерпевать ряд последовательных редокс-превращений (обратимых и необратимых), связанных с восстановлением  $Mo^{IV}$  до  $Mo^{III}$ . Гетерометаллические кубановые кластеры  $\{M_3Q_4M'\}$  могут, как восстанавливаться ( $M'^{II}/M'^0$ ,  $Mo^{IV}/Mo^{III}$ ), так и окисляться ( $Mo^{III}/Mo^{IV}$ ). Внешнее координационное окружение может существенным образом повлиять на характер окислительно-восстановительных процессов. Ярким примером является координация редокс-активных дитиолонов (обладающих  $\pi$ -донорными свойствами) к кластерам  $\{M_3Q_7\}$  и  $\{M_3Q_4\}$ , что приводит к изменению характера орбитали НОМО, которая меняется с металл- на лиганд-центрированный, обуславливая способность этих кластеров к обратимому окислению при умеренных потенциалах. Наличие обратимых процессов окисления и восстановления позволяет в некоторых случаях выделить и исследовать парамагнитные продукты химического или электрохимического окисления/восстановления. В случае дитиолоновых производных удастся получить парамагнитные комплексы типа  $[Mo_3S_7(\text{дитиолени})_3]$ , в структуре которых наблюдаются сильные антиферромагнитные взаимодействия и транспорт электронов за счет невалентных контактов  $S\dots S$  (электронная проводимость). Восстановление дифосфиновых производных  $\{M_3Q_4\}^{4+}$  мягким восстановителем (галлием) позволяет выделить парамагнитные продукты одноэлектронного восстановления ( $\{M_3Q_4\}^{3+}$ ), которые ведут себя как идеальные парамагнетики.

Несмотря на большой объем проделанной работы по изучению электрохимических и магнитных свойств этих кластеров, имеется ряд пробелов. С одной стороны, систематическое исследование редокс-активных комплексов на основе сульфидных кластеров контрастирует с полным отсутствием информации о дитиолоновых производных селенидных аналогов. Учитывая большую склонность селена в этих кластерах к формированию специфических невалентных контактов  $Q\dots Q$ , можно ожидать различий в кристаллической структуре и, в конечном счете, в электропроводящих свойствах продуктов их окисления по сравнению с сульфидными комплексами. С другой стороны, удивительно, что такие популярные в координационной химии лиганды, как 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин и их аналоги, никак не были затронуты в этой области кластерной химии. До настоящей работы было лишь одно упоминание о координации 1,10-фенантролина к кластерам  $\{M_3Se_7\}$ , однако свойства этих

комплексов детально не исследовались. Между тем, учитывая  $\pi$ -акцепторную природу этих лигандов и способность принимать электроны, можно ожидать, что их координация к кластерам  $\{M_3Q_7\}$  и  $\{M_3Q_4\}$  повлияет на их электронную структуру (учитывая низкорасположенные по энергии  $\pi^*$ -разрыхляющие орбитали) и электрохимические свойства (возможность участия лигандов в редокс-превращениях).

Что касается каталитических свойств, то в литературном обзоре продемонстрирован огромный потенциал рассматриваемых халькогенидных кластеров в разнообразных химических превращениях. В первую очередь, это реакции гидрирования и процессы восстановления воды с образованием молекулярного водорода. В данном случае каталитическая активность треугольных кластеров рассматривается в сравнении с дисульфидом молибдена, учитывая их химическую и структурную схожесть. Каталитическая активность гетерометаллических производных, как правило, обусловлена присутствием гетерометалла (Ni, Pd и др.). В этом случае реализуется широкий спектр органических превращений, катализируемых этими кластерами.

Примечательно, что некоторые комплексы  $\{Mo_3S_4\}$  эффективно катализируют восстановление нитро- и азосоединений в гомогенных условиях. При этом достигается высокая селективность по отношению к субстратам, содержащим несколько потенциально восстанавливаемых функциональных групп (помимо нитро-группы), что позволяет получать некоторые малодоступные другими методами и важные с синтетической и практической точек зрения функционализированные анилины. Следует отметить, что эти превращения протекают с достаточно низкой атомной эффективностью, поскольку вовлекают такие восстановители как смесь  $HCOOH/Et_3N$  и силаны (которые к тому же дорогие и токсичные). Чтобы сделать эти процессы более «зелеными», можно использовать более дешевый и доступный диводород, единственным продуктом окисления которого в данном случае является вода. Между тем хорошо известные дифосфиновые комплексы  $\{Mo_3S_4\}$  не катализируют реакции гидрирования в присутствии молекулярного водорода. По этой причине поиск новых комплексов для прямого гидрирования ароматических нитросоединений в присутствии диводорода является по-прежнему актуальным. В качестве альтернативы комплексам с дифосфинами могли бы выступать аналогичные комплексы с гетероциклическими дииминами.

Исследование фото- и электрокаталитической активности в реакциях окисления и восстановления воды ограничено, в основном, комплексами  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  и  $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ , нанесенными на графитовые и кремниевые подложки. Между тем для фотокаталитических приложений часто используются металлокомплексы, содержащие производные 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина, в качестве сенсбилизаторов, которые зачастую проявляют и люминесцентные свойства. Это послужило для нас дополнительной мотивацией к изучению координации гетероциклических дииминов к треугольным халькогенидным кластерам и

изучению их потенциала как катализаторов и сенсбилазаторов для фотохимического восстановления воды, а также фотолюминесцентных свойств.

### 1.3. Механизмы реакций с участием треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама

#### 1.3.1. Реакционная способность аква-комплексов

Реакции обмена и замещения воды в комплексах  $\{M_3Q_4\}_{aq}$ . О кинетических данных по обмену молекулами воды для аква-комплекса  $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$  сообщалось еще в 1985 году [242]. Комплекс демонстрирует широкий диапазон лабильности для различных положений молекул воды и мостиковых атомов кислорода. В нем обнаружены четыре сильно различающихся по реакционной способности положения атома кислорода (рис. 85).

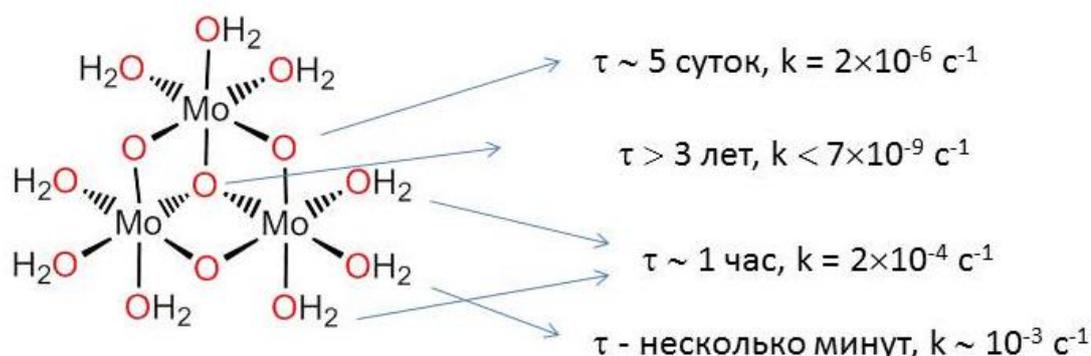


Рис. 85. Периоды полупревращения и константы скорости для реакции обмена вода/кислород для различных положений молекул воды и атомов кислорода в трехъядерном комплексе  $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$

Обмен координированной воды в сульфидном комплексе  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  изучался методом  $^{17}O$  ЯМР. Обнаружено, что молекулы воды, находящиеся в транс-положении по отношению к  $\mu_3$ -мостиковой сере (эти положения обозначаются как *c* по Сайксу, рис. 86), обмениваются примерно в  $10^5$  раз медленнее, чем  $H_2O$  в цис-позиции к  $\mu_3$ -S и, соответственно, транс- к  $\mu_2$ -мостиковой сере (положения *d*). Предполагается, что образуется сопряженное основание  $[Mo_3S_4(H_2O)_8(OH)]^{3+}$ , в котором активируются к замещению положения *d*, а не *c*. Величина  $K_a$  образования этого сопряженного основания равна 0.18 М (25°C,  $I = 2.00$  М  $LiClO_4$ ) [243].

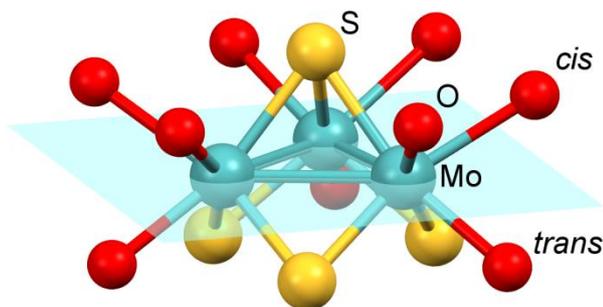


Рис. 86. Строение комплекса  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ , выделенная голубым цветом плоскость  $\{Mo_3\}$  делит атомы кислорода молекул воды на цис- (*d*) и транс- (*c*) по отношению к  $\mu_3$ -S

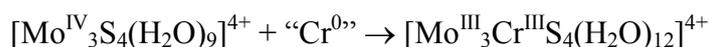
Подробно изучено замещение координированной воды на тиоцианат для серии катионов  $[M_3O_xQ_{4-x}(H_2O)_9]^{4+}$ ,  $M = Mo, W$ ;  $Q = O, S, Se$ . При замещении одной молекулы воды найдены следующие закономерности: замена  $\mu_3-O$  на  $\mu_3-S$  и затем на  $\mu_3-Se$  при переходе от  $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$  к  $[Mo_3Se_4(H_2O)_9]^{4+}$  снижает скорость замещения воды в  $d$ -позиции на 6 (для S) и 11 (для Se) порядков. При этом замещение  $\mu_2$ -мостиковых лигандов повышает скорость замещения на 10 (замещение  $\mu_2-O$  на  $\mu_2-S$ ) и 20 ( $\mu_2-O$  на  $\mu_2-Se$ ) порядков для каждого мостикового атома [244]. Для смешенно-металлических комплексов  $[Mo_2WS_4(H_2O)_9]^{4+}$  и  $[MoW_2S_4(H_2O)_9]^{4+}$  замещение у атома молибдена протекает быстрее, чем у атома вольфрама [245]. Хотя по данным PCA координация тиоцианата происходит всегда через атом азота, кинетические данные для реакции  $[W_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  с  $NCS^-$  проинтерпретированы с учетом образования промежуточного комплекса с S-связанным тиоцианатом, который затем изомеризуется в более устойчивый N-связанный изомер [246]. В водной среде галогенид-ионы обладают очень слабыми донорными свойствами по отношению к молибдену: константа образования  $[Mo_3S_4(H_2O)_8Cl]^{3+}$  равна всего лишь  $3.0 M^{-1}$ .

Реакции замещения с участием комплексов  $\{Mo_3Q_7\}$  ( $Q = S, Se$ ) практически не изучены. Установлено, что константы скорости замещения координированной воды в аква-комплексах  $[Mo_3Q_7(H_2O)_6]^{4+}$  на ион галогена не зависят от pH и равны  $1.83 \cdot 10^{-4} M^{-1}c^{-1}$  (для  $Cl^-$ ) и  $2.07 \cdot 10^{-4} M^{-1}c^{-1}$  (для  $Br^-$ ) в случае  $Q = S$  и  $6.7 \cdot 10^{-4} M^{-1}c^{-1}$  (для  $Cl^-$ ) и  $3.3 \cdot 10^{-4} M^{-1}c^{-1}$  (для  $Br^-$ ) в случае  $Q = Se$ . Полученные данные согласуются с предположением о замещении молекул воды в цис-положении к  $\mu_3-S$  в одну стадию с образованием  $[Mo_3Q_7(H_2O)_3X_3]^+$  ( $X = Cl, Br$ ) [247].

*Реакции обмена и замещения воды в комплексах  $\{M_4Q_4\}_{aq}$  и  $\{M_3Q_4M'\}_{aq}$ .* Реакции замещения в кубановых комплексах  $[Mo_4S_4(H_2O)_{12}]^{n+}$  ( $n = 4$  или  $5$ ) протекают намного медленнее. Изучены реакции замещения воды на тиоцианат в этих кластерах [248]. В случае  $[Mo_4S_4(H_2O)_{12}]^{4+}$  ( $Mo^{III}_4$ ) при более, чем десятикратном избытке  $NCS^-$ , реакция на первой стадии подчиняется закону  $k_{eq} = k_f[NCS^-]/4 + k_b$ , а константы прямой ( $k_f$ ) и обратной ( $k_b$ ) реакций равны, соответственно,  $k_f = 1.95 M^{-1} \cdot c^{-1}$  и  $k_b = 1.44 \cdot 10^3 c^{-1}$ . На второй стадии (независимо от  $[NCS^-]$ ) происходит связевая изомеризация тиоцианата в изотиоцианат,  $k_{isom} = 3.6 \cdot 10^5 c^{-1}$ . В случае комплекса  $[Mo_4S_4(H_2O)_{12}]^{5+}$  ( $Mo^{III}_3Mo^{IV}$ ) замещение проходит еще медленнее из-за двух конкурирующих процессов. На первой стадии с  $k_{1f} = 0.116 M^{-1} \cdot c^{-1}$  происходит замещение воды в треугольнике  $Mo^{III}_3$ , а на второй стадии – при "гетероатоме"  $Mo^{IV}$ ,  $k_{2f} = 0.0166 M^{-1} \cdot c^{-1}$ . Для обоих комплексов скорость реакции замещения не зависит от pH, а замещение на  $Cl^-$  термодинамически менее выгодно. Из сравнения констант скоростей реакций замещения на тиоцианат или хлорид для  $[Mo_4S_4(H_2O)_{12}]^{5+}$  сделан вывод о том, что рассматриваемые реакции протекают по механизму диссоциативного обмена  $I_d$ .

Проводились кинетические исследования замещения воды у атома никеля в  $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  на различные лиганды. Константа скорости реакции максимальна для 1,3,5-триаза-7-фосфаадамтана ( $119 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ) и уменьшается далее от  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3^{3-}$  ( $58 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ) к  $\text{NCS}^-$  ( $44 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ),  $\Gamma^-$  ( $32.3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ),  $\text{Br}^-$  ( $14.6 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ),  $\text{Cl}^-$  ( $9.4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ) и  $\text{CO}$  ( $0.66 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ). Во всех случаях, кроме реакции с монооксидом углерода, предполагается диссоциативный механизм  $\text{I}_d$  [249]. С помощью  $^{17}\text{O}$  ЯМР-спектроскопии установлено, что константа скорости обмена воды при атоме никеля не превышает  $10^3 \text{ c}^{-1}$ .

При взаимодействии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (Cr(II)) формально диспропорционирует на Cr(0) и Cr(III)) образуется неустойчивый на воздухе  $[\text{Mo}_3\text{CrS}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ .



Исследование кинетики замещения координированной воды в  $[\text{Mo}^{\text{III}}_3\text{Cr}^{\text{III}}\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$  на  $\text{NCS}^-$  показывает, что, во-первых, наблюдается единственная кинетическая стадия в характеристической временной шкале метода остановленного потока, которая относится к замещению одной молекулы при атоме Cr. Относительно высокое значение константы ( $k = 25.2 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ) говорит о достаточной лабильности, что не типично для комплексов  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , которые, как правило, инертны в реакциях лигандного обмена. Для сравнения, константа скорости обмена воды для чрезвычайно лабильного катиона  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   $k \approx 10^9 \text{ c}^{-1}$ , а для инертного  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   $k \approx 10^{-6}\cdot\text{c}^{-1}$ . Таким образом, лабильность иона  $\text{Cr}^{3+}$  сильно возрастает в окружении трех  $\mu_3$ -сульфидных лигандов в кластере  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cr}\}$ . Во-вторых, скорость реакции замещения зависит от  $[\text{H}^+]^{-1}$ , что указывает на участие второй молекулы воды при атоме хрома (наличие сопряженного основания). Следовательно, принимая во внимание нетипичное для Cr(III) к.ч. = 5, при атоме хрома в кластере должно находиться три молекулы воды [250].

Аква-комплекс  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  не взаимодействует с металлическими Pd, Fe, Co или Hg, в то время как все эти металлы реагируют более или менее легко с  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в этих же условиях [251]. Тем не менее, аква-комплекс  $[\text{W}_3(\text{PdCl})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  может быть получен взаимодействием  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с  $\text{PdCl}_2$  в присутствии восстановителя. Учитывая, что комплекс  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  восстанавливается труднее, чем  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ , и, следовательно, перенос электрона от нульвалентного гетерометалла на  $\text{W}^{\text{IV}}$  менее благоприятен, зарядовое состояние атома Pd в кластере  $\{\text{W}_3\text{S}_4\text{Pd}\}$  должно быть ближе к  $\text{Pd}^0$ , что влияет на его реакционную способность. Замещением  $\text{Cl}^-$  в  $[\text{W}_3(\text{PdCl})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  получены комплексы  $[\text{W}_3(\text{PdL})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с различными P- или As-донорными лигандами ( $\text{L} = \text{HP}(\text{OH})_2$ ,  $\text{P}(\text{OH})_3$ ,  $\text{PhP}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{As}(\text{OH})_3$ ). Реакции идут достаточно медленно, что позволяет исследовать их кинетику с помощью стандартной спектрофотометрии.

В целом, аква-комплексы  $\{M_3Q_4M'\}^{4+}_{aq}$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ;  $M' = Pd, Ni$ ) могут стабилизировать нестабильные пирамидальные формы (*p*-формы) фосфорноватистой  $H_3PO_2$  и фосфористой  $H_3PO_3$  кислот путем их координации к гетерометаллу (рис. 87) [252-255].

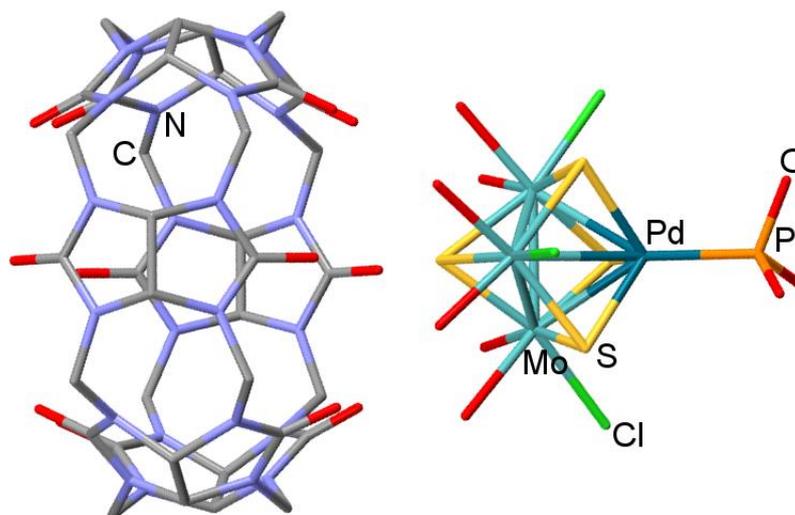


Рис. 87. Строение супрамолекулярного аддукта с кукурбит[6]урилом

$\{[Mo_3S_4PdP(OH)_3Cl_3(H_2O)_6]_2[(H_2O)_2C_36H_{36}N_{24}O_{12}]\}^{2+}$ , содержащего координированную форму  $P(OH)_3$  [252]

При взаимодействии комплекса  $[Mo_3S_4Pd(H_2O)_{10}]^{4+}$  с избытком  $H_3PO_2$  в водном растворе (2M  $Hpts/Lipts$ ,  $pts^-$  – пара-толуолсульфонат) происходит образование комплекса  $[Mo_3S_4Pd(HP(OH)_2)(H_2O)_9]$  [10]. Двухстадийная кинетика процесса указывает на наличие интермедиата, строение которого, однако, не удалось определить спектроскопическими методами. Комплекс  $[Mo_3S_4Pd(HP(OH)_2)(H_2O)_9]$  является единственным продуктом реакции, а таутомеризация основной тетраэдрической формы  $H_2P(O)(OH)$  (*t*- $H_3PO_2$ ) фосфорноватистой кислоты в пирамидальную  $HP(OH)_2$  (*p*- $H_3PO_2$ ) происходит только при атоме Pd, атомы Mo не участвуют в процессе, что согласуется с меньшей лабильностью Mo-центров. Интересно, что константы скорости обеих стадий показывают зависимость первого порядка по отношению к  $H_3PO_2$ , что свидетельствует о стабилизации одной молекулы *p*- $H_3PO_2$  и требует участия еще двух молекул  $H_3PO_2$ , по одной на каждой стадии. Значения констант скоростей второго порядка  $k_1 = (12.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-2} (M \cdot c)^{-1}$  и  $k_2 = (2.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} (M \cdot c)^{-1}$  не зависят от концентрации  $H^+$  (в диапазоне 0.5-2.0 M), следовательно, значительный вклад в скорость реакции вносят только исходные реагенты. Реакция  $[Mo_3S_4Ni(H_2O)_{10}]^{4+}$  с  $H_3PO_2$  демонстрирует аналогичную кинетику, хотя второй этап происходит в условиях обратимости (наличие равновесия), что находится в соответствии с более низкой реакционной способностью комплекса никеля. Значения констант скоростей  $k_1 = (2.38 \pm 0.05) \cdot 10^{-2} (M \cdot c)^{-1}$ ,  $k_{2forw} = (1.00 \pm 0.06) \cdot 10^{-2} (M \cdot c)^{-1}$  и  $k_{2rev} = (1.76 \pm 0.05) \cdot 10^{-2} (M \cdot c)^{-1}$ . Предполагаемый механизм (согласно спектроскопическим исследованиям и DFT-расчетам) включает в себя замещение координированной к Pd-центру воды по классическому механизму Эйгена-Уилкинса с последующей таутомеризацией координированной кислоты (рис. 88) [10, 256].

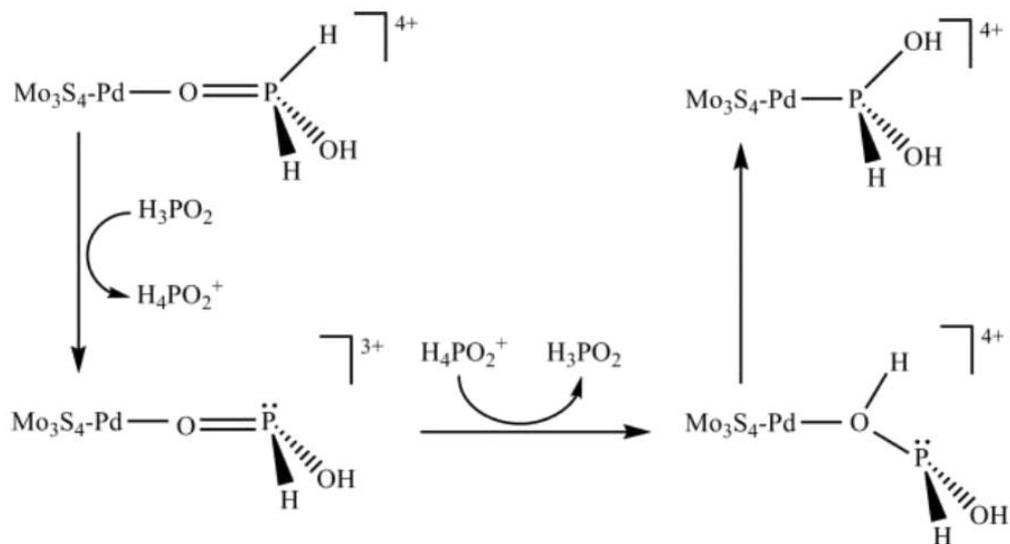


Рис. 88. Предполагаемый механизм таутомеризации Pd-координированной *t*-H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>

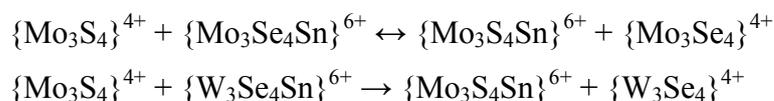
При изучении взаимодействия комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  ( $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) в аналогичных условиях с  $\text{H}_3\text{PO}_3$  первоначально было обнаружено, что образование комплексов, содержащих *p*-H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, происходит в условиях равновесия и процесс смещается в сторону образования продукта при увеличении кислотности, поэтому дальнейшие исследования проводились в присутствии не 2 М, а 4 М Hpts/Lipts. Как и в реакции с  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , взаимодействие  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  с  $\text{H}_3\text{PO}_3$  описывается двухстадийной кинетикой. Константа скорости первой стадии не зависит от концентраций  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и Hpts и равна  $k_1 = (7.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . Вторая стадия происходит в условиях обратимости. Константы скорости прямой и обратной реакции не зависят от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , но они показывают зависимость первого порядка от концентрации Hpts и равны  $k_{2f} = (2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-6} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$  и  $k_{2b} = (6.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-6} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1}$ . Аналогичные результаты получены для той же реакции в 4 М HCl [254]. Для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  константа скорости первой стадии также не зависит от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и Hpts и равна  $k_1 = (7.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . Константу второй стадии определить не удалось.

Механизм реакции  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  с  $\text{H}_3\text{PO}_3$  в целом схож с описанным выше для взаимодействия с  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . На первой стадии также происходит замещение  $\text{H}_2\text{O}$  при атоме палладия по механизму Эйгена-Уилкинса. Однако, в отличие от реакции с  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , для которой скорость второй стадии (таутомеризации кислоты) описывается зависимостью первого порядка по  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (лимитирующей стадией является перенос протона от второй молекулы  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ), скорость второй стадии в реакции с  $\text{H}_3\text{PO}_3$  зависит от концентрации Hpts, а не  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Тем не менее, зависимость от  $[\text{H}_3\text{PO}_2]$  не обнаружена в случае реакции  $[\text{W}_3\text{Se}_4\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  с  $\text{H}_3\text{PO}_2$  [256]. Это объясняется сменой лимитирующей стадии с переноса протона от  $\text{H}_3\text{PO}_2$  на изомеризацию O-координированного интермедиата в продукт реакции с *p*-H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>. Этим же можно объяснить отсутствие зависимости от  $[\text{H}_3\text{PO}_3]$  для второй стадии реакции между  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

*Реакции образования гетерометаллических кубановых кластеров по схеме "3+1".* Металлическое железо реагирует с  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в растворе  $\text{HCl}$  или  $\text{HClO}_4$  с образованием неустойчивого на воздухе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  [137, 257]. Атом железа в кластере не проявляет тенденции к координации  $\text{CO}$  или фосфина  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3^{3-}$  [226]. В солянокислых растворах в результате быстрой реакции (2-3 мс) происходит образование достаточно прочного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  ( $K = 560 \text{ M}^{-1}$ ) [137]. Согласно кинетическим и спектроскопическим данным реакция окисления  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  кислородом воздуха протекает через пероксидный интермедиат  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{FeO}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  [258].

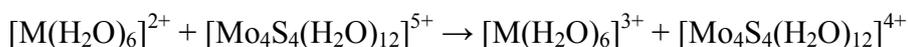
Изучалась кинетика реакций присоединения  $\text{Cu}^+$  (получаемой восстановлением  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  источником хрома(II) или образуемой *in situ* воздействием  $\text{HClO}_4$  на медную стружку) к  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ . Реакции имеют первый порядок по каждому реагенту. Предполагается, что первой скоростью-определяющей стадией является связывание иона  $\text{Cu}^+$  только с одним из мостиковых атомов серы,  $k(\text{Mo}) = 980 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ;  $k(\text{W}) = 1820 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ . На второй стадии происходит быстрая переориентация с координацией двух оставшихся сульфидных мостиков с образованием  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$ , а скорость не зависит от  $[\text{Cu}^+]$  [259].

При изучении реакций обмена координированного  $\text{Sn}^{\text{II}}$  между аква-комплексами с различными атомами металла и халькогена (см. ниже) найдено, что сродство различных кластеров к  $\text{Sn}^{\text{II}}$  уменьшается в ряду  $\text{Mo}_3\text{S}_4 > \text{Mo}_3\text{Se}_4 > \text{W}_3\text{Se}_4 > \text{W}_3\text{S}_4$  [260, 261].

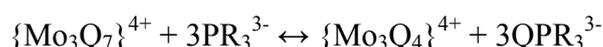


Константа равновесия для реакции между комплексами  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{4+}$  и  $\{\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Sn}\}^{6+}$  равна 4.0(9). Константа образования комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$   $K > 10^2 \text{ M}^{-3}$  при  $[\text{Cl}^-] \leq 0.05 \text{ M}$ .

*Реакции восстановления.* Кинетика восстановления  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+/4+}$  с помощью  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  или  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  подчиняется закону первого порядка в условиях большого избытка восстановителя. Для этого процесса предложен внешнесферный механизм переноса электронов со значениями  $k = 24.5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  (V) и  $0.611 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  (Cr) [262].



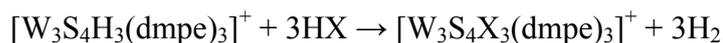
Взаимодействие аква-комплексов  $[\text{Mo}_3\text{Q}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) в растворе  $\text{Hpts}$  с водорастворимым фосфином  $\text{PR}_3^{3-}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ ) приводит к количественному образованию  $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ . Скорость реакций подчиняется следующему закону:  $k_a = k_1[\text{H}^+] + k_{-1}[\text{H}^+]^{-1}$  [247], что можно объяснить участием, как протонированной по  $\mu\text{-S}_2$  формы ( $[\text{Mo}_3\text{Q}_5(\text{HQ}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{5+}$ ,  $k_1$ ), так и сопряженного основания ( $[\text{Mo}_3\text{Q}_7(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{3+}$ ,  $k_{-1}$ ). Значения констант скорости для реакции  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  составляют:  $k_1 = 3.14(15) \cdot 10^4 \text{ M}^{-2} \text{c}^{-1}$  и  $k_{-1} = 2.78(48) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ . Реакция комплекса  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  протекает примерно в 1000 раз медленнее:  $k_1 = 19.0(13) \text{ M}^{-2} \text{c}^{-1}$  и  $k_{-1} = 40(4) \text{ c}^{-1}$ .



Акватация  $(Et_4N)_2[Mo_3S_4Se_3Br_6]$  (с лигандом  $S_{ax}Se_{eq}^{2-}$ ) в 4 М Hpts дает аква-комплекс  $[Mo_3S_4Se_3(H_2O)_6]^{4+}$ , который также реагирует с  $PR_3^{3-}$  ( $R = C_6H_4SO_3$ ) с образованием  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ . Константа скорости ( $k_a$ ) равна  $1.48(4) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  в 2 М Hpts [247].

### 1.3.2. Реакции лигандного обмена в дифосфиновых комплексах $\{M_3Q_4\}$

Кинетические исследования взаимодействия  $[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$  с избытком кислоты HX ( $X = Cl, CF_3COO, BF_4$ ) в дихлорметане показывают, что в условиях псевдо-первого порядка реакции протекают в три стадии, которые могут быть интерпретированы как последовательные процессы замещения координированных гидридов на анионы  $Cl^-, CF_3COO^-$  или  $BF_4^-$ .



Константы скорости третьей стадии зависят от природы кислоты и равны  $(4 \pm 1) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  (для HCl),  $11.9 \pm 0.6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (для  $HBF_4$ ) (в случае  $CF_3COOH$  константу определить не удалось). Для первых двух стадий во всех случаях наблюдается зависимость второго порядка по концентрации кислоты, а константы (в  $\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) равны  $k_1 = (2.41 \pm 0.06) \cdot 10^5$  и  $k_2 = (1.03 \pm 0.03) \cdot 10^4$  (для HCl),  $k_1 = (8.0 \pm 0.4) \cdot 10^4$  и  $k_2 = (1.11 \pm 0.06) \cdot 10^4$  (для  $HBF_4$ ) и  $k_1 = 17.3 \pm 0.2$  и  $k_2 = 0.21 \pm 0.01$  (для  $CF_3COOH$ ). При проведении экспериментов в условиях недостатка кислоты наблюдается одна кинетическая стадия с зависимостью первого порядка по кислоте [263].

Схожее поведение найдено и для комплекса молибдена  $[Mo_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$  [147].

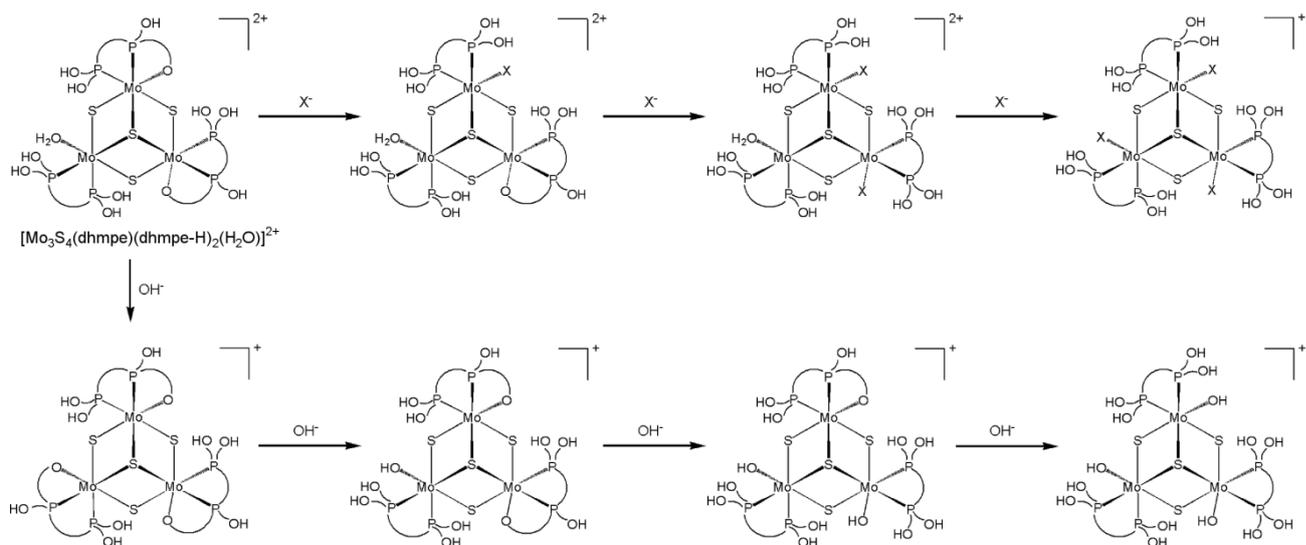
Теоретические расчеты реакции  $[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$  с HCl показывают два конкурирующих маршрута. Первый состоит в прямом переносе протона внутри аддукта W-H...H-Cl с образованием W-Cl и  $H_2$ . Второй требует присутствия второй молекулы HCl с образованием аддукта W-H...H-Cl...H-Cl, который превращается в W-Cl,  $H_2$  и HCl на скорость-определяющей стадии.

Аналогичным образом с HCl взаимодействует и кубановый комплекс  $[W_3Pd(CO)S_4H_3(dmpe)_3]^+$  [264]. Для начальной стадии процесса обнаружена зависимость второго порядка по кислоте. При добавлении  $HBF_4$  эта зависимость сохраняется, но при увеличении концентрации кислоты реакция замедляется. Для этой реакции рассчитанный механизм, как и в случае реакции  $[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$  с HCl, включает два параллельных маршрута с первым и вторым порядком по кислоте, в котором гидридный комплекс взаимодействует с одной или двумя молекулами кислоты. Ионное спаривание с  $BF_4^-$  препятствует образованию аддуктов со связями H...H, способных давать продукты переноса протона.

Детально исследовалось влияние длины алкильной цепи в дифосфиновом лиганде на кинетику замещения галогенидных лигандов X с участием комплексов  $[M_3S_4X_3(L)_3]^+$  ( $M = Mo, W$ ;  $X = Cl, Br$ ; L: **dhmpe** = 1,2-бис(бис(гидроксиэтил)фосфино)этан [265], **dhrpe** = 1,2-бис(бис(гидроксипропил)фосфино)этан [266], **dhbupe** = 1,2-бис(бис(гидрокси-н-

бутил)фосфино)этан [267]) на гидроксидные при увеличении рН и, наоборот, замещение гидроксида на галогенид при уменьшении рН.

Комплекс молибдена с 1,2-бис(бис(гидроксиметил)фосфино)этаном (dhmpre) показывает сложное поведение в водном растворе: две гидроксиметильные группы двух из трех лигандов dhmpre способны терять протон и координироваться к металлу с образованием нового хелатного цикла, три хлоридных лиганда замещаются на воду и две алкокси-группы, в итоге доминирующей формой в растворе является  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhmpre})(\text{dhmpre-H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . Добавление к  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhmpre})(\text{dhmpre-H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  избытка  $\text{X}^-$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ) приводит к образованию комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dhmpre})_3]^+$  в ходе трехстадийной последовательной координации  $\text{X}^-$  к трем атомам металла. Первые две стадии сопровождаются раскрытием хелатного цикла, а на третьей замещается координированная молекула воды с константами  $0.73(5)$ ,  $0.055(3)$  и  $0.0065(5)$   $\text{c}^{-1}$  для  $\text{Cl}^-$  и  $0.43(8)$ ,  $0.112(8)$  и  $0.007(1)$   $\text{c}^{-1}$  для  $\text{SCN}^-$ , соответственно (рис. 89). В случае же добавления к раствору избытка щелочи реакция происходит в две стадии: быстрое депротонирование координированной молекулы воды с образованием комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhmpre-H})_3]^+$  с РРО-координацией,  $K_1 = 8.2(3)$   $\text{M}^{-1}$ , с последующей атакой  $\text{OH}^-$  (рис. 89) с образованием  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhmpre})_3(\text{OH})_3]^+$ ,  $K_2 = 11.2(8)$   $\text{M}^{-1}$  [265].

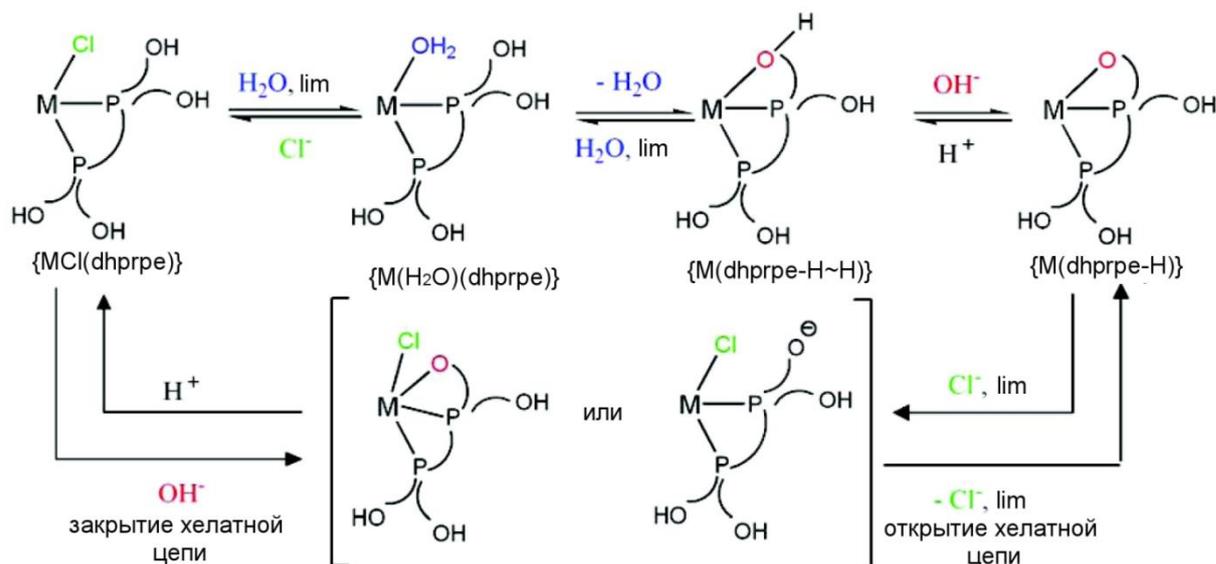


**Рис. 89.** Превращения комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhmpre})(\text{dhmpre-H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . Для наглядности показаны превращения для каждого металлоцентра, но трехстадийное взаимодействие  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhmpre-H})_3]^+$  с  $\text{OH}^-$  описывается статистической кинетикой с константой  $K_2$

В отличие от предыдущего случая, при подщелачивании водного или метанольного раствора комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhrpre})_3]^+$  происходит одностадийное замещение трех хлоридных лигандов с образованием формы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhrpre-H})_3]^+$  ("закрытие хелатного цикла") (рис. 90). При добавлении избытка  $\text{HCl}$  комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhrpre-H})_3]^+$  превращается обратно в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhrpre})_3]^+$  ("раскрытие хелатного цикла"). Процесс происходит в одну кинетическую стадию, соответствующую реакциям на трех металлоцентрах с константами  $3k_{\text{HCl}}$ ,  $2k_{\text{HCl}}$  и  $k_{\text{HCl}}$ , соответственно ( $k_{\text{HCl}} = 85 \pm 2$   $\text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ). Этот путь реакции контролируется кинетически

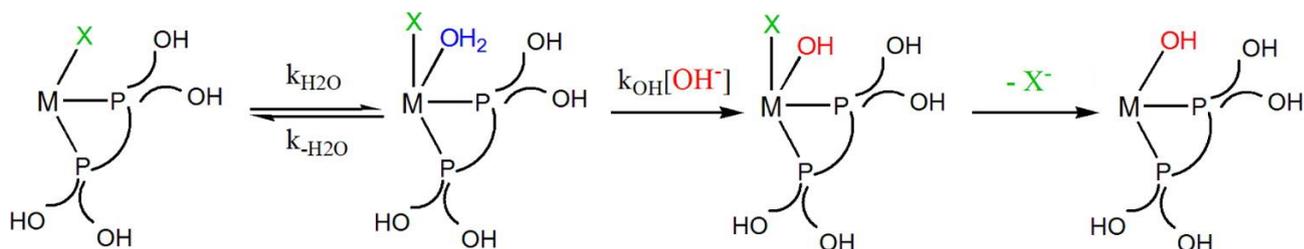
координацией/диссоциацией хлорида и включает в себя образование интермедиатов с координированным хлоридом и свободной или координированной группой Pr-O<sup>-</sup>.

Параллельно с этим существует второй маршрут (рис. 90), включающий превращение формы со связью M-Cl в формы, содержащие фрагменты M-OH<sub>2</sub>, M-O(H)-Pr и M-O-Pr. Комплекс [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dhprpe-H)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (M-O-Pr) выделен и структурно охарактеризован. Этот путь контролируется кинетически гидролизом связи M-Cl в прямом и гидролизом M-O(H)-Pr в обратном направлении [266].



**Рис. 90.** Механизм взаимопревращения комплексов [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dhprpe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> и [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dhprpe-H)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Для упрощения на схеме показаны превращения только на одном металлоцентре

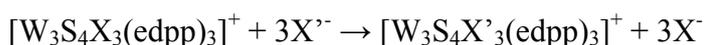
В щелочных растворах комплексов [M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>X<sub>3</sub>(dhbupe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (M = Mo, W) происходит замена галогенидных лигандов на гидроксигруппы с образованием [M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dhbupe)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (рис. 91). Такое поведение аналогично описанному выше для комплекса с dhmpre и отличается от наблюдаемого для комплекса с dhprpe. Природа металла не оказывает влияния на кинетику в кислой среде [147]. В щелочной среде возникает существенная разница между комплексами молибдена и вольфрама в порядке реакции по OH<sup>-</sup>: в случае [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dhbupe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> реакция описывается кинетикой первого порядка, в то время как для [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>(dhbupe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> значения k<sub>obs</sub> для трех стадий реакции не зависят от концентрации основания и существенно не меняются от концентрации бромида; средние значения для экспериментов с двумя различными концентрациями Br<sup>-</sup> составляют k<sub>1</sub> = 27 ± 8 с<sup>-1</sup>, k<sub>2</sub> = 0.7 ± 0.1 с<sup>-1</sup>, k<sub>3</sub> = 0.13 ± 0.02 с<sup>-1</sup>. Отсутствие зависимости константы скорости от концентрации уходящего лиганда (Br) в присутствии его избытка исключает диссоциативный механизм образования [M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dhbupe)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.



**Рис. 91.** Механизм реакции замещения  $X^-$  в  $[M_3S_4X_3(dhbupе)_3]^+$  ( $M = Mo, W$ ) на  $OH^-$  с образованием  $[M_3S_4(dhbupе)_3(OH)_3]^+$

Значения констант скорости, полученные для всех рассмотренных реакций комплексов с гидроксилалкил-замещенными дифосфинами, содержащими алкильные цепи различной длины, находятся в диапазоне  $0.01-50 \text{ с}^{-1}$ . Один из возможных механизмов этих реакций включает первый порядок по отношению к входящему лиганду и может быть отнесен к псевдо-ассоциативному процессу, в котором и уходящий, и входящий лиганды одновременно связаны с металлоцентром с вероятной структурной перестройкой ядра, чтобы компенсировать избыток электронной плотности. Другой механизм имеет нулевой порядок по  $OH^-$  или по соответствующему входящему лиганду и проходит через образование аква-комплексов  $[M_3S_4(L)(L-H)_2(H_2O)]^{2+}$  или форм с PPO-хелатными циклами  $[M_3S_4(L-H)_3]^+$ . Хелатные формы могут быть стабилизированы с помощью гидроксипропильных заместителей, образующих хелатный цикл оптимального размера, но образуются количественно только в щелочном растворе. Увеличение длины цепи уменьшает стабилизирующий вклад хелатного эффекта, поэтому щелочные растворы содержат гидроксо-комплексы [267].

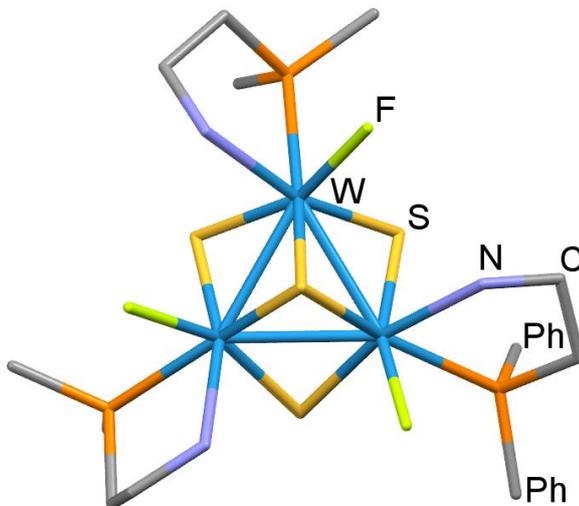
Комплекс  $[W_3S_4Br_3(edpp)_3]Br$  с (2-аминоэтил)дифенилфосфином (**edpp**) может далее превращаться в  $[W_3S_4X_3(edpp)_3]Br$  ( $X = F, Cl$  или  $NCS$ ) при обработки соответствующими солями. Изучалась кинетика превращения этих комплексов друг в друга в ацетонитриле [268].



Эксперименты с применением метода остановленного потока показывают, что реакции проходят в одну кинетическую стадию и что кинетика контролируется статистикой. Кроме того, в зависимости от природы исходного комплекса и входящей группы процессы замещения описываются различными кинетическими уравнениями, а значения констант скорости отличаются на несколько порядков при варьировании входящих анионов. Весь этот набор данных можно объяснить с помощью механизма, включающего быстрое пред-равновесие, приводящее к образованию внешнесферного комплекса с последующим обменом лиганда на лимитирующей стадии.

Реакции с  $F^-$  протекают быстрее, поскольку образуются очень стабильные внешнесферные комплексы из-за взаимодействия с вицинальными аминогруппами. Напротив, фторидный комплекс  $[W_3S_4F_3(edpp)_3]^+$  (рис. 92) не вступает в реакции замещения. На основании DFT-расчетов стабильность комплексов  $[W_3S_4X_3(edpp)_3]^+$  увеличивается в ряду  $X^-$ :

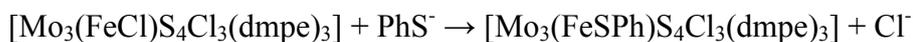
$\text{Br}^- < \text{Cl}^- \approx \text{NCS}^- < \text{F}^-$ . Влияние уходящей группы на кинетику реакции изучалось на примере реакций  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]^+$  с  $\text{F}^-$  или  $\text{NCS}^-$  в присутствии  $\text{Br}^-$ . Полученные результаты достаточно близки к данным для реакций в отсутствие дополнительного  $\text{Br}^-$  и свидетельствуют о протекании реакции по диссоциативному механизму.



**Рис. 92.** Строение комплексного катиона  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{edpp})_3]^+$ . Фенильные группы лиганда edpp для упрощения представлены палочками

### 1.3.3. Реакции замещения комплексов $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}$

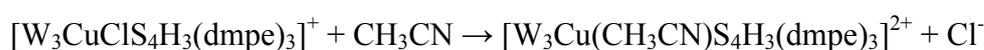
Изучалась кинетика реакции замещения хлоридных лигандов в  $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]$  на тиофенолятный  $\text{PhS}^-$  [269]. Реакция  $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]$  с избытком  $(\text{Et}_4\text{N})\text{PhS}$  показывает трехстадийную кинетику. Константы скорости этих стадий не зависят от концентрации тиофенолята и равны  $k_1 = 0.06 \pm 0.01 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_2 = (3.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  и  $k_3 = (9 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . Первая стадия соответствует образованию  $[\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]$ . Этот интермедиат выделен и охарактеризован. На последующих более медленных стадиях происходит замещение хлоридных лигандов при Mo с образованием интермедиатов  $[\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{SPh})(\text{dmpe})_3]$  и  $[\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4\text{Cl}(\text{SPh})_2(\text{dmpe})_3]$ , идентифицированных с помощью ESI-MS. Конечным продуктом является комплекс  $[\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{SPh})_3(\text{dmpe})_3]$ , который образуется на четвертой стадии, кинетические данные для которой не были получены.



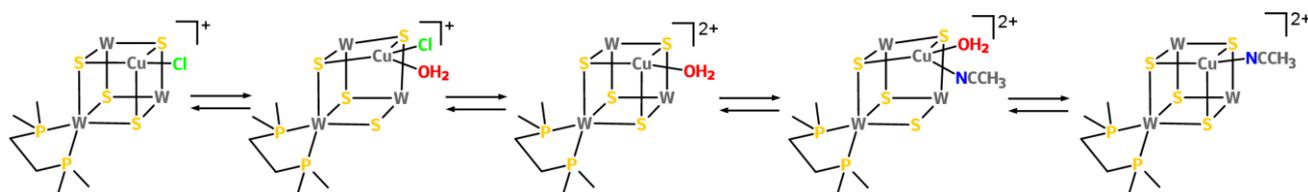
В присутствии кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBF}_4$ ,  $(\text{Hlut})\text{BPh}_4$  (**lut** = 2,6-лутидин) реакционная способность комплекса  $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]$  к замещению уменьшается. Расчеты показывают наличие взаимодействий  $\text{Fe}-\text{Cl} \dots \text{H}-\text{Cl}$ , которые способствуют диссоциации хлоридного лиганда от атома железа. Реакции  $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]$  с избытком кислоты в отсутствие тиофенолята показывают небольшие спектральные изменения с константами  $k_{\text{obs}}$ , которые не зависят от концентрации кислоты:  $(2.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ ,  $(3.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$  и  $(2.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBF}_4$  и  $(\text{Hlut})\text{BPh}_4$ , соответственно [269]. Это можно интерпретировать как

образование  $[\text{Mo}_3(\text{FeNCCH}_3)\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$  (идентифицированного по масс-спектрам) в результате сольволиза связи Fe-Cl, прототипированного добавлением кислоты.

Необычная реакционная способность обнаружена для комплекса  $[\text{W}_3\text{CuClS}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ . При изучении замещения  $\text{Cl}^-$  при атоме  $\text{Cu}^{\text{I}}$  на  $\text{CH}_3\text{CN}$  показано, что образование  $[\text{W}_3\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^{2+}$  происходит исключительно при добавлении  $\text{H}_2\text{O}$ , т.е. реакция протекает только в водно-ацетонитрильной среде [270]. Присутствие воды способствует замещению хлорида на ацетонитрил как с термодинамической (процесс замещения становится более термодинамически выгодным), так и с кинетической точек зрения (скорость реакции увеличивается с количеством добавленной воды). Реакция проходит в одну кинетическую стадию, а наблюдаемая константа скорости  $k_{\text{obs}}$  не зависит от концентрации исходного комплекса и описывается уравнением  $k_{\text{obs}} = ab[\text{H}_2\text{O}]/(1 + b[\text{H}_2\text{O}])$ ,  $a = 2.0 \pm 0.3 \text{ c}^{-1}$  и  $b = (1.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1}$ .



Процесс замедляется при добавлении в реакционную смесь источника  $\text{Cl}^-$ . При этом наблюдаемая константа скорости описывается уравнением  $k_{\text{obs}} = a/(1 + b[\text{Cl}^-])$ ,  $a = 0.77 \pm 0.01 \text{ c}^{-1}$  и  $b = (9.6 \pm 0.4) \text{ M}^{-1}$  для водно-ацетонитрильной смеси в соотношении 1:1 и  $a = 0.53 \pm 0.02 \text{ c}^{-1}$  и  $b = (20 \pm 3) \text{ M}^{-1}$  для водно-ацетонитрильной смеси в соотношении 7:3. Предполагаемый механизм реакции включает в себя "раскрытие" кластерного ядра при атаке воды и ацетонитрила с разрывом одной связи Cu-S (рис. 93), что в некотором роде напоминает механизм "раскрытия кольца" с уменьшением гаптической, описанный для циклопентадиенильных комплексов рутения [271-274], а также раскрытие карбонильных кластеров  $\{\text{Os}_3\}$  при замещении лигандов [275, 276]. Масс-спектры (ESI-MS) подтверждают образование интермедиатов с открытым кубановым ядром и предполагаемый диссоциативный механизм.



**Рис. 93.** Механизм замещения  $\text{Cl}^-$  в  $[\text{W}_3\text{CuClS}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$  на  $\text{CH}_3\text{CN}$  с образованием  $[\text{W}_3\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^{2+}$  [270]. Для упрощения в комплексе показан только один лиганд dmpe

### 1.3.4. Взаимодействие сульфидных комплексов молибдена с алкинами

Реакции присоединения алкинов к сульфидным комплексам молибдена, приводящие к формированию связей C-S, известны с 1980-х годов и могут использоваться для получения моно- [277], би- [278] и трехъядерных [15, 24, 279-282] комплексов с дитиолоновыми группировками  $\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2$  (рис. 94).

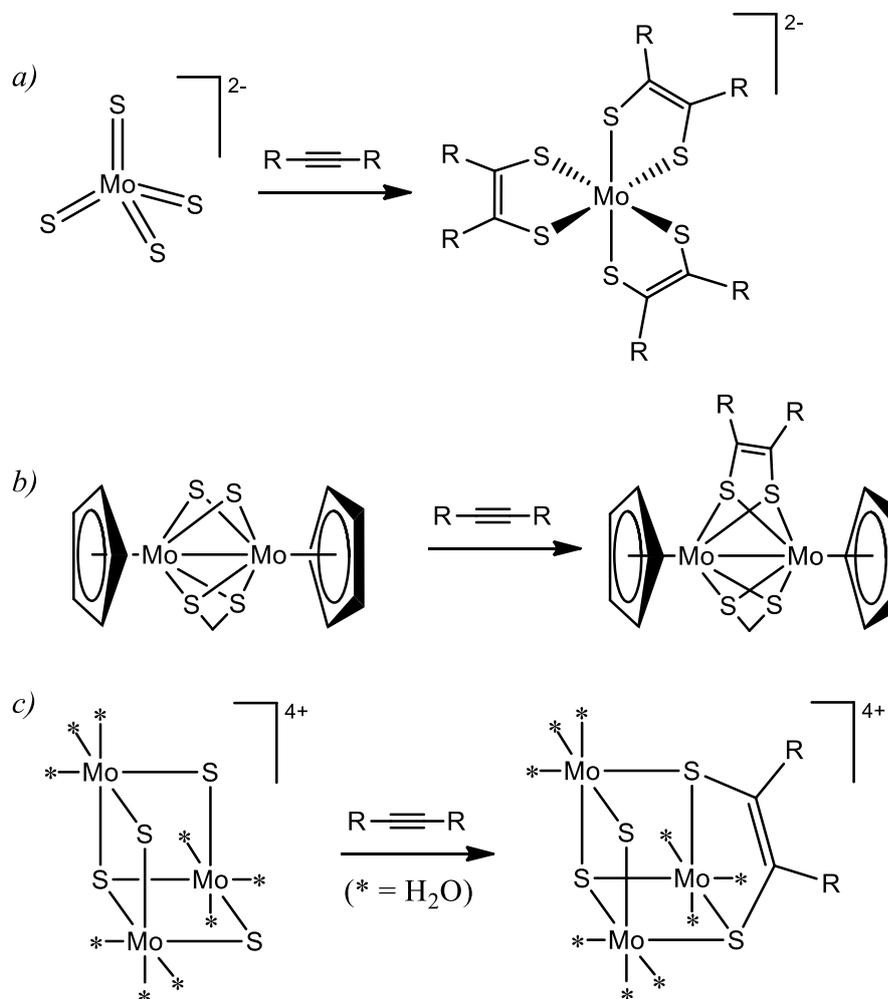
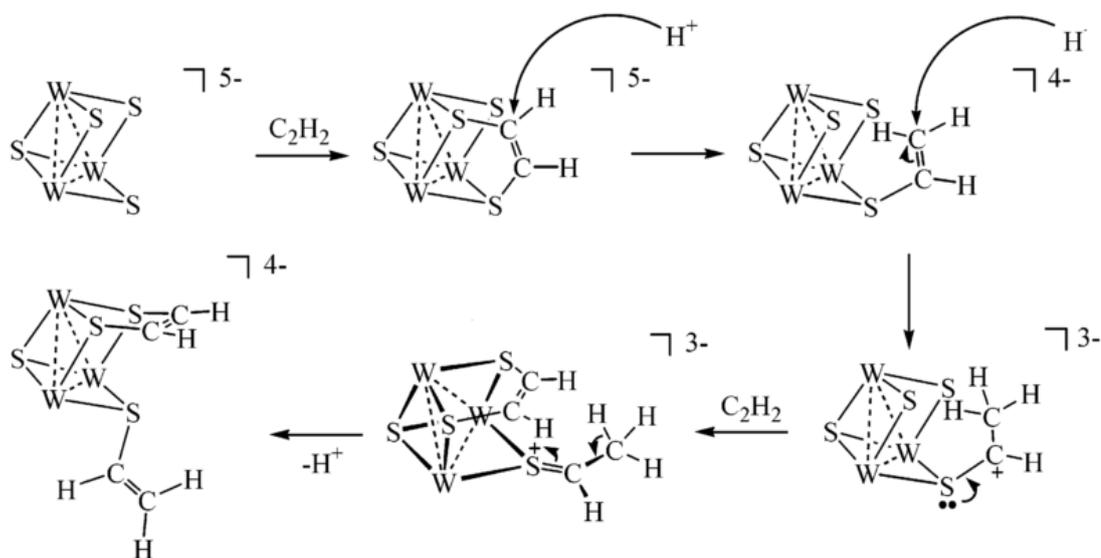


Рис. 94. Реакции присоединения алкинов к сульфидным комплексам молибдена

Первые реакции трехъядерных кластеров  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-X})_3\}^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) с ацетиленом описаны Шихахарой в начале 1990-х. При взаимодействии комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  и  $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с ацетиленом в 1 М НСl образуются комплексы  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-X})(\mu\text{-SCH=CHS})(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) с этилендитиолоновым мостиковым лигандом [282]. Для  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-O})(\mu\text{-SCH=CHS})(\text{H}_2\text{O})_9](\text{pts})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) установлена кристаллическая структура, в которой наблюдаются существенные изменения в геометрии кластерного ядра  $\{\text{Mo}_3\text{OS}_3\}^{4+}$ . Напротив, аква-комплекс  $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  и аква-комплексы вольфрама,  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  и  $[\text{W}_3\text{OS}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ , не вступают в реакцию с ацетиленом. Замена аква-лигандов на изотиоцианатные в  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  и  $[\text{W}_3\text{OS}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с образованием  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{NCS})_9]^{5-}$  и  $[\text{W}_3\text{OS}_3(\text{NCS})_9]^{5-}$ , соответственно, приводит к увеличению реакционной способности [279]. Выделен и структурно охарактеризован продукт реакции  $[\text{W}_3\text{OS}_3(\text{NCS})_9]^{5-}$  с ацетиленом  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})(\mu\text{-SCH=CH}_2)(\text{NCS})_9]$  с другим типом присоединения молекулы алкина (структурный тип II, см. ниже).

Нитрилоацетный комплекс  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{Hnta})_3]^{2-}$  ( $\text{H}_3\text{nta}$  = нитрилтриуксусная кислота) также вступает в реакции ацетиленом и ацетилендикарбоновой кислотой [283]. В случае реакции  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{Hnta})_3]^{2-}$  с ацетилендикарбоновой кислотой образуется

комплекс  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-SC}(\text{COOH})=\text{CH}(\text{COOH}))(\mu_3\text{-SC}(\text{COOH})=\text{C}(\text{COOH})\text{S})(\text{Hnta})_3]^-$  как результат присоединения двух молекул алкина (структурный тип III, см. ниже). Присоединение двух молекул ацетилена с образованием схожего по строению комплекса также наблюдается в реакции  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{NCS})_9]^{5-}$  [280]. Предполагаемый механизм реакции представлен на рис. 95. Напротив, реакция  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{Hnta})_3]^{2-}$  с ацетиленом дает только продукт присоединения одной молекулы  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})(\mu_3\text{-SCH}=\text{CHS})(\text{Hnta})_3]^{2-}$ . Образование дитиоленового фрагмента  $\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2$  сказывается на редокс-поведении комплекса. В ЦВА появляется одноэлектронный процесс окисления при 0.22 В (отн. Ag/AgCl), связанный с окислением дитиолатного лиганда [283]. При этом первый потенциал восстановления (-0.68 В) практически не меняется по сравнению с исходным  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{Hnta})_3]^{2-}$  [284].



**Рис. 95.** Предполагаемый механизм образования соединений типа III на примере реакции комплекса  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-S})_3(\text{NCS})_9]^{5-}$  с ацетиленом с образованием  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-SCH}=\text{CH}_2)(\mu_3\text{-SCH}=\text{CH}_2)(\text{NCS})_9]^{4-}$  [280]. Сначала происходит присоединение алкина к исходному комплексу (образуется соединение типа I) и протонирование одного из атомов углерода алкена с образованием соединения типа II. Затем происходит второе протонирование, а неподеленная пара серы атакует по связи C-S. После происходит координация второй молекулы алкина и последующая потеря протона приводит к соединению типа III

Дитиофосфатный комплекс  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\mu\text{-OAc})(\text{dtp})_3(\text{CH}_3\text{CN})]$  взаимодействует с метилпропиолатом с образованием комплекса  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SCH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CHS}_2)(\mu\text{-OAc})_2(\text{dtp})_3]$  с редким структурным типом, в котором одна молекула алкина формирует сразу три связи C-S [285].

Во всех рассмотренных превращениях затрагиваются только  $\mu_2$ -мостиковые атомы серы. Можно выделить три основных типа структур комплексов, которые образуются при взаимодействии кластеров  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  с алкинами (рис. 96). Соединения типа I являются продуктами присоединения одной молекулы алкина к двум мостиковым атомам серы ( $\mu_2\text{-S}$ ) [282], а протонирование аддуктов типа I приводит к образованию соединений типа II [279], в

то время как структурный тип III реализуется в результате присоединения второго алкина к соединению типа II (рис. 96).

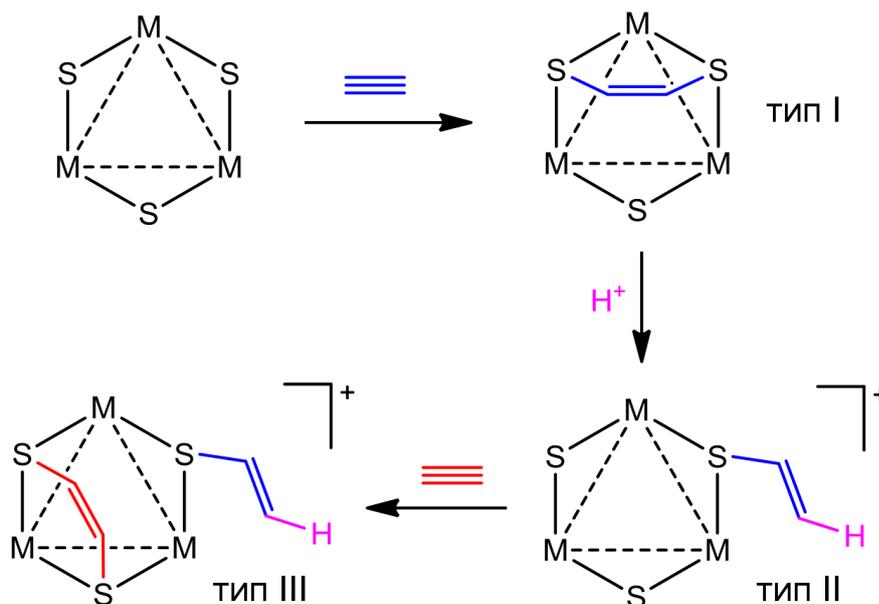


Рис. 96. Основные структурные типы продуктов, полученных при взаимодействии алкинов с кластерами  $\{M_3S_4\}$

Изучалась кинетика реакций аква-комплекса  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  с 2-бутин-1,4-дио́лом (**btd**) и с ацетилендикарбоновой кислотой (**adc**,  $HO_2C-C\equiv C-CO_2H$ ) в водном растворе HCl [286]. Реакции протекают в одну кинетическую стадию, что соответствует образованию продукта типа I. В обоих случаях наблюдаемые константы скорости линейно зависят от концентрации алкина и не зависят от концентрации протонов. Средние значения составляют  $k = (2.9 \pm 0.1)$  для btd и  $k = (169 \pm 7) (M \cdot c)^{-1}$  для adc. При проведении реакций в Hpts кинетика практически не меняется,  $k = (1.92 \pm 0.02)$  для btd и  $k = (45 \pm 2) (M \cdot c)^{-1}$  для adc. Образование продуктов типа II и III не наблюдается. Теоретические расчеты показывают, что алкин подходит к кластеру сбоку, что обеспечивает одновременное взаимодействие с двумя  $\mu_2-S$ , затем ослабевают связи  $C\equiv C$  и начинают формироваться две  $C-S$  связи. Эти результаты согласуются с ранее предложенным механизмом [282, 283].

При изучении реакции комплекса  $[Mo_3S_4(dtp)_3(CH_3CN)(\mu-OAc)]$  с диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (**dmad**,  $MeO(O)CC\equiv CC(O)OMe$ ) в различных органических растворителях (ацетон, ацетальдегид, ацетилацетон, ацетоуксусный эфир и ацетофенон) выделена серия продуктов присоединения одной молекулы dmad и одной молекулы растворителя в дегидрированной форме (после удаления двух атомов водорода от  $\alpha$ -углерод кетона или альдегида) [287]. Исходный комплекс  $[Mo_3S_4(dtp)_3(CH_3CN)(\mu-OAc)]$  не вступает в реакции с альдегидами и кетонами, для протекания реакции необходимо присутствие алкина (dmad). Предполагается следующий механизм взаимодействия. На первой стадии алкин взаимодействует с мостиковыми атомами серы с образованием интермедиата со структурным типом I с двумя связями  $C-S$  (реакция циклоприсоединения). Затем  $\alpha$ -углерод енольной формы

кетона (или альдегида) присоединяется к оставшемуся атому  $\mu_2$ -S интермедиата I, давая другой интермедиат с дополнительной связью C-S, что сопровождается выделением водорода. Образование новой связи C-S вызывает второе отщепление протона от  $\alpha$ -углерода с образованием связи C-Mo. (рис. 97). В случае объемных кетонов, таких как ацетилацетон и ацетоуксусный эфир, объемный лиганд dtp при атомах металла препятствует образованию связи C-Mo. Если один из лигандов dtp заменить на менее объемный ацетилацетонат, то связь C-Mo образуется.

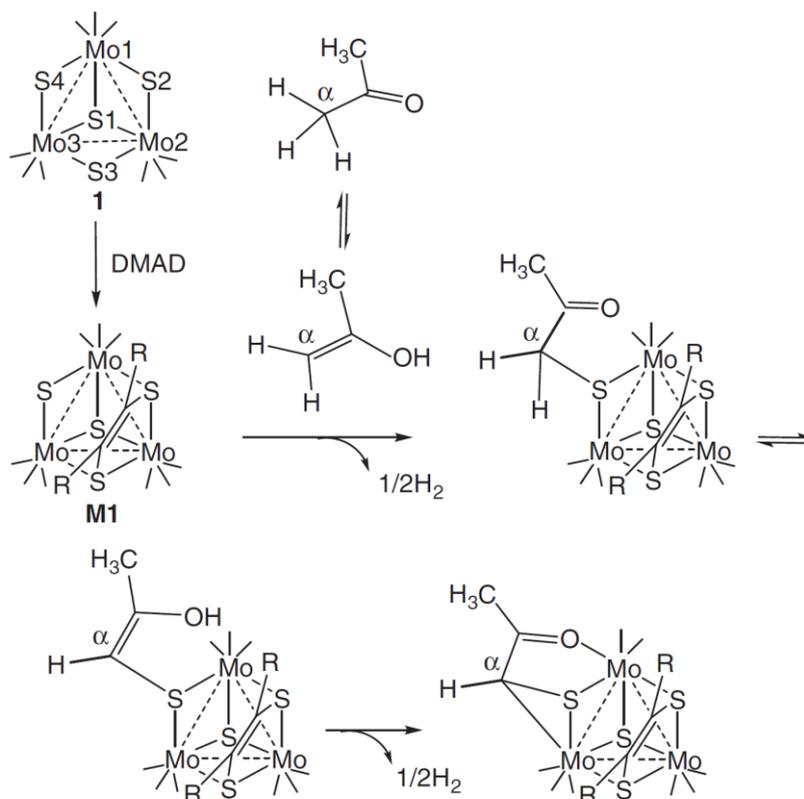


Рис. 97. Механизм образования продуктов с дважды дегидрированной формой ацетона

Полученные комплексы показывают ожидаемые процессы восстановления  $\text{Mo}_3^{\text{IV}}/\text{Mo}_2^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}}$  (обратимые и необратимые) и, что менее характерно, обратимые одноэлектронные процессы окисления, которые авторы относят к паре  $\text{Mo}_3^{\text{IV}}/\text{Mo}_2^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{V}}$ , в циклических вольтамперных измерениях [287].

### 1.3.5. Заключение

Кинетические исследования реакций с участием треугольных кластеров молибдена и вольфрама ведутся с 1980-х годов. Подавляющее количество всех кинетических работ относится к изучению реакций замещения. В этом отношении наиболее хорошо изучены аквакомплексы и комплексы с дифосфинами. Комплексы с другими лигандами, а также другие типы превращений (не реакции лигандного обмена), к примеру, образование кубановых производных, затронуты лишь фрагментарно. Реакции кластеров  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  с алкинами (в

основном, ацителенном), открытые Шибхарой еще в 1993, приводящие к присоединению одной или двух молекул через  $\mu_2$ -мостиковые атомы серы, также детально не исследовались с кинетической точки зрения. Остается открытым вопрос о меньшей реакционной способности комплексов вольфрама, о влиянии природы алкина и растворителя, а также координационного окружения металлокластера на реакционную способность этих комплексов по отношению к алкинам. Чтобы ответить на эти вопросы, недостаточно располагать только экспериментальными кинетическими данными, возникает также необходимость в проведении квантово-химических расчетов самого высокого уровня.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Исходные реагенты

Бромид тетрабутиламмония ( $\text{Bu}_4\text{NBr}$ ) предварительно сушили в вакууме для последующего использования в механохимических синтезах. Трифенилфосфин ( $\text{PPh}_3$ ) перекристаллизовывали из горячего этанола. В качестве катионно-обменной смолы использовалась смола марки Dowex 50W-X2 (размер 200-400).

4,4'-диметоксикарбонил-2,2'-бипиридин получен окислением 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина с последующей этерификацией образующейся 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоновой кислоты [288, 289].

Диэтилдитиофосфат калия ( $\text{Kdtp}$ ) синтезировали из  $[\text{Ni}(\text{dtp})_2]$  по методике, описанной в [290]. Другая методика включает растворение  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  в избытке горячего этанола, нейтрализацию 4 эквивалентами  $\text{KOH}$  и перекристаллизацию из смеси ацетон/диэтиловый эфир [63].

Комплекс  $[\text{W}_3\text{Te}_7(\text{dtp})_3]\text{Br}$  получен в результате механохимической реакции между  $\text{W}_3\text{Te}_7\text{Br}_4$  и  $\text{Kdtp}$  [291].

Комплекс цинка  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  получали восстановлением сероуглерода натрием в диметилформамиде по методике, описанной в [292]. Синтез комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dsit})_2]$  описан в работе [293].

Галогенидные комплексы  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$  получены по реакциям  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [294] с концентрированными кислотами ( $\text{HBr}$  или  $\text{HCl}$ ) с последующим высаживанием соответствующих солей с помощью  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  или  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  [58]. Смешанно-халькогенидный комплекс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$  получен замещением серы на селен в  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$  под действием селенида трифенилфосфина ( $\text{SePPh}_3$ ) [295].

Растворы аква-комплексов  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в соляной кислоте (2 М) получали взаимодействием  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$  или  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$  с  $\text{PPh}_3$  (в случае молибдена) и  $\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4$  с  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (в случае вольфрама) в концентрированной соляной кислоте с последующей очисткой на катионно-обменной смоле Dowex 50W-X2. Концентрации аква-комплексов определялись спектрофотометрически согласно литературным данным [296-298].

Диэтилдитиофосфатные комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})(\text{H}_2\text{O})]$  синтезированы из  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  согласно [63]. Комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{CH}_3\text{CN})]$  получен количественно в результате сольволиза  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Комплексы  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3](\text{PF}_6)$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) получены добавлением ацетилацетона ( $\text{Hacac}$ ) к  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с последующей нейтрализацией гидрокарбонатом натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ), добавлением пиридина и  $\text{KPF}_6$  [109]. ЭСП  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3](\text{PF}_6)$  в ацетонитриле показывает полосы при 348 и 550 нм с коэффициентами экстинкции 4230 и 572  $\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , соответственно.

Биядерный комплекс  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$  [299] и 4,5-бис(2-цианоэтилтио)-2-бис(2-пиридил)метилден-1,3-дитиол [300] синтезированы согласно опубликованным методикам.

## 2.2. Высокотемпературные синтезы

Полимерные кластерные халькогалогениды  $M_3Q_7Br_4$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ) синтезировали по известным методикам реакцией стехиометрических количеств металла или халькогенида металла, халькогена и галогена в вакуумированной стеклянной ампуле при заданной температуре в течение 4-7 суток [301, 302]. Бром предварительно сушили над  $P_4O_{10}$  и перегоняли. Тиоселенобромиды предположительного состава " $M_3SSe_6Br_4$ " ( $M = Mo, W$ ) получены по реакциям, в которых простые вещества брались в соотношении  $M : S : Se : Br = 3 : 1 : 6 : 4$ , в течении 4 суток при  $350^\circ C$ . Теллурбромиды  $Mo_3Te_7I_4$  и  $W_3Te_7Br_4$  получали по методикам, описанным в [65, 303]. Во всех случаях продукты высокотемпературных реакций тщательно промывались хлороформом и сушились в вакууме.

## 2.3. Механохимические синтезы

Твердофазные реакции проводили в вибрационной мельнице, конструкция которой описана в [304]. Исходные реагенты и карбидовольфрамовые шары диаметром 10 мм (масса 320 г) помещали в титановый цилиндрический реактор (объем 100 мл и высота 50 мм) так, чтобы степень заполнения шарами составляла 65%. Механическую активацию выполняли, подвергая реактор вибрации с частотой 25 Гц и амплитудой 1 см в течение 10-18 ч.

## 2.4. Общая процедура восстановления нитроаренов

В стеклянную емкость (4 мл) последовательно загружали молибденовый катализатор,  $[Mo_3S_4Cl_3(dnbpy)_3](PF_6)$ , (9.5 мг, 0.0050 ммоль), нитробензол (10 мл, 0.097 ммоль), н-гексадекан в качестве внутреннего стандарта (15 мл) и 2 мл метанола. Затем емкость помещали в автоклав (300 мл). После герметизации автоклав трижды продували водородом с давлением 30 бар, затем давление понижали до 20 бар, и автоклав помещали в алюминиевый блок, предварительно нагретый до  $70^\circ C$ . Через 18 ч автоклав охлаждали до комнатной температуры, водород выпускали. К реакционной смеси добавляли этилацетат (2 мл) и образец анализировали с помощью газовой хроматографии. Для определения количеств некоторых выделенных анилинов загрузки увеличивали в пять раз без добавления внутреннего стандарта. После завершения реакции смесь очищали на хроматографической колонке, заполненной силикагелем в смеси н-гептан/этилацетат, получая соответствующие анилины. Для анилинов, полученных из субстратов **27** и **29** (Таблица 23), процедура выделения была другой, поскольку продукты были нерастворимыми в этилацетате. После каталитической реакции смесь упаривали досуха и добавляли небольшое количество  $CH_2Cl_2$  для удаления катализатора, а

нерастворимый анилин отделяли фильтрованием.

## 2.5. Оборудование и методы исследования

*Колебательные спектры* (ИК, КР), *электронные спектры поглощения* (ЭСП), *электроспрей-масс-спектры* (ESI-MS), *спектры ЯМР*, *элементный анализ* (С, Н, N, S), *термогравиметрический анализ*, *рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ*, *измерения электропроводности* и *магнетохимические измерения* выполнены на стандартном оборудовании, указанном в публикациях. В качестве внутренних стандартов в экспериментах ЯМР использовались ТМС ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{CFCl}_3$  и  $\text{CF}_3\text{COOH}$  ( $^{19}\text{F}$ ), 85% раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ), насыщенный раствор  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  ( $^{77}\text{Se}$ ), насыщенный раствор  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  ( $^{125}\text{Te}$ ). Температурно-зависимые спектры ЯМР записаны в интервале от  $-75$  до  $60^\circ\text{C}$ . Кристаллические структуры расшифрованы с применением стандартных программ. Детали экспериментов, расшифровки и уточнения структур опубликованы в соответствующих статьях и не приводятся в диссертации. Структурные данные депонировались в Кембриджском банке структурных данных.

*Эмиссионные измерения* проводились при 298 К для растворов трехъядерных комплексов в ДМФА,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  на воздухе, также для деаэрированных растворов биядерных комплексов в  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Флуоресцентные спектры трехъядерных комплексов записывались на флуориметре Spex Fluorog 3-11, оснащенным ксеноновой лампой (450 Вт). Биядерные комплексы возбуждались лазерными импульсами (532 нм, продолжительность импульса 6 нс, LOTIS ТП, LS-2137/3), а скорректированные эмиссионные спектры записывались на фотодетекторе Hamamatsu Photonics, PMA-12. Эмиссионные квантовые выходы ( $\Phi_{\text{em}}$ ) определялись относительно следующих стандартов: сульфат хинина ( $\Phi_{\text{em}} = 0.546$  в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [305],  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  ( $\Phi_{\text{em}} = 0.095$  в деаэрированном  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) [306, 307]. Времена жизни люминесценции регистрировались при 298 К на флуориметре Jobin Yvon Horiba IBN-5000-U при использовании LED (304 нм) в качестве источника света (длительность импульса  $< 1.2$  нс).

*Изучение сенсорных свойств.* Готовили 5 мкМ растворы комплексов **XXI** и **XXII** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  по 50 мл. В флуоресцентную ячейку вводили по 3 мл раствора. Затем добавляли 100 эквивалентов 5 мМ раствора соответствующей соли ( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NOAc}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NF}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  или  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ ). Эмиссионные спектры записывали возбуждением хромофором при 330 нм. Для сравнения записывали эмиссионные спектры комплексов **XXI** и **XXII**. Аналогичную процедуру проводили для комплексов **XXI** и **XXII** в ДМФА.

*Циклическая вольтамперометрия.* Циклические вольтамперные кривые записывались на электрохимическом анализаторе 797 VA Computrance (Metrohm, Switzerland), Echochemie PGSTAT20 или Echochemie Pgstат 20. Все измерения проводились в трехэлектродной ячейке, состоящей из рабочего стеклоуглеродного электрода, платинового вспомогательного электрода и хлорсеребряного ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) электрода сравнения, заполненного 3 М  $\text{KCl}$ . Растворители

(CH<sub>3</sub>CN или CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) дегазировали продуванием аргона в течение 5-10 мин перед каждой съемкой. Растворы Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> или Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.05 М или 0.1 М) использовали в качестве электролита. Концентрация исследуемого комплекса – около 1×10<sup>-3</sup> М. Значения потенциалов ( $E_{1/2}$ ) определялись как  $\frac{1}{2}(E_a + E_c)$ , где  $E_a$  и  $E_c$  – анодные и катодные потенциалы, соответственно.

Для соединений [M<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>(phen)<sub>3</sub>]Br<sub>4</sub> (M = Mo, W), **XLII** и **XLIII** электрохимическое поведение изучалось методом иммобилизованных твердых частиц [308] из-за их низкой растворимости в органических растворителях. В качестве рабочего электрода использовали графитовый электрод, пропитанный парафином (PIGE), с иммобилизованными на нем твердыми частицами исследуемого соединения. Иммобилизация достигалась путем втирания порошка соединения в торцевую поверхность PIGE. Более подробно о приготовлении электродов можно найти в [309, 310]. В качестве электролита использовали водный раствор KCl или Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 М).

*Измерения оптического ограничения* проводились для растворов комплексов в ДМФА, помещенных в стеклянные ячейки (1 мм). Линейные оптические спектры записывались на спектрофотометре Varian Cary 5 в области 270-800 нм. В качестве источника света для определения свойств оптического ограничения использовалась система Opolette (HE) 355 II (Oportek) с лазером Nd:YAG (более подробно см. [311, 312]). Концентрации комплексов в экспериментах по оптическому ограничению – 0.07-0.35% (комплексы молибдена) или 0.20-0.25% (комплексы ниобия) по массе. Свойства оптического ограничения оценивались с помощью техники Z-сканирования с открытым отверстием при 570 нм (комплексы молибдена) или 600 нм (комплексы ниобия). При этой длине волны комплексы имели низкое, но ненулевое линейное поглощение, соответствующее значениям  $\epsilon$ , равным 307-4411 М<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> (комплексы молибдена) или 1140–1920 М<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> (комплексы ниобия). Полученные данные затем конвертировались в графики зависимости коэффициента пропускания от плотности потока. Исследуемые комплексы были фотохимически стабильны при интенсивностях света вплоть до 65 МВт см<sup>-2</sup>, исходя из симметричной природы кривых Z-сканирования.

*Квантово-химические расчеты* проводили с помощью теории функционала плотности (DFT и TDDFT) в программных комплексах ADF2005, ADF2010, ADF2012, Gaussian03 и Gaussian09. Информация об оптимизации геометрии, используемых функционалах и базисах, учета спин-орбитального взаимодействия, расчете хим. сдвигов в спектрах ЯМР и частот в ЭСП и другие детали расчетов приведены в соответствующих статьях.

*Фотоэлектрохимические измерения.* Электроды приготовлены путем нанесения водной суспензии наночастиц P25 TiO<sub>2</sub> Degussa (состоящей из 1.3 мл воды, 30 мл ацетилацетона и 30 мл Triton X-100 (неионного поверхностно активного вещества)) на подложки из оксида олова, допированного фтором (FTO) (Pilkington), с помощью ракеля. После сушки на воздухе

электроды нагревали на воздухе при 450°C в течение одного часа. Толщина пленки на электроде измерялась на приборе AlphaStep D-100 Stylus Profilometer (KLA Tencor). Модификация TiO<sub>2</sub> проводилась погружением электродов в растворы комплексов **XXX** или **XXXI** в ацетоне в темноте. Электрохимические измерения выполнены на потенциостате Autolab PGSTAT 30 в трехэлектродной ячейке. Электролит: продутые азотом растворы 0.1 М HClO<sub>4</sub> или 0.1 М Na<sub>2</sub>S + 0.02 М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Облучение осуществлялось с помощью ксеноновой лампы ThermoOriel (300 Вт), связанной с монохроматором 74100 (Oriel).

*Фотокаталитические эксперименты.* Фотокаталитическое выделение H<sub>2</sub> выполнено в соответствии с методом, описанным в работе [313]. Суспензии TiO<sub>2</sub>, **XXXI**, или **XXXI/TiO<sub>2</sub>** в воде или водно-ацетоновой смеси, содержащей 0.1 М Na<sub>2</sub>S и 0.02 М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, помещали в термостатированный реактор, продували аргоном в течение 20 минут, облучали ртутной лампой (1000 Вт) с фильтром Yellow Glass 11 ( $\lambda \geq 410$  nm) при постоянном перемешивании. Объем реактора составлял 165 мл (100 мл – объем газа и 65 мл – объем раствора 0.1 М Na<sub>2</sub>S + 0.02 М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). Концентрация H<sub>2</sub> измерялась с помощью газового хроматографа (LChM-8, Russia).

*Кинетические эксперименты* выполнены на спектрометрах Applied Photophysics SX-17MV (или SX-18MV) stopped-flow, совмещенным с фотодиодным детектором PDA1 и спектрофотометром Cary 50 Bio в УФ и видимой области. Все эксперименты проводились при 25.0 ± 0.1°C при смешивании раствора соответствующего комплекса в ацетонитриле или дихлорометане (0.6–3.0 × 10<sup>-4</sup> М) с раствором, содержащим избыток алкина, в инертной атмосфере. Раствор **LII** (3.5 × 10<sup>-5</sup> М) смешивали с раствором соответствующей соли (Pr<sub>4</sub>NCl, Bu<sub>4</sub>PBr, Bu<sub>4</sub>NF) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в инертной атмосфере при 25.0 ± 0.1°C. Концентрации алкинов и галогенидов варьировались в диапазонах 0.01–0.50 М и (0.19–1.10) × 10<sup>-3</sup> М, соответственно, достаточных, чтобы обеспечить условия псевдо-первого порядка. В случае реакций с Pr<sub>4</sub>NCl, Bu<sub>4</sub>PBr и Bu<sub>4</sub>NF к каждому раствору добавляли необходимое количество Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, чтобы обеспечить ионную силу 0.05 М. В экспериментах при пониженной температуре (образование [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(CuCl)Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> растворы [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) (**XLVII**) и [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>) в ацетоне смешивались в приборе Biologic SF4. Во всех случаях спектральные изменения регистрировались в области 700–1000 нм (для реакций с алкинами) или 300–800 нм (для реакций **LII**) и анализировались с помощью программы SPECFIT-32. Эксперименты с [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(η<sup>2</sup>-dtp)<sub>3</sub>(η<sup>2</sup>(μ)-dtp)(H<sub>2</sub>O)] также проводили в условиях псевдо-первого порядка: [py] = (10–500) × [комплекс] и [комплекс] = 2 × 10<sup>-5</sup> М.

## 2.6. Методики синтеза

**Синтез (Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>{[Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-Se<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>]Br} (I).** Смесь “Mo<sub>3</sub>SSe<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>” (2.0 г, 1.8 ммоль) и Bu<sub>4</sub>NBr (1.5 г, 4.7 ммоль) подвергалась твердофазной реакции в вибрационной мельнице, как

описано выше. Продукты реакции экстрагировали 15 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . К отфильтрованному экстракту красного цвета добавляли равный объем толуола. Полученную смесь оставляли при  $-10^\circ\text{C}$  в течение суток. Красные кристаллы **I** отделяли декантацией, промывали толуолом, эфиром и сушили на воздухе. Выход: 0.35 г (10%). Рассчитано для  $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{Br}_7\text{Mo}_3\text{N}_3\text{Se}_6\text{S}$ , %: С, 27.8; Н, 5.1; N, 2.0. Найдено, %: С, 27.5; Н, 4.9; N, 2.0. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3446 сл, 2958 с, 2933 с, 2872 с, 1633 сл, 1488 с, 1466 с, 1426 сл, 1380 ср, 1344 сл, 1244 ср, 1173 сл, 1151 сл, 1107 сл, 1065 сл, 1028 сл, 1008 сл, 927 сл, 878 ср, 801 сл, 739 ср, 523 сл, 449 сл. КР ( $\text{cm}^{-1}$ ): 448 сл (Mo- $\mu_3$ -S), 373 сл, 336 пл, 323 с, 292 сл, 268 ср, 253 сл, 211 сл, 186 пл, 178 с, 162 сл, 139 с, 122 сл, 103 ср, 69 ср, 52 ср, 32 с. КР ( $\text{cm}^{-1}$ ): 437 сл (Mo- $\mu_3$ - $^{34}\text{S}$ ), 366 сл, 337 пл, 321 с, 290 сл, 267 ср, 241 сл, 210 сл, 178 ср, 161 сл, 139 с, 122 сл, 101 ср, 69 ср, 52 ср, 33 с. ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 300 МГц;  $25^\circ\text{C}$ ;  $\delta$ , м.д.): 256.3, -132.0 м.д.

**Синтез  $(\text{Bu}_4\text{N})_3\{[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se})_3\text{Br}_6]\text{Br}\}$  (II).** *Метод А.* Смесь  $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$  (2.0 г, 1.7 ммоль) и  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (1.5 г, 4.7 ммоль) подвергалась твердофазной реакции в вибрационной мельнице, как описано выше. Продукты реакции экстрагировали ацетонитрилом (20 мл). К отфильтрованному экстракту красного цвета добавляли равный объем толуола. Полученную смесь оставляли при  $-10^\circ\text{C}$  в течение суток. Красные кристаллы **II** отделяли декантацией, промывали толуолом, эфиром и сушили на воздухе. Выход: 0.70 г (20%). Рассчитано для  $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{Br}_7\text{Mo}_3\text{N}_3\text{Se}_7$ , %: С, 27.1; Н, 5.1; N, 2.0. Найдено, %: С, 26.9; Н, 5.0; N, 2.1. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3434 ср, 3199 сл, 3151 сл, 2958 с, 2933 с, 2872 с, 1629 сл, 1487 с, 1465 с, 1398 ср, 1381 ср, 1243 сл, 1150 ср, 1106 сл, 1065 сл, 1028 сл, 878 ср, 801 сл, 739 ср, 520 сл. КР ( $\text{cm}^{-1}$ ): 336 сл, 321 с, 291 сл, 270 ср, 254 сл, 211 ср, 187 сл, 175 ср, 158 ср, 138 с, 121 сл, 102 ср, 68 ср, 55 ср. ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 300 МГц;  $25^\circ\text{C}$ ;  $\delta$ , м.д.): 700.3, 286.6, -133.7.

*Метод Б.*  $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$  (1.0 г),  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (1.0 г) и ацетонитрил (4 мл) смешивали в кварцевом реакторе. Смесь перемешивалась в течение 4 часов в условиях микроволновой активации (название прибора – Discover Labmate (CEM Corp.)): мощность - 250 ватт, температура -  $150^\circ\text{C}$ , давление - 2–3 бар). После фильтрования темно-красный раствор упаривали досуха. Остаток промывали большим количеством изопропанола, диэтилового эфира и сушили на воздухе. Выход кристаллического продукта: 0.70 г (38%). ESI-MS (-) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , m/z): 660 ( $[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]^{2-}$ ).

**Получение  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ .** 250 мг  $(\text{Bu}_4\text{N})_3\{[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\text{Br}_6]\text{Br}\}$  (**I**) (0.12 ммоль) растворяли в 25 мл 4 М Hpts при перемешивании в течение 2 часов. К полученному оранжевому раствору  $[\text{Mo}_3\text{SSe}_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  добавляли раствор  $\text{PPh}_3$  (95 мг, 0.36 ммоль) в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Смесь перемешивалась в открытой колбе до полного испарения  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Затем коричневый раствор разбавляли в два раза водой, и отфильтровывали белый осадок  $\text{SePPh}_3$ . Полученный фильтрат разбавляли до 0.2 М Hpts и наносили на колонку со смолой Dowex 50W-X2 (2.2 см x 20 см) в 0.2 М HCl. После промывания растворами 0.2 М и 0.5 М HCl коричневую фракцию элюировали с помощью 1 М HCl. Эту фракцию далее очищали

при 4°C на второй колонке, заполненной той же смолой в 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После промывания растворами 0.1 и 0.2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> коричневую фракцию [Mo<sub>3</sub>SSe<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> элюировали раствором 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Выход: около 80%. ЭСП (1 М HCl, λ<sub>max</sub>/нм (ε/М<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>): 430 (7065), 650 (630) на основании данных анализа на молибден с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Электроспрей-масс-спектр (ESI-MS) для комплекса [Mo<sub>3</sub>SSe<sub>3</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) в CH<sub>3</sub>CN, полученного из [Mo<sub>3</sub>SSe<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> реакцией с ацетилацетоном и пиридином по методике, описанной для полностью селенидного комплекса [Mo<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) [109]: [Mo<sub>3</sub>SSe<sub>3</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (35%, m/z = 1092), [Mo<sub>3</sub>SSe<sub>3</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (100%, m/z = 1012), [Mo<sub>3</sub>SSe<sub>3</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)]<sup>+</sup> (50%, m/z = 932).

**Синтез {[Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-Se)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CB[6]Cl<sub>2</sub>·11H<sub>2</sub>O (III).** К 1.0 мл 3.0 мМ раствора кукурбит[6]урилы в 2 М HCl (3.0 мкмоль) добавляли 2.0 мл 3.2 мМ раствора [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-Se)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> (6.4 мкмоль) в 2 М HCl. Через двое суток стояния при комнатной температуре коричневые кристаллы **III** отфильтровывали и промывали 1 мл холодной воды, 1 мл EtOH и 2 мл Et<sub>2</sub>O, сушили на воздухе. Выход: 6 мг (68%). Рассчитано для C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>N<sub>24</sub>O<sub>12</sub>{(Mo<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>SCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>)Cl}<sub>2</sub>·11H<sub>2</sub>O, %: С, 15.6; Н, 3.0; N, 12.2. Найдено, %: С, 15.8; Н, 2.9; N, 12.3.

**Получение [W<sub>3</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>4-x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>.** К суспензии “W<sub>3</sub>SSe<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>” (2.0 г) в концентрированной HCl (20 мл, 11.4 М) добавляли избыток H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> (4 мл, 50% водный раствор). Реакционную смесь нагревали на водяной бане (90°C) в атмосфере аргона в течение 10 часов. После охлаждения темно-зеленый раствор разбавляли в два раза водой и отфильтровывали. Фильтрат разбавляли до 0.2 М HCl и наносили на смолу Dowex 50W-X2 (2.2 см x 45 см). Дальнейшие манипуляции проводили при температуре 4°C. Смолу промывали большими количествами 0.1 и 0.2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Пурпурную, синюю и зеленую фракции элюировали с помощью 0.5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Наблюдалось образование красного селена на колонке. Данные ЭСП и ESI-MS показали присутствие смеси [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>, [W<sub>3</sub>S<sub>3</sub>Se(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>, [W<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>, [W<sub>3</sub>SSe<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> и [W<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>. Зеленая фракция содержала преимущественно [W<sub>3</sub>SSe<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>, а также [W<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> и [W<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> как вторичные продукты. Результаты анализа ESI-MS для ацетилацетонатного производного, полученного из зеленой фракции (как описывалось выше): [W<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (35%, m/z = 1402), [W<sub>3</sub>SSe<sub>3</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100%, m/z = 1356), [W<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (5%, m/z = 1323), [W<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (10%, m/z = 1310). [W<sub>3</sub>SSe<sub>3</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (40%, m/z = 933).

**Синтез {[W<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-Se)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CB[6]Cl<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O (IV).** К 1.0 мл 2.5 мМ раствора кукурбит[6]урилы в 2 М HCl добавляли 2 мл зеленого раствора (оценочная концентрация 2 мМ) в 2 М HCl, полученного из зеленой фракции (см. выше). Через четверо суток стояния при комнатной температуре зеленые кристаллы **IV** отфильтровывали и промывали холодной водой, MeOH и Et<sub>2</sub>O, сушили на воздухе. Выход: 3 мг (45%). Рассчитано для

$C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}\{(W_3Se_3SCl_2(H_2O)_7)Cl_2\}_2 \cdot 12H_2O$ , %: С, 13.0; Н, 2.7; N, 10.1. Найдено, %: С, 13.1; Н, 2.3; N, 10.2.

**Синтез  $[Mo_3(\mu_3-O)_{0.5}(\mu_3-Se)_{0.5}(\mu_2-Te_2)_3((EtO)_2PS_2)_3]((EtO)_2PS_2)$  (V).** 1.4 г Мо (15 ммоль), 3.8 г Те (30 ммоль), 0.39 г Se (5 ммоль) и 1.6 г  $Br_2$  (10 ммоль) нагревали при 350°C в вакуумированной запаянной ампуле в течение 4 суток. После механохимической активации смеси 1.9 г продукта реакции и 0.80 г Kdtp (0.36 ммоль) смесь экстрагировали 20 мл  $CHCl_3$  и отфильтровывали. К темно-коричневому экстракту добавляли двукратный объем этанола и полученную смесь оставляли упариваться в течение нескольких суток. Черное кристаллическое вещество отфильтровывали, промывали этанолом и эфиром, высушивали на воздухе. Выход 0.44 г (18%). Рассчитано для  $C_{16}H_{40}Mo_3O_{8.5}P_4Se_{0.5}S_8Te_6$ , %: С 10.4; Н 2.2. Найдено, %: С 10.8; Н 2.6. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3439 сл, 2974 сл, 2928 сл, 2891 сл, 2861 сл, 1470 сл, 1437 сл, 1384 сл, 1288 сл, 1157 сл, 1097 сл, 1027 пл, 1011 с, 960 с, 945 пл, 809 пл, 790 пл, 771 с, 638 с, 545 ср, 449 сл. КР ( $cm^{-1}$ ): 639 сл, 543 сл, 516 сл, 217 ср, 195 сл, 122 ср, 98 ср. ЯМР  $^{31}P$  ( $CHCl_3$ ; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 92.91, 98.93. ЯМР  $^{77}Se$  ( $CHCl_3$ ; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 617.18. ЯМР  $^{125}Te$  ( $CHCl_3$ ; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 144 ( $Te_{ак}$  от  $Mo_3SeTe_6$ ), -53 ( $Te_{акс}$  от  $Mo_3Te_6O$ ), -856 ( $Te_{эКВ1}$  от  $Mo_3OTe_6$ ), -862 ( $Te_{эКВ2}$  от  $Mo_3OTe_6$ ), -875 ( $Te_{эКВ1}$  от  $Mo_3SeTe_6$ ), -880 ( $Te_{эКВ2}$  от  $Mo_3SeTe_6$ ). ESI-MS (+) ( $CHCl_3$ ; m/z (I, %): 1689 (100) ( $[Mo_3SeTe_6(dtp)_3]^+$ ), 1627 (70) ( $[Mo_3OTe_6(dtp)_3]^+$ ).

**Синтез  $[Mo_3(\mu_3-O)_{0.5}(\mu_3-S)_{0.5}(\mu_2-Te_2)_3((EtO)_2PS_2)_3]((EtO)_2PS_2)$  (VI).** 1.4 г Мо (15 ммоль), 3.8 г Те (30 ммоль), 0.16 г S (5 ммоль) и 1.6 г  $Br_2$  (10 ммоль) нагревали при 350°C в вакуумированной запаянной ампуле в течение 4 суток. После механохимической активации смеси 2.0 г полимера и 0.90 г Kdtp (0.40 ммоль) смесь экстрагировали 30 мл  $CHCl_3$  и отфильтровывали. На темно-коричневый экстракт наслаивали двукратный объем этанола и охлаждали при 5°C в течение 2 суток. Черное кристаллическое вещество отфильтровывали, промывали этанолом и эфиром, высушивали на воздухе. Выход 0.26 г (10%). Для  $C_{16}H_{40}Mo_3O_{8.5}P_4S_{8.5}Te_6$  вычислено, %: С 10.6; Н 2.2. Найдено, %: С 10.1; Н 2.2. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3453 сл, 2974 сл, 2930 сл, 2891 сл, 1470 сл, 1438 сл, 1384 ср, 1287 сл, 1158 ср, 1096 сл, 1030 с, 1010 с, 947 с, 771 с, 650 с, 636 с, 543 ср, 512 сл, 449 сл. КР ( $cm^{-1}$ ): 218 ср, 141 с, 124 с, 99 с. ЯМР  $^{125}Te$  ( $CHCl_3$ ; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 76 ( $Te_{акс}$  от  $Mo_3STe_6$ ), -52 ( $Te_{акс}$  от  $Mo_3Te_6O$ ), -856 ( $Te_{эКВ1}$  от  $Mo_3OTe_6$ ), -883 ( $Te_{эКВ1}$  от  $Mo_3STe_6$ ); ЯМР  $^{31}P$ : 92.86, 96.90 м.д. ESI-MS (+) ( $CHCl_3$ ; m/z (I, %): 1644 (100) ( $[Mo_3STe_6((dtp)_3]^+$ ), 1627 (100) ( $[Mo_3OTe_6((dtp)_3]^+$ ).

**Синтез  $Ta_4S_{1.5}Se_{7.5}I_8$ .** Та (0.36 г), S (0.016 г), Se (0.32 г) и  $I_2$  (0.55 г) помещали в стеклянную ампулу. Ампулу вакуумировали, отпаивали и грели при 300°C (4 суток). Крупные кристаллические образования отделяли от аморфного порошка. Выход: 50%. Соотношение элементов:  $Ta_{4.0}S_{1.4}Se_{7.7}I_{7.9}$  (ЭДС). КР ( $cm^{-1}$ ): 396 сл ( $Ta_4-\mu_4-S$ ), 303 сл, 294 сл, 207 ср, 204 пл, 187 ср, 159 сл, 142 с, 140 пл, 109 с, 94 с, 86 оч. с, 73 с, 70 с, 65 с, 59 ср.

**Синтез  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_{\text{eq}}\text{Se}_{\text{ax}})_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Cl}$  (VII).** К 20 мл раствора  $[\text{Mo}_3\text{SSe}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в 2 М HCl (4 мМ) добавляли 2.0 г  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (4.5 ммоль) в 10 мл EtOH. Выпавший коричневый осадок отфильтровывали и растворяли в хлороформе. Оранжевые кристаллы получали медленным упариванием раствора. Выход: 70-80%. ESI-MS (+) ( $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$ , m/z): 1210 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3(\text{dtp})_3]^+$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 98.62. ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 131. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2977 ср, 2933 сл, 2896 сл, 2863 сл, 1471 ср, 1440 ср, 1386 ср, 1288 сл, 1160 ср, 1102 сл, 1054 с, 1004 с, 969 с, 815 с, 792 с, 638 с, 532 ср, 436 ср.

**Синтез  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}})_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Cl}$  (VIII).** Комплекс  $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Cl}_6]$  (180 мг, 0.13 ммоль) растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 мл). К полученному раствору добавляли раствор  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (45 мг, 0.10 ммоль) в 5 мл EtOH. Смесь кипятили в течение 2 часов. Конечный раствор отфильтровывали и упаривали досуха при пониженном давлении. Твердый продукт промывали  $\text{H}_2\text{O}$ , i-PrOH и  $\text{Et}_2\text{O}$ . Выход: 85 мг (50%). ESI-MS (+) ( $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$ , m/z): 1210 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3(\text{dtp})_3]^+$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 96.42. ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): -107. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2958 ср, 2931 ср, 2896 сл, 2869 сл, 1470 ср, 1440 ср, 1384 ср, 1286 сл, 1159 ср, 1098 сл, 1028 с, 1006 с, 961 с, 812 с, 772 с, 638 ср, 531 ср, 458 сл, 438 сл.

**Синтез  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_2)_3(\text{dtp})_3]\text{I}$  (IX).** 2.0 г (1.1 ммоль)  $\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{I}_4$  и 0.90 г  $(\text{EtO})_2\text{PS}_2\text{K}$  (4.0 ммоль) смешивались в вибрационной мельнице и подвергались механохимической активации, как описано выше. Реакционную смесь экстрагировали 30 мл  $\text{CHCl}_3$ . К экстракту добавляли 60 мл этанола и оставляли при 5°C на двое суток. Черный кристаллический продукт отфильтровывали, промывали этанолом и диэтиловым эфиром, сушили на воздухе. Выход: 0.37 г (17%). Рассчитано для  $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{IMo}_3\text{O}_6\text{P}_3\text{S}_6\text{Te}_7$ , %: С, 7.7; Н, 1.6. Найдено, %: С, 7.8; Н, 1.4. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3445 сл, 2974 сл, 2891 сл, 1469 сл, 1436 сл, 1384 сл, 1288 сл, 1157 ср, 1098 сл, 1028 с, 1010 с, 959 с, 811 ср, 775 с, 635 с, 546 ср, 445 сл. КР ( $\text{cm}^{-1}$ ): 278 сл, 265 сл, 230 сл, 213 ср, 194 ср, 141 сл, 123 ср, 90 сл, 65 с. ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon_{\text{M}}$ ) = 354 (14500), 391 (9700). ESI-MS (+) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , m/z): 1738.2 ( $[\text{Mo}_3\text{Te}_7((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$ ).

**Синтез  $[\text{W}_3\text{Te}_{4.25}\text{S}_{2.75}((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Br}$  (X).** К раствору  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_2)_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Br}$  (0.07 г, 0.03 ммоль) в 4 мл  $\text{CHCl}_3$  добавляли бром (0.02 г, 0.1 ммоль). После кипячения реакционной смеси в течение 2 часов черный осадок отфильтровывали, к фильтрату добавляли двойной объем этанола и оставляли на двое суток при 5°C. Красные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали этанолом и диэтиловым эфиром, сушили на воздухе. Выход: 0.01 г (18%). ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3437 ср, 2976 сл, 2931 сл, 2895 сл, 1637 сл, 1471 сл, 1439 сл, 1388 сл, 1290 сл, 1161 ср, 1101 сл, 1052 ср, 1004 с, 968 с, 816 ср, 791 ср, 638 ср, 531 сл. КР ( $\text{cm}^{-1}$ ): 634 сл, 524 сл, 399 ср, 389 ср, 352 сл, 281 сл, 254 сл, 219 сл, 203 сл, 160 сл, 123 сл, 100 ср, 87 сл, 47 с, 29 ср.

**Синтез  $[\text{W}_3\text{Te}_{4.30}\text{S}_{2.70}((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Br}_{0.62}\text{Cl}_{0.38}$  (3) (XI).** К раствору 0.11 г  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_2)_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Br}$  (0.053 ммоль) в 7 мл  $\text{CHCl}_3$  добавляли раствор 0.025 г  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (0.19 ммоль) в

1 мл  $\text{CHCl}_3$ . Реакционная смесь перемешивалась в течение 20 ч. Черный осадок отфильтровывали, к фильтрату добавляли двойной объем этанола и оставляли при  $5^\circ\text{C}$  на двое суток. Красные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали этанолом и диэтиловым эфиром, сушили на воздухе. Выход: 0.030 г (31%). ESI(+)-MS: см. рис. 110. Перекристаллизация **XI** (после хранения в течение 2 месяцев) из смеси  $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$  при  $5^\circ\text{C}$  дает кристаллы состава  $[\text{W}_3\text{Te}_{3.91}\text{S}_{3.10}((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Br}_{0.64}\text{Cl}_{0.36}$  (**XII**) на основании РСА.

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{Te}_{4.74}\text{S}_{2.26}((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{I}_{0.72}\text{Cl}_{0.28}$  (5) (**XIII**).** К раствору 0.060 г  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_2)_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{I}$  (0.032 ммоль) в 2 мл  $\text{CHCl}_3$  добавляли раствор 0.020 г  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (0.15 ммоль) в 2 мл  $\text{CHCl}_3$  и 7 капель ДМФА. Реакционная смесь перемешивалась в течение 5 часов. Черный осадок отфильтровывали, к фильтрату добавляли двойной объем метанола и оставляли при  $5^\circ\text{C}$  на двое суток. Кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали метанолом и диэтиловым эфиром, сушили на воздухе. Выход: 0.030 г (62%). ESI(+)-MS: см. рис. 111.

**Реакция **XIII** с избытком  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .** К раствору 0.022 г **XIII** (0.010 ммоль) в 2 мл  $\text{CHCl}_3$  добавляли раствор  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (0.020 г, 0.15 ммоль) в 2 мл  $\text{CHCl}_3$ . Дальнейшие манипуляции аналогичны описанным выше. Получены красные кристаллы состава  $[\text{Mo}_3\text{Te}_4\text{S}_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{I}$  (**XIIIa**) на основании РСА. Выход: 0.007 г (44%). ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3437 ср, 2974 сл, 2927 сл, 2864 сл, 1468 сл, 1438 сл, 1384 сл, 1287 сл, 1159 ср, 1099 сл, 1053 сл, 1005 с, 965 с, 814 ср, 788 с, 633 ср, 528 сл, 459 ср. ESI-MS (+) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , m/z): 1259 ( $[\text{Mo}_3\text{Te}_2\text{S}_5((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$ ), 1357 ( $[\text{Mo}_3\text{Te}_3\text{S}_4((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$ ), 1447 ( $[\text{Mo}_3\text{Te}_4\text{S}_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$ ), 1547 ( $[\text{Mo}_3\text{Te}_5\text{S}_2((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$ ).

**Синтез  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit})_3]$  (**XIV**).**  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  (0.20 г, 0.21 ммоль) добавляли к раствору  $(\text{Bu}_4\text{N})_3\{[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]\text{Br}\}$  (0.30 г, 0.14 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 мл) в атмосфере  $\text{N}_2$ . Раствор перемешивали в течение 4 часов при комнатной температуре, отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха на ротаторном испарителе. Твердый продукт промывали метанолом, водой, изопропанолом и диэтиловым эфиром, сушили в вакууме. Выход: 0.15 г (52%). Рассчитано для  $\text{C}_{41}\text{H}_{72}\text{Mo}_3\text{N}_2\text{Se}_7\text{S}_{15}$ , %: С, 25.6; Н, 3.8; N, 1.5. Найдено, %: С, 25.2; Н, 3.4; N, 1.4. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 ср ( $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$ ), 2868 сл ( $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$ ), 1448 ср ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1050 с ( $\text{C}=\text{S}$ ), 1019 с ( $\text{C}-\text{S}$ ), 513 сл, 467 сл. ESI-MS (-) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , m/z): 714 ( $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$ ). Перекристаллизация **XIV** из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  приводит к  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_{6.1}\text{S}_{0.9}(\text{dmit})_3]$  по данным РСА.

**Синтез  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dsit})_3]$  (**XV**).** Соединение получено по методике, описанной выше для **XIV**, при использовании  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dsit})_2]$  (0.16 г, 0.14 ммоль) и  $(\text{Bu}_4\text{N})_3\{[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]\text{Br}\}$  (0.20 г, 0.094 ммоль). Выход мелкокристаллического продукта: 0.17 г (82%). Рассчитано для  $\text{C}_{41}\text{H}_{72}\text{Mo}_3\text{N}_2\text{Se}_{13}\text{S}_9$ , %: С, 22.2; Н, 3.3; N, 1.3. Найдено, %: С, 22.6; Н, 3.4; N, 1.4. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 ср ( $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$ ), 2869 сл ( $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$ ), 1451 ср ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1050 с ( $\text{C}=\text{S}$ ), 1026 с ( $\text{C}-\text{S}$ ), 507 сл. ESI-MS (-) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , m/z): 855 ( $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$ ).

**Реакция  $(\text{Bu}_4\text{N})_3\{[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]\text{Br}\}$  с  $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ .**  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  (0.20 г, 0.21 ммоль) добавляли к раствору  $(\text{Bu}_4\text{N})_3\{[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]\text{Br}\}$  (0.30 г, 0.14 ммоль) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (30 мл) в атмосфере  $\text{N}_2$ . Раствор кипятили в течение 1 часа, отфильтровывали и упаривали досуха на ротонном испарителе. Твердый продукт промывали метанолом, водой, изопропанолом и диэтиловым эфиром, сушили в вакууме. Получено 0.13 г черного порошка. Согласно данным ESI-MS продукт представляет собой смесь форм  $\{\text{Mo}_3\text{Se}_{7-x}\text{S}_x\}^{4+}$  ( $x = 0-6$ ). Основной пик происходит от  $[\text{Mo}_3\text{Se}_6\text{S}(\text{dmit})_3]^{2-}$  ( $m/z = 691$ ,  $[\text{M}]^{2-}$ ).

**Реакция  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$  с  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .** Реакция проведена в тех же условиях, как описано выше для **XIV**, при использовании  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  (0.087 г, 0.092 ммоль),  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$  (0.10 г, 0.062 ммоль) и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 мл). Получено 0.030 г мелкокристаллического продукта. Согласно данным ESI-MS продукт содержит смесь форм  $\{\text{Mo}_3\text{S}_{7-x}\text{Se}_x\}^{4+}$  ( $x = 0-3$ ). Основной пик происходит от  $[\text{Mo}_3\text{S}_6\text{Se}(\text{dmit})_3]^{2-}$  ( $m/z = 576$ ,  $[\text{M}]^{2-}$ ).

**Синтез  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_{5.88}\text{S}_{1.12}(\text{dmit})_3] \cdot 1.15\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**XVI**).** После механохимической активации смеси 1.0 г  $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$  (0.90 ммоль) и 1.0 г  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  (1.1 ммоль) продукт реакции экстрагировали 30 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и отфильтровывали. Твердый продукт после полного упаривания промывали большим количеством метанола от  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  (несколько раз многочасовым перемешиванием) и эфиром. Монокристаллы **XVI** получали диффузией эфира в раствор  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в виде сольвата с хлористым метиленом. Выход: 0.38 г (23%). ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 сл, 2868 сл, 1477 сл, 1447 ср ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1372 сл, 1298 сл, 1169 сл, 1051 с ( $\text{C}=\text{S}$ ), 1019 с ( $\text{C}-\text{S}$ ), 895 ср, 736 сл, 562 сл, 516 ср, 466 ср, 445 сл. ESI-MS (-) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $m/z$ ): 715 ( $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{C}_3\text{S}_5)_3]^{2-}$ ), 691 ( $[\text{Mo}_3\text{Se}_6\text{S}(\text{C}_3\text{S}_5)_3]^{2-}$ ), 668 ( $[\text{Mo}_3\text{Se}_5\text{S}_2(\text{C}_3\text{S}_5)_3]^{2-}$ ).

**Окисление **XIV** и **XV** йодом.** На раствор **XIV** (0.090 г, 0.047 ммоль) или **XV** (0.12 г, 0.055 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  наслаивали раствор йода в ацетоне (2 мл, 0.1 М). Наблюдалось мгновенное выпадение осадка, который отделяли центрифугированием, тщательно промывали дихлорометаном, горячем ацетонитрилом и диэтиловым эфиром, сушили в вакууме. Рассчитано для  $(\text{Bu}_4\text{N})_{0.5}[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit})_3]$ , %: С, 13.2; Н, 1.2; N, 0.5. Найдено, %: С, 13.6; Н, 1.3; N, 0.5. Рассчитано для  $(\text{Bu}_4\text{N})_{0.5}[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dsit})_3]$ , %: С, 11.1; Н, 1.0; N, 0.4. Найдено, %: С, 11.3; Н, 1.2; N, 0.5. Для полученных продуктов окисления проводились измерения электропроводности и магнитные измерения, обсуждаемые в разделе **3.1.2.3**.

**Синтез  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_3(\text{phen})_3]\text{Cl}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (**XVII**).** Соединение  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]\text{Br}_4$  синтезировано из  $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$ , как описано в [314]. Монокристаллы **XVII** получены медленным упариванием раствора  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]\text{Br}_4$  в концентрированной соляной кислоте. Аналогично, при использовании  $\text{HBr}$  вместо  $\text{HCl}$ , кристаллизуется  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_3(\text{phen})_3]\text{Br}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллы этих соединений легко теряют воду вне маточного раствора.

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{phen})]$  (**XVIII**).**  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$  (100 мг, 0.068 ммоль) и 1,10-фенантролин (62 мг, 0.34 ммоль) растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 мл) и перемешивали при комнатной

температуре в течение 12 часов. Оранжевый осадок отделяли фильтрованием. Красный фильтрат упаривали досуха. Твердый продукт тщательно промывали метанолом, ацетонитрилом, дихлорометаном и диэтиловым эфиром. Выход: 55 мг (69%). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $d_6$ -ДМСО; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 8.27 (m, 2H), 8.41 (s, 2H), 9.13 (m, 2H), 9.65-9.80 (m, 1H), 10.12 (m, 1H). ESI-MS (-) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , m/z): 1092.0 ( $[\text{MBr}]^-$ ), 1048.0 ( $[\text{MCl}]^-$ ). Рассчитано для  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_4\text{Mo}_3\text{N}_2\text{S}_7$ , %: C, 14.2; H, 0.80; N, 2.8. Найдено, %: C, 14.6; H, 1.3; N, 2.7. ЭСП (ДМСО):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 453 (3149) \text{ нм} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ .

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{Me}_2\text{phen})]$  (XIX).**  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$  (50 мг, 0.034 ммоль) и  $\text{Me}_2\text{phen}$  (42 мг, 0.20 ммоль) растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 мл). Смесь кипятили в течение 3.5 часов. Красный раствор упаривали досуха, твердый продукт промывали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{MeOH}$  и  $\text{Et}_2\text{O}$ , сушили на воздухе. Выход: 33 мг (95%). ESI-MS (+) ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Me}_2\text{SO}$ ): идентифицированы сигналы от  $\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_n^+$  и  $\text{HM}(\text{CH}_3\text{CN})_n^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{phen})$ ,  $n = 0-5$ ). Рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_4\text{Mo}_3\text{S}_7$ , %: C, 16.2; H, 1.2; N, 2.7. Найдено, %: C, 16.6; H, 1.7; N, 3.1. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2953 ср, 2925 ср, 2857 сл, 1597 ср, 1525 сл, 1465 ср, 1430 с, 1339 сл, 1302 сл, 1173 сл, 1125 сл, 1039 сл, 953 сл, 833 сл, 806 с, 720 с, 526 ср, 440 сл.

**Синтез  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtc})_2(\text{Me}_2\text{phen})]\text{Br}\}(\text{PF}_6)$  (XX).**  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$  (50 мг, 0.034 ммоль) и  $\text{Me}_2\text{phen}$  (38 мг, 0.18 ммоль) растворяли в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Смесь кипятили в течение 1 часа. Затем добавляли  $\text{Nadtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (16 мг, 0.071 ммоль) и снова кипятили в течение 1 часа. Раствор отфильтровывали и упаривали досуха на роторном испарителе. Твердый продукт промывали  $\text{MeOH}$  и  $\text{Et}_2\text{O}$  и растворяли в небольшом количестве  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Раствор наносили на колонку из силикагеля. После промывания  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  красную фракцию элюировали насыщенным раствором  $\text{KPF}_6$  в ацетоне. Полученный раствор упаривали, перерастворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и отфильтровывали от нерастворимых солей  $\text{KPF}_6$  и  $\text{KBr}$ . К подупаренному фильтрату добавляли избыток  $\text{Et}_2\text{O}$ . Осадок промывали  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $i\text{-PrOH}$  и  $\text{Et}_2\text{O}$ . Выход: 30 мг (70%). Медленное упаривание раствора XIX в  $\text{CHCl}_3$  дает кристаллы, пригодные для PCA. ESI-MS (+) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , m/z): 1096 основной ( $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtc})_2(\text{Me}_2\text{phen})]\text{Br}\}^+$ ) и 1052 минорный ( $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Dtc})_2(\text{Me}_2\text{phen})]\text{Cl}\}^+$ ). Рассчитано для  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{PS}_{11}\text{F}_6\text{BrMo}_3$ , %: C, 23.2; H, 2.6; N, 4.5; S, 28.4. Найдено, %: C, 23.4; H, 3.2; N, 4.1; S, 28.5. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2963 ср, 2927 ср, 2862 сл, 1512 с, 1435 с, 1355 ср, 1274 с, 1205 ср, 1148 сл, 1077 ср, 1039 сл, 913 сл, 805 с, 721 ср, 524 ср, 400 сл.

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{IPDOP})]$  (XXI).**  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$  (100 мг, 0.068 ммоль) и  $\text{IPDOP}$  (136 мг, 0.20 ммоль) смешивали с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 мл) и перемешивали при комнатной температуре в течение 12 часов. Красный раствор упаривали досуха на роторном испарителе, остаток промывали метанолом, ацетонитрилом и диэтиловым эфиром. Конечный твердый продукт сушили в вакууме при 50°C. Выход: 100 мг (98%). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 0.85 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ -), 1.10-2.00 (m, 40H,  $-\text{CH}_2-$ ), 3.10 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ), 3.92 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ), 6.84 (br s, 1H, Ar-H), 7.51 (br s, 2H, Ar-H), 7.92 (m, 2H, Ar-H), 8.83 (br s, 2H, Ar-H), 9.14 (br s, 2H, Ar-

Н). Рассчитано для  $C_{43}H_{60}Br_4Mo_3N_4O_2S_7$ , %: С, 34.5; Н, 4.0; N, 3.7. Найдено, %: С, 34.2; Н, 3.7; N, 3.4. ЭСП ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 282 (104488), 330 \text{ пл} (45600), 484 (2400) \text{ нм} (M^{-1}cm^{-1})$ .

**Синтез  $[Mo_3S_7Cl_4(IPDOP)]$  (XXII).** Соединение **XXII** получено схожим образом (см. синтез **XXI**).  $(Bu_4N)_2[Mo_3S_7Cl_6]$  (100 мг, 0.083 ммоль) и IPDOP (165 мг, 0.25 ммоль) растворяли в  $CH_2Cl_2$  (20 мл) и кипятили в течение 12 часов. Выход: 105 мг (96%). ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 0.83 (m, 6H,  $CH_3-$ ), 0.90-1.90 (m, 40H,  $-CH_2-$ ), 3.06 (m, 2H,  $-CH_2-O-$ ), 3.89 (m, 2H,  $-CH_2-O-$ ), 6.81 (br s, 1H, Ar-H), 7.47 (br s, 2H, Ar-H), 7.95 (m, 2H, Ar-H), 8.83 (br s, 2H, Ar-H), 9.13 (br s, 2H, Ar-H). Рассчитано для  $C_{43}H_{60}Cl_4Mo_3N_4O_2S_7$ , %: С, 39.2; Н, 4.6; N, 4.3. Найдено, %: С, 39.4; Н, 4.3; N, 4.2. ЭСП ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 282 (66312), 330 \text{ пл} (33868), 489 (2680) \text{ нм} (M^{-1}cm^{-1})$ .

**Синтез  $[Mo_3S_7Br_4(bphen)]$  (XXIII).**  $(Bu_4N)_2[Mo_3S_7Br_6]$  (100 мг, 0.068 ммоль) и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (90 мг, 0.27 ммоль) растворяли в  $CH_2Cl_2$  (30 мл) и перемешивали при комнатной температуре в течение 12 часов. Красный раствор упаривали досуха на роторном испарителе, остаток промывали метанолом, ацетонитрилом и диэтиловым эфиром. Выход: 73 мг (92%). ЯМР  $^1H$  ( $d_6$ -ДМСО; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 7.59 (s, 3H), 7.62-7.77 (m, 5H), 7.82 (d, 1H), 7.91 (s, 1H), 8.17 (m, 2H), 8.23 (d, 1H), 9.20 (d, 1H), 9.85 (d, 1H), 10.19 (d, 1H). ESI-MS (-) ( $CH_2Cl_2/CH_3CN$ , m/z): 1243.0 ( $\{[Mo_3S_7Br_4(bphen)]Br\}^-$ ). Рассчитано для  $C_{24}H_{16}Br_4Mo_3N_2S_7$ , %: С, 24.8; Н, 1.4; N, 2.4. Найдено, %: С, 25.0; Н, 1.6; N, 2.7. ЭСП (ДМСО):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 389 \text{ пл} (7632), 467 (3853) \text{ нм} (M^{-1}cm^{-1})$ .

**Синтез  $[Mo_3S_7Cl_4(bphen)]$  (XXIV).**  $(Bu_4N)_2[Mo_3S_7Cl_6]$  (100 мг, 0.083 ммоль) и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (138 мг, 0.42 ммоль) растворяли в  $CH_2Cl_2$  (20 мл). Смесь кипятили при 6.5 часов. Красный раствор упаривали досуха на роторном испарителе, остаток промывали метанолом, ацетонитрилом и диэтиловым эфиром. Выход: 77 мг (94%). ЯМР  $^1H$  ( $d_6$ -ДМСО; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 7.59 (s, 3H), 7.62-7.78 (m, 5H), 7.87 (s, 1H), 8.19 (s, 2H), 8.22 (d, 2H), 9.17 (d, 1H), 9.87 (d, 1H), 10.09 (d, 1H). ESI-MS (-) ( $CH_2Cl_2/CH_3CN$ , m/z): 1020.4 ( $\{[Mo_3S_7Cl_4(bphen)]Cl\}^-$ ). Рассчитано для  $C_{24}H_{16}Cl_4Mo_3N_2S_7$ , %: С, 29.2; Н, 1.6; N, 2.8. Найдено, %: С, 29.4; Н, 1.9; N, 3.1. ЭСП (ДМСО):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 382 \text{ пл} (4546), 462 (2484) \text{ нм} (M^{-1}cm^{-1})$ .

**Синтез  $[Mo_3S_7Br_4(tmphen)]$  (XXV).**  $(TBA)_2[Mo_3S_7Br_6]$  (100 мг, 0.068 ммоль) и 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролин (64 мг, 0.27 ммоль) смешивали с  $CH_2Cl_2$  (30 мл) и перемешивали при комнатной температуре в течение 12 часов. Красный раствор упаривали досуха на роторном испарителе, остаток промывали горячим метанолом, ацетонитрилом (до тех пор, пока фильтрат не стал практически бесцветным), небольшим количеством хлористого метилена и диэтиловым эфиром. Выход: 67 мг (92%). ЯМР  $^1H$  ( $d_6$ -ДМСО; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 2.60 (m, 6H), 2.87 (m, 6H), 8.48 (m, 2H), 9.30 (s, 1H), 10.02 (m, 1H). ESI-MS (-) ( $CH_2Cl_2/CH_3CN$ , m/z): 1148.1 ( $\{[Mo_3S_7Br_4(tmphen)]Br\}^-$ ), 1102.2 ( $\{[Mo_3S_7Br_4(tmphen)]Cl\}^-$ ).

Рассчитано для  $C_{16}H_{16}Br_4Mo_3N_2S_7$ , %: С, 18.0; Н, 1.5; N, 2.6. Найдено, %: С, 17.7; Н, 1.4; N, 2.9. ЭСП (ДМСО):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 375$  пл (6075), 442 (3339) нм ( $M^{-1}cm^{-1}$ ).

**Синтез  $[Mo_3S_7Cl_4(tmphen)]$  (XXVI).** Соединение **XXVI** получено схожим образом (см. синтез **XXV**).  $(TBA)_2[Mo_3S_7Cl_6]$  (100 мг, 0.083 ммоль) и 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролин (78 мг, 0.33 ммоль) смешивали с  $CH_2Cl_2$  (20 мл). Смесь кипятили в течение 12 часов. Выход: 59 мг (97%). ЯМР  $^1H$  ( $d_6$ -ДМСО; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 2.57 (d, 6H), 2.87 (d, 6H), 8.49 (m, 2H), 9.40 (s, 1H), 9.86 (s, 1H). ESI-MS (-) ( $CH_2Cl_2/CH_3CN$ , m/z): 924.4 ( $\{[Mo_3S_7Cl_4(tmphen)]Cl\}^-$ ), 970.4 ( $\{[Mo_3S_7Cl_4(tmphen)]Br\}^-$ ). Рассчитано для  $C_{16}H_{16}Cl_4Mo_3N_2S_7$ , %: С, 21.6; Н, 1.8; N, 3.2. Найдено, %: С, 21.8; Н, 2.1; N, 2.9. ЭСП (ДМСО):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 370$  пл (4211), 441 (2674) нм ( $M^{-1}cm^{-1}$ ).

**Синтез  $[Mo_3S_7Br_4(bpy)]$  (XXVII).** Смесь  $(Bu_4N)_2[Mo_3S_7Br_6]$  (100 мг, 0.068 ммоль) и 2,2'-бипиридина (53 мг, 0.34 ммоль) в  $CH_2Cl_2$  (30 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 12 часов. Полученный раствор отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха на роторном испарителе. Остаток промывали метанолом, ацетонитрилом, хлористым метиленом и диэтиловым эфиром. Выход: 45 мг (67%). ЯМР  $^1H$  ( $d_6$ -ДМСО; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 7.91 (m, 2H), 8.48 (q, 2H), 8.91 (m, 2H), 9.36 (d, 1H), 9.81 (d, 1H). ESI-MS (-) ( $CH_2Cl_2/CH_3CN$ , m/z): 1068.0 ( $[MBr]^-$ ), 1024.0 ( $[MCl]^-$ ), 979.1 ( $[M - Br + 2Cl]^-$ ). Рассчитано для  $C_{10}H_8Br_4Mo_3N_2S_7$ , %: С, 12.2; Н, 0.82; N, 2.8. Найдено, % С, 12.4; Н, 1.1; N, 2.9. ЭСП (ДМСО):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 458$  (2258) нм ( $M^{-1}cm^{-1}$ ).

**Синтез  $[Mo_3S_7Cl_4(dmbpy)]$  (XXVIII).**  $(Bu_4N)_2[Mo_3S_7Cl_6]$  (100 мг, 0.083 ммоль) и 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин (62 мг, 0.33 ммоль) растворяли в  $CH_2Cl_2$  (20 мл) и кипятили в течение 1 суток. Полученный раствор упаривали досуха на роторном испарителе. Остаток промывали метанолом, небольшим количеством ацетонитрила и хлористого метилена и диэтиловым эфиром. Выход: 67 мг (96%). ESI-MS (-) ( $CH_2Cl_2/CH_3CN$ , m/z): 874.3 ( $\{[Mo_3S_7Cl_4(dmbpy)]Cl\}^-$ ). Рассчитано для  $C_{12}H_{12}Cl_4Mo_3N_2S_7$ , %: С, 17.2; Н, 1.4; N, 3.3. Найдено, %: С, 17.75; Н, 1.8; N, 3.5. ЭСП (ДМСО):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 381$  (1654), 447 (1056) нм ( $M^{-1}cm^{-1}$ ).

**Синтез  $[Mo_3S_7Br_4(dmbpy)]$  (XXIX).** Соединение **XXIX** синтезировано аналогично **XXVIII** при использовании  $(Bu_4N)_2[Mo_3S_7Br_6]$  (100 мг, 0.068 ммоль), 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина (50 мг, 0.27 ммоль) и  $CH_2Cl_2$  (30 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 12 часов. Выход: 57 мг (82%). ЯМР  $^1H$  ( $d_6$ -ДМСО; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 2.59 (s, 6H), 7.73 (m, 2H), 8.78 (m, 2H), 9.19 (d, 1H), 9.57 (m, 1H). ESI-MS (-) ( $CH_2Cl_2/CH_3CN$ , m/z): 1096.0 ( $\{[Mo_3S_7Br_4(dmbpy)]Br\}^-$ ), 1052.3 ( $\{[Mo_3S_7Br_4(dmbpy)]Cl\}^-$ ), 1006.3 ( $[M - Br + 2Cl]$ ). Рассчитано для  $C_{12}H_{12}Br_4Mo_3N_2S_7$ , %: С, 14.2; Н, 1.2; N, 2.8. Найдено, %: С, 14.3; Н, 1.4; N, 2.4. ЭСП (ДМСО):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 450$  (2389) нм ( $M^{-1}cm^{-1}$ ).

**Синтез  $[Mo_3S_7Br_4(dnbpy)]$  (XXX).**  $(TBA)_2[Mo_3S_7Br_6]$  (100 мг, 0.068 ммоль) и 4,4'-динонил-2,2'-бипиридин (110 мг, 0.27 ммоль) растворяли в  $CH_2Cl_2$  (30 мл) и перемешивали при

комнатной температуре в течение 5 часов. Остаток тщательно промывали метанолом, ацетонитрилом и диэтиловым эфиром. Выход: 71 мг (84%). Рассчитано для  $C_{28}H_{44}Br_4Mo_3N_2S_7$ , %: С, 27.1; Н, 3.6; N, 2.3. Найдено, %: С, 26.9; Н, 3.7; N, 2.2. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2922 с ( $Csp^3-H$ ), 2850 с ( $Csp^3-H$ ), 1614 с ( $C=C$ ), 1542 сл ( $C=C$ ), 1457 с ( $C=C$ ), 1419 с ( $C=C$ ), 540 с ( $S_{eq}-S_{ax}$ ), 419 сл ( $Mo-\mu_3-S$ ). ЯМР  $^1H$  ( $CH_2Cl_2$ ; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 9.84 (d, 1H); 9.37 (d, 1H); 8.20 (d, 2H); 7.52 (d, 1H); 7.45 (d, 1H); 3.22 (m, 4H); 2.90 (m, 4H); 1.20 – 1.80 (m, 20H); 1.04, (t, 6H); 0.88 (m, 4H). ЭСП ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 445 (2921). ЦВА ( $CH_2Cl_2$ , отн. Ag/AgCl):  $E_c = -1.06$  В.

**Синтез  $(Bu_4N)\{[Mo_3S_7Br_4(dcmby)]Br\}$  (XXXI).** 100 мг  $(Bu_4N)_2[Mo_3S_7Br_6]$  (0.068 ммоль) и 100 мг 4,4'-диметоксикарбонил-2,2'-бипиридина (0.34 ммоль) растворяли в 35 мл  $CH_3CN$ . Реакционную смесь кипятили в течение 5 часов. Раствор становился интенсивно окрашенным красного цвета. Раствор упаривали до объема 5 мл и избыток лиганда отфильтровывали. На фильтрат наслаивали диэтиловый эфир. После стояния в течение одного дня кристаллический продукт отфильтровывали и промывали  $Et_2O$ . Выход: 87 мг (90%). ESI-MS (-) ( $CH_2Cl_2/CH_3CN$ , m/z): 1182 ( $\{[Mo_3S_7Br_4(dcmby)]Br\}^-$ ). Рассчитано для  $C_{30}H_{48}N_3Br_5Mo_3O_4S_7$ , %: С, 25.3; Н, 3.4; N, 3.0; S, 15.7. Найдено, %: С, 25.8; Н, 3.5; N, 3.0; S, 15.7. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2958 с, 2871 с, 1732 с, 1619 с, 1558 сл, 1465 с, 1340 с, 1380 с, 1327 с, 1265 с, 1228 с, 1340 с, 1066 сл, 1026 сл, 981 сл, 879 с, 761 сл, 531 с ( $S-S$ ). ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ ; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 10.23 (d, 2H<sub>5,5'</sub>); 9.71(d, 2H<sub>6,6'</sub>); 9.05 (s, 2H<sub>3,3'</sub>); 4.06 (s, 6H). ЭСП ( $CH_3CN$ ):  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 390 (29100), 511 (23700). ЦВА ( $CH_3CN$ , отн. Ag/AgCl):  $E_a = 0.92$  В,  $E_{c1} = -0.58$  В и  $E_{c2} = -0.83$  В.

**Получение XXXI/TiO<sub>2</sub>.** К раствору XXXI (50 мг в 50 мл ацетона) добавляли TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (950 мг). Смесь подвергалась ультразвуковому воздействию в течение 10 минут, затем перемешивалась до полного испарения ацетона (около 24 часов). Твердый продукт измельчали в агатовой ступке. Полученный порошок имел бледно-розовую окраску.

**Синтез  $[Mo_3S_7(dnby)(dmit)_2]$  (XXXII).** К раствору XXX (300 мг, 0.24 ммоль) в  $CH_2Cl_2$  (75 мл), добавили  $(Bu_4N)_2[Zn(dmit)_2]$  (252 мг, 0.27 ммоль). Раствор перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре, отфильтровывали и упаривали на ротонном испарителе. Остаток тщательно промывали метанолом, водой, ацетонитрилом и диэтиловым эфиром. Выход: 315 мг (99%). Рассчитано для  $C_{34}H_{44}Mo_3N_2S_{17}$ , %: С, 31.1; Н, 3.4; N, 2.1; S, 41.5. Найдено, %: С, 31.3; Н, 3.7; N, 2.1; S, 41.2. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2920 с ( $Csp^3-H$ ), 2849 с ( $Csp^3-H$ ), 1613 с ( $C=C$ ), 1542 сл ( $C=C$ ), 1457 с ( $C=C$ ), 1417 с ( $C=C$ ), 1053 с ( $C=S$ ), 1023 с ( $C-S$ ), 516 сл ( $S_{eq}-S_{ax}$ ), 420 сл ( $Mo-\mu_3-S$ ). ЭСП (ДМСО):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 326 пл (17550), 492 (11665) нм ( $M^{-1}cm^{-1}$ ).

**Синтез  $[Mo_3S_7(dcmby)(dmit)_2]$  (XXXIII).** К раствору XXXI (360 мг, 0.25 ммоль) в  $CH_2Cl_2$  (60 мл) добавили  $(Bu_4N)_2[Zn(dmit)_2]$  (240 мг, 0.25 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 6.5 ч при комнатной температуре. Отфильтрованный раствор упаривали на ротонном испарителе. Остаток тщательно промывали метанолом, водой, горячим

ацетонитрилом (до бесцветного фильтрата) и диэтиловым эфиром. Выход: 240 мг (82%). Рассчитано для  $C_{20}H_{12}Mo_3N_2O_4S_{17}$ , %: С, 20.4; Н, 1.0; N, 2.4. Найдено, %: С, 20.4; Н, 1.3; N, 2.4. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1732 с (C=O), 1617 ср (C=C), 1542 сл (C=C), 1437 ср (C=C), 1267 ср (C-O), 1053 с (C=S), 1029 с (C-O), 517 сл ( $S_{eq}-S_{ax}$ ), 420 сл (Mo- $\mu_3$ -S). ЭСП (ДМСО):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 326$  пл (6730), 490 (4513) нм ( $M^{-1}cm^{-1}$ ).

**Синтез  $[Mo_3S_7(dcbpy)(dmit)_2]$  (XXXIV).** Синтез соединения XXXIV проводился в два этапа. На первой стадии  $(Bu_4N)_2[Mo_3S_7Br_6]$  (500 мг, 0.34 ммоль) и 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоновая кислота (460 мг, 1.88 ммоль) смешивали с ДМФА (100 мл) в инертной атмосфере. Смесь нагревали при 125-130°C в течение 20 часов. Красный раствор, предположительно, содержащий  $(Bu_4N)\{[Mo_3S_7Br_4(dcbpy)]Br\}$ , охлаждали до комнатной температуры. На второй стадии к этому раствору добавляли  $(Bu_4N)_2[Zn(dmit)_2]$  (353 мг, 0.37 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 12 часов. Белый осадок кислоты dcbpy отделяли фильтрованием, фильтрат подупаривали на роторном испарителе и охлаждали до -30°C. Выпавший осадок dcbpy снова отфильтровывали, фильтрат упаривали. Остаток тщательно промывали метанолом, водой, горячим ацетонитрилом и диэтиловым эфиром. Выход: 290 мг (74%). Рассчитано для  $C_{18}H_8Mo_3N_2O_4S_{17}$ , %: С, 18.8; Н, 0.70; N, 2.4. Найдено, %: С, 18.5; Н, 1.0; N, 2.5. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3446 шир (ОН), 1716 ср (C=O), 1542 ср (C=C), 1458 ср (C=C), 1053 с (C=S), 516 сл ( $S_{eq}-S_{ax}$ ), 416 ср (Mo- $\mu_3$ -S). ЭСП (ДМСО):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 336$  пл (12181), 484 (5475) нм ( $M^{-1}cm^{-1}$ ).

**Синтез  $[Mo_2O_2S_2I_2(bpy)_2]$  (XXXV).** Метод А. 100 мг  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$  (0.13 ммоль) растворяли в 3 мл ДМФА. К полученному раствору добавляли 70 мг  $I_2$  (0.27 ммоль). Смесь перемешивали в течение 30 мин, и осадок серы отфильтровывали. К раствору, содержащему  $[Mo_2O_2S_2(ДМФА)_6]I_2$ , добавляли 45 мг 2,2'-бипиридина (0.29 ммоль). Смесь перемешивали при температуре 90°C в течение 2 ч. Выпавший оранжевый осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом, метанолом и эфиром и сушили на воздухе. Выход: 90 мг (81%). Рассчитано для  $C_{20}H_{16}N_4I_2Mo_2O_2S_2$ , %: С, 28.1; Н, 1.9; N, 6.6; S, 7.5. Найдено, %: С, 28.2; Н, 1.9; N, 6.6; S, 7.6.

Метод Б. К раствору  $[Mo_2O_2S_2(ДМФА)_6]I_2$  в 4 мл ДМФА, полученному из 50 мг  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$  и 35 мг  $I_2$  как описано в методе А, добавляли 23 мг 2,2'-бипиридина. Смесь грели в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение суток, затем охлаждали до комнатной температуры в течение суток. Выпавшие красные кристаллы, пригодные для РСА, промывали с помощью декантации ацетонитрилом, этанолом, ацетоном и эфиром и сушили на воздухе. Выход: 30 мг (54%). Рассчитано для  $C_{20}H_{16}N_4I_2Mo_2O_2S_2$ , %: С, 28.1; Н, 1.9; N, 6.6; S, 7.5. Найдено, %: С, 28.0; Н, 1.9; N, 6.5; S, 7.4.

**Синтез  $[Mo_2O_2S_2I_2(phen)_2]$  (XXXVI).** Соединение XXXVI получали аналогично XXXV (метод Б). Использовали 50 мг  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$ , 35 мг  $I_2$ , 4 мл ДМФА и 24 мг 1,10-

фенантролина. Выход кристаллического продукта: 40 мг (68%). Рассчитано для  $C_{24}H_{16}N_4I_2Mo_2O_2S_2$ , %: С, 31.9; Н, 1.8; N, 6.2; S, 7.1. Найдено, %: С, 32.1; Н, 1.9; N, 6.3; S, 7.3.

**Синтез  $[MoO(S_2)_2(bpy)]$ .** 50 мг  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$  (0.07 ммоль) растворяли в 4 мл ДМФА. К полученному раствору добавляли 18 мг  $I_2$  (0.07 ммоль). Смесь перемешивали в течение 30 мин, и осадок серы отфильтровывали. К полученному раствору добавляли 12 мг 2,2'-бипиридина (0.07 ммоль). Смесь грели в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 12 ч, затем охлаждали до комнатной температуры в течение суток. Темно-окрашенный раствор оставляли упариваться в открытом стакане с широким дном в течение нескольких суток. Темно-красные кристаллы отделяли, промывали этанолом, ацетоном и эфиром и сушили на воздухе. Выход: 11 мг (40%). Рассчитано для  $C_{10}H_8N_2MoOS_4$ , %: С, 30.3; Н, 2.0; N, 7.1; S, 32.4. Найдено, %: С, 30.5; Н, 2.4; N, 7.1; S, 32.4. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1597 с, 1491 ср, 1472 с, 1437 с, 1419 пл, 1314 с, 1151 ср, 1101 сл, 1026 ср, 924 оч.с, 767 с, 726 ср, 635 сл, 540 с, 418 сл. Параметры элементарной ячейки для  $[MoO(S_2)_2(bipy)]$  соответствуют литературным данным [315].

**Синтез  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2(\mu-S)_2(BPyDTS_2)_2]$  (XXXVII).**  $BPyDT(SCH_2CH_2CN)_2$  (0.71 г, 1.62 ммоль) растворяли в 30 мл ТГФ. *t*-BuOK (0.38 г, 3.28 ммоль) добавляли к желтому раствору одной порцией при интенсивном перемешивании. Смесь перемешивалась в течение 30 минут. Наблюдалось выпадение красного осадка, соответствующего дитиолату калия ( $BPyDTS_2K_2$ ).  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$  (0.60 г, 0.81 ммоль) растворяли в 30 мл ДМФА. К этому раствору добавляли 5 мл  $I_2$  (0.41 г, 1.62 ммоль) в ДМФА и перемешивали в течение 15 минут. Наблюдалось выпадение осадка серы и образование  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_2(ДМФА)_6]$ . Эту смесь добавляли к смеси, содержащей  $BPyDTS_2K_2$ . После перемешивания в течение 2 часов при комнатной температуре коричневый раствор упаривали на ротонном испарителе до удаления ТГФ. Диэтиловый эфир (примерно 150 мл) наслаивали на раствор в ДМФА и охлаждали при -20°C в течение суток. Коричневый твердый продукт отделяли декантацией и промывали  $Et_2O$ , *i*-PrOH,  $H_2O$ , EtOH,  $CS_2$  и  $Et_2O$ . Дальнейшая очистка проводилась перекристаллизацией из смеси ДМФА (около 25 мл) и  $Et_2O$  (около 150 мл). Выход темно-коричневого кристаллического продукта: 0.75 г (77%). ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ ; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 1.14 (t, 24H), 3.09 (q, 16H), 7.09 (d, 2H), 7.19 (dd, 2H), 7.71 (td, 2H), 8.73 (d, 2H). ESI-MS (-) ( $CH_3CN$ ., m/z): 477.0 ( $[Mo_2O_2(\mu-S)_2(BPyDTS_2)_2]^{2-}$ ). Рассчитано для  $C_{44}H_{56}N_6Mo_2O_2S_{10}$ , %: С, 43.5; Н, 4.7; N, 6.9. Найдено, % С, 42.7; Н, 4.6; N, 6.7. ЭСП ( $CH_3CN$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 267 (52715), 283 (52880), 338 sh (20451), 435 (29035) нм ( $M^{-1}cm^{-1}$ ). ЦВА ( $CH_3CN$ , отн. Ag/AgCl):  $E_{1/2}$  = 0.48 В. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1580 с, 1457 с (C=C), 943 ср (Mo=O), 785 сл, 503 сл (C-S), 469 сл (Mo-S<sub>лиганд</sub>).

**Синтез  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2(\mu-S)_2(BPyDTS_2)_2\{Re(CO)_3Cl\}_2]$  (XXXVIII).** Соединение XXXVII (50 мг, 0.041 ммоль) и  $Re(CO)_5Cl$  (45 мг, 0.12 ммоль) смешивали с ДМФА (1 мл) и  $CH_3CN$  (4 мл). Смесь нагревали в микроволновой системе (110°C, 100 Вт, 25 минут). После охлаждения до комнатной температуры темно-красный раствор охлаждали при -20°C в течение нескольких

часов. Затем раствор сразу же отфильтровывали с помощью нейлонового фильтра (0.2  $\mu\text{m}$ ). Диэтиловый эфир медленно добавляли к фильтрату. Через 10 минут красный осадок отфильтровывали и промывали  $\text{Et}_2\text{O}$ . Выход: 50 мг (67%). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $d_6$ -DMCO; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 1.15 (t, 24H), 3.18 (q, 16H), 7.56 (m, 2H), 8.13 (m, 4H), 8.88 (m, 2H). ESI-MS (-) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , m/z): 782.9 ( $[\text{M}]^2$ ), 737.9 ( $[\text{M} - 3\text{CO}]^2$ ). Рассчитано для  $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{C}_{12}\text{Mo}_2\text{N}_6\text{O}_8\text{Re}_2\text{S}_{10}$ , %: C, 32.9; H, 3.1; N, 4.6; S, 17.6. Найдено, %: C, 31.2; H, 2.8; N, 5.1; S, 17.7. ЭСП ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 266 (38682), 299 (36811), 388 (13578), 492 (16111) нм ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2017 с ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1906 с ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1891 с ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 948 сл ( $\text{Mo}=\text{O}$ ), 536 сл ( $\text{C}-\text{S}$ ), 458 сл ( $\text{Mo}-\text{S}_{\text{лиганд}}$ ).

**Синтез  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{BPyDTS}_2)$ .** BPyDT(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub> (0.30 г, 0.68 ммоль) растворяли в 60 мл сухого ТГФ. К полученному желтому раствору добавляли *t*-BuOK (0.16 г, 1.36 ммоль) при перемешивании. Наблюдалось образование красного осадка BPyDTS<sub>2</sub>K<sub>2</sub>. Перемешивание продолжали в течение 30 минут. К этой смеси добавляли по каплям раствор  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$  (0.23 г, 1.02 ммоль) в 20 мл ТГФ. Раствор становился оранжевым. После перемешивания в течение 2 часов при комнатной температуре раствор отфильтровывали и упаривали на роторном испарителе до образования концентрированного раствора. К этому раствору аккуратно добавляли 20 мл гексана. Через несколько минут желто-коричневый осадок отфильтровывали и промывали теплым гексаном, *i*-PrOH, H<sub>2</sub>O, снова *i*-PrOH и Et<sub>2</sub>O. Выход: 0.23 г (70%). Монокристаллы, пригодные для PCA, получены медленной диффузией гексана в раствор  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{BPyDTS}_2)$  в ТГФ в инертной атмосфере. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $d_6$ -DMCO; 300 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 0.95 (s, 6H), 7.04 (dt, 2H), 7.23 (ddd, 2H), 7.75 (m, 2H), 8.69 (ddd, 2H). ESI-MS (-) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , m/z): 516.9 ( $[\text{MCl}]^-$ ). Рассчитано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_4\text{Sn}$ , %: C, 39.9; H, 2.9; N, 5.8; S, 26.7. Найдено, %: C, 40.3; H, 3.1; N, 6.1; S, 26.6. ЭСП ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 251 (16 788), 281 (13 859), 411 нм (17 384  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1585 ср, 1570 ср, 1492 с, 1458 с ( $\text{C}=\text{C}$ ), 782 ср, 670 ср, 468 ср, 420 ср.

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2(\mu\text{-AcO})\text{Cl}(\text{dmbpy})]$  (XXXIX).** К 5 мл этанольного раствора  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]\text{Cl}_4$  (220 мг, 0.31 ммоль) добавляли раствор 56 мг 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина (0.31 ммоль) в 5 мл этанола и раствор 68 мг  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (0.15 ммоль) в 3 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. Из темно-коричневого раствора выпадал коричневый осадок. Затем реакционную смесь упаривали на роторном испарителе досуха и хроматографировали на силикагеле (40/100) последовательно с использованием элюентов: хлороформа, смесей хлороформа с ацетоном (1:3, 1:2 и 1:1) и ацетона. Полученные фракции упаривали досуха, твердые остатки растворяли в хлороформе. Ко всем растворам добавляли несколько капель концентрированной уксусной кислоты и оставляли медленно испаряться. Из раствора второй фракции получили кристаллы продукта, которые отделяли, промывали спиртом и эфиром. Выход: 53 мг (15%). Рассчитано для  $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_8\text{ClMo}_3$ , %: C, 24.8; H, 3.3; N, 2.6; S, 24.1. Найдено, %: C, 25.3; H, 3.7; N, 2.3; S, 24.4. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2977 ср, 2928 сл, 2899 сл, 2860 сл, 1616 ср, 1519 сл, 1429 с, 1287 сл, 1162

ср, 1009 о.с, 961 о.с, 817 с, 789 с, 673 сл, 640 с, 523 сл, 449 сл. ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 500 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 109.4; 108.6.

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (XL).** К 20 мл 0.030 М раствора  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]\text{Cl}_4$  в 2М  $\text{HCl}$  добавили избыток (1.80 г, 23.6 ммоль) кристаллической тиомочевины. Постепенно цвет раствора менялся с зеленого на коричневый. Реакционную смесь оставляли на сутки без перемешивания при комнатной температуре для завершения реакции и образования кристаллического продукта. Слабоокрашенный маточный раствор декантировали, а темно-коричневый кристаллический осадок быстро промывали холодной водно-этанольной смесью (1:1), изопропанолом и диэтиловым эфиром и сушили. Выход: 0.68 г (91%). Рассчитано для  $\text{C}_8\text{H}_{42}\text{N}_{16}\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{O}_5\text{S}_{12}$ , %: С, 7.6; Н, 3.4; N, 17.8. Найдено, %: С, 7.6; Н, 3.3; N, 17.6 %. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3407 ср, пл, 3274 ср, 3153 ср, 1610 с, 1499 сл, 1422 сл, пл, 1385 сл, 1096 сл, 701 ср, 540 ср, пл, 468 (ср). ЭСП (ДМСО):  $\lambda = 380$  нм ( $\epsilon = 6750$  (М·см) $^{-1}$ ); 664 нм ( $\epsilon = 300$  (М·см) $^{-1}$ ). ТГА (20 - 80°C):  $\Delta m = 5.7\%$  (-5H<sub>2</sub>O). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (500 МГц) твердого образца:  $\delta = 181.56, 175.89$  м.д. ESI-MS (+) ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , m/z): 507.7 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3]^+$ ), 552.7 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})]^+$ ), 598.7 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2]^+$ ), 642.7 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu-H})_3]^+$ ), 676.7 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2(\text{tu})]^+$ ), 720.7 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu-H})_3(\text{tu})]^+$ ), 753.6 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2(\text{tu})_2]^+$ ).

**Синтез  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XLI).** К 30 мл 0.031 М раствора  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]\text{Cl}_4$  в 2М  $\text{HCl}$  добавляли избыток (5.60 г, 73.6 ммоль) кристаллической тиомочевины. Постепенно цвет раствора менялся с фиолетового на зеленый. Реакционную смесь оставляли на 3 дня без перемешивания при комнатной температуре для завершения реакции и образования кристаллического продукта. Слабо-окрашенный маточный раствор декантировали, а темно-зеленый кристаллический осадок быстро промывали холодной водно-этанольной смесью (1:1), изопропанолом и диэтиловым эфиром и сушили. Выход: 1.27 г (92%) (). Рассчитано для  $\text{C}_8\text{H}_{38}\text{N}_{16}\text{Cl}_4\text{O}_3\text{S}_{12}\text{W}_3$ , %: С, 6.5; Н, 2.6; N, 15.1. Найдено, %: С, 6.4; Н, 2.5; N, 15.0 %. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3396 ср, пл, 3279 ср, 3165 ср, 1610 с, 1499 сл, 1423 сл, пл, 1386 с, 1093 сл, 700 ср, 550 ср, пл, 469 ср. ЭСП (ДМСО):  $\lambda = 314$  нм ( $\epsilon = 9200$  (М·см) $^{-1}$ ); 608 нм ( $\epsilon = 450$  (М·см) $^{-1}$ ). ТГА (20 - 75°C):  $\Delta m = 3.7\%$  (-3H<sub>2</sub>O). ТГА (20 - 875°C):  $\Delta m = 48.9\%$  (разложение до  $\text{WS}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (500 МГц) твердого образца:  $\delta = 177.5, 174.3$  м.д. ESI-MS (+) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , m/z): 860.8 ( $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2]^+$ ), 892.8 ( $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})(\text{tu})]^+$ ), 904.7 ( $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu-H})_3]^+$ ), 924.8 ( $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{tu})_2]^+$ ), 936.8 ( $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2(\text{tu})]^+$ ), 968.8 ( $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})(\text{tu})_2]^+$ ).

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (XLII).** 200 мг соединения **XL** (0.16 ммоль) и 100 мг 1,10-фенантролина (0.56 ммоль) растворяли в 10 мл ДМФА. Реакционную смесь грели в автоклаве в течение 5 часов при температуре 105°C, а затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Кристаллический продукт отделяли декантацией от маточного раствора и промывали спиртом и диэтиловым эфиром. Выход: 0.14 г (74%). Рассчитано для  $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{O}_4\text{S}_4$ , %: С, 36.8; Н, 2.7; N, 7.2. Найдено, %: С, 36.6; Н, 2.7; N, 7.1. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup>): 3387 сл, 3044 сл, 2970 сл, 2925 сл, 2851 сл, 1661 ср, 1628 ср, 1601 ср, 1580 ср, 1516 с, 1424 с, 1340 сл, 1304 сл, 1225 сл, 1142 сл, 1107 сл, 872 ср, 845 с, 775 ср, 720 с, 646 ср, 511 сл, 476 ср. ESI-MS (+) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, m/z): 1061.0 ([Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(phen)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). ТГА (20 - 75°C): Δm = 6.1% (-4H<sub>2</sub>O). ЯМР <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMCO; 500 МГц; 25°C; δ, м.д.): 10.80 (d, J = 5.3 Гц, 3 H), 10.06 (d, J = 5.4 Гц, 3 H), 9.25 (d, J = 8.3 Гц, 3 H), 8.98 (d, J = 8.4 Гц, 3 H), 8.53 (d, J = 8.9 Гц, 3 H), 8.44 (d, J = 8.9 Гц, 3 H), 8.29 (t, J = 5.3 Гц, 3 H), 8.04 (t, J = 5.3 Гц, 3 H). ЭСП (DMCO): λ = 636 нм (ε = 550 (M·см)<sup>-1</sup>).

**Синтез [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(bpy)<sub>3</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O (XLIII).** 200 мг соединения **XL** (0.16 ммоль) и 80 мг 2,2'-бипиридина (0.52 ммоль) растворяли в 10 мл ДМФА. Реакционную смесь грели в автоклаве в течение 5 часов при температуре 105°C, а затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Кристаллический продукт отделяли декантацией от маточного раствора и промывали спиртом и диэтиловым эфиром. Выход: 0.13 г (76%). Рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, %: C, 33.9; H, 2.7; N, 7.9. Найдено, %: C, 33.6; H, 2.6; N, 7.9. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3383 сл, 3113 сл, 3075 сл, 3055 сл, 1649 ср, 1599 с, 1566 ср, 1493 ср, 1470 с, 1439 с, 1315 с, 1238 сл, 1157 сл, 1109 сл, 1074 сл, 1045 сл, 1024 ср, 766 с, 729 с, 638 ср. ТГА (20 - 75°C): Δm = 3.4% (-2H<sub>2</sub>O). ЯМР <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMCO; 500 МГц; 25°C; δ, м.д.): 10.38 (d, 3 H), 9.50 (d, 3 H), 9.01 (d, 3 H), 8.75 (d, 3 H), 8.50 (t, 3 H), 8.22 (t, 3 H), 7.86 (t, 3 H), 7.58 (t, 3 H). ЭСП (DMCO): λ = 655 нм (ε = 450 (M·см)<sup>-1</sup>).

**Синтез [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dnpbpy)<sub>3</sub>]Cl (XLIV).** 400 мг соединения **XL** (0.32 ммоль) и 420 мг 4,4'-динонил-2,2'-бипиридина (dnpbpy) (1.03 ммоль) растворяли в 40 мл CH<sub>3</sub>CN, смесь оставляли перемешиваться при температуре кипения с обратным холодильником в течение 5 часов. После охлаждения до комнатной температуры полученный раствор упаривали на роторном испарителе досуха, затем растворяли в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и отфильтровывали от осадка тиомочевины. На раствор наслаивали гексан и оставляли в закрытом сосуде до получения твердого продукта. Мелко-кристаллический продукт промывали гексаном и диэтиловым эфиром. Выход 0.49 г (86%). ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3374 сл, 3085 сл, 2925 оч.с, 2853 оч.с, 1615 оч.с, 1554 с, 1488 с, 1417 с, 841 оч.с, 558 с. ESI-MS (+) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, m/z): 1750.1 ([Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dnpbpy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

**Синтез [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dnpbpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) (XLV).** 400 мг соединения **XL** (0.32 ммоль) и 420 мг 4,4'-динонил-2,2'-бипиридина (1.03 ммоль) растворяли в 40 мл CH<sub>3</sub>CN, смесь оставляли перемешиваться при температуре кипения с обратным холодильником в течение 5 часов. После охлаждения до комнатной температуры полученный раствор упаривали на роторном испарителе досуха, затем растворяли в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Раствор отфильтровывали от осадка тиомочевины и хроматографировали на силикагеле 40/100. Сначала промывали небольшим количеством CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, затем элюировали насыщенным раствором KPF<sub>6</sub> в ацетоне (10 мг/мл). Полученную единственную фракцию упаривали досуха на роторном испарителе, растворяли в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и отфильтровывали от осадка неорганических солей. Полученный раствор медленно

упаривался на воздухе, давая мелкокристаллический продукт. Выход: 0.48 г (80%). Рассчитано для  $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{C}_{84}\text{H}_{132}\text{N}_6\text{PF}_6$ , %: С, 53.3, Н, 7.0, N, 4.5. Найдено, %: С, 54.4, Н, 7.6, N, 4.7. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3374 сл, 3085 сл, 2925 оч.с, 2853 оч.с, 1615 оч.с, 1554 с, 1488 с, 1417 с, 841 оч.с, 558 с. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 500 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 10.40 (d, J = 5.9 Гц, 3H); 9.60 (d, J = 5.9 Гц, 3H); 8.43 (s, 3H); 8.17 (s, 3H); 7.55 (d, J = 5.8 Гц, 3H); 7.35 (d, J = 5.8 Гц, 3H), 3.03 (t, J = 7.8 Гц, 6H), 2.82 (t, J = 7.8 Гц, 6H), 1.90 (p,  $J_{12} = 7.8$ ,  $J_{23} = 7.6$  Гц, 6H), 1.75 (p,  $J_{12} = 7.7$ ,  $J_{23} = 7.4$  Гц, 6H), 1.53 (p,  $J_{12} = 7.7$ ,  $J_{23} = 7.1$  Гц, 6H), 1.44 (p,  $J_{12} = 7.7$ ,  $J_{23} = 7.1$  Гц, 6H), 1.36 (m, 60H), 0.93 (m, 18H). ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 500 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): -144.45 (sept, 1 P). ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 500 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 14.10 (s,  $\text{CH}_3$ ), 22.64 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.36 (s,  $\text{CH}_2$ ), 31.83 (s,  $\text{CH}_2$ ), 35.71 (s,  $\text{CH}_2$ ), 122.47 – 127.61 (s, bpy), 153.14 – 158.35 (s, bpy). ESI-MS (+) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , m/z): 1750.1 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]^+$ ). ЦВА ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , отн. Ag/AgCl):  $E_{1/2} = -0.41$  В ( $\Delta E = 0.10$  В),  $E_c = -1.21$  В (при скорости развертки 0.1 В/с).

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  (XLVI).** Соединение **XLVI** получено аналогично соединению **XLIV** при использовании 400 мг соединения **XL** (0.32 ммоль) и 280 мг 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридина (dbbpy) (1.00 ммоль). Темные зеленовато-коричневые кристаллы получены наслаиванием избытка гексана на раствор комплекса в хлористом метиле. Выход: 0.42 г (96%). Рассчитано для  $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{S}_4$ , %: С, 47.4, Н, 5.3, N, 6.2. Найдено, %: С, 47.0, Н, 5.6, N, 5.9. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3096 сл, 2960 оч.с, 2928 с, 2868 ср, 1614 оч.с, 1545 ср, 1483 с, 1464 ср, 1410 оч.с, 1366 ср, 1310 сл, 1295 сл, 1254 ср, 1204 ср, 1157 сл, 1128 сл, 1078 сл, 1024 ср, 899 с, 837 ср, 727 ср, 644 сл, 606 ср, 550 сл, 484 сл, 457 сл. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 500 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 10.43 (d, J = 6.1 Гц, 3H); 9.68 (d, J = 6.1 Гц, 3H); 8.46 (d, J = 1.8 Гц, 3H); 8.22 (d, J = 1.8 Гц, 3H); 7.84 (dd, J = 6.1 Гц, J = 2.0 Гц, 3H); 7.43 (dd, J = 6.1 Гц, J = 2.0 Гц, 3H), 1.60 (s, 27H), 1.46 (s, 27H). ESI-MS (+) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , m/z): 1329.0 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ ). ЦВА ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , отн. Ag/AgCl):  $E_{1/2} = -0.41$  В ( $\Delta E = 0.077$  В),  $E_c = -1.18$  В (при скорости развертки 0.1 В/с).

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$  (XLVII).** Соединение **XLVII** получено аналогично соединению **XLV** при использовании 400 мг соединения **XL** (0.32 ммоль) и 280 мг dbbpy (1.00 ммоль) с последующей заменой аниона на хроматографической колонке (силикагель 40/100). Полученную фракцию упаривали досуха на ротормном испарителе, растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и отфильтровывали от осадка неорганических солей. Полученный раствор медленно упаривался на воздухе с образованием коричневого мелкокристаллического продукта. Выход: 0.34 г (70%). Рассчитано для  $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{F}_6\text{Mo}_3\text{PS}_4$ , %: С 44.0; Н 4.9, N 5.7. Найдено, %: С 44.3, Н 5.1, N 5.6. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3096 сл, 2965 оч.с, 2873 ср, 1615 оч.с, 1545 ср, 1484 с, 1409 оч.с, 1367 ср, 1253 ср, 1205 ср, 1025 ср, 900 ср, 840 оч.с, 558 ср. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 500 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 10.35 (d, J = 6.1 Гц, 3H); 9.51 (d, J = 6.1 Гц, 3H); 8.51 (d, J = 1.8 Гц, 3H); 8.35 (d, J = 1.8 Гц, 3H); 7.76 (dd, J = 6.1 Гц, J = 2.0 Гц, 3H); 7.42 (dd, J = 6.1 Гц, J = 2.0 Гц, 3H), 1.60 (s, 27H), 1.46 (s, 27H). ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 500 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): -144.50 (sept, 1 P). ESI-MS (+) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , m/z): 1329.0

([Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). ЦВА (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, отн. Ag/AgCl): E<sub>1/2</sub> = -0.39 В (ΔE = 0.10 В), E<sub>c</sub> = -1.18 В (при скорости развертки 0.1 В/с). ЭСП (CH<sub>3</sub>CN): λ = 650 нм (ε = 397 (М·см)<sup>-1</sup>).

**Синтез [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dnbpy)<sub>3</sub>]Cl (XLVIII).** Соединение **XLVIII** синтезировано аналогично соединению **XLIV**, используя 200 мг соединения **XLI** (0.14 ммоль) и 170 мг dnbpy (0.42 ммоль). Зеленовато-коричневые кристаллы получены наслаиванием избытка гексана на раствор комплекса в хлористом метиле. Выход: 0.21 г (76%). Рассчитано для C<sub>84</sub>H<sub>132</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>S<sub>4</sub>W<sub>3</sub>, %: С 49.3, Н 6.5, N 4.1, S 6.2. Найдено, %: С 48.9, Н 6.5, N 3.9, S 6.1. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3046 сл, 3018 сл, 2924 оч.с, 2852 с, 1616 оч.с, 1554 с, 1486 ср, 1461 ср, 1417 с, 1377 оч.сл, 1315 сл, 1288 сл, 1261 оч.сл, 1242 оч.сл, 1214 оч.сл, пл, 1143 сл, 1082 сл, 1024 ср, 964 оч.сл, 918 оч.сл, пл, 839 ср, 744 сл, 721 сл, 617 сл, 548 сл, пл, 482 оч.сл, 467 оч.сл, 447 оч.сл, 424 оч.сл. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; 500 МГц; 25°C; δ, м.д.): 10.69 (d, J = 6.1 Гц, 3H), 9.93 (d, J = 6.1 Гц, 3H), 8.41 (d, J = 1.8 Гц, 3H), 8.17 (d, J = 1.8 Гц, 3H), 7.57 (dd, J = 6.1 Гц, J = 2.0 Гц, 3H), 7.23 (dd, J = 6.1 Гц, J = 2.0 Гц, 3H), 3.00 (t, J = 7.8 Гц, 6H), 2.76 (t, J = 7.8 Гц, 6H), 1.83 (p, J<sub>12</sub> = 7.8, J<sub>23</sub> = 7.6 Гц, 6H), 1.68 (p, J<sub>12</sub> = 7.7, J<sub>23</sub> = 7.4 Гц, 6H), 1.46 (p, J<sub>12</sub> = 7.7, J<sub>23</sub> = 7.1 Гц, 6H), 1.38 (p, J<sub>12</sub> = 7.7, J<sub>23</sub> = 7.1 Гц, 6H), 1.26 (m, 60H), 0.88 (m, 18H). ESI-MS (+) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN, m/z): 2011.9 ([W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dnbpy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

**Синтез [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dnbpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) (XLIX).** Соединение **XLIX** синтезировано аналогично соединению **XLV**, используя 200 мг соединения **XLI** (0.14 ммоль) и 170 мг dnbpy (0.42 ммоль) с последующей заменой аниона на хроматографической колонке и перекристаллизацией из смеси CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/гексан. Выход: 0.24 г (82%). Рассчитано для C<sub>84</sub>H<sub>132</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>6</sub>S<sub>4</sub>PW<sub>3</sub>, %: С 46.8; Н 6.2, N 3.9, S 6.0. Найдено, %: С 47.2, Н 6.5, N 4.1, S 6.0. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3040 сл, 2925 оч.с, 2853 с, 1615 оч.с, 1554 с, 1488 с, 1463 ср, 1417 с, 1312 сл, 1285 сл, 1144 сл, 1024 ср, 841 оч.с, 752 сл, 558 с. ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 500 МГц; 25°C; δ, м.д.): 10.68 (d, J = 6.1 Гц, 3H), 9.92 (d, J = 6.1 Гц, 3H), 8.41 (d, J = 1.8 Гц, 3H), 8.17 (d, J = 1.8 Гц, 3H), 7.62 (dd, J = 6.1 Гц, J = 2.0 Гц, 3H), 7.30 (dd, J = 6.1 Гц, J = 2.0 Гц, 3H), 3.04 (t, J = 7.8 Гц, 6H), 2.82 (t, J = 7.8 Гц, 6H), 1.88 (p, J<sub>12</sub> = 7.8, J<sub>23</sub> = 7.6 Гц, 6H), 1.74 (p, J<sub>12</sub> = 7.7, J<sub>23</sub> = 7.4 Гц, 6H), 1.52 (p, J<sub>12</sub> = 7.7, J<sub>23</sub> = 7.1 Гц, 6H), 1.35 (p, J<sub>12</sub> = 7.7, J<sub>23</sub> = 7.1 Гц, 6H), 1.28 (m, 60H), 0.91 (m, 18H).

**Синтез [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>]Cl (L).** Методика синтеза аналогична таковой для **XLIV** со следующими загрузками: 400 мг соединения **XLI** (0.27 ммоль) и 220 мг dbbpy (0.82 ммоль). Темно-зеленые кристаллы получены наслаиванием избытка гексана на раствор комплекса в хлористом метиле. Выход: 0.40 г (91%). Рассчитано для C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, %: С 39.9, Н 4.5, N 5.2. Найдено, %: С 39.5, Н 4.5, N 5.2. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3093 ср., пл, 2962 с, 2876 сл, 1615 оч.с, 1543 ср, 1483 ср, 1408 оч.с, 1366 ср, 1306 сл, 1252 ср, 1203 сл, 1154 сл, 1126 сл, 1077 сл, 1023 ср, 930 сл, 900 ср, 841 оч.с, 740 ср, 607 ср, 553 ср, 468 сл. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; 500 МГц; 25°C; δ, м.д.): 10.69 (d, J = 6.1 Гц, 3H); 9.89 (d, J = 6.1 Гц, 3H); 8.72 (d, J = 1.8 Гц, 3H); 8.48 (d, J = 1.8 Гц, 3H); 7.85 (dd, J = 6.1 Гц, J = 2.0 Гц, 3H); 7.43 (dd, J = 6.1 Гц, J = 2.0 Гц, 3H), 1.54 (s, 27H), 1.40 (s,

27H). ESI-MS (+) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$ ): 1591.3 ( $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ ). ЦВА ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ):  $E_{1/2} = -0.923$  В ( $\Delta E = 0.066$  В) при скорости развертки 0.1 В/с.

**Синтез  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$  (LI).** Соединение синтезировано аналогично соединению **XLV** при использовании 400 мг соединения **XLI** (0.27 ммоль) и 220 мг *dbbpy* (0.82 ммоль) с последующей заменой аниона на хроматографической колонке и перекристаллизацией из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан}$ . Выход: 0.38 г (81%). Рассчитано для  $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{F}_6\text{W}_3\text{PS}_4$ , %: С 37.4; Н 4.2, N 4.9. Найдено, %: С 37.8, Н 4.6, N 5.0. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3099 сл, 2964 с, 2873 сл, 1617 оч.с, 1545 сл, 1484 сл, 1411 с, 1368 ср, 1308 сл, 1253 ср, 1204 сл, 1129 сл, 1077 сл, 1029 сл, 902 сл, 841 оч.с, 740 сл, 606 сл, 558 с, 447 сл. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 500 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 10.72 (d,  $J = 6.1$  Гц, 3H); 9.98 (d,  $J = 6.1$  Гц, 3H); 8.48 (d,  $J = 1.7$  Гц, 3H); 8.25 (d,  $J = 1.7$  Гц, 3H); 7.77 (dd,  $J = 6.2$  Гц,  $J = 1.8$  Гц, 3H); 7.45 (dd,  $J = 6.2$  Гц,  $J = 1.8$  Гц, 3H), 1.57 (s, 27H), 1.42 (s, 27H). ESI-MS (+) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$ ): 1591.2 ( $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ ). ЭСП ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda = 600$  нм ( $\epsilon = 626$  (М·см) $^{-1}$ ).

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  (LII).** Смесь 200 мг (0.15 ммоль) соединения **XLVI** и 70 мг (0.72 ммоль) хлорида меди(I)  $\text{CuCl}$  в ТГФ (20 мл) кипятили в течение 5 часов. Полученный красный раствор отфильтровывали и упаривали на роторном испарителе. Затем продукт упаривания растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и наслаивали гексан. Выход кристаллического продукта: 0.19 г (79%). Рассчитано для  $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Cl}_6\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{S}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , %: С 40.1, Н 4.5, N 5.1. Найдено, %: С 39.5, Н 4.5, N 5.1. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3448 сл, пл, 3089 сл, 2964 оч.с, 2908 с, 2871 с, 1614 оч.с, 1545 ср, 1483 с, 1466 ср, 1412 оч.с, 1367 ср, 1294 ср, 1254 с, 1204 ср, 1157 сл, 1128 ср, 1082 с, 1055 с, 1024 с, 931 сл, 899 ср, 837 ср, 743 сл, 605 ср, 551 сл, 492 сл, 446 сл, 424 сл. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 500 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 9.72 (d,  $J = 6.1$  Гц, 3H); 9.62 (d,  $J = 6.1$  Гц, 3H), 8.43 (d,  $J = 1.8$  Гц, 3H), 8.27 (d,  $J = 1.8$  Гц, 3H); 7.73 (dd,  $J = 6.1$  Гц,  $J = 1.8$  Гц, 3H); 7.54 (dd,  $J = 6.1$  Гц,  $J = 1.8$  Гц, 3H), 1.52 (s, 27H), 1.44 (s, 27H). ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 150 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 161.3 (s, *dbbpy*- $\text{C}^{4,4'}$ ); 156.8 (s, *dbbpy*- $\text{C}^{2,2'}$ ); 154.8 и 153.3 (s, *dbbpy*- $\text{C}^{6,6'}$ ); 125.4 и 123.8 (s, *dbbpy*- $\text{C}^{3,3'}$ ); 122.1 и 120.4 (s, *dbbpy*- $\text{C}^{5,5'}$ ); 35.6 (s,  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.0 (s,  $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ). ESI-MS (+) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$ ): 1425.0 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ ), 1328.2 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ ). ЦВА ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ):  $E_{1/2} = -0.047$  В ( $\Delta E_p = 0.077$  В),  $E_{1/2} = 0.55$  В ( $\Delta E_p = 0.15$  В) при скорости развертки 0.1 В/с.

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$  (LIII).** 200 мг соединения **XLVI** (0.15 ммоль) и 70 мг (0.72 ммоль) хлорида меди(I) растворяли в ТГФ (20 мл) кипятили в течение 5 часов. Полученный красный раствор отфильтровывали и упаривали на роторном испарителе. Продукт упаривания растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и наносили на хроматографическую колонку (силикагель 40/100), элюировали раствором  $\text{KPF}_6$  в ацетоне (10 мг/мл). Полученную фракцию упаривали досуха, перерастворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и отфильтровывали от осадка неорганических солей. Полученный фильтрат медленно упаривался на воздухе с образованием красного кристаллического продукта. Выход: 0.13 г (56%). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 500 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 9.72

(d, J = 6.1 Гц, 3H); 9.62 (d, J = 6.1 Гц, 3H), 8.43 (d, J = 1.8 Гц, 3H), 8.25 (d, J = 1.8 Гц, 3H); 7.73 (dd, J = 6.1 Гц, J = 1.8 Гц, 3H); 7.54 (dd, J = 6.1 Гц, J = 1.8 Гц, 3H), 1.51 (s, 27H), 1.43 (s, 27H). ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 500 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): -73.13 (d,  $^1J_{\text{FP}} = 713$  Гц,  $\text{PF}_6$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 161.9 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): -145.4 (sept,  $^1J_{\text{FP}} = 713$  Гц,  $\text{PF}_6$ ). ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3227 сл, 3133 сл, 3094 сл, 3067 сл, 2965 оч.с, 2911 с, 2874 с, 2019 сл, 1919 сл, 1616 оч.с, 1545 ср, 1483 с, 1464 с, 1412 оч.с, 1367 с, 1312 ср, 1294 ср, 1256 с, 1204 ср, 1157 сл, 1128 сл, 1078 сл, 1026 с, 903 с, 837 оч.с, 740 ср, 604 с, 557 оч.с, 488 ср. ЦВА ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , отн. Ag/AgCl):  $E_{1/2} = -0.071$  В ( $\Delta E_p = 0.107$  В) при скорости развертки 0.1 В/с.

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{пиразин})]$  (LIV).** 40 мг  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  растворяли в 5 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  и добавляли 1.5 мг пиразина. После медленного упаривания раствора кристаллы отделяли и промывали этанолом и диэтиловым эфиром (выход: 40%). Рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Mo}_3\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_{12}$ , %: С, 19.3; Н, 3.6; N, 2.3. Найдено, %: С, 19.5; Н, 3.3; N, 2.0. ESI-MS (+) ( $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaI}$ , m/z): 1178.5 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_4]^+ + \text{Na}^+$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 121.48 МГц;  $\delta$ , м.д.): 110.90, 110.98 и 111.40 (25°C); 110.41, 111.16, 111.32 и 111.45 (-35°C).

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{пиримидин})]$  (LV).** 40 мг  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  растворяли в 5 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  и добавляли 0.1 мл пиримидина и 0.1 мл ДМФА. После медленного упаривания раствора кристаллы, пригодные для PCA, отделяли и промывали этанолом и диэтиловым эфиром (выход: 40%). Рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Mo}_3\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_{12}$ , %: С, 19.3; Н, 3.6; N, 2.3. Найдено, %: С, 19.2; Н, 3.8; N, 2.4.

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})(\text{пиразин})]$  (LVI).** 40 мг  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  растворяли в смеси ацетон/этанол (1:1). К этому раствору добавляли 30 мг пиразина и 4 капли концентрированной уксусной кислоты. После кристаллизации при низкой температуре в течение одних суток кристаллы отфильтровывали и промывали этанолом и диэтиловым эфиром (выход: 80%). Рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{Mo}_3\text{O}_8\text{P}_3\text{S}_{10}$ , %: С, 19.4; Н, 3.3; N, 2.5. Найдено, %: С, 19.5; Н, 3.3; N, 2.3. ESI-MS (+) ( $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ , m/z): 972.4 ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3]^+$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 121.48 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 110.25 и 111.0.

**Синтез  $[\text{W}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})(\text{пиримидин})]$  (LVII).** 40 мг  $[\text{W}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  растворяли в 5 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  и добавляли 0.1 мл концентрированной уксусной кислоты, 0.1 мл пиримидина и 0.1 мл ДМФА. После медленного упаривания кристаллы, пригодные для PCA, отделяли и промывали этанолом и диэтиловым эфиром (выход: 40%). Рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_3\text{S}_{10}\text{W}_3$ , %: С, 15.7; Н, 2.7; N, 2.0. Найдено, %: С, 15.4; Н, 2.9; N, 2.3.

**Синтез  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (1,2\text{-бис(пиридил)этилен})$  (LVIII).** 40 мг  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  растворяли в 5 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  и добавляли избыток 1,2-бис(пиридил)этилена и концентрированной уксусной кислоты. После медленного упаривания

кристаллы, пригодные для PCA, отделяли и промывали этанолом и диэтиловым эфиром (выход: 40%). Рассчитано для  $C_{26}H_{45}N_2Mo_3O_9P_3S_{10}$ , %: С, 25.2; Н, 3.7; N, 2.3. Найдено, %: С, 25.0; Н, 3.9; N, 2.2.

**Синтез  $[Mo_3S_4(\eta^2-dtp)_3(\eta^2(\mu)-AcO)]_2(\mu-пиразин)$  (LIX).** 40 мг  $[Mo_3S_4(\eta^2-dtp)_3(\eta^2(\mu)-dtp)(H_2O)]$  растворяли в смеси хлороформ/этанол (1:1), добавляли 30 мг пиразина и 4 капли концентрированной уксусной кислоты. Через два дня коричневый твердый продукт **LVI** отфильтровывали. Медленное упаривание фильтрата при комнатной температуре приводило к образованию кристаллов (пригодных для PCA), которые промывали этанолом и диэтиловым эфиром (выход: 30%). Рассчитано для  $C_{32}H_{70}N_2Mo_6O_{16}P_6S_{20}$ , %: С, 17.9; Н, 3.3; N, 1.3; S, 29.7. Найдено, %: С, 18.2; Н, 3.2; N, 1.8; S, 30.0.

**Синтез  $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu-(S)-манделлят)(py)]$  (LX).** 0.35 г (S)-(+)-миндальной кислоты (2.3 ммоль) и 10 капель пиридина (py) добавляли к раствору  $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu-dtp)(H_2O)]$  (0.29 г 0.25 ммоль) в  $CH_3CN$  (10 мл). Через один день полученные кристаллы отделяли и промывали смесью метанол/вода (1:1), холодным метанолом и сушили в вакууме. Выход: 0.26 г (87%). Рассчитано для  $C_{25}H_{42}NM_3O_9P_3S_{10}$ , %: С, 25.0; Н, 3.5; N, 1.2. Найдено, %: С, 25.3; Н, 3.5; N, 1.3. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3492 ср, 3078 ср, 2931 сл, 2868 сл, 1600 ср, 1550 ср, 1473 ср, 1441 ср, 1389 ср, 1292 ср, 1221 ср, 1160 ср, 1099 ср, 1053 с, 1006 оч.с, 964 оч.с, 812 оч.с, 755 с, 716 ср, 693 ср, 641 с, 532 ср, 438 сл, 397 сл. ESI-MS (+) ( $CH_2Cl_2/CH_3OH$ , m/z): 975.9 ( $[LX - манделлят - py]^+$ ), 1151.1 ( $[LX + Na - py]^+$ ).

**Синтез  $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu-(S)-фениллактат)(py)]$  (LXI).** 0.70 г L(-)-3-фенилмолочной кислоты (4.2 ммоль) и 10 капель py добавляли к раствору  $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu-dtp)(H_2O)]$  (0.50 г, 0.43 ммоль) в  $CH_3CN$  (25 ml). Кристаллы отделяли и промывали метанолом и сушили в вакууме. Выход: 0.46 г (88%). Рассчитано для  $C_{26}H_{44}NM_3O_9P_3S_{10}$ , %: С, 25.7; Н, 3.7; N, 1.2. Найдено, %: С, 26.2; Н, 3.6; N, 1.3. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3514 ср, 2980 ср, 2931 сл, 2897 сл, 1598 ср, 1550 ср, 1473 ср, 1439 ср, 1360 ср, 1284 сл, 1220 ср, 1158 ср, 1089 ср, 1010 с, 957 с, 813 с, 698 ср, 642 с, 561 сл, 533 ср, 496 сл, 451 сл, 398 сл. ESI-MS (+) ( $CH_2Cl_2/CH_3OH$ , m/z): 975.9 ( $[LXI - фениллактат - py]^+$ ), 1165.8 ( $[LXI + Na - py]^+$ ).

**Реакция  $[Mo_3S_4(асас)_3(py)_3](PF_6)$  (**1**)( $PF_6$ ) с **dmad**.** 126 мг **1**( $PF_6$ ) (0.115 ммоль) растворяли в 1 мл  $CH_2Cl_2$ . К полученному раствору добавляли 30 мкл  $CO_2MeC\equiv CCO_2Me$ . Заметного изменения окраски не происходило. Смесь перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре. Затем добавляли 10 мл  $Et_2O$ , что вызывало мгновенное выпадение твердого продукта, который отфильтровывали и промывали дважды  $Et_2O$ , сушили в вакууме. Выход  $[Mo_3S_2(S_2C_2(CO_2Me)_2)(асас)_3(py)_3](PF_6)$ : 130 мг (91%). ЯМР  $^1H$  ( $CD_2Cl_2$ ; 500 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.): 1.15, 1.86, 1.88, 1.93, 2.17 и 2.23 (s, 3H каждый,  $COCH_3$ ), 3.44 и 3.48 (s, 3H каждый,  $COOCH_3$ ), 5.30, 5.41 и 5.60 (s, 1H каждый, H-асас), 7.43 (m, 6H,  $H^{3,5}$ -py), 7.91 (m, 3H,  $H^4$ -py), 8.99, 9.04 и 9.07 (m, 2H each,  $H^{2,6}$ -py). ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CD_2Cl_2$ ; 126 МГц; 25°C;  $\delta$ , м.д.):

26.26, 27.11, 27.16, 27.60, 28.15, 28.25 (s, CH<sub>3</sub>-асас), 52.99 и 53.06 (s, COOCH<sub>3</sub>), 99.82, 99.90 и 100.3 (s, CH-асас), 124.67, 125.02, 139.45, 139.54, 139.59, 153.1, 154.2 и 154.4 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), 133.1 и 136.7 (s, SC(COOCH<sub>3</sub>)=C(COCH<sub>3</sub>)S), 165.6 и 165.9 (s, COOCH<sub>3</sub>), 188.6, 189.2, 191.0, 191.2, 192.1 и 193.1 (s, CO-асас).

**Реакция [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) (XLVII) с dmad.** 170 мг XLVII (0.12 ммоль) растворяли в 1 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в инертной атмосфере. К раствору добавляли 30 мкл CO<sub>2</sub>MeC≡CCO<sub>2</sub>Me (dmad). Смесь перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре. Затем добавляли 10 мл Et<sub>2</sub>O. Темно-коричневый осадок отфильтровывали, промывали Et<sub>2</sub>O и сушили в вакууме. Выход [Mo<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>(dbbpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>): 136 мг (73%). ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 500 МГц; 25°C; δ, м.д.): 1.37 – 1.48 (s, 54H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.41 и 3.53 (s, 3H each, COOCH<sub>3</sub>), 7.27 – 7.67 (br s, 6H, dbbpy-H<sup>3,3'</sup>), 8.01 – 8.18 (br s, 6H, dbbpy-H<sup>5,5'</sup>), 8.39, 10.04, 10.06, 10.42 и 10.61 (m, 6H, dbbpy-H<sup>2,2'</sup>). ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 126 МГц; 25°C; δ, м.д.): 30.47 (br s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.22 (br s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53.00 и 53.30 (s, COOCH<sub>3</sub>), 119.8 – 122.1 (s, dbbpy-C<sup>5,5'</sup>), 123.0 – 125.5 (s, dbbpy-C<sup>3,3'</sup>), 135.1 и 134.0 (s, SC(COOCH<sub>3</sub>)=C(COOCH<sub>3</sub>)S), 153.4 – 154.6 (s, dbbpy-C<sup>6,6'</sup>), 154.3 – 159.7 (s, dbbpy-C<sup>2,2'</sup>), 164.1 и 164.9 (s, COOCH<sub>3</sub>), 165.8 – 168.9 (s, dbbpy-C<sup>4,4'</sup>).

## Глава 3. Обсуждение результатов

### 3.1. Смешанно-халькогенидные кластерные комплексы: подходы к синтезу и строение

Разработка селективных методов синтеза смешанно-халькогенидных комплексов переходных металлов является нетривиальной задачей и своеобразным вызовом для химика-синтетика. В случае металлокластеров, в которых присутствуют мостиковые атомы халькогена, отличающиеся по геометрическому расположению, селективность может быть достигнута либо путем кластерной самосборки, при которой два разных атома халькогена входят в специфические позиции, либо с помощью селективного обмена халькогена благодаря различной реакционной способности структурно неэквивалентных атомов халькогена. С этой точки зрения трехъядерные кластеры  $\{M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q_2)_3\}^{4+}$  ( $M = Mo, W; Q = S, Se, Te$ ) являются подходящими объектами для изучения селективности. Они содержат три сорта атомов халькогена: один «шапочный» атом ( $\mu_3-Q$ ), три экваториальных атома, лежащих практически в плоскости  $M_3(\mu_2-Q_{eq})$ , три аксиальных атома, расположенных над плоскостью треугольника, противоположной «шапочному» атому ( $\mu_2-Q_{ax}$ ). Таким образом, каждый мостиковый лиганд  $\mu_2-Q_2$  можно представить как  $\mu_2-Q_{eq}Q_{ax}$ .

Дополнительный интерес для поиска селективных способов получения смешанно-халькогенидных комплексов  $\{M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q_2)_3\}^{4+}$  заключается в том, что открывается возможность для тонкого регулирования физико-химических свойств комплексов путем замены одного атома халькогена на другой. В частности, это важно при дизайне молекулярных проводников на основе халькогенидных кластеров, в которых реализуются многочисленные специфические невалентные взаимодействия  $Q...Q$ , играющие важную роль в транспорте электронов. В качестве примера можно привести хорошо известный полупроводник  $[Mo_3S_7(dmit)_3]$  с величиной  $E_a = 12-22$  мэВ, в структуре которого молекулы  $[Mo_3S_7(dmit)_3]$  связаны контактами  $\mu_3-S... \mu_2-S_2$ , образуя проводящие стопки [23]. С другой стороны, соли с переносом заряда на основе кластерных анионов  $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3Cl_6]^{2-}$  и  $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_{ax}Se_{eq})_3Br_6]^{2-}$  и бис(этилендитио)тетрагидрофульвалена проявляют свойства от полупроводящих до изоляционных, которые, в свою очередь, определяются различными типами взаимодействий халькоген-халькоген и халькоген-галоген [59, 316]. Очевидно, что синтез смешанно-халькогенидных трехъядерных кластеров, в которых атомы халькогена разного сорта будут занимать строго определенные позиции, поможет лучше понять индивидуальные вклады каждого типа невалентных взаимодействий в маршрут проводимости и оптимизировать проводящие свойства.

Для получения смешанно-халькогенидных трехъядерных кластеров можно использовать несколько подходов. Один из них подробно описан в литературном обзоре и основан на реакциях замещения халькогена в сульфидных кластерах  $\{M_3S_7\}$  под действием  $SePPh_3$  или  $KNCS_e$ , что приводит к селективному замещению трех экваториальных атомов серы на атомы

селена с образованием  $\{M_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_{ax}Se_{eq})_3\}^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) [57, 317]. Этот подход позднее был использован для получения кластера  $\{W_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_{ax}Se_{eq})_3\}^{4+}$  при взаимодействии  $W_3Te_7Br_4$  с  $KNCSe$  [65]. Для расширения этих реакций в рамках данной диссертационной работы проводились реакции малодоступных теллуридных кластеров  $\{M_3Te_7\}$  в виде устойчивых дитиофосфатных комплексов  $[M_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$  с такими электрофилами, как  $Br_2$  и  $S_2Cl_2$ . Эти реакции протекают с меньшей степенью региоселективности и приводят к образованию комплексов  $[M_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_{ax}Se_{eq})_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$  в качестве основного продукта, содержащих лиганд  $\mu_2-TeS^{2-}$  (см. раздел **3.1.2.2**). Еще менее региоселективный обмен халькогена наблюдается при синтезе дитиолатных комплексов  $[Mo_3Se_7(\text{дитиолат})_3]^{2-}$ , которые в присутствии свободного дитиолата превращаются в  $[Mo_3(Se/S)_7(\text{дитиолат})_3]^{2-}$ . В данном случае замещение идет глубже, затрагивая и аксиальные атомы халькогена (см. раздел **3.1.2.3**).

Другой известный подход заключается в реакциях селенидных кластеров  $\{Mo_3Se_4\}^{4+}$  и  $\{W_3Se_4\}^{4+}$  с источником серы (к примеру,  $P_4S_{10}$  в этаноле) с образованием кластеров  $\{M_3(\mu_3-Se)(\mu_2-Se_{ax}Se_{eq})_3\}^{4+}$  [63]. В этих реакциях монохалькогенидные лиганды  $\mu_2-Se^{2-}$  превращаются в дихалькогенидные  $\mu_2-SeS^{2-}$ .

Все перечисленные превращения затрагивают только мостиковые лиганды. «Шапочный» атом халькогена держится очень крепко и может быть замещен только в достаточно жестких условиях (реакции сплавления с  $KNCSe$ , см. раздел **1.1.2**) [65].

Еще одним способом селективного введения атомов халькогена разного сорта является метод самосборки, основанный на том, что в присутствии источников двух разных халькогенов кластерное ядро собирается предпочтительно вокруг более легкого атома, который, таким образом, занимает позицию максимальной связности ( $\mu_3$  в случае треугольных кластеров). В качестве примера можно привести упомянутые в литературном обзоре высокотемпературные реакции в системах  $Re_2O_7/OsO_4-S/SeCl_2$ , которые приводят к трехъядерным кластерам  $\{M_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se_2)_3\}$  ( $M = Re, Os$ ), содержащим в  $\mu_3$ -позиции атом серы [79]. Что касается трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама, то примеров таких реакций нет. В данной работе проводились высокотемпературные реакции самосборки кластеров из простых веществ (металл, халькоген, галоген) в вакуумированных запаянных ампулах в присутствии одновременно двух сортов халькогена в заданном стехиометрическом соотношении, что позволило синтезировать новые смешанно-халькогенидные комплексы молибдена и вольфрама, в том числе и теллур-содержащие, о которых пойдет речь в подглавах **3.1.1.1** и **3.1.1.2**. Кроме того, используя этот подход, удалось получить и смешанно-халькогенидный кластер тантала  $Ta_4(\mu_4-S)S_{0.5}Se_{7.5}I_8$  (раздел **3.1.1.3**), в котором  $\mu_4$ -позиция занята исключительно атомом серы, что свидетельствует об универсальности данного подхода.

### 3.1.1. Высокотемпературные реакции самосборки кластеров из простых веществ

#### 3.1.1.1. Кластеры $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\}^{4+}$ и $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$ (M = Mo, W)

Для селективного введения атома серы в «шапочную» позицию ( $\mu_3\text{-Q}$ ) с целью получения ранее не известных кластеров  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\}^{4+}$  и  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$  на первом этапе проводили высокотемпературные реакции самосборки из простых веществ (металл, халькоген, галоген) в вакуумированных запаянных ампулах в присутствии одновременно серы и селена в мольном соотношении S:Se = 1:6 [318]. Данная процедура аналогична той, что широко используется для получения полимерных халькогалогенидов  $\text{M}_3\text{Q}_7\text{X}_4$ . Отличие состоит лишь в том, что вместо одного халькогена в реакцию вводятся два сорта халькогена в нужном стехиометрическом соотношении. При взаимодействии Mo, S, Se и Br<sub>2</sub> в соотношении 3:1:6:2 при 350°C получен продукт, который, предположительно, имеет состав “Mo<sub>3</sub>SSe<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>”, исходя из заданной стехиометрии.



Далее этот продукт вводился в твердофазную реакцию с Bu<sub>4</sub>NBr в вибрационной мельнице с последующей экстракцией ацетонитрилом, что привело к образованию бромидного комплекса  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\text{Br}_6]^{2-}$ . Комплекс выделен в виде соли (Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>{[Mo<sub>3</sub>( $\mu_3\text{-S}$ )( $\mu_2\text{-Se}_2$ )<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>]Br} (I) и содержит новое кластерное ядро  $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\text{Se}_2)_3\}^{4+}$ , в котором атом серы занимает «шапочную» позицию [318].



Аналогично можно получить и закристаллизовать соль (Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>{[Mo<sub>3</sub>( $\mu_3\text{-Se}$ )( $\mu_2\text{-Se}_2$ )<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>]Br} (II), исходя из Mo<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>Br<sub>4</sub>, в которой кластерный остов состоит исключительно из атомов селена [318]. Схематично, строение кластеров  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\}^{4+}$  и  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\}^{4+}$  представлено на рис. 98.

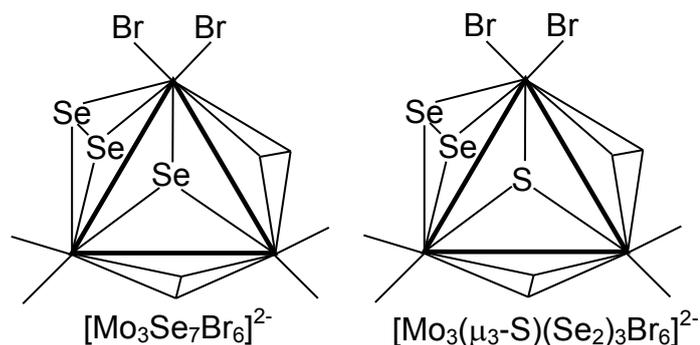


Рис. 98. Схематичное представление кластеров  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\}^{4+}$  и  $\{\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\}^{4+}$

Реакции  $\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$  и “W<sub>3</sub>SSe<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>” (полученного по аналогии с “Mo<sub>3</sub>SSe<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>”) в этих же условиях изначально приводят к коричневым растворам  $[\text{W}_3\text{Q}_7\text{Br}_6]^{2-}$  (Q = Se, S/Se) после экстракции CH<sub>3</sub>CN, которые постепенно превращаются в зеленые растворы

предположительного состава  $[W_3Q_4(CH_3CN)_{6-x}Br_x]^{(4-x)+}$  с выпадением осадка красного селена [318].

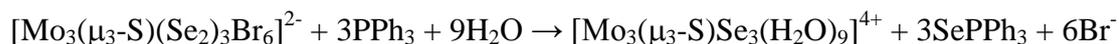
Схожим образом ведет себя оксалатный комплекс  $[W_3Se_7(C_2O_4)_3]^{2-}$  (красного цвета), который легко превращается в зеленый  $[W_3Se_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$  в водном растворе [319].

Соединения  $(Bu_4N)_3\{[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3Br_6]Br\}$  и  $(Bu_4N)_3\{[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-Se)_3Br_6]Br\}$  образуют устойчивые на воздухе растворы в  $CH_2Cl_2$ . Напротив, растворы в  $CH_3CN$  неустойчивы и разлагаются с образованием желтых осадков, вероятно, из-за образования нейтральных комплексов типа  $[Mo_3Q_7Br_4(CH_3CN)_2]$ , в которых два бромидных лиганда замещены на ацетонитрил, или олигомерных продуктов.

КР-спектр  $(Bu_4N)_3\{[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3Br_6]Br\}$  показывает полосу при  $448\text{ см}^{-1}$ , которая относится к колебаниям фрагмента  $Mo_3-\mu_3-S$  [317]. Для подтверждения этого отнесения было получено изотопмерное соединение  $(Bu_4N)_3\{[Mo_3(\mu_3-^{34}S)(\mu_2-Se)_3Br_6]Br\}$  при использовании изотопочистой серы  $^{34}S_8$  на стадии высокотемпературной реакции. В спектре этого изомера соответствующая полоса смещена на  $11\text{ см}^{-1}$  ( $437\text{ см}^{-1}$ ), что находится в соответствии с изотопным сдвигом  $^{32}S \rightarrow ^{34}S$ .

$^{77}Se$  ЯМР спектр раствора  $(Bu_4N)_3\{[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-Se)_3Br_6]Br\}$  в  $CH_2Cl_2$  показывает три основных сигнала при 700.3, 286.6, -133.7 м.д. в соответствии с тремя типами атомов селена. Интересно, что эти сигналы соседствуют с менее интенсивными сигналами, которые можно отнести к смешанно-галогенидным формам  $[Mo_3Se_7Br_{6-x}Cl_x]^{2-}$ , образующихся из-за возможного присутствия  $HCl$  в растворителе. Эта гипотеза подтверждается тем, что при добавлении избытка  $PPNCl$  интенсивность этих сигналов возрастает, а интенсивность сигналов от  $[Mo_3Se_7Br_6]^{2-}$  уменьшается. В  $^{77}Se$  ЯМР спектре раствора  $(Bu_4N)_3\{[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3Br_6]Br\}$  наблюдаются только два сигнала при  $\delta = 256.3$  и  $-132.0$  м.д., относящиеся к лиганду  $\mu_2-Se_2$ . Сигнал от  $\mu_3-Se$  в районе 700 м.д. отсутствует. Менее интенсивные сигналы от форм  $[Mo_3S(\mu_2-Se)_3Br_{6-x}Cl_x]^{2-}$  также присутствуют в спектре [318].

Акватация бромидного комплекса  $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3Br_6]^{2-}$  в 4M  $Hpts$  с последующим добавлением стехиометрического количества  $PPh_3$  в  $CH_2Cl_2$  и хроматографической очисткой на катионнообменной смоле Dowex 50W-X2 приводит к образованию ранее не известного аква-комплекса  $[Mo_3(\mu_3-S)Se_3(H_2O)_9]^{4+}$  согласно уравнению [318]:



В этой реакции фосфин взаимодействует с экваториальными атомами селена с образованием  $SePPh_3$ . При этом кластер  $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3\}^{4+}$  превращается в кластер  $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3\}^{4+}$ . О схожем превращении кластера  $\{Mo_3Se_7\}^{4+}$  в кластер  $\{Mo_3Se_4\}^{4+}$  сообщалось ранее [320].

После окончания реакции с  $PPh_3$  раствор продукта разбавлялся водой и наносился на катионнообменную смолу Dowex 50W-X2. После этого смола промывалась последовательно

растворами 0.1M и 0.2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В качестве элюента использовался раствор 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ранее было установлено, что разбавленная серная кислота является более подходящей для эффективного разделения оксосульфидных аква-ионов [Mo<sub>3</sub>O<sub>x</sub>S<sub>4-x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>, чем разбавленная соляная кислота. Электронный спектр очищенного раствора в 1M HCl (рис. 99) показывает две полосы поглощения в видимой области при λ<sub>max</sub> = 430 нм (ε = 7065 M<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> на Mo<sub>3</sub>) и 650 нм (ε = 630 M<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> на Mo<sub>3</sub>). Вторая полоса смещена на 31 нм в более коротковолновую область по сравнению с [Mo<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> (681 нм).

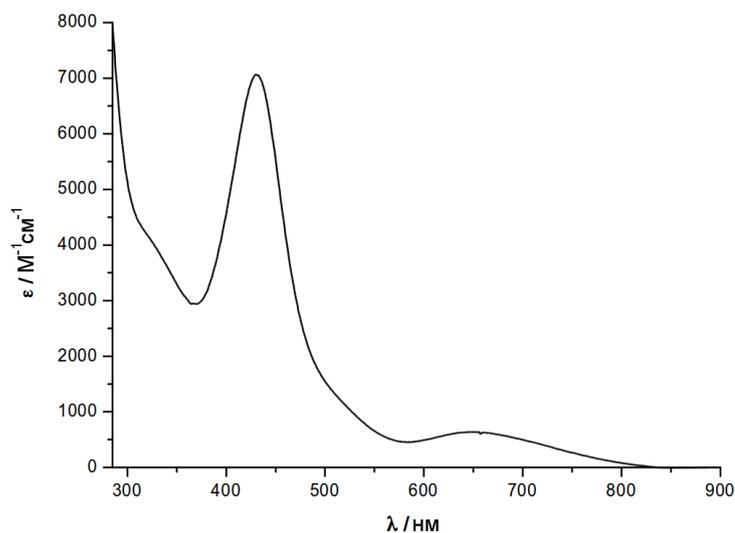


Рис. 99. ЭСП [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-Se)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> в 1 M HCl

Для подтверждения индивидуальности полученного продукта, аква-комплекс вводился далее в реакцию с ацетилацетоном (Насас) и пиридином, как описано в литературе [109]. Выделенный твердый продукт ацетилацетонатного комплекса [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)Se<sub>3</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) анализировался с помощью электроспрей-масс-спектрометрии (ESI-MS). Масс спектр раствора комплекса в ацетонитриле, записанный при U<sub>c</sub> = 10 В, представлен на рис. 100.

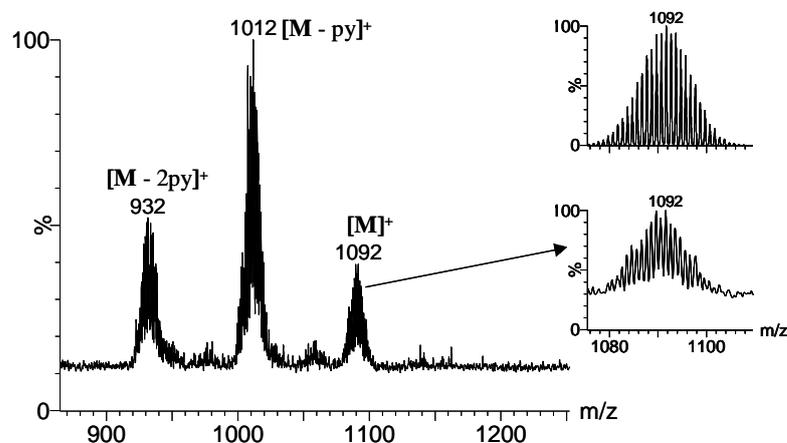


Рис. 100. Положительная область масс-спектра (ESI) [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)Se<sub>3</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) в CH<sub>3</sub>CN (U<sub>c</sub> = 10 В).

Вставка показывает теоретическое (вверху) и экспериментальное (внизу) изотопное распределение для [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)Se<sub>3</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. [M]<sup>+</sup> = [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)Se<sub>3</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [M-py]<sup>+</sup> = [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)Se<sub>3</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [M-2py]<sup>+</sup> = [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)Se<sub>3</sub>(асас)<sub>3</sub>(py)]<sup>+</sup>

Даже в условиях мягкой ионизации ( $U_c = 10$  В) псевдо-молекулярный ион  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$  ( $m/z = 1092$ ) детектировался как минорная форма. Два дополнительных пика, отвечающих потере одной или двух молекул пиридина,  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{acac})_3(\text{py})_2]^+$  ( $m/z = 1012$ ) и  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{acac})_3(\text{py})]^+$  ( $m/z = 932$ ), соответственно, также наблюдались в масс-спектре. Эти результаты свидетельствуют о слабой координации пиридина к атомам молибдена. Увеличение величины  $U_c$  (вплоть до 60 В) приводит к увеличению степени диссоциации молекул пиридина. К примеру, при  $U_c = 60$  В основной пик в масс-спектре соответствует форме  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{acac})_3]^+$  ( $m/z = 852$ ), в которой отсутствуют все три молекулы пиридина, в то время как относительные интенсивности пиридин-содержащих форм  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{acac})_3(\text{py})_n]^+$  ( $n = 1-3$ ) значительно снижаются. Кластерное ядро  $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3\}^{4+}$  не фрагментирует в этих экспериментальных условиях, демонстрируя высокую прочность.

Полученный комплекс  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  показывает схожее химическое поведение, что и его полностью селеновый аналог  $[\text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  [321]. Коричневый раствор комплекса  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  реагирует с  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  при  $130^\circ\text{C}$  в запаянной ампуле, давая красно-коричневый раствор кубанового комплекса  $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Se})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ , который на воздухе превращается в зеленый раствор  $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Se})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$  (рис. 101). ЭСП очищенного на колонке раствора  $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Se})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$  в 2М HCl показывает две полосы при 323 и 662 нм. Для сравнения ЭСП  $[\text{Mo}_4\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$  в 2М Hpts также содержит две полосы в видимой области при 425 и 662 нм [248]. Нагревание раствора  $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Se})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$  при  $90^\circ\text{C}$  на воздухе приводит к деградации комплекса и образованию исходного комплекса  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ , идентифицированного с помощью ЭСП.

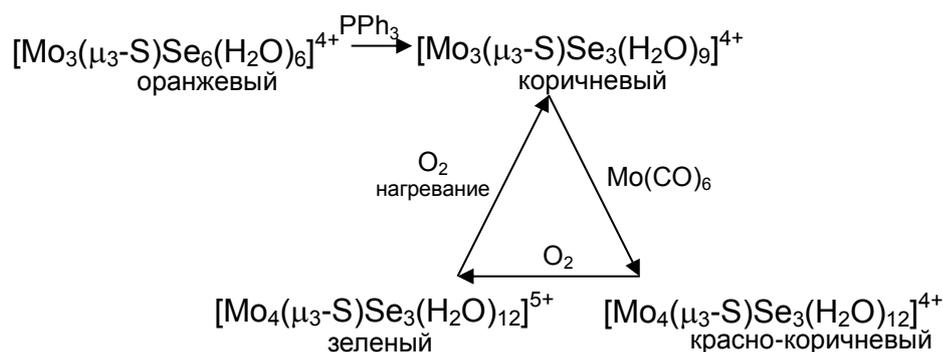


Рис. 101. Превращения аква-комплексов молибдена

Теоретически возможны два пути деградации кубанового кластера. Во-первых, куб  $\text{Mo}_4\text{SSe}_3$  может потерять одну вершину в результате разрыва как связи Mo-S, так и связи Mo-Se. Это должно приводить к кластеру  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_2$ , в котором один атом серы занимает  $\mu_2$ -позицию (такой кластер не получен к настоящему времени). Во-вторых, возможен

разрыв трех связей Mo-Se, что приведет к исходному кластеру  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3$ , что и наблюдается в нашем случае. Второй путь фрагментации предпочтителен, вероятно, из-за относительной легкости разрыва связей Mo-Se.

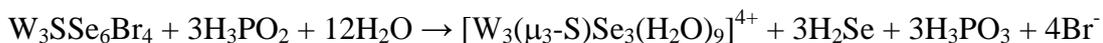
Известно, что аква-комплексы кластеров  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) образуют супрамолекулярные аддукты с макроциклическими кавитандами, в частности, с кукурбит[6]урилом (CB[6]). Эти аддукты хорошо кристаллизуются даже из миллимолярных водных растворов [322]. Применяя этот подход, был получен и структурно охарактеризован аддукт состава  $\{[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]_2\text{CB}[6]\}\text{Cl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (**III**) из концентрированного раствора  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  в 2М HCl [318].

Поведение вольфрамого аналога оказалось более сложным. Оптимальный метод синтеза аква-комплексов вольфрама  $[\text{W}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) состоит в реакциях кластерных полимеров  $\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4$  или  $\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$  с  $\text{H}_3\text{PO}_2$  в концентрированной соляной кислоте [323]. В этом случае не требуется предварительного получения и выделения бромидных комплексов из соответствующих полимеров, как в случае молибдена. По этой причине полимер “ $\text{W}_3\text{SSe}_6\text{Br}_4$ ” сразу вводился в реакцию с  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Интересно, что продуктами этой реакции оказались все формы в ряду  $[\text{W}_3\text{S}_x\text{Se}_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ , что говорит о низкой селективности реакции сасмосборки в данном случае. Наличие в растворе сразу пяти форм, демонстрирующих схожее поведение на катионно-обменной смоле, крайне затруднило их полное разделение [318].

Использование стандартных условий разделения на смоле Dowex (комнатная температура, 2М HCl в качестве элюента) приводит к образованию пурпурной (преимущественно  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  на основании ЭСП), синей и зелёной (основной) фракций. При добавлении кукурбит[6]урила к синему раствору получены кристаллы  $[\text{W}_3\text{S}_3\text{Se}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cl}_2]_2\text{Cl}_2(\text{CB}[6]) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (процедура получения и выделения кристаллов аналогична той, что приведена для соединений **III** и **IV**). Из зеленого раствора кристаллизуется  $[\text{W}_3\text{S}_{1.5}\text{Se}_{2.5}\text{Cl}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{7.5}]_2\text{Cl}_5(\text{CB}[6]) \cdot 18.5\text{H}_2\text{O}$  [324]. В обоих случаях  $\mu_2$ -мостиковые позиции заняты как серой, так и селеном (см. описание кристаллических структур). Это говорит о том, что исходные растворы представляют собой смесь аква-комплексов с разным соотношением S/Se и для их разделения требуются специальные условия.

Попытка использования гель-колоночной хроматографии на сефадексе (Sephadex G10), не привела к успеху, хотя ранее этот метод успешно использовался для разделения смеси аква-ионов  $[\text{M}_3\text{O}_x\text{S}_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [325]. Только разделение на катионно-обменной смоле Dowex в условиях очень медленного элюирования с помощью 0.5М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 4°C позволило выделить зеленую фракцию, обогащенную  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (74%), но содержащую также  $[\text{W}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (20%) и  $[\text{W}_3\text{S}_2\text{Se}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (6%), что было доказано с помощью масс-спектрометрии продукта реакции с Насас. Тем не менее, полное разделение этих селен-содержащих форм не было достигнуто, по-видимому, из-за их неустойчивости (наблюдалось

образование красного селена) в условиях очень больших времен элюирования (дни и даже недели). Так, элюирование с помощью 0.2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 4°C в течение нескольких недель приводит к тому, что форма с меньшим содержанием селена ([W<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>) становится доминирующей вместо [W<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)Se<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>. Реакцию образования [W<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)Se<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> можно описать следующим уравнением:

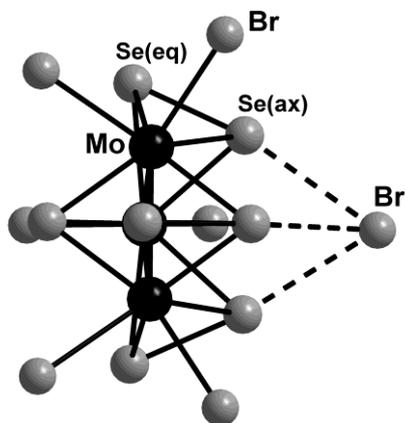


Зеленые кристаллы состава {[W<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-Se)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CB[6]}Cl<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O (**IV**) были получены при добавлении CB[6] к зеленому раствору в 2 M HCl с преимущественным содержанием [W<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)Se<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>. В μ<sub>2</sub>-мостиковых позициях не наблюдается статистика S/Se (см. ниже), т.е. соединение содержит исключительно кластерное ядро {W<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-Se)<sub>3</sub>}<sup>4+</sup>.

Интересно отметить, что если на стадии высокотемпературной реакции вводить большее количество серы, соответствующее стехиометрии “W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>”, то конечным продуктом реакции в аналогичных условиях является пурпурный [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>. Селенсодержащие формы не обнаружены. Образование [W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> можно представить следующим уравнением:

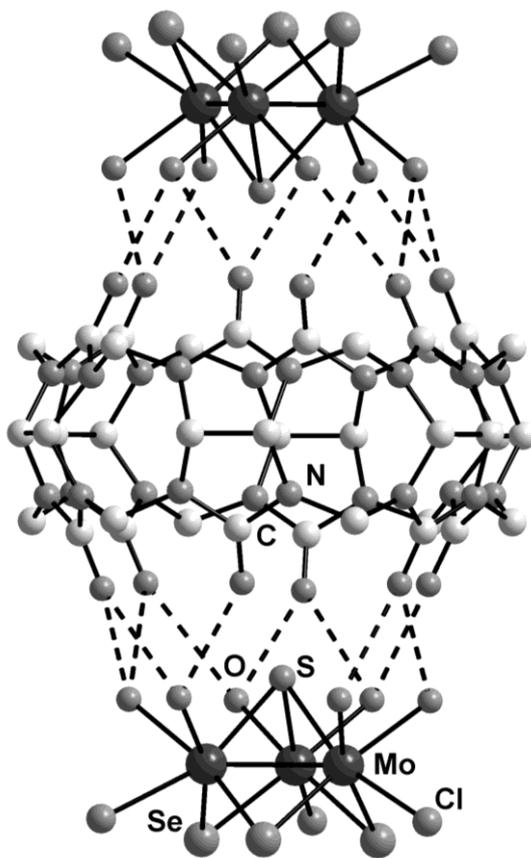


*Описание кристаллических структур.* Кристаллические структуры определены для соединений (Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>{[Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-Se)(μ<sub>2</sub>-Se)<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>]Br} (**II**), {[Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-Se)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CB[6]}Cl<sub>2</sub>·11H<sub>2</sub>O (**III**), [W<sub>3</sub>S<sub>3</sub>Se(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CB[6])·15H<sub>2</sub>O, [W<sub>3</sub>S<sub>1.5</sub>Se<sub>2.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7.5</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>(CB[6])·18.5H<sub>2</sub>O и {[W<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-Se)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CB[6]}Cl<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O (**IV**). Соединение **I** изоструктурно соединению **II**, но кристаллы хорошего качества не были получены. Соединение (Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>{[Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-Se)(μ<sub>2</sub>-Se)<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>]Br} (**II**) является единственным примером структурно охарактеризованной соли с анионом [M<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>X<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Структура определена в 2009 году, хотя первые комплексы этого типа описаны в 1991 году [301]. Характерной особенностью этой структуры является образование анионных ассоциатов {[Mo<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>Br<sub>6</sub>]Br}<sup>3-</sup> (рис. 102) через короткие контакты Se<sub>ax</sub>...Br (3.02-3.14 Å), которые отвечают слабому донированию электронной плотности с лигандов Br<sup>-</sup> на σ\*-орбитали лигандов Se<sub>2</sub><sup>2-</sup> [83, 291, 326].



**Рис. 102.** Строение анионного ассоциата  $\{[Mo_3Se_7Br_6]Br\}^{3-}$  в **II**.  
Короткие контакты  $Se_{ax} \dots Br$  (3.02-3.14 Å) показаны пунктиром

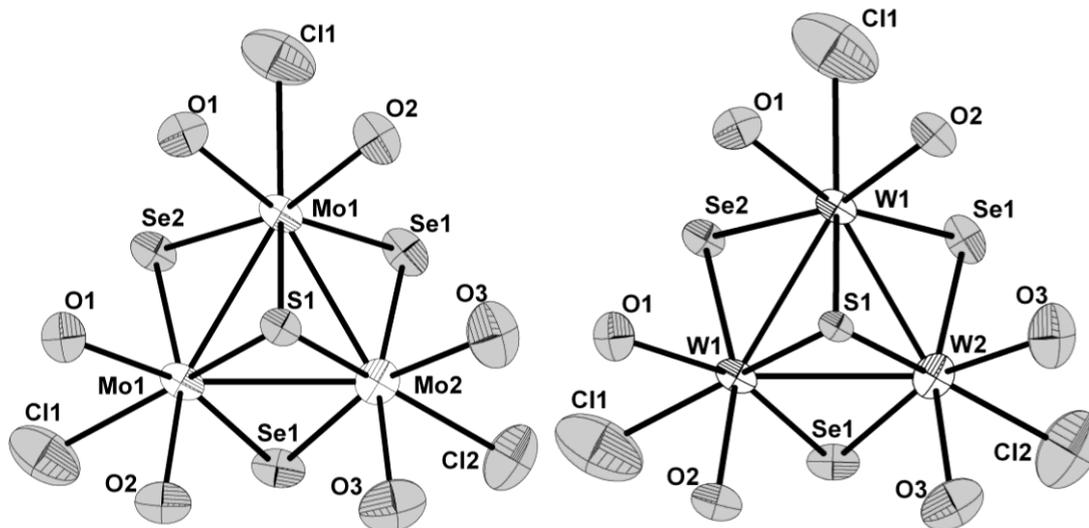
Кристаллические структуры соединений **III** и **IV** построены из кластерных катионов  $[M_3(\mu_3-S)Se_3(H_2O)_6Cl_3]^+$ , которые образуют супрамолекулярные аддукты с кукурбит[6]урилом (**CB[6]**) типа 2:1 (два кластера на один **CB[6]**, рис. 103) посредством водородных связей между шестью молекулами воды аква-комплекса и атомами кислорода портала **CB[6]** ( $O \cdots O$ , 2.70-3.04 Å для **III** и 2.70-2.92 для **IV**) [318]. Схожие аддукты 2:1 присутствуют в  $\{[Mo_3(\mu_3-O)(\mu_2-O)_3Cl_3(H_2O)_6]_2CB[6]\}Cl_2 \cdot 14H_2O$  [327] и  $\{[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-O)_3Cl_3(H_2O)_6]_2CB[6]\}Cl_2 \cdot 15H_2O$  [328].



**Рис. 103.** Строение супрамолекулярного аддукта  $\{[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3(H_2O)_6Cl_3]_2CB[6]\}^{2-}$  в **III**.  
Взаимодействия  $O \cdots O$  показаны пунктиром

Строение кластерных катионов  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]^+$  и  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})\text{Se}_3(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]^+$  показано на рис. 104. Катионы содержат треугольник  $\text{M}_3$  (Mo-Mo 2.76-2.77 Å; W-W 2.74-2.76 Å), декорированный одним лигандом  $\mu_3\text{-S}$  (Mo-S 2.36 Å; W-S 2.38-2.39 Å) и тремя лигандами  $\mu_3\text{-Se}$  (Mo-Se 2.39-2.41 Å; W-Se 2.42-2.43 Å). Три хлоридных лиганда расположены в транс-положении к  $\mu_3\text{-S}$  (Mo-Cl 2.46-2.48 Å; W-Cl 2.40-2.43 Å), что является типичным расположением для обеспечения комплементарности водородных связей между аква-ионом и кавитандом. Каждый атом металлы координирован двумя молекулами воды, расположенными в цис-положении к  $\mu_3\text{-S}$  (Mo-O 2.17-2.22 Å; W-O 2.20-2.22 Å). Аналогичное расположение Cl и  $\text{H}_2\text{O}$  наблюдается в катионах  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O})_3\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ,  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-O})_3\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  и  $[\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Q})_3\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  (Q = S, Se; M = Mo, W), образующих аддукты с CB[6] [327-332].

Расстояния Mo-Mo в **III** на 0.04 Å короче, чем в  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se})_3\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  [330], но значительно длиннее, чем в  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O})_3\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  (2.51 Å) [327] и  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-O})_3\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  (2.57 Å) [328]. Как ожидалось, расстояния W-W в **IV** немного длиннее, чем в  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$  (2.71-2.73 Å) [333] и несколько короче, чем в  $[\text{W}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{pts})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (2.75-2.77 Å) [298].



**Рис. 104.** Строение  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]^+$  в **III** и  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]^+$  в **IV** (эллипсоиды 50% вероятности)

Соединения  $[\text{W}_3\text{S}_3\text{Se}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cl}_2]_2\text{Cl}_2(\text{CB}[6]) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{W}_3\text{S}_{1.5}\text{Se}_{2.5}\text{Cl}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{7.5}]_2\text{Cl}_5(\text{CB}[6]) \cdot 18.5\text{H}_2\text{O}$  имеют аналогичное строение. В катионе  $[\text{W}_3\text{S}_3\text{Se}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cl}_2]^+$  позиция  $\mu_3$ -мостикового атома занята полностью серой, в то время как в двух кристаллографически независимых  $\mu_2$ -мостиковых позициях имеется две статистики S/Se с кратностями 0.6667/0.3333 и 0.1333/0.1667, соответственно. При уточнении не удаётся разделить данные позиции. Таким образом, в кристалле  $[\text{W}_3\text{S}_3\text{Se}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cl}_2]_2\text{Cl}_2(\text{CB}[6]) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  имеются ассоциаты с CB[6], содержащие кластеры  $\{\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3\}^{4+}$  и  $\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3^{4+}$ .

В катионе  $[\text{W}_3\text{S}_{1.5}\text{Se}_{2.5}\text{Cl}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{7.5}]^{2.5+}$   $\mu_3$ -мостиковая позиция полностью занята атомом S

и одна из двух кристаллографически независимых  $\mu_2$ -мостиковых позиций занята атомом Se. Во второй  $\mu_2$ -позиции наблюдается статистика S/Se с кратностями 0.25/0.75. Таким образом, в кристалле  $[\text{W}_3\text{S}_{1.5}\text{Se}_{2.5}\text{Cl}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{7.5}]_2\text{Cl}_5(\text{CB}[6]) \cdot 18.5\text{H}_2\text{O}$  присутствуют ассоциаты, содержащие кластеры  $\{\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_2\}^{4+}$  и  $\{\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$ .

### 3.1.1.2. Синтез теллурсодержащих комплексов $[\text{Mo}_3\text{QTe}_6(\text{dtp})_3](\text{dtp})$ (Q = S; Se)

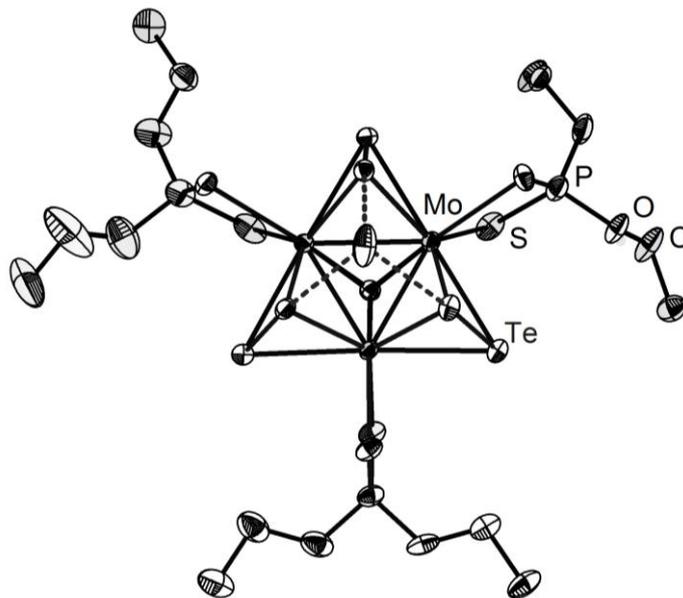
Как обсуждалось в предыдущем разделе, для селективного введения более легкого атома халькогена в «шапочную» позицию можно использовать метод самосборки, основанный на высокотемпературной реакции в запаянной ампуле в присутствии двух халькогенов в заданном соотношении. Аналогичный подход был использован для получения смешанных по халькогену кластеров (S/Te и Se/Te). Для этого в реакции вводились Mo, Te, Q (Q = S, Se) и  $\text{Br}_2$  в мольном соотношении 3:6:1:2. Полученные продукты подвергались твердофазным реакциям с Kdtp в условиях механической активации, что является эффективным способом «вырезания» теллуридных кластеров из полимерной цепочки (см. раздел 3.1.2.2) Таким путем получены дитиофосфатные комплексы  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Te}_2)_3(\text{dtp})_3]^+$ , содержащие в  $\mu_3$ -позиции атом серы или селена [334]:



По данным ESI-MS вторым продуктом этих реакций является оксопроизводное  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Te}_2)_3(\text{dtp})_3]^+$ . Так, спектр ESI-MS раствора VI показывает два изотопных распределения с максимумами примерно одинаковой интенсивности при  $m/z = 1627$  и  $1644$ , соответствующих кластерным катионам  $[\text{Mo}_3\text{OTe}_6(\text{dtp})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{STe}_6(\text{dtp})_3]^+$ , соответственно. Однако данную смесь не удастся разделить хроматографически на силикагеле и выделить каждый из комплексов в чистом виде [334].

Геометрия кластерного ядра  $\{\text{Mo}_3\text{QTe}_6\}^{4+}$  в соединении V схожа с таковой для ранее описанных теллуридных комплексов [291]. Лиганды  $\text{dtp}^-$  бидентатно связаны с атомами молибдена аналогично тому, как это имеет место в других дитиофосфатных комплексах [291, 335]. В кристаллических структурах кластеров  $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}^{4+}$  (M = Mo, W; Q = S, Se, Te) практически всегда наблюдаются так называемые аксиальные контакты [291] с участием аксиальных атомов халькогена ( $\text{Q}_{\text{ax}}$ ) лигандов  $\text{Q}_2$ . Структура V (рис. 105) – не исключение. В ней три аксиальных атома теллура ( $\text{Te}_{\text{ax}}$ ) образуют сильно укороченные контакты (3.130(6)–3.160(6) Å) с одним из атомов серы внешнесферного дитиофосфатного лиганда. Это приводит к образованию нейтральных катион-анионных ассоциатов  $\{[\text{Mo}_3\text{QTe}_6(\text{dtp})_3](\text{dtp})\}$ . Подобные ассоциаты наблюдаются в структурах  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2\text{PEt}_2)_3](\text{S}_2\text{PEt}_2)$  [336] и  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dte})_3](\text{dte})$  ( $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2$ ) [291, 337]. Следует отметить, что такие ассоциаты присутствуют не только в твердой фазе, но и могут существовать в растворе. Исследование диффузионной подвижности

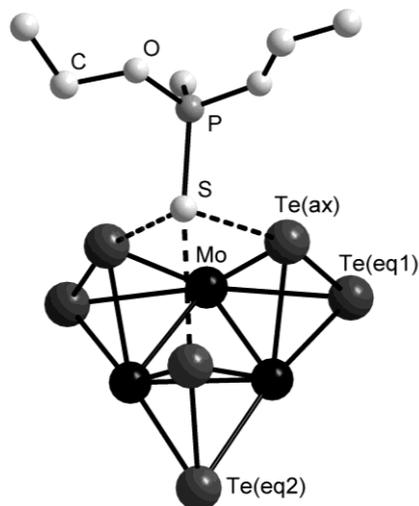
дитиокарбаматного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtc})_3](\text{dtc})$  с использованием метода **DOSY** ЯМР показало, что в хлороформе катионный и анионный фрагменты комплекса образуют ассоциат (контактную ионную пару), в то время как в сильно полярном диметилсульфоксиде эти фрагменты перемещаются независимо друг от друга [338].



**Рис. 105.** Строение кластерного катиона  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})_{0.5}(\mu_3\text{-Se})_{0.5}(\mu_2\text{-Te}_2)_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$  в **V** (эллипсоиды атомных смещений 50%-ной вероятности). Невалентные контакты  $\text{S}_{\text{dtp}} \dots \text{Te}_{\text{ax}}$  показаны пунктиром. Расстояния (Å):  $\text{M}-\text{M}$  2.7790(11)–2.7809(10),  $\text{Mo}-\mu_3\text{-O}$  1.980(14)–2.047(13),  $\text{Mo}-\mu_3\text{-Se}$  2.527(2)–2.577(2),  $\text{Mo}-\text{Te}_{\text{ax}}$  2.7310(9)–2.7514(9),  $\text{Mo}-\text{Te}_{\text{eq}}$  2.7965(10)–2.8308(10),  $\text{Mo}-\text{S}_{\text{dtp}}$  2.553(3)–2.586(2),  $\text{Te}_{\text{ax}}-\text{Te}_{\text{eq}}$  2.6484(9)–2.6890(9),  $\text{S}_{\text{dtp}} \dots \text{Te}_{\text{ax}}$  3.130(6)–3.160(6)

*Спектры ЯМР.* Спектры  $^{125}\text{Te}$  ЯМР растворов **V** и **VI** в хлороформе согласуются с данными масс-спектров и показывают четыре основных сигнала, а также два менее интенсивных, обусловленных присутствием в каждом растворе двух форм:  $[\text{Mo}_3\text{SeTe}_6(\text{dtp})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{OTe}_6(\text{dtp})_3]^+$  для **V**,  $[\text{Mo}_3\text{STe}_6(\text{dtp})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{OTe}_6(\text{dtp})_3]^+$  для **VI** [334]. Для интерпретации спектров и отнесения сигналов к конкретным формам были проведены квантово-химические расчеты [334]. Рассчитанные химические сдвиги для ряда соединений  $[\text{Mo}_3\text{QTe}_6(\text{dtp})_3](\text{dtp})$  ( $\text{Q} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) приведены в Таблице 6. Они свидетельствуют о наличии трех типов атомов теллура вместо ожидаемых двух: трех эквивалентных аксиальных ( $\text{Te}_{\text{ax}}$ ), двух экваториальных ( $\text{Te}_{\text{eq1}}$ ) и одного экваториального другого сорта ( $\text{Te}_{\text{eq2}}$ ). Неэквивалентность одного из экваториальных атомов теллура связана с несимметричной координацией дополнительного дитиофосфатного аниона в растворе (рис. 106), образующего короткие аксиальные контакты  $\text{S}_{\text{dtp}} \dots \text{Te}_{\text{ax}}$  (см. ниже). Можно предположить, что в результате этого атом  $\text{Te}_{\text{eq2}}$  более удален от аниона по сравнению с другими атомами теллура. Абсолютные величины хим. сдвигов меняются в следующей последовательности:  $\text{Te}_{\text{ax}} > \text{Te}_{\text{eq1}} > \text{Te}_{\text{eq2}}$ . Чувствительность хим. сдвигов  $\text{Te}_{\text{eq}}$  к аксиальным контактам согласуется с принятой трактовкой последних как донорно-акцепторных связей, возникающих путем донирования неподеленной пары внешнесферного аниона на  $\sigma^*$ -орбитали лиганда  $\text{Te}_2^{2-}$  [326]. Таким образом, на основании квантово-химических

расчетов два наиболее интенсивных сигнала можно интерпретировать как сигналы от  $\text{Te}_{\text{ax}}$  и  $\text{Te}_{\text{eq1}}$  комплекса  $[\text{Mo}_3\text{QTe}_6(\text{dtp})_3]^+$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ), а два менее интенсивных сигнала, присутствующих с одинаковыми значениями хим. сдвигов в спектрах обоих растворов –  $\text{Te}_{\text{ax}}$  и  $\text{Te}_{\text{eq1}}$  комплекса  $[\text{Mo}_3\text{OTe}_6(\text{dtp})_3]^+$ . В спектре раствора **V** также наблюдаются два малоинтенсивных сигнала, соседствующих с более интенсивными сигналами от  $\text{Te}_{\text{эКВ1}}$ , которые мы относим к  $\text{Te}_{\text{eq2}}$  комплексов  $[\text{Mo}_3\text{SeTe}_6(\text{dtp})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{OTe}_6(\text{dtp})_3]^+$ .



**Рис. 106.** Структура катион-анионного ассоциата  $[\text{Mo}_3\text{QTe}_6(\text{dtp})_3](\text{dtp})$

Данные  $^{31}\text{P}$  ЯМР согласуются с данными  $^{125}\text{Te}$  ЯМР. Для растворов **V** и **VI** зафиксированы два основных сигнала от координированных дитиофосфатных групп комплексов  $[\text{Mo}_3\text{QTe}_6(\text{dtp})_3]^+$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) и  $[\text{Mo}_3\text{OTe}_6(\text{dtp})_3]^+$  и два меньших по интенсивности сигнала от внешнесферных анионов  $\text{dtp}^-$ , связанных с аксиальными атомами теллура. В спектре  $^{77}\text{Se}$  ЯМР раствора **V** наблюдается один сигнал от атома селена в  $\mu_3$ -положении (617.18 м.д.) от комплекса  $[\text{Mo}_3\text{SeTe}_6(\text{dtp})_3]^+$ .

Спектр  $^{125}\text{Te}$  ЯМР раствора  $[\text{Mo}_3\text{Te}_7(\text{dtp})_3]\text{I}$  показывает характерный набор из трех сигналов при 256, -23 и -790 м.д. Были рассчитаны хим. сдвиги для соединений  $[\text{Mo}_3\text{Te}_7(\text{dtp})_3]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{dtp}, \text{Br}, \text{I}$ ), в которых присутствуют контакты  $\text{Te}_{\text{ax}}\dots\text{X}$ , и установлена последовательность, в которой следуют сигналы в спектрах (по абсолютной величине хим. сдвига):  $\mu_3\text{-Te} > \text{Te}_{\text{ax}} > \text{Te}_{\text{eq}}$  (Таблица 6). Для  $[\text{Mo}_3\text{Te}_7(\text{dtp})_3](\text{dtp})$  один из экваториальных атомов теллура также существенно отличается от двух остальных и его сигнал смещен в область более отрицательных значений хим. сдвига. При переходе от  $[\text{Mo}_3\text{Te}_7(\text{dtp})_3]\text{I}$  к  $[\text{Mo}_3\text{Te}_7(\text{dtp})_3]\text{Br}$  значения хим. сдвигов от  $\mu_3\text{-Te}$  и  $\text{Te}_{\text{ax}}$  смещаются в более отрицательную область, а значения от  $\text{Te}_{\text{eq}}$  остаются практически неизменными. Интересно, что хим. сдвиги от  $\mu_3\text{-Te}$  весьма чувствительны к природе партнера X, несмотря на то, что непосредственно «шапочные» атомы теллура в контактах с X не участвуют [334].

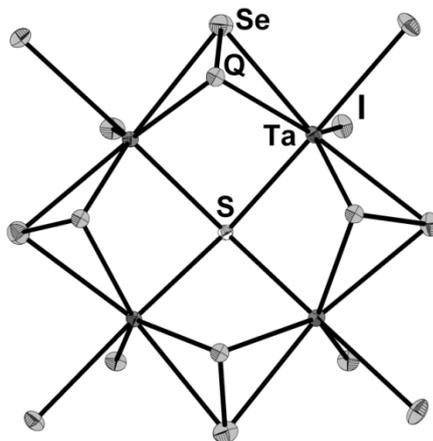
Рассчитанные и наблюдаемые (для V, VI и IX) химические сдвиги в спектрах  $^{125}\text{Te}$  ЯМР

Соединение	$\mu_3\text{-Te}$	$\text{Te}_{\text{ax}}$	$\text{Te}_{\text{eq1}}$	$\text{Te}_{\text{eq2}}$
V	-	144 ( $\text{Mo}_3\text{SeTe}_6$ ), -53 ( $\text{Mo}_3\text{OTe}_6$ )	-875 ( $\text{Mo}_3\text{SeTe}_6$ ), -856 ( $\text{Mo}_3\text{OTe}_6$ )	-880 ( $\text{Mo}_3\text{SeTe}_6$ ), -862 ( $\text{Mo}_3\text{OTe}_6$ )
VI	-	76 ( $\text{Mo}_3\text{STe}_6$ ), -52 ( $\text{Mo}_3\text{Te}_6\text{O}$ )	-883 ( $\text{Mo}_3\text{STe}_6$ ), -856 ( $\text{Mo}_3\text{OTe}_6$ )	-883 ( $\text{Mo}_3\text{STe}_6$ ), -856 ( $\text{Mo}_3\text{OTe}_6$ )
IX	256	-23	-790	-790
$[\text{Mo}_3\text{Te}_6\text{O}(\text{dtp})_4]$	-	-660, -719, -602	-1241, -1226	-1923
$[\text{Mo}_3\text{Te}_6\text{S}(\text{dtp})_4]$	-	-563, -614, -460	-1284, -1305	-1979
$[\text{Mo}_3\text{Te}_6\text{Se}(\text{dtp})_4]$	-	561, -659, -474	-1344, -1434	-2055
$[\text{Mo}_3\text{Te}_7(\text{dtp})_4]$	-231	-408, -427, -315	-1263, -1276	-1884
$[\text{Mo}_3\text{Te}_7(\text{dtp})_3\text{Br}]$	-201	-498, -499, -482	-1354, -1302	-1315
$[\text{Mo}_3\text{Te}_7(\text{dtp})_3\text{I}]$	-162	-443, -439, -423	-1358, -1308	-1315

3.1.1.3. Смешанно-халькогенидный кластер тантала  $\text{Ta}_4\text{S}_{1.5}\text{Se}_{7.5}\text{I}_8$ 

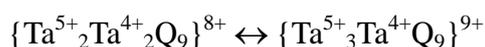
Разработанный в данной работе подход, основанный на высокотемпературных реакциях самосборки, позволил получить ряд ранее неизвестных смешанно-халькогенидных комплексов молибдена и вольфрама, обсуждаемых в двух предыдущих подглавах. В продолжение этих исследований было логично изучить возможность применимости данного подхода для других переходных металлов, в частности 5 группы, для которых также характерно образование халькогалогенидов. Для этого мы выбрали тантал. Ранее нами было показано, что тантал образует квадратные кластеры тантала  $\{\text{Ta}_4(\mu_4\text{-Q})(\mu_2\text{-Q}_2)_4\}^{8+}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ), которые являются своеобразными высшими «гомологами» рассмотренных выше треугольных кластеров [339, 340]. Эти халькогалогениды, как и халькогалогениды молибдена и вольфрама, получают высокотемпературным синтезом из простых веществ. Для получения смешанного по халькогену (S/Se) кластера нагревали смесь Ta, S, Se и  $\text{I}_2$  в мольном соотношении 4:1:8:4 при  $300^\circ\text{C}$  в течение 4 суток. В результате были получены крупные темные кристаллы халькоиодида состава  $\text{Ta}_4\text{S}_{1.5}\text{Se}_{7.5}\text{I}_8$  с выходом 50%, в котором по данным РСА  $\mu_4$ -позицию занимает исключительно сера (100% занятость) [341]. Стоит отметить, что это первое соединение, которое получено в системе Ta-S-Se- $\text{I}_2$ .

КР спектр  $\text{Ta}_4\text{S}_{1.5}\text{Se}_{7.5}\text{I}_8$  показывает слабую полосу колебаний Ta- $\mu_4$ -S при  $396\text{ см}^{-1}$ , что хорошо коррелирует с положением этой полосы в спектре  $\text{Ta}_4\text{S}_9\text{Br}_8$  ( $407\text{ см}^{-1}$ ) [1]. Соединение является структурным аналогом ранее полученных селеноиодида  $\text{Ta}_4\text{Se}_9\text{I}_8$  и тиобромида  $\text{Ta}_4\text{S}_9\text{Br}_8$  [339, 340]. Вид молекулы  $\text{Ta}_4\text{S}_{1.5}\text{Se}_{7.5}\text{I}_8$  и значения длин связей приведены на рис. 107.



**Рис. 107.** Строение  $Ta_4S_{1.5}Se_{7.5}I_8$  (эллипсоиды атомных смещений 50%-ной вероятности). Длины связей (Å): Ta-Ta 3.257(1)-3.318(1), Ta- $\mu_4$ -S 2.428(3)-2.459(3), Ta-Q 2.603(1)-2.644(1), Ta-I 2.715(1)-2.785(1), Q-Q 2.314(2)-2.351(2)

Достаточно длинные расстояния Ta-Ta (3.26-3.32 Å) согласуются со средней формальной степенью окисления тантала +4.5 в этом электроннодефицитном кластере. Соединение обратимо окисляется при +0.52 В (отн. Ag/AgCl) согласно данным ЦВА, что может быть описано следующей схемой [341]:



Таким образом, результаты, представленные в разделе **3.1.1**, показывают, что в условиях самосборки в термодинамически контролируемом высокотемпературном синтезе более легкий халькоген входит в позицию максимальной связности. Эта же закономерность наблюдается и в химии халькогенидных кластеров рения (см. литературный обзор). По-видимому, предпочтение серы над селеном и теллуrom занимать мостиковую позицию максимальной связности является общей тенденцией. Возможное объяснение этому систематическому предпочтению может быть то, что меньшая по размеру сера максимизирует связывание М-М, которое важно для общей стабильности кластерного ядра.

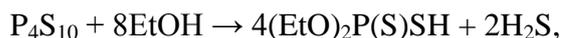
### 3.1.2. Реакции обмена халькогена

#### 3.1.2.1. Связевая изомерия в $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-SSe)_3(dtp)_3]Cl$ . Получение двух изомеров с разным типом координации лиганда $\mu_2-SSe$

В данном разделе рассматривается превращение кластера  $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3\}^{4+}$  (см. раздел **3.1.1.1**) в кластер  $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se_{ax}Se_{eq})_3\}^{4+}$ , который можно рассматривать как связевый изомер по отношению к известному кластеру  $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_{ax}Se_{eq})_3\}^{4+}$  [342].

Для синтеза двух изомеров состава  $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-SSe)_3(dtp)_3]Cl$  применялись два разных подхода (рис. 108). Один из них основан на взаимодействии аква-комплекса  $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3(H_2O)_9]^{4+}$ , получение которого подробно описано в предыдущем разделе, со свежеприготовленным раствором  $P_4S_{10}$  в этаноле. Ранее этот подход использовался для получения  $[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-Se_{ax}Se_{eq})_3(dtp)_3]Cl$  (**VII**) из  $[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-Se)_3(H_2O)_9]^{4+}$  в схожих

условиях [63]. В этих превращениях сульфид фосфора выступает как источник лиганда dtp согласно уравнению:



так и в качестве источника «активной» серы, которая превращает лиганд  $\mu_2$ -Se в  $\mu_2$ -SSe.

Наиболее вероятно, что источником этой «активной» серы является смесь ди-, три- и тетрасульфидов,  $(EtO)_2P(S)_nP(S)(OEt)_2$ , которая также образуется из  $P_4S_{10}$  и EtOH [343].

Таким образом, получен комплекс  $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se_{ax}Se_{eq})_3(dtp)_3]Cl$  (VII), в котором атомы серы лиганда  $\mu_2$ -SeS<sup>2-</sup> занимают экваториальные положения. Для получения второго изомера использовался хорошо известный подход (описанный в литературном обзоре), основанный на реакции хлоридного комплекса  $[Mo_3S_7Cl_6]^{2-}$  с SePPh<sub>3</sub> (источника селена), которая протекает селективно и дает комплекс  $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_{ax}Se_{eq})_3Cl_6]^{2-}$ . Далее при взаимодействии этого комплекса с  $P_4S_{10}$  в этаноле образуется ранее не известный дитиофосфатный комплекс  $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_{ax}Se_{eq})_3(dtp)_3]Cl$  (VIII), в котором атомы серы находятся исключительно в аксиальных позициях [342].

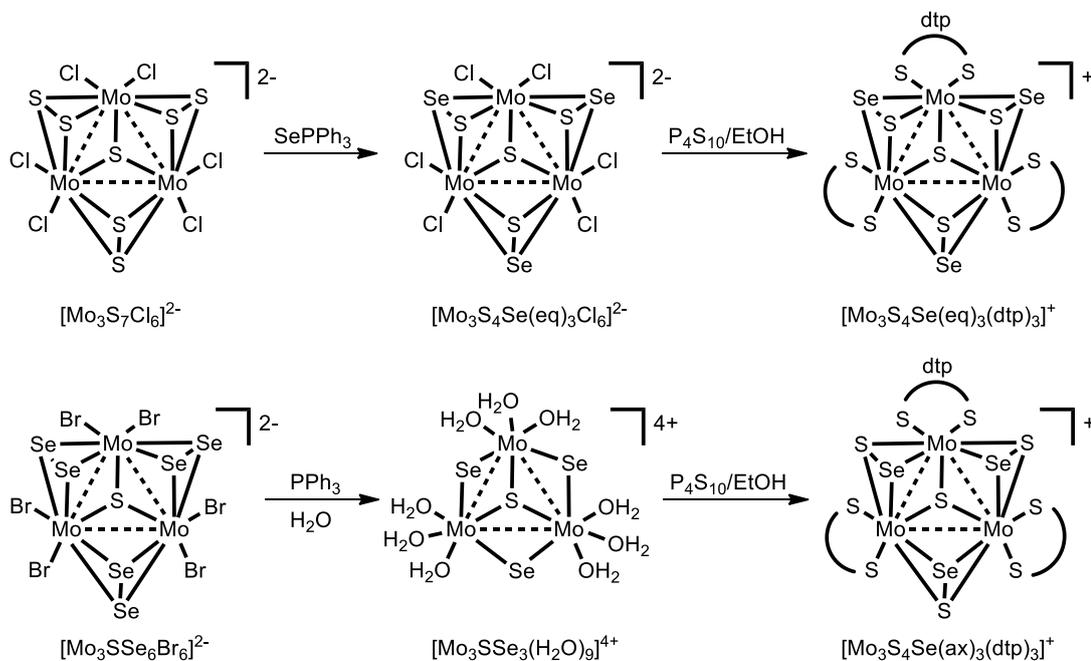
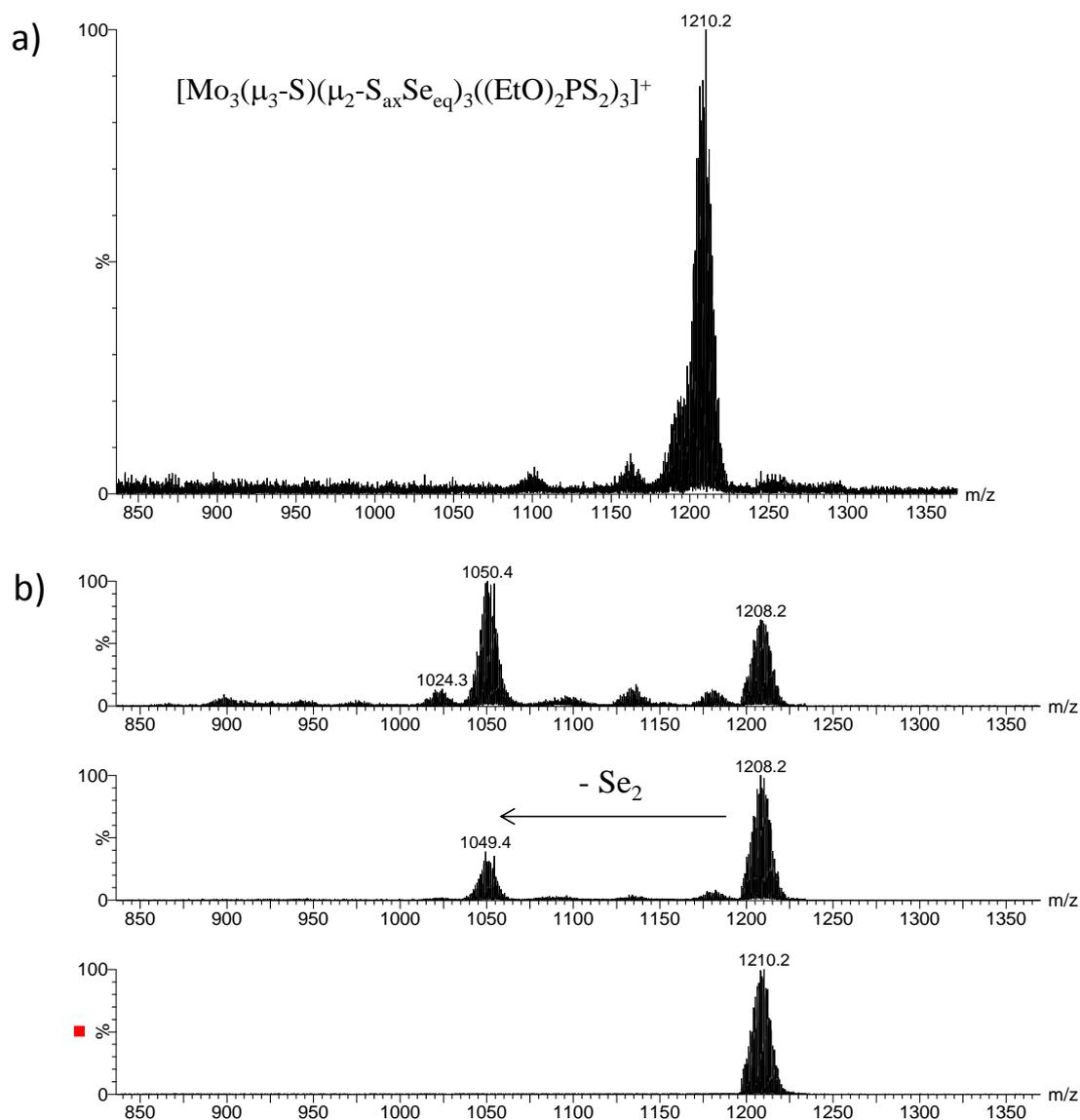


Рис. 108. Схема получения изомерных комплексов  $[Mo_3S_4Se_3(dtp)_3]^+$

Масс-спектры (ESI-MS) растворов обоих изомеров в смеси хлороформ:ацетонитрил (50:50) идентичны и показывают основной пик при  $m/z$  1210.2, который относится к псевдомолекулярному катиону  $[Mo_3S_4Se_3(dtp)_3]^+$ . Тем не менее, изомеры можно различить по характеристичным реакциям фрагментации в условиях диссоциации, индуцированной столкновениями (CID). Для кластеров типа  $\{Mo_3Q_7\}^{4+}$  газофазное селективное элиминирование молекулы “Q<sub>2</sub>” из экваториальных позиций позволяет надежно установить природу халькогена в этих положениях [344, 345]. На рис. 109 приведены масс-спектр VIII и спектры CID катиона  $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_{ax}Se_{eq})_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$ , в которых наблюдается отщепление

фрагмента  $\text{Se}_2$ . Это подтверждает то, что атомы селена занимают экваториальные позиции. Аналогично, масс-спектр CID катиона  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}})_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$  показывает элиминирование фрагмента  $\text{S}_2$  в этих же условиях [342].



**Рис. 109.** а) Масс-спектр (ESI) VIII; б) Спектр CID катиона  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}})_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$  при  $m/z = 1210$  при увеличении энергии столкновения (CE): 5 (внизу), 15 (в середине) и 25 (вверху) эВ

Спектры  $^{31}\text{P}$  ЯМР показывают один синглетный резонанс при 98.62 м.д. и 96.42 м.д. для комплексов с типом координации  $\mu_2\text{-Se}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}}$  и  $\mu_2\text{-S}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}}$ , соответственно, в типичной для дитиофосфатных комплексов области. Более чувствительными к расположению атомов халькогена в  $\mu_2\text{-SSe}^{2-}$  оказались химические сдвиги в спектрах  $^{77}\text{Se}$  ЯМР. Для комплекса с лигандом  $\mu_2\text{-Se}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}}$  наблюдается сигнал при 131 м.д., в то время как для комплекса с лигандом  $\mu_2\text{-S}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}}$  сигнал сдвинут в отрицательную область (-107 м.д.), что говорит о большей экранированности атомов  $\text{Se}_{\text{eq}}$ , чем  $\text{Se}_{\text{ax}}$ . Если эту взаимосвязь применить также к асимметрично координированным лигандам  $\text{Se}^{2-}$  в кластерах  $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\}^{4+}$ , то резонно предположить, что наиболее экранированные пики (с отрицательными химическими сдвигами)

будут относиться к атомам селена в экваториальных положениях. Так, для комплексов  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]^{2-}$  и  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\text{Br}_6]^{2-}$  соответствующие пары пиков от лиганда  $\mu_2\text{-Se}_2$  можно рационализировать следующим образом: сигналы от  $\text{Se}_{\text{ax}}$  – 287.1, 286.6 и 256.3 м.д.; от  $\text{Se}_{\text{eq}}$  – -85.8, -133.7 и -132.0 м.д, соответственно [318, 319, 346]. Сигналы от  $\mu_3\text{-Se}$  в  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]^{2-}$  находятся при 661.4 и 700.3, соответственно. Таким образом, порядок расположения хим. сдвигов в спектрах  $^{77}\text{Se}$  ЯМР следующий:  $\mu_3\text{-Se} > \text{Se}_{\text{акс}} > \text{Se}_{\text{экв}}$ . Аналогичное расположение найдено и для теллуридных комплексов (см. раздел 3.1.1.2).

Для выяснения относительной устойчивости двух связевых изомеров были проведены расчеты методом теории функционала плотности (DFT). Для упрощения дитиофосфатные лиганды были заменены на молекулы воды. В сравнительных целях оптимизировались структуры комплексов с атомами серы (изомеры **1** и **2**) и селена (изомеры **3** и **4**) в «шапочной» позиции:  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-X})(\text{Q}_{\text{eq}}\text{-Q}_{\text{ax}})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  (**1**: X = S,  $\text{Q}_{\text{eq}}$  = S,  $\text{Q}_{\text{ax}}$  = Se; **2**: X = S,  $\text{Q}_{\text{eq}}$  = Se,  $\text{Q}_{\text{ax}}$  = S; **3**: X = Se,  $\text{Q}_{\text{eq}}$  = Se,  $\text{Q}_{\text{ax}}$  = S; **4**: X = Se,  $\text{Q}_{\text{eq}}$  = S,  $\text{Q}_{\text{ax}}$  = Se). Рассчитанные энергии для комплексов **1**, **2**, **3** и **4** составили: -2.480517, -2.480518, -3.005715 и -3.005713·10<sup>-7</sup> кДж/моль, соответственно. Исходя из этих данных можно сделать вывод, что для каждой пары изомер с атомами селена в экваториальных позициях немного более устойчивый. Значения энергий орбиталей НОМО и LUMO: -1.963, -1.609 для **1**; -1.965, -1.611 для **2**; -1.964, -1.611 для **3** и -1.968, -1.612·10<sup>-3</sup> кДж/моль для **4** [342].

### 3.1.2.2. Реакции кластеров $\{\text{M}_3\text{Te}_7\}^{4+}$ (M = Mo, W) с электрофильными реагентами: обмен теллура и комплексы с лигандом $\text{TeS}^{2-}$

Теллуридные кластерные комплексы  $\{\text{M}_3\text{Te}_7\}^{4+}$  – наименее изученные представители семейства треугольных кластеров  $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}^{4+}$ . При этом большой размер и диффузные орбитали теллура делают его привлекательным лигандом, способствующим образованию кластеров [347-350]. Химические свойства теллуридных кластеров часто отличаются от свойств селенидных кластеров, в значительной степени напоминающих сульфидные аналоги [349, 351]. Повышенная тенденция теллура к участию в невалентных межмолекулярных взаимодействиях, проявляющаяся уже в структуре элементарного Te, вызывает интерес с точки зрения использования теллурсодержащих строительных блоков в супрамолекулярной химии [352].

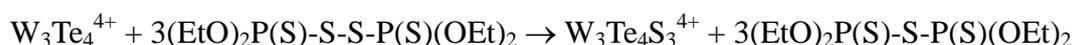
С другой стороны, связь M–Te – слабая и становится возможным замещение теллура на мостиковые атомы других халькогенов. Например, кластерные халькогалогениды  $\text{W}_3\text{Te}_7\text{Br}_4$  и  $\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{I}_4$  реагируют с расплавом KNCSe с образованием смешанных по халькогену цианидных комплексов  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu\text{-TeSe})_3(\text{CN})_6]^{2-}$  и  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu\text{-Se})_3(\text{CN})_9]^{5-}$ , как обсуждалось в разделе 1.1.2 [65]. В первой реакции мостиковый лиганд  $\mu_2\text{-Te}_2^{2-}$  превращается в  $\mu_2\text{-TeSe}^{2-}$ . Следует иметь в виду, что реакционная способность дисульфидных и деселенидных лигандов в

кластерах  $\{M_3Q_7\}^{4+}$  резко отличается от дителлуридных лигандов. Мостиковые группировки  $S_2$  и  $Se_2$  в  $\{M_3Q_7\}^{4+}$  взаимодействуют с такими нуклеофилами, как  $CN^-$ , фосфины, тиолы, с образованием кластеров  $\{M_3Q_4\}^{4+}$ , хотя кластеры  $\{M_3Te_7\}^{4+}$  в этих условиях остаются не затронутыми или требуют более основных фосфинов для отрыва теллура [67, 353]. Напротив, сульфидные и селенидные кластеры весьма устойчивы по отношению к электрофильным реагентам ( $H^+$ , дигалогены) [4]. Можно было бы ожидать, что более низкая электроотрицательность теллура сделает дителлуридные лиганды более восприимчивыми к электрофилам, однако, такие исследования не проводились до настоящей работы. В данном разделе рассматриваются реакции дитиофосфатных комплексов  $[M_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3(dtp)_3]^+$  ( $M = Mo, W$ ) с  $S_2Cl_2$  и  $Br_2$ , которые приводят к образованию новых комплексов с лигандом  $TeS^{2-}$ .

Одним из методов получения теллуридных комплексов с кластерным ядром  $\{M_3Te_7\}^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) является твердофазное взаимодействие полимерных теллуругалогенидов  $Mo_3Te_7I_4$  или  $W_3Te_7Br_4$  с подходящим соединением, которое может выступать в качестве лиганда, в вибрационной мельнице. Хотя в этих условиях протекание реакций с  $KNCS$ ,  $K_2C_2O_4$ ,  $Na(acac)$ ,  $Na(dtc)$  не обнаружено, реакции с  $Kdtp$  приводят к вырезанию кластерного фрагмента  $\{M_3Te_7\}$  и образованию дискретных комплексов  $[Mo_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3(dtp)_3]I$  (**IX**) [354] и  $[W_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3(dtp)_3]Br$  [291] с выходами 15–20%. Выходы здесь скромные, но выше, чем в реакциях между твердыми реагентами в отсутствие механической активации, первоначально предложенных для синтеза  $[M_3Te_7(dtp)_3]I$  ( $M = Mo, W$ ) [67, 353].



Изначально мы обратились к идее найти способ превращения кластеров  $\{M_3Te_7\}$  в  $\{M_3Te_4\}$  в результате элиминирования атомов теллура под действием электрофильных реагентов. Стоит отметить, что в литературе имеется лишь один пример комплекса такого типа,  $[Mo_3Te_4((i-PrO)_2PS_2)_3(\mu-C_6H_4CO_2)(PBu_3)]$ , полученный с низким выходом в реакции  $[Mo_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3((i-PrO)_2PS_2)_3]I$  с трибутилфосфином [67]. Тем не менее, комплекс  $[W_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3(dtp)_3]Br$  не вступал в реакции с такими мягкими электрофилами, как  $Ph_3PX_2$  ( $X = Cl, Br$ ). Напротив, комплекс реагировал с  $Br_2$ , но вместо ожидаемого комплекса  $[W_3Te_4(dtp)_3]^+$ , содержащего не известное до сих пор кластерное ядро  $\{W_3Te_4\}$ , был выделен продукт состава  $[W_3Te_{4.25}S_{2.75}(dtp)_3]Br$  (**X**) (выход 18%) с лигандом  $TeS^{2-}$  [354]. Образование смешанно-халькогенидного комплекса  $[W_3Te_4S_3(dtp)_3]^+$  можно объяснить следующей последовательностью превращений:



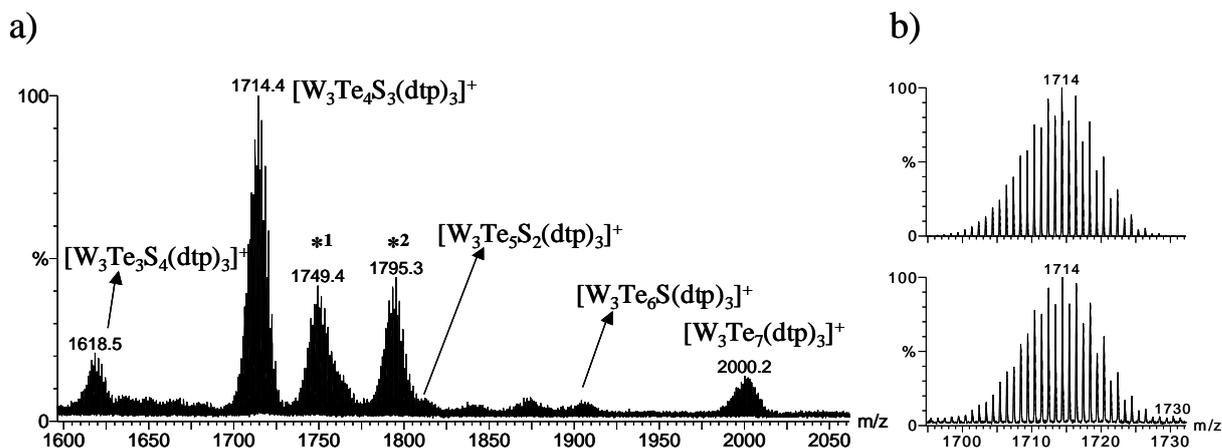
Некоординированный дибромид теллура  $TeBr_2$  не устойчив и диспропорционирует на  $TeBr_4$  и  $Te$ . Образование полисульфидов  $(RO)_2P(S)S_xP(S)(OR)_2$  ( $x = 2, 3, 4$ ) [343] наблюдается при

растворении  $P_4S_{10}$  в этаноле, как упоминалось выше, что служит источником серы для превращения кластеров  $\{M_3Se_4\}$  в  $\{M_3Se_4S_3\}$  с хорошими выходами [63]. В реакции  $[W_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_2)_3(\text{dtp})_3]Br$  с  $Br_2$  образование дисульфида  $(EtO)_2P(S)\text{-S-S-P}(S)(OEt)_2$  возможно только в случае диссоциации комплекса с образованием свободного  $\text{dtp}^-$ . Ясно, что в этом случае выход конечного продукта будет низким. Для предотвращения этого нежелательного процесса мы решили использовать дихлордисульфид  $S_2Cl_2$ , который мог бы одновременно хлорировать теллур и предоставлять серу, образуя *in situ* кластерное ядро  $\{W_3Te_4\}^{4+}$ . Действительно, при взаимодействии  $[W_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_2)_3(\text{dtp})_3]Br$  с  $S_2Cl_2$  был выделен продукт  $[W_3Te_{4.30}S_{2.70}((EtO)_2PS_2)_3]Br_{0.62}Cl_{0.38}$  (**XI**) с более высоким выходом (31%) [354]. Образование комплекса  $[W_3Te_4S_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$  можно представить следующими реакциями:



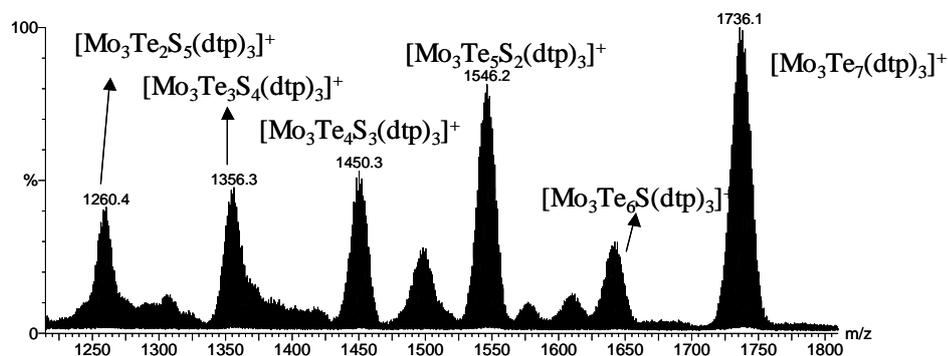
Согласно данным PCA замещение теллура на серу происходит преимущественно в экваториальных положениях, т.е. реакции протекают с высокой степенью региоселективности, независимо от использования  $Br_2$  или  $S_2Cl_2$  (Таблица 7). Как видно из Таблицы 7, позиции  $Q_{ax}$  занимают преимущественно атомы Te, в то время как позиции  $Q_{eq}$  заняты S и Te, что сказывается на расстояниях  $Q_{ax}\text{-}Q_{eq}$ . Такое региоселективное поведение, как отмечалось в литературном обзоре, является характерной особенностью кластеров типа  $\{M_3Q_7\}$  ( $Q = S, Se$ ), для которых реакции элиминирования или обмена халькогена (под действием фосфинов,  $KSeCN$ , полисульфидов) затрагивают, предпочтительно, экваториальные позиции, вероятно, из-за более слабого связывания халькогена в них [83].

Электроспрей-масс-спектры растворов продуктов  $[W_3Te_{4.30}S_{2.70}((EtO)_2PS_2)_3]Br_{0.62}Cl_{0.38}$  (**XI**) и  $[W_3Te_{4.25}S_{2.75}((EtO)_2PS_2)_3]Br$  (**XII**), полученного в результате перекристаллизации **XI** через два месяца, в смеси  $CHCl_3:CH_3OH$  подтверждают степень замещения и региоселективность [354]. Рис. 110 иллюстрирует масс-спектр **XI**, записанный при  $U_c = 10$  В. В нем наблюдаются три доминантных сигнала, соответствующих комплексу  $[W_3Te_4S_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$  ( $m/z = 1713.4$ ) и его аддуктам с  $HCl$  и  $HBr$  ( $m/z = 1749.4$  и  $m/z = 1795.4$ , соответственно), что указывает на высокую степень региоселективности при замещении теллура на серу. Помимо этого зарегистрированы сигналы средней интенсивности, относящиеся к  $[W_3Te_3S_4((EtO)_2PS_2)_3]^+$  ( $m/z = 1618.4$ ) и  $[W_3Te_7((EtO)_2PS_2)_3]^+$  ( $m/z = 2000.2$ ), и минорные сигналы от  $[W_3Te_5S_2((EtO)_2PS_2)_3]^+$  ( $m/z = 1810.3$ ) и  $[W_3Te_6S((EtO)_2PS_2)_3]^+$  ( $m/z = 1904.2$ ). Масс-спектр **XII** имеет схожий вид и содержит основной пик от формы  $[W_3Te_4S_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$ .



**Рис. 110.** Электроспрей-масс-спектр  $[W_3Te_{4.30}S_{2.70}((EtO)_2PS_2)_3]Br_{0.62}Cl_{0.38}$  (XI) в  $CHCl_3/CH_3OH$  ( $U_c = 10$  В) (а) и теоретическое (вверху) и экспериментальное (внизу) изопные распределения для  $[W_3Te_4S_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$ , центрированные при  $m/z = 1714.4$  (б). Формы, отмеченные как \*1 и \*2, соответствуют аддуктам  $[W_3Te_4S_3(dtp)_3]^+$  с  $HCl$  и  $HBr$ , соответственно

Реакция  $[Mo_3Te_7((EtO)_2PS_2)_3]I$  с  $S_2Cl_2$  в мольном соотношении 1:5 в смеси  $CHCl_3/DMFA$  также приводит к региоселективному замещению теллура на серу, давая продукт состава  $[Mo_3Te_{4.74}S_{2.26}((EtO)_2PS_2)_3]I_{0.72}Cl_{0.28}$  (XIII) на основании данных РСА. Несмотря на то, что комплексы W и Mo демонстрируют приблизительно одинаковую степень замещения теллура на серу, исходя из общих стехиометрий (к примеру,  $W_3Te_{4.30}S_{2.7}^{4+}$  в XI и  $Mo_3Te_{4.74}S_{2.26}^{4+}$  в XIII), детальный анализ данных РСА показывает, что положения  $Q_{ax}$  и  $Q_{eq}$  заняты приблизительно на 100% (Te) и 0% (Te), соответственно, для комплексов вольфрама X и XI (Таблица 7), в то время как в случае молибдена эти же позиции заняты примерно на 90% (Te) и 50% (Te). Такое различие в занятости аксиальных и экваториальных положений свидетельствует о более высокой степени региоселективности для кластера  $\{W_3Te_7\}^{4+}$ . Это также хорошо видно из масс-спектра  $[Mo_3Te_{4.74}S_{2.26}((EtO)_2PS_2)_3]I_{0.72}Cl_{0.28}$  (XIII) (рис. 111), в котором распределение кластерных форм  $\{Mo_3Te_{7-x}S_x\}^{4+}$  варьируется в пределах  $x$  от 0 до 5 [354].



**Рис. 111.** Электроспрей-масс-спектр  $[Mo_3Te_{4.74}S_{2.26}((EtO)_2PS_2)_3]I_{0.72}Cl_{0.28}$  (XIII) в  $CHCl_3/CH_3OH$  ( $U_c = 10$  В)

Для выяснения возможности дальнейшего замещения атомов теллура в аксиальных позициях, а также замещения атома  $\mu_3$ -Te, мы провели реакцию  $[Mo_3Te_7((EtO)_2PS_2)_3]I$  с большим избытком  $S_2Cl_2$  (мольное соотношение 1:15), которая привела к продукту состава

$[\text{Mo}_3\text{Te}_4\text{S}_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{I}$  (**XIIIa**) [354]. На самом деле этот продукт представляет собой смесь комплексов  $[\text{Mo}_3\text{Te}_2\text{S}_5((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$ ,  $[\text{Mo}_3\text{Te}_3\text{S}_4((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$ ,  $[\text{Mo}_3\text{Te}_4\text{S}_3((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{Te}_5\text{S}_2((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]^+$  с лигандами  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{TeS}^{2-}$  и  $\text{Te}_2^{2-}$  на основании масс-спектрометрических данных и занятости позиций  $Q_{\text{ax}}$  и  $Q_{\text{eq}}$  из данных РСА. Как видно из Таблицы 7 степень замещения атомов теллура в аксиальных позициях увеличивается, при этом «шапочная» позиция  $\mu_3\text{-Q}$  остается неизменной и отвечает 100% содержанию Те. Наблюдаемая картина находится в соответствии с рядом уменьшения реакционной способности:  $\text{Te}_{\text{eq}} > \text{Te}_{\text{ax}} > \mu_3\text{-Te}$ .

С другой стороны, поскольку координационно ненасыщенные формы  $[\text{M}_3\text{Te}_4(\text{dtp})_3]^+$ , предположительно, являются ключевым интермедиатом в процессе обмена халькогена, мы попытались выделить их в присутствии пиридина или ДМФА в виде более стабильных координационно насыщенных комплексов  $[\text{M}_3\text{Te}_4(\text{dtp})_3\text{L}_3]^+$  ( $\text{L} = \text{py}$ , ДМФА). Однако в присутствии пиридина реакции не протекали вовсе, а в присутствии ДМФА выделен продукт  $[\text{Mo}_3\text{Te}_{4.74}\text{S}_{2.26}((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{I}_{0.72}\text{Cl}_{0.28}$  (**XIII**), описанный выше [354].

Соединения **X - XIIIa** являются изоструктурными и кристаллизуются в моноклинной ячейке (ПГС  $P2_1/c$ ). Геометрические параметры кластерного катиона идентичны таковым для других дитиофосфатных комплексов семейства кластеров  $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}$ . Общий вид комплексов в структурах **X - XIIIa** представлен на рис. 112. Экваториальные ( $Q_{\text{eq}}$ ) и аксиальные ( $Q_{\text{ax}}$ ) атомы лигандов  $\mu_2\text{-Q}_2$  имеют смешанный характер и содержат в большинстве случаев, как атомы теллура, так и атомы серы в различном соотношении. Состав S/Te (Таблица 7), определенный из данных РСА, удовлетворительно согласуется с данными ESI-MS и химическими данными. Из анализа расстояний Q-Q в кластерах  $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}$  длина связи S-Te, как ожидается, будет около 2.35-2.4 Å. Действительно, найденные расстояния S-Te в **X** и **XIII** (2.35-2.39 и 2.37 Å, соответственно) попадают в этот диапазон. Для сравнения: S-S, 2.03-2.04 Å в  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_3]\text{Cl}$ , S-Se; 2.20 Å в  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-SSe})_3(\text{dtp})_3]\text{Cl}$  [64]; Se-Se, 2.32-2.34 Å в  $[\text{W}_3\text{Se}_7(\text{dtp})_3]\text{Br}$  [63]; Se-Te, 2.50-2.52 Å в  $\text{K}_3\{[\text{W}_3\text{Te}(\text{SeTe})_3(\text{CN})_6]\text{Br}\}$  [65]; Te-Te, 2.68-2.69 Å в  $[\text{W}_3\text{Te}_7(\text{dtp})_3]\text{Br}$  [291].

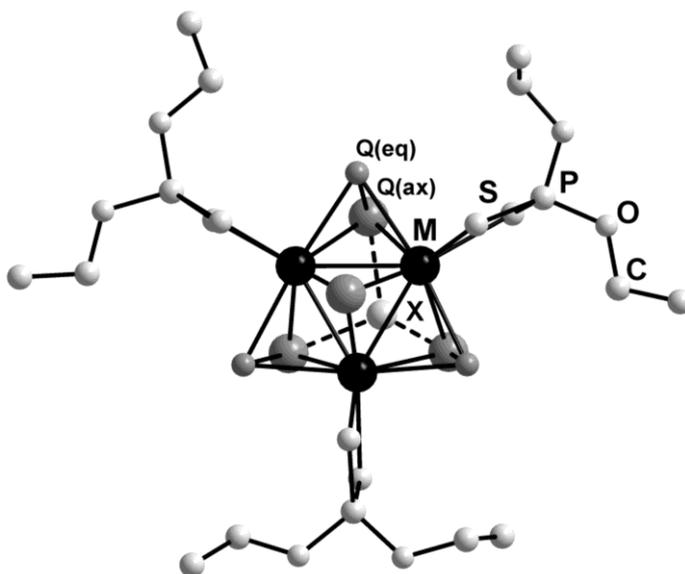


Рис. 112. Ионные пары  $[\text{M}_3\text{Q}_7(\text{dtp})_3]\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) в **X - XIIIa**

Кристаллическая упаковка в **X - XIIIa** характеризуется специфическими невалентными взаимодействиями, включающими анион  $X^-$ , а также атомы  $Q_{ex}$  и  $Q_{ax}$  лигандов  $\mu_2$ - $Q_2$  кластерного ядра. Эти взаимодействия приводят к укороченным контактам галоген...халькоген двух типов: аксиальные ( $3Q_{ax} \cdots X$ ) и экваториальные ( $Q_{eq} \cdots X$ ) [291, 335] (Таблица 7).

Т а б л и ц а 7

**Специфические невалентные контакты ( $\text{\AA}$ ) с участием аниона  $X^-$  в соединениях X - XIIIa**

Соединение	$X^-$	$Q_{ax}$	$d(3Q_{ax} \cdots X)$	$Q_{eq}$	$d(Q_{eq} \cdots X)$
$[W_3Te_{4.25}S_{2.75}(dtp)_3]Br$ ( <b>X</b> )	Br	Te	3.079	$0.09Te+0.91S$	3.365
		Te	3.082	S	
		Te	3.055	S	
$[W_3Te_{4.30}S_{2.69}(dtp)_3]Br_{0.62}Cl_{0.38}$ ( <b>XI</b> )	$0.62Br+0.38Cl$	Te	$2.963^1$	$0.12Te+0.88S$	$3.435^1$
		Te	$2.808^1$	S	
		Te	$2.954^1$	S	
$[W_3Te_{3.91}S_{3.10}(dtp)_3]Br_{0.64}Cl_{0.36}$ ( <b>XII</b> )	$0.64Br+0.36Cl$	$0.86Te+0.14S$	3.039	$0.13Te+0.87S$	3.337
		$0.85Te+0.14S$	3.077	S	
		$0.81Te+0.19S$	3.032	S	3.334
$[Mo_3Te_{4.74}S_{2.26}(dtp)_3]I_{0.72}Cl_{0.28}$ ( <b>XIII</b> )	$0.72I+0.28Cl$	$0.90Te+0.10S$	3.198	$0.47Te+0.53S$	3.233
		$0.90Te+0.10S$	3.284	S	
		$0.92Te+0.08S$	3.202	S	
$[Mo_3Te_4S_3(dtp)_3]I$ ( <b>XIIIa</b> )	I	$0.75Te+0.25S$	3.196	$0.34Te+0.66S$	3.358

<sup>1)</sup> расстояния приведены для  $X = Cl$

**3.1.2.3. Кластеры  $\{Mo_3Se_7\}^{4+}$  и  $\{Mo_3Se/S_7\}^{4+}$  с редокс-активными дитиолатными и диселенолатными лигандами**

Интерес к дитиолатным комплексам переходных металлов на протяжении длительного времени мотивируется важностью их в бионеорганических процессах, а также созданием молекулярных материалов на их основе. В последнее время такие комплексы интенсивно изучаются как строительные блоки молекулярных проводников с полупроводниковыми, металлическими и даже сверхпроводящими свойствами [355].

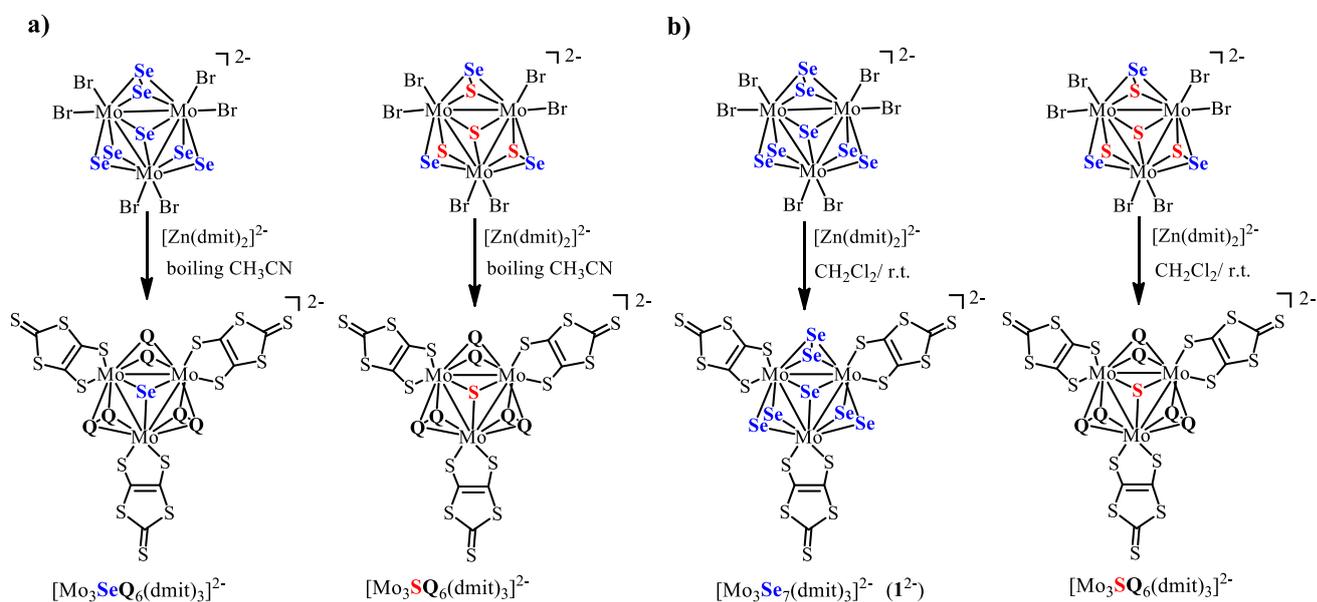
Испанскими учеными разработаны методы синтеза семейства дитиолатных и диселенолатных комплексов  $\{Mo_3S_7\}$  [5, 23, 84], которые подробно рассматривались в литературном обзоре. Химическое или электрохимическое окисление анионных комплексов  $[Mo_3S_7(\text{дитиолат})_3]^{2-}$  приводит к нейтральным парамагнитным комплексам  $[Mo_3S_7(\text{дитиолат})_3]$ , которые обладают полупроводниковыми свойствами с малыми величинами энергии активации [23, 84]. Структурный анализ этих проводников показывает, что молекулы  $[Mo_3S_7(\text{дитиолат})_3]$  образуют стопки за счет межмолекулярных взаимодействий,  $\mu_3$ - $S \cdots \mu_2$ - $S_2$  между кластерами и  $S \cdots S$  между лигандами.

В данном разделе рассматриваются дитиолатные и диселенолатные селенидные комплексы  $[Mo_3Se_7(\text{дитиолат/диселенолат})_3]^{2-}$  и смешанно-халькогенидные комплексы  $[Mo_3(Se/S)_7(\text{дитиолат})_3]^{2-}$ . Последние образуются из  $[Mo_3Se_7(\text{дитиолат})_3]^{2-}$  в результате обмена

селена на серу [356].

Координация дитиолонов к селенсодержащим кластерам  $\{M_3Q_7\}$  ранее не изучалась. Отчасти это связано с малой доступностью подходящих для дальнейшей модификации селенидных кластеров. Обычно для замещения внешних лигандов в кластерах  $\{M_3Q_7\}$  используются относительно лабильные галогенидные комплексы. Мы выбрали легкодоступный и хорошо кристаллизующийся селенобромидный комплекс  $(Bu_4N)_2\{[Mo_3Se_7Br_6]Br\}$ , который может быть получен из полимера  $\{Mo_3Se_7Br_4\}_n$  в условиях либо механохимической, либо микроволновой активации в присутствии  $Bu_4NBr$  [318, 356]. Использование микроволновой активации позволило увеличить выход продукта с 20 до 38%. С другой стороны, с целью получения дитиолоновых производных кластера  $\{Mo_3S_4Se_3\}$  был синтезирован смешанно-халькогенидный комплекс  $(Bu_4N)_2[Mo_3S_4Se_3Br_6]$  по стандартной методике из  $(Bu_4N)_2[Mo_3S_7Br_6]$  и  $SePPh_3$ .

В качестве источника дитиолата или диселенолата использовали комплексы цинка  $(Bu_4N)_2[Zn(dmit)_2]$  и  $(Bu_4N)_2[Zn(dsit)_2]$ , которые успешно применялись ранее для получения сульфидных комплексов. К нашему удивлению, реакция селенидного комплекса  $(Bu_4N)_3\{[Mo_3Se_7Br_6]Br\}$  с  $(Bu_4N)_2[Zn(dmit)_2]$  в условиях, аналогичных получению сульфидных комплексов (кипячение в ацетонитриле в течение нескольких часов), привела к серии смешанно-халькогенидных комплексов  $(Bu_4N)_2[Mo_3Se_{7-x}S_x(dmit)_3]$  ( $x = 0-6$ ), как было установлено с помощью ESI-MS (рис. 113а). Аналогично, в реакции  $(Bu_4N)_2[Mo_3S_4Se_3Br_6]$  с  $(n-Bu_4N)_2[Zn(dmit)_2]$  образуется смесь продуктов  $[Mo_3S_{7-x}Se_x(dmit)_3]^{2-}$  ( $x = 0-3$ ) [356].



**Рис. 113.** Схема реакций кластерных комплексов  $\{Mo_3Se_7\}$  и  $\{Mo_3S_4Se_3\}$  с  $[Zn(dmit)_2]^{2-}$ : а) в  $CH_3CN$  при кипячении, б) в  $CH_2Cl_2$  при комнатной температуре

Распределение продуктов и степень замещения халькогена зависит от времени реакции, избытка  $(Bu_4N)_2[Zn(dmit)_2]$  и температуры. На рис. 114 показан масс-спектр реакционного

раствора смеси  $(\text{Bu}_4\text{N})_3\{[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]\text{Br}\}$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  после кипячения в ацетонитриле в течение одного часа.

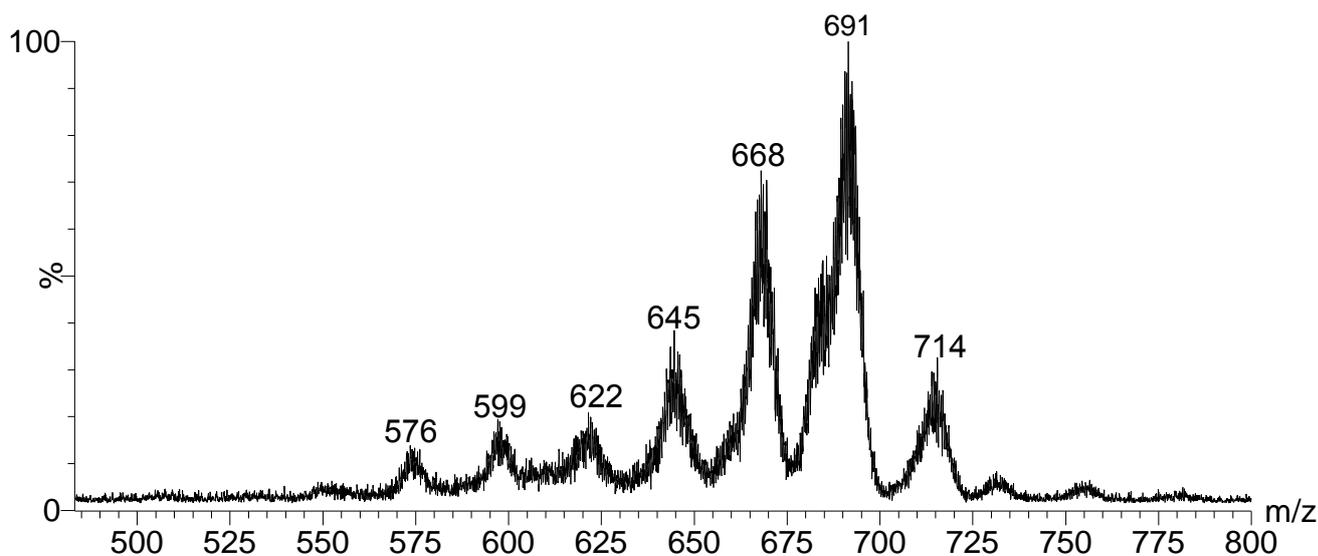


Рис. 114. Масс-спектр  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_{7-x}\text{S}_x(\text{dmit})_3]$  в ацетонитриле

В спектре идентифицированы двухзарядные анионы  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$  ( $m/z = 714$ ),  $[\text{Mo}_3\text{Se}_6\text{S}(\text{dmit})_3]^{2-}$  ( $m/z = 691$ ),  $[\text{Mo}_3\text{Se}_5\text{S}_2(\text{dmit})_3]^{2-}$  ( $m/z = 668$ ),  $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{S}_3(\text{dmit})_3]^{2-}$  ( $m/z = 645$ ),  $[\text{Mo}_3\text{Se}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]^{2-}$  ( $m/z = 622$ ),  $[\text{Mo}_3\text{Se}_2\text{S}_5(\text{dmit})_3]^{2-}$  ( $m/z = 599$ ) и  $[\text{Mo}_3\text{SeS}_6(\text{dmit})_3]^{2-}$  ( $m/z = 576$ ). Таким образом, уже через один час реакции в этих условиях наблюдается не региоселективный обмен селена на серу, который затрагивает как экваториальные, так и аксиальные мостиковые атомы халькогена. Источником серы, вероятно, является изотритиондитиолат ( $\text{dmit}^{2-}$ ), содержащий пять атомов серы, который участвует в реакции замещения селена на серу в кластере, подобно  $\text{KNCS}_6$  и  $\text{PPh}_3\text{Se}$ , которые, наоборот, замещают серу на селен.

С другой стороны, если проводить реакции  $(\text{Bu}_4\text{N})_3\{[\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]\text{Br}\}$  с  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  или  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dsit})_2]$  в хлористом метиле при комнатной температуре, удастся предотвратить обмен халькогена и получить соединения  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit})_3]$  (**XIV**) и  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dsit})_3]$  (**XV**) в аналитически чистой форме согласно данным ESI-MS и элементного анализа (см. рис. 113b) [356]. Тем не менее, медленная диффузия диэтилового эфира в раствор **XIV** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  приводит к кристаллизации смешанно-халькогенидной соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_{6.1}\text{S}_{0.9}(\text{dmit})_3]$ , в которой селен частично замещен на серу согласно данным PCA (см. ниже). В случае реакции между  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  и  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$  обмен халькогена в кластерном ядре наблюдается даже при комнатной температуре. Основными продуктами реакции являются  $[\text{Mo}_3\text{SeS}_6(\text{dmit})_3]^{2-}$  ( $m/z = 576$ ) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$  ( $m/z = 553$ ) [356].

Стоит отметить, что механохимическая реакция между  $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  с последующей экстракцией хлористым метилом также приводит к образованию смешанного

по халькогену соединения  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_{5.88}\text{S}_{1.12}(\text{dmit})_3] \cdot 1.15\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**XVI**), в котором по данным РСА атомы селена, находящиеся в экваториальных позициях, частично замещены на атомы серы [334]. Наблюдаемый состав свидетельствует о сокристаллизации нескольких форм, различающихся только различным содержанием селена и серы, –  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_3\text{Se}_6\text{S}(\text{dmit})_3]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_3\text{Se}_5\text{S}_2(\text{dmit})_3]^{2-}$  и  $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{S}_3(\text{dmit})_3]^{2-}$ , неразличимых с позиций РСА. По данным масс-спектрометрии, для раствора  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_{5.88}\text{S}_{1.12}(\text{dmit})_3]$  в хлористом метиле наблюдаются сигналы трех из вышеперечисленных дианионных форм:  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_3\text{Se}_6\text{S}(\text{dmit})_3]^{2-}$  и  $[\text{Mo}_3\text{Se}_5\text{S}_2(\text{dmit})_3]^{2-}$ .

Интересно, что другие халькогалогениды  $\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{I}_4$  и  $\text{W}_3\text{Q}_7\text{Br}_4$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) в аналогичных условиях (механохимическая реакция с  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ ) образуют известные биядерные комплексы  $[\text{M}^{\text{V}}_2\text{O}_2\text{Q}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) в результате окислительной фрагментации кластера [334]. Как правило, образуется смесь комплексов с различным соотношением  $\text{O}/\text{Q}$ . Так,  $\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4$  дает смесь  $[\text{W}^{\text{V}}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$  ( $m/z = 428$ ),  $[\text{W}^{\text{V}}_2\text{OS}_3(\text{dmit})_2]^{2-}$  ( $m/z = 437$ ) и  $[\text{W}^{\text{V}}_2\text{S}_4(\text{dmit})_2]^{2-}$  ( $m/z = 445$ ) с преимущественным содержанием  $[\text{W}^{\text{V}}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ . Подобная фрагментация наблюдается в реакциях  $\text{M}_3\text{Q}_7\text{Br}_4$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) с  $[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$  и  $\text{PPh}_3$ . Трехъядерные комплексы  $[\text{M}^{\text{IV}}_3\text{Q}_4(\text{dmit})_3]^{2-}$ , образующиеся в этих условиях на промежуточной стадии, быстро окисляются на воздухе в двухъядерные  $[\text{M}^{\text{V}}_2\text{O}_2\text{Q}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ , что прослеживается с помощью электроспрей-масс-спектрометрии [85].

Таким образом, кластеры вольфрама проявляют меньшую стабильность по сравнению с молибденовыми аналогами, что связано с общей тенденцией к меньшей устойчивости низких степеней окисления ранних  $5d$ -элементов по сравнению с  $4d$ -элементами.

*Описание структур.* Кристаллическая структура  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_{6.1}\text{S}_{0.9}(\text{dmit})_3]$  определена методом РСА. Кристаллы **XV** были также получены, но оказались непригодными для РСА. Тем не менее, нам удалось получить модель кристаллической структуры, представленная на рис. 115, в ПГС  $C2/c$  ( $a = 21.3252 \text{ \AA}$ ,  $b = 26.0581 \text{ \AA}$ ,  $c = 25.3862 \text{ \AA}$ ). Согласно этой модели кластерный анион  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$  имеет типичную геометрию кластерного ядра  $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$  ( $d(\text{Mo-Mo}) = 2.82 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Mo-}\mu_3\text{-Se}) = 2.52 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Mo-Se}_{(\text{eq})}) = 2.67 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Mo-Se}_{(\text{ax})}) = 2.55 \text{ \AA}$ ). Терминальные лиганды  $\text{dsit}$  в **XV** ориентированы практически перпендикулярно плоскости треугольника. Плоскость, которая содержит один из лигандов, немного искажена вдоль мостика  $\text{Se-Se}$ . Искажение этого лиганда связано с образованием супрамолекулярных взаимодействий между атомами халькогена [356].

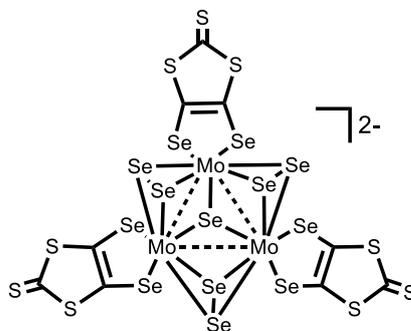


Рис. 115. Структурная модель аниона  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$

Кристаллическая структура  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_{6.1}\text{S}_{0.9}(\text{dmit})_3]$  содержит два кристаллографически независимых кластерных аниона, представленных на рис. 116, отличающихся ориентацией лигандов dmit. В Таблице 8 приведены средние длины связей для обоих анионов, обозначенных на рис. 116, как **A** и **B**. Экваториальные позиции в обоих кластерных анионах имеют статистику Se/S: 0.6/0.4; 0.6/0.4; 0.9/0.1 [356].

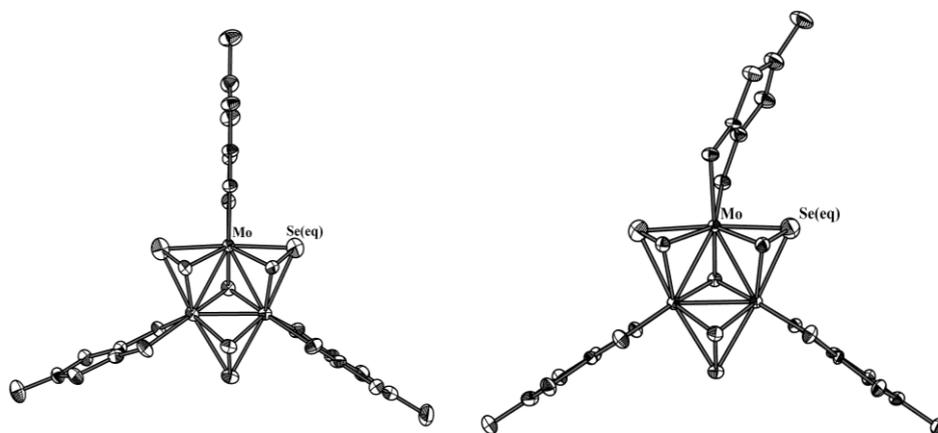


Рис 116. Строение двух кристаллографически независимых кластерных аниона  $[\text{Mo}_3\text{Se}_{6.1}\text{S}_{0.9}(\text{dmit})_3]^{2-}$  (эллипсоиды 50% вероятности): **A** (слева) и **B** (справа)

Т а б л и ц а 8

Длины связей (Å) в структуре  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_{6.1}\text{S}_{0.9}(\text{dmit})_3]$

Расстояние	$[\text{Mo}_3\text{Se}_{6.1}\text{S}_{0.9}(\text{dmit})_3]^{2-}(\mathbf{A})$	$[\text{Mo}_3\text{Se}_{6.1}\text{S}_{0.9}(\text{dmit})_3]^{2-}(\mathbf{B})$
Mo-Mo	2.818	2.812
Mo-( $\mu_3$ -Se)	2.485	2.492
Mo-Q <sub>eq</sub> <sup>a</sup>	2.631	2.617
Mo-Se <sub>ax</sub>	2.533	2.537
Mo-L <sub>trans</sub> <sup>b</sup>	2.514	2.530
Mo-L <sub>cis</sub> <sup>c</sup>	2.457	2.463
Se <sub>ax</sub> -Q <sub>eq</sub>	2.281	2.293

<sup>a</sup> Q = Se/S; <sup>b</sup> L = S транс к Mo-( $\mu_3$ -Se); <sup>c</sup> L = S цис к Mo-( $\mu_3$ -Se)

Дитиолоновые группы занимают две позиции у семикоординированного атома молибдена

и ориентированы практически перпендикулярно плоскости  $\text{Mo}_3$ . Один из лигандов dmit в кластерном анионе **B** искажен вдоль мостика S-S из-за образования сильно связанных димеров  $\{[\text{Mo}_3\text{Se}_{6.1}\text{S}_{0.9}(\text{dmit})_3]_2\}^{4-}$  (**A...B**) (рис. 117) путем коротких невалентных контактов  $\text{Se}_{(\text{ax})}\dots\text{S}_{(\text{dmit})}$  (3.133(1) - 3.491(1) Å) между аксиальными атомами селена и атомами серы одного из дитиолатных лигандов, принадлежащих к соседнему кластеру. Способность к образованию димеров и агрегатов с другими анионами обусловлена электрофильным характером аксиальных атомов халькогена и является общей закономерностью в структурной химии кластеров  $\{\text{Mo}_3\text{Q}_7\}$ .

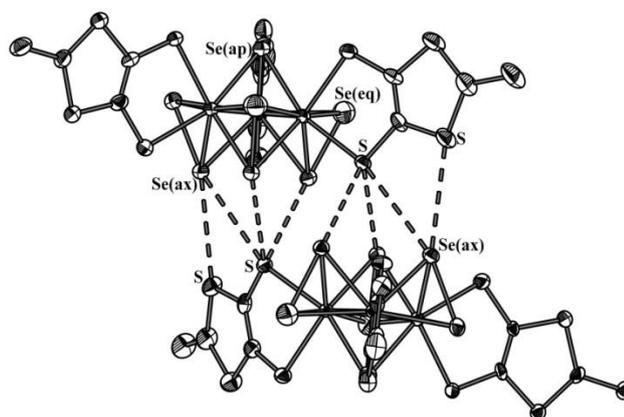


Рис. 117. Димеры  $\{[\text{Mo}_3\text{Se}_{6.1}\text{S}_{0.9}(\text{dmit})_3]_2\}^{4-}$  (**A...B**) между кластерными анионами **A** (вверху) и **B** (внизу)

Дополнительные взаимодействия между лигандами dmit и экваториальными атомами халькогена ( $\text{Q}_{(\text{eq})}\dots\text{S}_{(\text{dmit})}$ : 2.865(1) - 3.883(1) Å), которые не включены в димеризацию кластеров, приводят к образованию слоистой структуры ( $4^4$ ) в плоскости *ac*, как показано на рис. 118. Образование таких слоев не наблюдалось ранее в структурах дитиолоновых комплексов  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ .

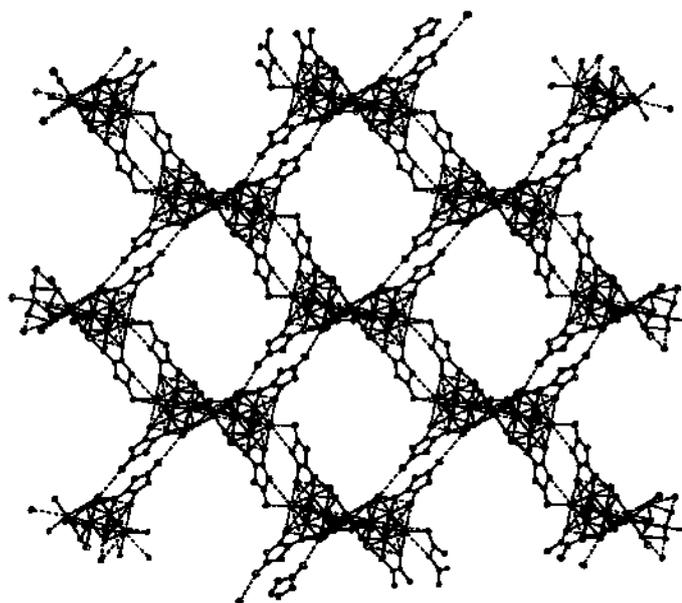


Рис. 118. Образование слоев в структуре  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_{6.1}\text{S}_{0.9}(\text{dmit})_3]$

Соединение  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_{5.88}\text{S}_{1.12}(\text{dmit})_3]$  имеет схожую структуру [334].

Результаты цикловольтамперометрического исследования соединений **XIV** и **XV** в растворе хлористого метилена представлены в Таблице 9. Во всех случаях наблюдается необратимый процесс восстановления в интервале от  $-0.87$  до  $-0.92$  В (относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) [356]. Этот процесс также наблюдается для других комплексов  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$  при схожих потенциалах, что соответствует восстановлению трех дихалькогенидных лигандов с образованием комплексов  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  [88, 357].

Т а б л и ц а 9

**Окислительно-восстановительные потенциалы<sup>a</sup> для тетрабутиламмонийных солей некоторых комплексов  $\text{Mo}_3\text{Se}_7$  и  $\text{Mo}_3\text{S}_7$  в хлористом метилене**

Кластерный анион	Восстановление $E_c^{\circ}$ , В	Окисление $E_{1/2}(\Delta E^b)$ , В
$[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$	-0.92	0.15 (0.17) <sup>г</sup>
$[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$	-0.87	0.16 (0.18) <sup>г</sup>
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$	-1.20	0.38 (0.17) <sup>г</sup>
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$	-1.69	0.34 (0.18) <sup>г</sup>
$[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$	-1.15	----

<sup>a</sup>  $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.44$  В ( $\Delta E$  66 мВ). <sup>б</sup> Потенциалы измерены при 100 мВ  $\text{с}^{-1}$ .

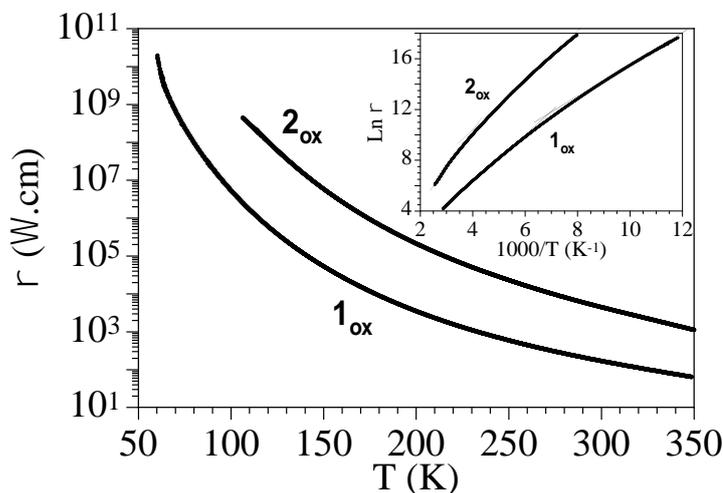
<sup>в</sup>  $\Delta E = |E_a - E_c|$ . <sup>г</sup> Асимметрические катодные и анодные волны

Помимо этого для обоих соединений зафиксирован процесс окисления. Асимметрическая форма волн указывает на осаждение проводящих частиц на электроде. Такое поведение также наблюдается для семейства комплексов  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{дитиолат})_3]$ , для которых найден двухэлектронный процесс окисления с образованием нейтральных частиц  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{дитиолат})_3]$  [84]. Эти молекулы являются парамагнитными с триплетным основным состоянием, хотя значение  $\chi_{\text{mT}}$  при комнатной температуре (около  $0.8-0.9$  ед.К.моль<sup>-1</sup>) ниже ожидаемого для двух неспаренных электронов ( $1.0$  ед.К.моль<sup>-1</sup>). Это низкое значение  $\chi_{\text{mT}}$  при комнатной температуре наряду с его значительным уменьшением с понижением температуры указывает на присутствие антиферромагнитного обменного взаимодействия между неспаренными электронами молекул  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{дитиолат})_3]$ . Как видно из Таблицы 9, селенидные дитиолатные комплексы легче окисляются, чем их сульфидные аналоги. Эта тенденция также наблюдается для кубановых кластеров  $\{\text{Mo}_3\text{Q}_4\}$  и  $\{\text{Mo}_4\text{Q}_4\}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) [358].

Были предприняты попытки химического и электрохимического окисления **XIV** и **XV**. Во всех случаях наблюдалось образование некристаллических нерастворимых порошков, что

затрудняло их дальнейшую характеристику. Были получены воспроизводимые результаты по химическому анализу и измерению проводимости и магнитной восприимчивости для разных образцов, полученных окислением растворов **XIV** и **XV** в ацетонитриле иодом. На основании данных элементного анализа окисленным образцам **XIV<sub>ox</sub>** и **XV<sub>ox</sub>** можно приписать формулы  $(\text{Bu}_4\text{N})_{0.5}[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{dmit}/\text{dsit})_3]$ , что может соответствовать смеси продуктов одно- и двухэлектронного окисления. Магнитные измерения окисленных образцов показывают значения  $\chi_m T$  при комнатной температуре, равные около 0.05-0.12 ед.К.моль<sup>-1</sup>, что соответствует примерно 0.1-0.2 неспаренным электронам. Это также указывает на неполное окисление. Наличие антиферромагнитных взаимодействий в твердом теле препятствует какой-либо реалистичной оценке степени окисления комплексов.

Было измерено электрическое удельное сопротивление спрессованных таблеток окисленных образцов **XIV<sub>ox</sub>** и **XV<sub>ox</sub>** методом 4-х проб, поскольку монокристаллы окисленных продуктов не удалось получить. Значения проводимости при комнатной температуре для **XIV<sub>ox</sub>** ( $6 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и **XV<sub>ox</sub>** ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) относительно высокие, если мы принимаем во внимание то, что степень окисления комплексов **XIV** и **XV** достаточно низкая (на основании магнитных измерений), а также то, что образцы измерялись в виде спрессованных, для которых значения удельного сопротивления на один или два порядка выше, чем таковые для монокристаллов. С понижением температуры удельное сопротивление обоих образцов увеличивается экспоненциально, указывая на полупроводниковое поведение (рис. 119). График Аррениуса для обоих соединений показывает два различных линейных режима, что указывает на присутствие двух различных полупроводниковых режимов (вкладыш на рис. 119). Таким образом, образец **XIV<sub>ox</sub>** показывает режим высокой энергии активации ( $E_a = 150 \text{ мэВ}$ ) при высоких температурах ( $T > 150 \text{ К}$ ) и режим низкого значения  $E_a$  (100 мэВ) при низких температурах ( $T < 150 \text{ К}$ ). Образец **XV<sub>ox</sub>** также показывает два режима высокой и низкой энергии активации:  $E_a = 185$  и  $140 \text{ мэВ}$  выше и ниже 250 К, соответственно. В обоих случаях проводимость значительно ниже, чем для полностью окисленного образца  $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$  ( $\sigma_{IT} = 1-2 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  в спрессованной таблетке). Учитывая эти данные для сульфидного производного, а также большее перекрытие орбиталей селена, по сравнению с орбиталями серы, можно ожидать, что полностью окисленные комплексы **XIV** и **XV** будут давать высокопроводящие и даже металлические соединения. К сожалению, все попытки получить полностью окисленные комплексы оказались безуспешными.



**Рис. 119.** Термическое изменение электрического удельного сопротивления (логарифмическая шкала) спрессованных таблеток  $XIV_{ox}$  и  $XV_{ox}$  (на графике  $XIV_{ox}$  и  $XV_{ox}$  представлены как  $1_{ox}$  и  $2_{ox}$ , соответственно). Вкладыш показывает соответствующие кривые Аррениуса

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

Комплексы переходных металлов с гетероциклическими дииминами, такими как 2,2'-бипиридин (**bpy**), 1,10-фенантролин (**phen**) и их аналоги, являются объектами систематических исследований начиная с 1970-х годов. Этот класс соединений обладает уникальной комбинацией структурных, электронных и фотофизических свойств. В частности, доступность низколежащих  $\pi^*$ -орбиталей обуславливает сильные  $\pi$ -акцепторные свойства этих лигандов и, следовательно, способность стабилизировать ионы металлов в низких степенях окисления. Кроме того, в комплексах металлов с этими дииминами часто реализуется перенос заряда с металла на лиганд, что проявляется в виде интенсивных полос поглощения в видимой области и может вызывать флуоресцентное поведение [359]. Еще одной особенностью таких лигандов является их способность существовать в трех различных состояниях, а именно, в нейтральном,  $\pi$ -радикальном моноанионном и диамагнитном дианионном. Ярким примером этому может служить серия комплексов  $[Cr(bpy)_3]^{2+/1+/0}$ , полученная восстановлением комплекса хрома(III)  $[Cr(bpy)_3]^{3+}$ . Доказано, что в этих восстановленных формах степень окисления хрома +3 сохраняется, а бипиридин присутствует в анион-радикальной форме [360]. В качестве примера мооядерных комплексов металлов 6 группы с гетероциклическими дииминами можно привести следующие комплексы,  $[M(dmbpy)_3]$  и  $[M(tpy)_2]$  ( $M = Cr, Mo$  и  $W$ ; **dmbpy** = 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин и **tpy** = 2,2',6',2''-терпиридин), описанные группой Вигхардта [361, 362].

Несмотря на большое разнообразие мооядерных комплексов переходных металлов с 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и их аналогами, примеров координации этих лигандов к халькогенидным кластерам не так много, а дииминовые комплексы на основе хорошо

изученного и важного семейства треугольных кластеров  $\{M_3Q_7\}$  и  $\{M_3Q_4\}$  и вовсе не были известны до настоящей работы. С учетом  $\pi$ -акцепторной природы лигандов этого типа можно ожидать, что их координация к кластерам  $\{M_3Q_7\}$  и  $\{M_3Q_4\}$  повлияет на электронное строение этих кластеров и появятся новые особенности их редокс-поведения, реакционной способности и других физико-химических свойств.

### 3.2.1. Диминные комплексы кластеров $\{M_3Q_7\}$ ( $M = Mo, W; Q = S, Se$ )

#### 3.2.1.1. Гомолептические комплексы

В данном разделе рассматриваются кристаллическое и электронное строение, а также электрохимические свойства гомолептических селенидных комплексов  $[M_3(\mu_3-Se)(\mu_2-Se_2)_3(phen)_3]^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) с 1,10-фенантролином [326].

Реакции полимеров  $M_3Se_7Br_4$  с избытком 1,10-фенантролина в расплаве ( $250^\circ C$ ) приводят к гомолептическим комплексам  $[M_3Se_7(phen)_3]Br_4$ , в которых все три атома молибдена координированы бидентатным лигандом [314]. Следует отметить, что полное замещение бромидных лигандов на нейтральные молекулы фенантролина достигается только в этих условиях. Реакции в растворах даже в присутствии избытка лиганда приводят к гетеролептическим комплексам (3.2.1.2.). Несмотря на то, что о синтезе комплексов  $[M_3Se_7(phen)_3]Br_4$  сообщалось еще в 1991 году, получить пригодные для PCA кристаллы тогда не удалось. В данной работе нам удалось решить эту проблему, получив кристаллы необходимого качества медленным охлаждением комплекса молибдена  $[Mo_3Se_7(phen)_3]Br_4$  в концентрированной соляной кислоте. Кристаллы имеют состав  $[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-Se_2)_3(phen)_3]Cl_4 \cdot 12H_2O$  (XVII). Кристаллизация из концентрированной кислоты  $HBr$  дает кристаллы бромидной соли, низкое качество которых не позволило получить структурные данные [326].

Строение кластерного катиона  $[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-Se_2)_3(phen)_3]^{4+}$  представлено на рис. 120. Кластерное ядро  $\{Mo_3Se_7\}$  имеет типичную геометрию (Таблица 10) Каждый атом  $Mo$  координирован одним лигандом  $\mu_3-Se$  ( $Se1$ ), двумя лигандами  $\mu_2-Se_2$  ( $Se2-Se3$ ) и одним хелатным лигандом  $phen$ . Аксиальные атомы селена ( $Se2$ ) задействованы в образовании аксиальных контактов типа  $3Se_{ax} \dots Cl$ . Подобные контакты наблюдаются также в  $[Mo_3Se_7(Se_2P(i-Pr)_2)_3]Cl$  [363],  $[Mo_3SSe_6(S_2P(OEt)_2)_3]Cl$  [64] и  $[W_3S_3Se_4(S_2P(i-Pr)_2)_3]Cl$  [63] ( $2.80 - 3.07 \text{ \AA}$ ). В структуре реализуются и менее типичные экваториальные контакты ( $Se3 \dots Cl$ ).

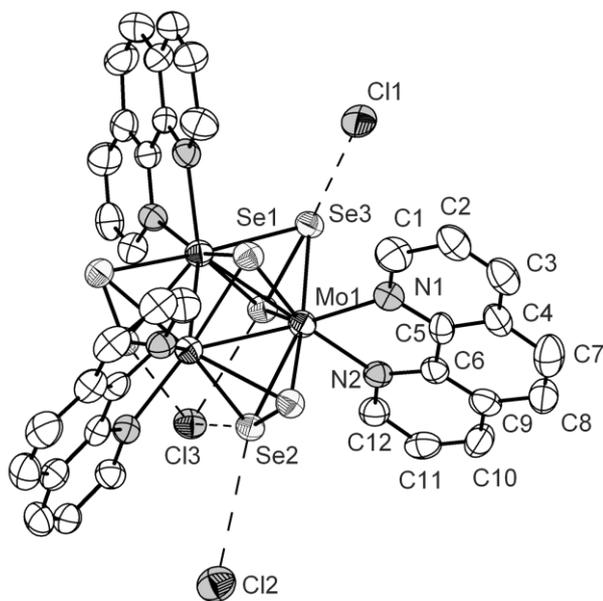


Рис. 120. Строение  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_3(\text{phen})_3]^{4+}$  (эллипсоиды с 50% вероятностью).

Пунктирные линии показывают контакты Se...Cl

Т а б л и ц а 10

Основные длины связей (Å) в  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_3(\text{phen})_3]\text{Cl}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (XVII)

Связь	Длина	Связь	Длина
Mo(1)-Mo(1)	2.803(2)	Se(2)-Se(3)	2.3168(18)
Mo(1)-Se(1)	2.475(2)	Mo(1)-N(2)	2.227(11)
Mo(1)-Se(2)	2.5333(17)	Mo(1)-N(1)	2.237(11)
Mo(1)-Se(2)	2.5388(17)	Cl(1)...Se(3)	3.057(5)
Mo(1)-Se(3)	2.6092(18)	Cl(2)...Se(2)	3.515(4)
Mo(1)-Se(3)	2.6109(18)	Cl(3)...Se(2)	3.0069(11)

Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) комплекса  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]\text{Br}_4$ , иммобилизованного на графитовом электроде, показывает наличие полностью обратимого процесса обмена электрона с  $E_{1/2}^c = -0.086$  В и  $E_{1/2}^a = -0.086$  В (отн. Ag/AgCl) [326]. С увеличением скорости развертки ( $\nu$ ) с 25 до 300 мВ/с потенциал полуволны ( $E_{p/2c}$ ) сдвигается в сторону более отрицательных значений, что может быть описано следующим уравнением регрессии с достоверностью аппроксимации 0.997:  $E_{p/2c} = 0.02051\lg\nu - 0.045$ . Полностью обратимый электродный процесс подчиняется следующему уравнению:  $dE/d\lg\nu = 0.059/n$  [364]. Применяя это уравнение, можно рассчитать количество электронов, участвующих в этом процессе, оно равно 2.88. Таким образом, наблюдаемый процесс может быть интерпретирован, как трехэлектронное восстановление комплекса.

В ЦВА комплекса вольфрама  $[\text{W}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]\text{Br}_4$ , полученной в тех же экспериментальных условиях, наблюдаемые катодные и анодные потенциалы полуволны составляют -0.60 В и -0.65 В, соответственно. Таким образом, переход от Mo к W сдвигает электродный потенциал на

-0.51 В, что согласуется с металл-центрированным восстановлением ( $M^{IV}_3 \leftrightarrow M^{III}_3$ ), либо со смешанным металл/лиганд-центрированным восстановлением, при котором имеет место делокализация электронной плотности между  $\pi^*$ -орбиталями phen и d-орбиталями М. Последняя ситуация отвечает интермедиату между двумя предельными случаями –  $[Mo_3Se_7(phen^-)_3]Br$  и  $\{[M^{III}_3Se_7(phen)_3]Br\}$ , что подтверждается квантово-химическими расчетами. Расчеты показывают возможность размещения трех электронов на орбиталях 15A2 (LUMO) и 60E1 (LUMO+1) (рис. 121), имеющих сравнимые вклады от атомных орбиталей Мо (4d) и С (2p) (см. ниже).

Это первый и единственный пример обратимого восстановления кластеров  $\{M_3Q_7\}^{4+}$ . Хотя редокс-поведение селенидных кластеров  $\{M_3Se_7\}$  не описано в литературе, сульфидные аналоги  $\{M_3S_7\}$ , как упоминалось в литературном обзоре, подвергаются необратимому шести-электронному восстановлению с превращением  $S_2^{2-}$  в  $S^{2-}$  и образованием очень стабильных кластеров  $\{Mo_3S_4\}$  [365].

Для выяснения возможности расположения электронов на специфических металл/лиганд-центрированных орбиталях в результате восстановления комплекса были рассчитаны электронные структуры для исходного комплекса  $\{[Mo_3Se_7(phen)_3]Br\}^{3+}$  (I) и его трижды восстановленного продукта  $\{[Mo_3Se_7(phen)_3]Br\}^0$  (II). Координаты атомов взяты из структурных данных для хлоридной соли (точечная группа  $C_{3v}$ ), которая изоструктурна бромидной. Рассчитанные межатомные расстояния приведены в Таблице 11.

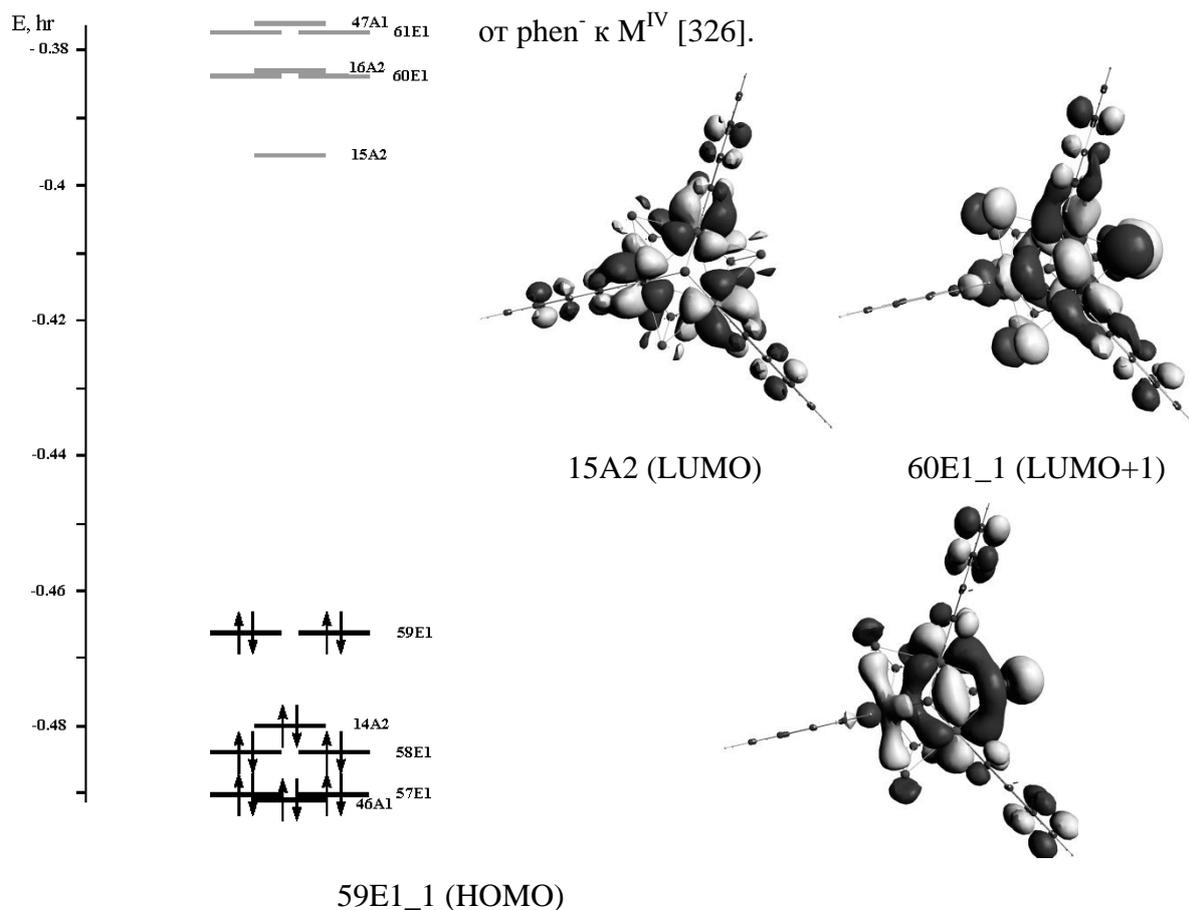
Т а б л и ц а 11

Рассчитанные значения межатомных расстояний (Å) для  $\{[Mo_3S_7(phen)_3]Br\}^{3+}$  (I) и  $\{[Mo_3S_7(phen)_3]Br\}^0$  (II)

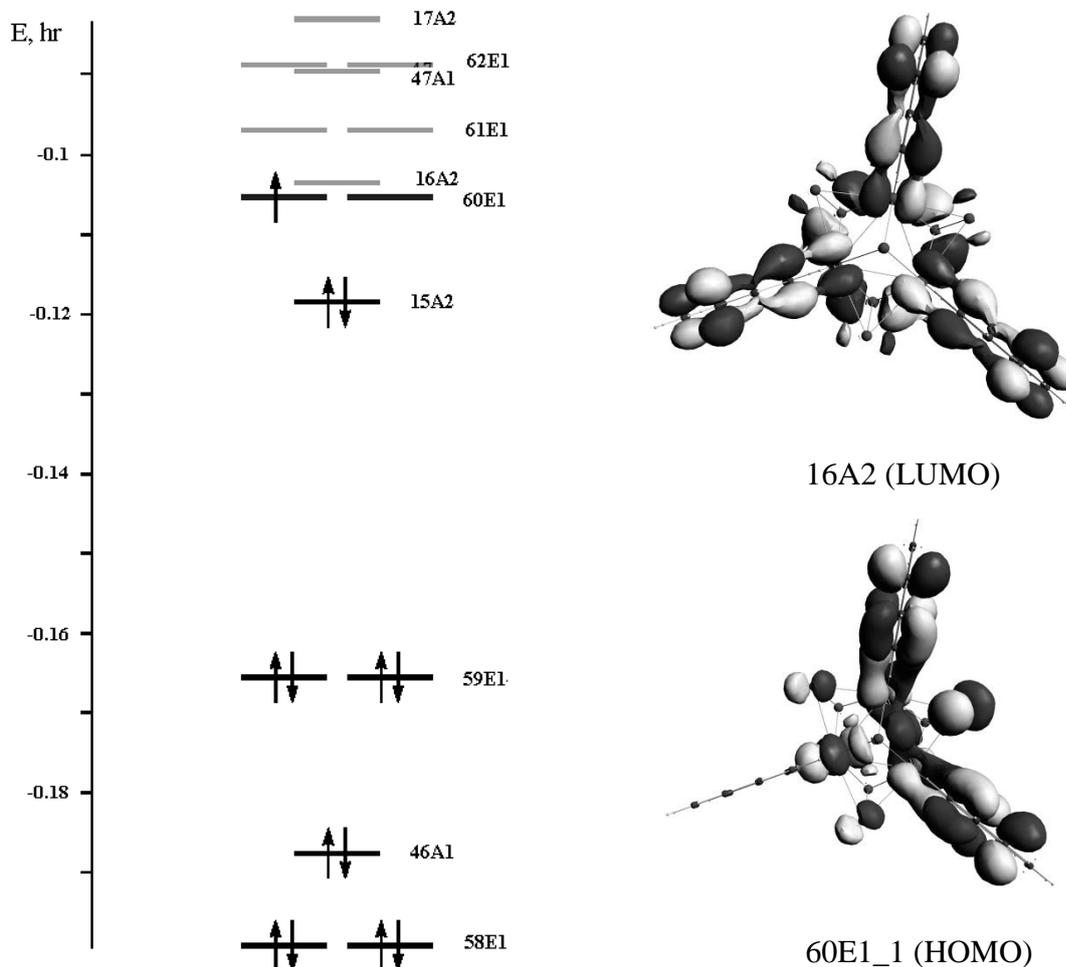
	Mo-Mo	Mo-Se	Mo- $\mu_3$ -Se	Se-Se	Se-Br	Mo-N
<b>I</b>	2.862	2.582 2.662	2.535	2.386	2.971	2.286 2.289
<b>II</b>	3.022	2.605 2.690	2.690	2.388	3.074	2.186 2.212

Рис. 121 и 122 показывают энергетические уровни МО в I и II и виды граничных орбиталей. Дважды вырожденная орбиталь 59E1 преимущественно состоит из 4d-АО Мо как для I (НОМО), так и для II (НОМО-2), и является связывающей в отношении взаимодействия Мо-Мо и Мо-Se<sub>2</sub>, и разрыхляющей в отношении Мо-N. Орбиталь 14A2 (НОМО-1) является в основном С-центрированной (2p-С 80%). Невырожденная орбиталь 15A2 (LUMO в I, НОМО-1 в II) – преимущественно Мо-центрированная в I и имеет существенный вклад от углерода в II. Взаимодействия Мо-Мо в этом случае становятся разрыхляющими, в то время как взаимодействия Мо-Se<sub>2</sub> и Мо-N имеют связывающий характер. Эти составы орбиталей НОМО

и LUMO качественно согласуются с более ранними расчетами для кластеров  $\{Mo_3S_7\}^{4+}$  [83]. Дважды вырожденная орбиталь 60E1 (LUMO+1) в **I** имеет сопоставимый вклад от орбиталей 4d-Mo и 4p-Se (рис. 121). В **II** эта орбиталь становится НОМО с увеличенным вкладом от углерода, более существенным, чем от АО Mo, Se и N. (рис. 122). Эта орбиталь является Mo-Mo разрыхляющей и отвечает смешанному (связывающему и разрыхляющему) характеру между Mo и  $Se_2^{2-}$ , Mo и  $\mu_3-Se$ . Таким образом, в результате восстановления **I** три электрона должны поступать на уровни 15A2 и 60E1, которые имеют сопоставимые вклады от орбиталей 4d-Mo и 2p-C (соответствующие  $\pi^*$ -орбиталям фенантролина). Вклад от орбиталей металла объясняет значительный отрицательный сдвиг потенциала  $E_{1/2}$ , который наблюдается при переходе от Mo к W (Mo, как 4d-элемент, является более электроотрицательным, чем 5d-W). Размещение одного электрона на МО 60E1 в результате восстановления должно приводить, как следствие, к Ян-Теллерскому искажению комплекса. В соответствии с Mo-Mo разрыхляющим характером МО 15A2 (НОМО-1) и 60E1 (НОМО) в **II** восстановление вызывает ослабление и удлинение связей Mo-Mo (примерно на 0.2 Å). Таким образом, из расчетов следует, что трехэлектронное восстановление должно приводить к форме  $[M_3^{IV}Se_7(o-phen)_3]^+$  в качестве продукта с сильной делокализацией электронной плотности от  $phen^-$  к  $M^{IV}$  [326].



**Рис. 121.** Энергетические уровни МО в  $\{[Mo_3Se_7(phen)_3]Br\}^{3+}$  (**I**) и вид орбиталей НОМО и LUMO. Состав 59 E1: Mo 4d-АО 52%, Se 4p-АО 19%, C 2p-АО 21%, N 2p-АО 2%; 15 A2: 4d-Mo 62%, 4p-Se 13%, 2p-C 18%, 2p-N 5%. Состав 60 E1: 4d-Mo 41%, 4p-Se АО 41%, 2p-C АО 10%, 2p-N АО 4%



**Рис. 122.** Энергетические уровни МО в  $\{[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{o-phen})_3]\text{Br}\}^0$  (**II**) и вид НОМО и LUMO. Состав 59 E1: Mo 4d-AO 63%, Se 4p-AO 17%, C 2p-AO 13%. 15 A2: 4d-Mo 36 %, 4p-Se 7%, 2p-C 42 %, 2p-N 13%. Состав 60 E1: 4d-Mo 21 %, 4p -Se 17%, 2p-C 43%, 2p-N 17%

Для выяснения природы невалентных взаимодействий  $\text{Se}_{\text{ax}}\dots\text{Br}$  применялся топологический подход Бейдера [366]. Он показал присутствие критической седловой точки  $\text{bcp}$  (3,-1) между атомами Se и Br на расстоянии 1.548 Å от атома Br и 1.423 Å от атома Se с углом  $\text{Br-bcp-Se}$  179.3°. На основании данных анализа взаимодействий халькоген-галоген, представленных в работе [367], взаимодействие  $\text{Se}_{\text{ax}}\dots\text{Br}$  можно описать как близкое к ковалентному. Расположение седловой точки за пределами вектора Se-Br указывает на напряжение в связывании, что является особенностью только ковалентного связывания. Для восстановленного комплекса  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{o-phen})_3]\text{Br}\}^0$  (**II**) точка  $\text{bcp}$  лежит на расстоянии 1.519 Å от Br и 1.453 Å от Se с углом  $\text{Br-bcp-Se}$  176.6°. Полная плотность энергии при переходе от **I** к **II** становится равной нулю, что указывает на значительное снижение ковалентного связывания Se-Br в **II**. Это можно связать с увеличением электронной плотности на группировке  $\text{Se}_2$  в восстановленном комплексе, что ослабляет ее акцепторные свойства. Эти результаты качественно согласуются с предыдущими расчетами для систем  $(\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}\text{X})^{3+}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ), которые также указывают на существенную ковалентную природу взаимодействия  $\text{S}\dots\text{X}$  [83].

Анализ **NBO** (естественные связевые орбитали) на уровне теории возмущения второго порядка позволил нам описать взаимодействие между  $\text{Br}^-$  and  $\text{Se}_2^{2-}$  как донорно-акцепторное: донирование электронной плотности с орбиталями  $sp_y$ ,  $p_z$ ,  $sp_x$  Br, на которых располагаются неподеленные пары, на  $\sigma^*$ -орбитали лиганда  $\text{Se}_2^{2-}$ . Это взаимодействие можно сравнить с тем, что реализуется в комплексах дигалогенов  $\text{X}_2 \cdot \text{L}$  или в  $\text{I}_3^-$ . В этом случае нейтральные молекулы дигалогенов  $\text{X}_2$  можно рассматривать как аналоги дихалькогенидных анионов  $\text{Q}_2^{2-}$  (фрагмент  $\text{Se}^{2-}$  является изоэлектронным молекуле  $\text{Br}_2$ ).

Таблица 12 суммирует рассчитанные атомные заряды в **I** и **II**. Согласно расчетам атом Br несет небольшой отрицательный заряд, что не противоречит ковалентной природе связи Se-Br. Более высокое абсолютное значение заряда на Br в **II** согласуется с понижением ковалентности взаимодействия Se-Br при переходе от **I** к **II**.

Для выяснения возможного влияния взаимодействия  $\text{Se}_2 \dots \text{Br}$  на окислительно-восстановительные свойства проводились расчеты для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]^{4+}$  без учета контактов  $\text{Se} \dots \text{Br}$ . В этом случае составы орбиталей HOMO и LUMO заметно изменяются: HOMO состоит на 70% из 2p-C, LUMO - 80% 4p-Se и LUMO +1 - 78% 4d-Mo. Это означает, что в отсутствие взаимодействия  $\text{Se} \dots \text{Br}$  восстановление в первую очередь центрировалось бы на селене, давая комплекс  $[\text{Mo}^{\text{IV}}_2\text{Mo}^{\text{III}}(\text{Se}_2^{3-})_2(\text{Se}^{2-})(\text{phen})_3]^+$  с восстановленными диселенидами ( $\text{Se}_2^{2-} + e = \text{Se}_2^{3-}$ ), без участия  $\pi^*$ -орбиталей phen. Это можно интерпретировать как конкуренция между двумя акцепторными уровнями,  $\pi^*$ -орбитали phen и  $\sigma^*$ -орбитали  $\text{Se}_2^{2-}$ , за электронную плотность. Координация  $\text{Br}^-$  к  $\text{Se}_{\text{ax}}$  приводит к тому, что реализуется только один маршрут восстановления, в котором идет заполнение  $\pi^*$ -уровней phen [326].

Т а б л и ц а 12

Рассчитанные атомные заряды в  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{o-phen})_3]\text{Br}\}^{3+}$  (**I**) и  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{o-phen})_3]\text{Br}\}^0$  (**II**)

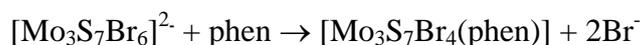
	Mo	Se	$\mu_3\text{-Se}$	Br	N
<b>I</b>	0.245	0.076	-0.053	-0.140	-0.099
		0.107			-0.093
<b>II</b>	0.221	-0.035	-0.131	-0.299	-0.117
		0.037			-0.112

### 3.2.1.2. Гетеролептические комплексы

Лабильность галогенидных лигандов в кластерных анионах  $[\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3\text{X}_6]^{2-}$  широко используется для получения большого числа гомолептических производных кластеров  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ , содержащих лиганды одного типа [5, 88]. Напротив, гетеролептические (смешанно-лигандные) комплексы этих кластеров редки. К ним можно отнести комплексы, содержащие молекулы растворителей: анилина, диметилсульфоксида и ацетонитрила [368-370].

В целом, селективный синтез гетеролептических комплексов переходных металлов

является не тривиальной задачей в координационной химии. Координация двух и более лигандов разного сорта обычно приводит к смеси комплексов, которую трудно разделить традиционными методами очистки. Тем не менее, это не относится к комплексам  $\{Mo_3S_7\}$  с гетероциклическими дииминами. В этом случае более сложной задачей является получение гомолептических комплексов, образование которых достигается только в достаточно жестких условиях (в расплаве лиганда) (см. предыдущий раздел). Напротив, гетеролептические комплексы образуются достаточно легко в реакциях  $[Mo_3S_7X_6]^{2-}$  с производными 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина в растворах. Исторически первой была реакция  $[Mo_3S_7Br_6]^{2-}$  с избытком phen в кипящем  $CH_3CN$  или  $CH_2Cl_2$ , которая приводит к замещению только двух атомов брома и образованию нейтрального комплекса  $[Mo_3S_7Br_4(phen)]$  (**XVIII**) с одной координированной молекулой фенантролина [371].



Полученное соединение имеет очень низкую растворимость в органических растворителях, что первоначально затрудняло его характеризацию (пока не был разработан подход, описанный ниже). Для преодоления этого ограничения вместо phen использовался замещенный в 5,6-положениях фенантролин - 5,6-диметил-1,10-фенантролин (**Me<sub>2</sub>phen**). Аналогичная реакция дает продукт с выходом 95%. Наличие метильных групп обеспечивает умеренную растворимость  $[Mo_3S_7Br_4(Me_2phen)]$  в  $CH_2Cl_2$  и делает этот комплекс хорошим кандидатом для синтеза других гетеролептических комплексов путем замещения остальных бромидных лигандов. Так,  $[Mo_3S_7Br_4(Me_2phen)]$  реагирует с диэтилдитиокарбаматом натрия (Nadtс) в  $CH_2Cl_2$  с образованием  $[Mo_3S_7(dtc)_2(Me_2phen)]^{2+}$  [371] (рис. 123).

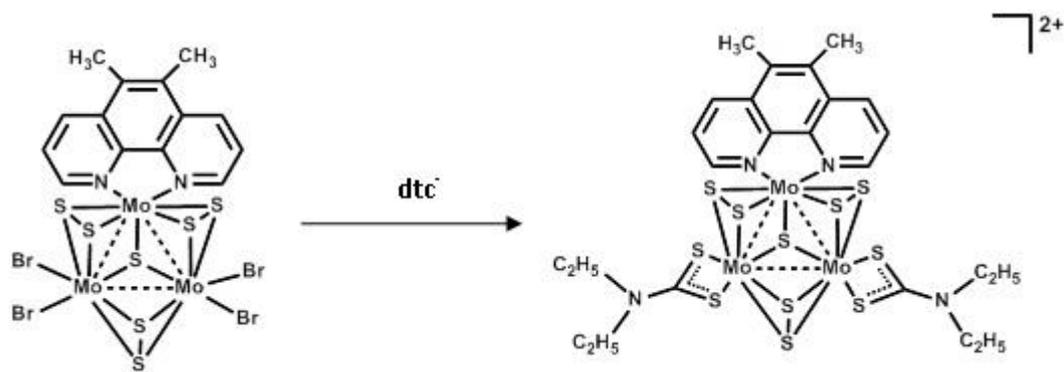
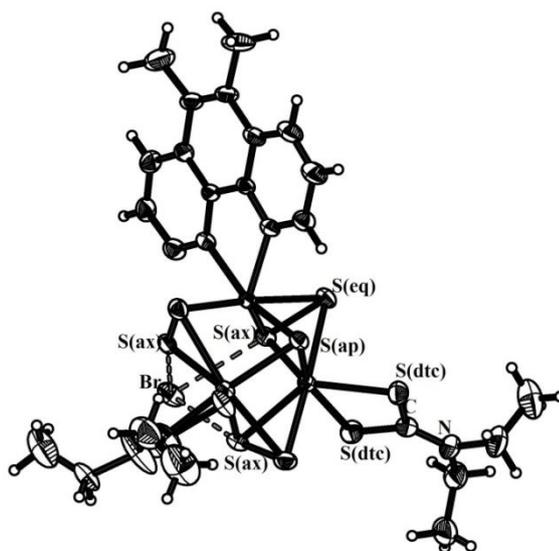


Рис. 123. Схема образования комплекса  $[Mo_3S_7(dtc)_2(Me_2phen)]^{2+}$

Соединения  $[Mo_3S_7Br_4(Me_2phen)]$  (**XIX**) и  $\{[Mo_3S_7(dtc)_2(Me_2phen)]Br\}(PF_6)$  (**XX**) были проанализированы методом ESI-MS. Масс-спектр раствора **XIX** в смеси  $CH_3CN/DMCO$  показывает наличие сигналов от одно- и двухзаряженных форм  $M(CH_3CN)_n^+$  и  $NM(CH_3CN)_n^{2+}$  ( $M = Mo_3S_7Br_3(Me_2phen)$ ,  $n = 0-5$ ) в положительной шкале с различным количеством координированных молекул  $CH_3CN$  в результате ионизации  $[Mo_3S_7Br_4(Me_2phen)]$  в условиях эксперимента с потерей одного бромидного лиганда. Масс-спектр раствора **XX** в  $CH_2Cl_2/CH_3CN$  указывает на присутствие однозаряженных пиков  $\{[Mo_3S_7(dtc)_2(Me_2phen)]Br\}^+$

( $m/z = 1096$ ) и  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtc})_2(\text{Me}_2\text{phen})]\text{Cl}\}^+$  ( $m/z = 1052$ ) с дополнительными анионами брома и хлора, связанными с кластером.

Монокристаллы **XX**, подходящие для РСА, получены медленным упариванием раствора  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtc})_2(\text{Me}_2\text{phen})]^{2+}$  в хлороформе в присутствии анионов  $\text{PF}_6^-$  и  $\text{Br}^-$ . Кластерное ядро  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$  имеет типичную геометрию. Два атома молибдена координированы двумя хелатными лигандами  $\text{dtc}^-$ , в то время как третий атом связан с хелатным лигандом  $\text{Me}_2\text{phen}$ . Три аксиальных атома серы связаны с бромидным ионом короткими контактами. При этом образуется ионный ассоциат, строение которого представлено на рис. 124 [371].



**Рис. 124.** Строение  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtc})_2(\text{Me}_2\text{phen})]\text{Br}\}^+$  (эллипсоиды с 50% вероятностью). Расстояния (Å): Mo-Mo 2.722(1)–2.730(1); Mo- $\mu_3$ -S 2.365(1)–2.390(1); Mo- $\text{S}_{\text{eq}}$  2.470(1)–2.499(1); Mo- $\text{S}_{\text{ax}}$  2.391(1)–2.411(1); ( $\text{S}_{\text{eq}}\text{-S}_{\text{ax}}$ ) $_{\text{cp}}$  2.054(2); (Mo-S) $_{\text{cp}}$  2.510(2), 2.477(1); Mo-N 2.221(1), 2.210(1);  $\text{S}_{\text{ax}}\dots\text{Br}$  2.949(2) - 3.009(2)

В продолжение этого исследования мы провели реакции  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$  с другими замещенными аналогами фенантролина, 1Н-имидазо[4,5-f][1,10]-фенантролин-2-[3,4-бис(додецилокси)фенил] (**IPDOP**), 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (**bphen**) и 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролин (**tmphen**) [372], с целью изучения люминесцентных свойств продуктов реакций (см. раздел 3.2.4).

При использовании  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$  реакционная смесь перемешивали в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в течение 12 часов при комнатной температуре. Если использовать хлоридный комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$  вместо бромидного, то реакционную смесь необходимо греть, чтобы облегчить замещение менее лабильных хлоридных лигандов. Реакции в обоих случаях приводят к красным растворам, в отличие от реакции с незамещенным phen, которая приводит к выпадению осадка. Конечные продукты общей формулы  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4(\text{диимин})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) выделены из растворов с высокими выходами (92-98 %) (рис. 125).

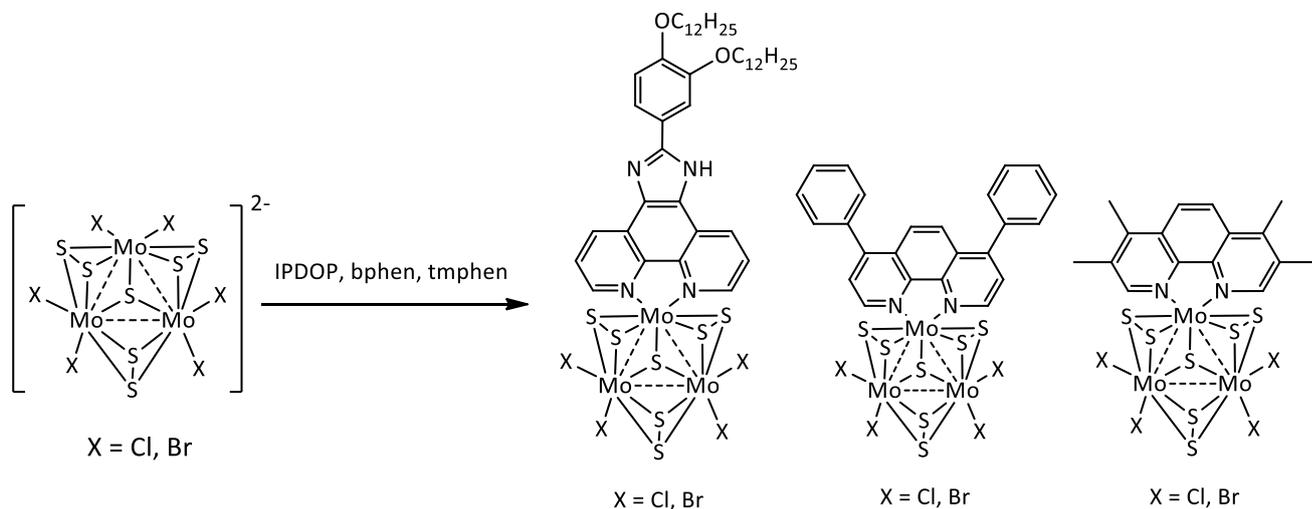


Рис. 125. Схема получения комплексов **XXI** – **XXVI**

Интересно, что после выделения и очистки комплексы **XXI** – **XXVI** становятся плохо растворимыми в органических растворителях. Первоначальное образование красных растворов продуктов реакций можно объяснить образованием ионных ассоциатов  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4(\text{диимин})]\text{X}\}^-$  (построенных на взаимодействиях  $\text{S}_{\text{ax}}\dots\text{X}$ ) из-за присутствия в реакционной смеси  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  или  $\text{Bu}_4\text{NCl}$ . Действительно, сонификация полученных порошков комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4(\text{диимин})]$  в дихлорметане в присутствии избытка солей тетрабутиламмония приводит к их полному растворению. Из этих растворов выделены и структурно охарактеризованы соединения **XXIII**, **XXIV**, **XXV** и **XXVI** (см. ниже). В процессе очистки соединений слабые взаимодействия  $\text{S}_{\text{ax}}\dots\text{X}$  могут разрушаться, приводя к образованию нейтральных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4(\text{диимин})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). В случае комплексов **XXI** и **XXII** наличие длинных заместителей при IPDOP, по-видимому, является причиной высокой растворимости этих комплексов даже в виде нейтральных форм [372].

Монокристаллы соединений **XXIII**, **XXIV**, **XXV** и **XXVI** получены при насаивании толуола на растворы соединений **XXIII** – **XXVI** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии избытка  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  или  $\text{Bu}_4\text{NCl}$ . Комплексы **XXI** и **XXII** не кристаллизуются в этих условиях, вероятно, из-за высокой растворимости даже в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PhCH}_3$ . Используя этот подход, удалось закристаллизовать и комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{phen})]$  (**XX**), о котором шла речь выше, в виде  $(\text{Bu}_4\text{N})\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{phen})]\text{Br}\}$  [372].

Аналогично, реакции галогенидных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с 2,2'-бипиридином и его замещенными производными, 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином (**dmbpy**), 4,4'-динонил-2,2'-бипиридином (**dnbpy**) и 4,4'-диметоксикарбонил-2,2'-бипиридином (**dcmbpy**), приводят к нейтральным гетеролептическим комплексам  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{bpy})]$  (**XXVII**),  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4(\text{dmbpy})]$  (**XXVIII**),  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dmbpy})]$  (**XXIX**),  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dnbpy})]$  (**XXX**) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dcmbpy})]$  (выходы 67-97%) (рис. 126), которые кристаллизуются в присутствии хлорида или бромиды тетрабутиламмония в виде ассоциатов  $(\text{Bu}_4\text{N})\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4(\text{диимин})]\text{X}\}$  ( $\text{X}$

= Cl, Br) [14, 311]. Все полученные соединения, за исключением  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dnbpy})]$ , охарактеризованы методом РСА.

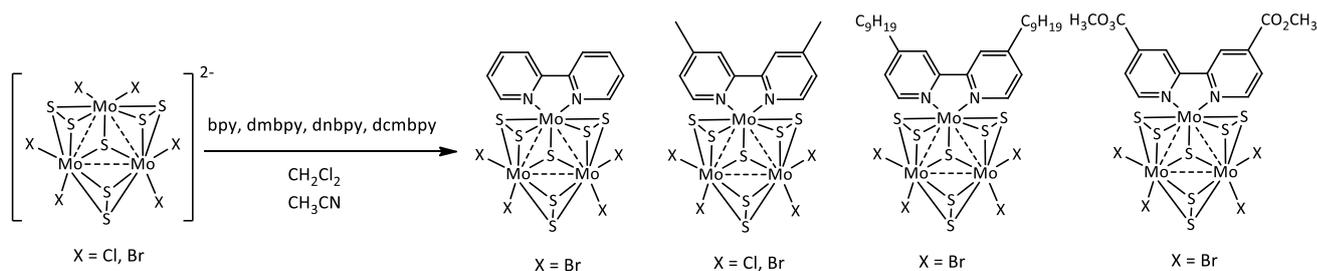


Рис. 126. Схема получения комплексов **XXVII – XXXI**

Как и фенантролиновые комплексы, комплексы с производными 2,2'-бипиридина растворимы в реакционной смеси и плохо растворяются в органических растворителях после их выделения и очистки. Исключение составляет комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dnbpy})]$  (**XXX**), содержащий длинные алкильные заместители.

Комплекс с 4,4'-диметоксикарбонил-2,2'-бипиридином можно выделить из реакционной смеси в виде  $(\text{Bu}_4\text{N})\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dcmbpy})]\text{Br}\}$  (**XXXI**) без предварительного выделения нейтрального комплекса. Комплекс **XXXI** хорошо кристаллизуется из реакционной смеси в ацетонитриле (предварительно подупаренного и отфильтрованного раствора) путем наслаивания на него эфира (выход кристаллического продукта 90%).

Полученные соединения **XXI - XXXI** имеют типичное строение, характерное для данного класса комплексов. Молекулы  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_2)_3\text{X}_4(\text{диимин})]$  (X = Cl, Br) участвуют в образовании невалентных контактов между атомами  $\text{S}_{\text{ax}}$  и Cl/Br внешнесферных анионов ( $\text{S}_{\text{ax}}\dots\text{Cl}$  2.829 – 2.973 Å,  $\text{S}_{\text{ax}}\dots\text{Br}$  2.944 – 3.156 Å). Два атома азота молекулы диимина координируются к одному из атомов молибдена (среднее расстояние Mo-N 2.22 Å), образуя плоскость, практически перпендикулярную плоскости  $\text{Mo}_3$ . Остальные детали кристаллических структур и длины связей соединений **XXI – XXXI** приведены в соответствующих статьях [14, 311]. В качестве примера на рис. 127 приведена структура анионного ассоциата  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dcmbpy})]\text{Br}\}^-$ .

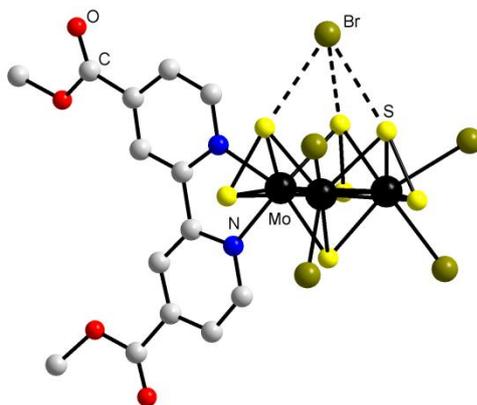


Рис. 127. Строение ассоциата  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dcmbpy})]\text{Br}\}^-$  в **XXXI**. Средние значения длин связей (Å): Mo-Mo 2.7531(4); Mo-( $\mu_3$ -S) 2.3607(9); Mo- $\text{S}_{\text{eq}}$  2.4881(10); Mo- $\text{S}_{\text{ax}}$  2.3948(9); Mo-N 2.229(3) и Mo-Br 2.6259(5)

Идентификация полученных соединений проводилась совокупностью физико-химических методов анализа ( $^1\text{H}$  ЯМР, ESI-MS, ИК, ЭСП, ЦВА и элементный CHNS анализ), что подробно описано в экспериментальной части.

В ИК-спектрах соединений **XVIII** – **XXXI** наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям связей С-С, С-N и С-H в ароматических кольцах координированных дииминовых лигандов. Эти колебания проявляются в достаточно широком диапазоне и более детально обсуждаются в разделе **3.2.2**. В районе  $2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$  находятся колебания  $\nu(\text{C-H})$  катиона тетрабутиламмония. При около  $1730\text{ см}^{-1}$  проявляются колебания  $\nu(\text{C=O})$  сложноэфирных групп  $\text{CO}_2\text{Me}$  лиганда dcmbrpy. Еще одной особенностью ИК-спектров является наличие полос в области  $520\text{-}540\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям связи S-S, и полос меньшей интенсивности в районе  $400\text{-}440\text{ см}^{-1}$ , обусловленных колебаниями связи  $\text{Mo-}\mu_3\text{-S}$  [311].

ЭСП комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dcmbrpy})]\text{Br}\}$  (**XXXI**) демонстрирует наличие двух интенсивных полос поглощения: в УФ и видимой области (рис. 128). Полоса в видимой области наблюдается в диапазоне  $\sim 510\text{-}540\text{ нм}$  ( $\epsilon \sim 21500\text{-}27500$ ) в зависимости от природы растворителя (сольватохромный эффект, см. ниже). Высокие значения коэффициентов экстинкции позволяют отнести эту полосу поглощения к полосе переноса заряда [14].

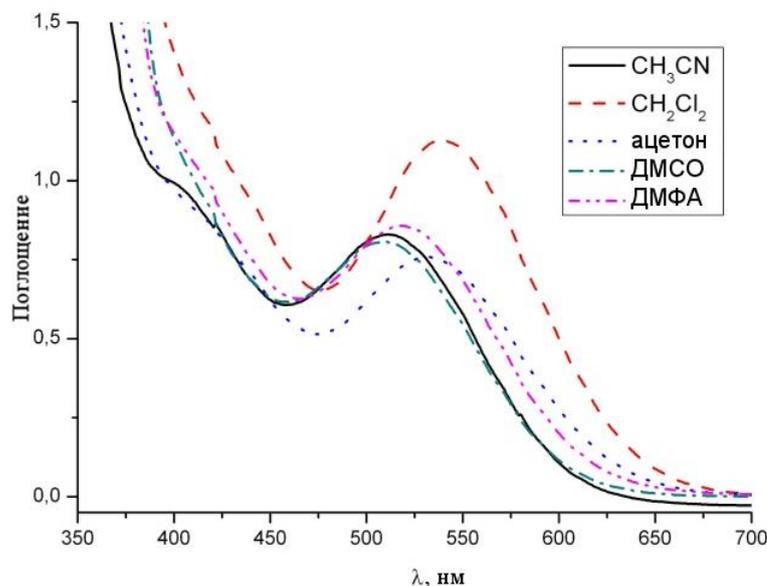
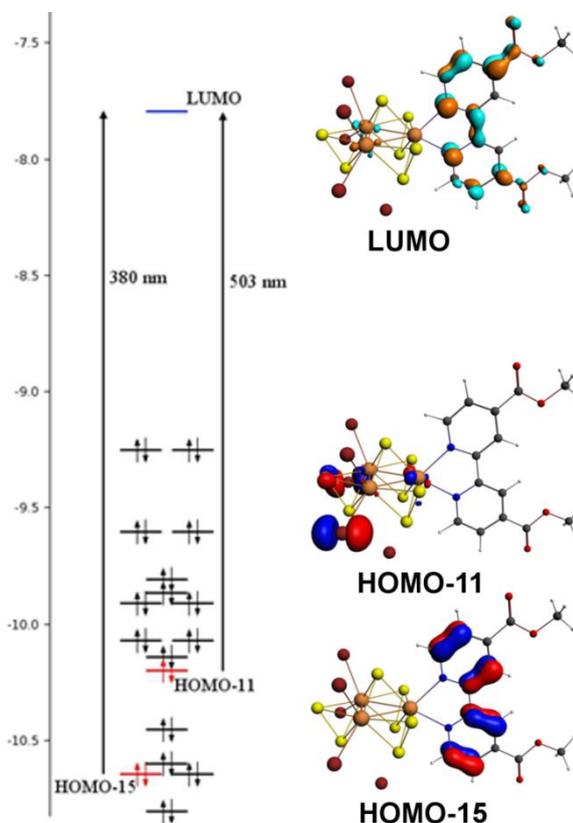


Рис. 128. ЭСП комплекса **XXXI** в различных растворителях

Для более детальной интерпретации наблюдаемых полос в электронном спектре проводились квантово-химические расчеты для  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dcmbrpy})]\text{Br}\}^-$  методом TD-DFT. Результаты показывают наличие двух наиболее интенсивных полос поглощения, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Первый полоса наблюдается при 380 нм и соответствует  $\pi\text{-}\pi^*$  переходу с НОМО-15 на LUMO, как показано на рис. 129. Согласно расчетам, НОМО-15 на 80% состоит из  $p_z$  орбиталей атомов углерода бипиридилного лиганда.

Аналогично, LUMO примерно на 80% состоит из  $p_z$  орбиталей С (52%), О (20%) и N (8%) лиганда *bpy*. Вторая полоса поглощения наблюдается при 503 нм и соответствует  $n-\pi^*$  переходу – переносе заряда с бромидного на бипиридинильный лиганды (**LL'**CT). Этот переход происходит с HOMO-11 на LUMO. HOMO-11 на 60% состоит из  $p_x$  орбиталей Br и на 13 % из  $p_z$  орбиталей  $S_{eq}$ .



**Рис. 129.** Диаграмма МО для аниона  $\{[Mo_3S_7Br_4(dcmbyr)]Br\}^-$  и вид орбиталей, задействованных в разрешенных электронных переходах

При изучении ЭСП комплекса **XXXI** в различных растворителях был также обнаружен сольватохромный эффект, отвечающий гипсохромному сдвигу ППЗ с ростом акцепторной способности полярного растворителя (рис. 128). Максимальное смещение составляет около 30 нм при переходе из ДМСО в  $CH_2Cl_2$ .

Как известно, энергия перехода, относящаяся к полосам переноса заряда, может быть чувствительна к полярности растворителя, что связано с различной полярностью основного и возбужденного состояний. В случае комплекса **XXXI**, в котором реализуется перенос заряда с брома на  $\pi$ -систему бипиридина (см. выше), сольватохромный эффект можно связать с тем, что бромидные лиганды лучше сольватируются в растворителях с более высокой сольватирующей способностью (более высоким акцепторным числом), например, в  $CH_3CN$  и ДМСО. При этом энергия электронного перехода увеличивается с ростом акцепторной силы растворителя, а положение полосы, связанной с этим переходом, уменьшается.

*Диимино-дитиолатные комплексы.* С целью получения диимино-дитиолатных комплексов и изучения их оптических свойств комплексы  $[Mo_3S_7Br_4(dnbpy)]$  (**XXX**) и

(Bu<sub>4</sub>N){[Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Br<sub>4</sub>(dcmbpy)]Br} (**XXXI**) вводились далее в реакции с (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Zn(dmit)<sub>2</sub>] с образованием соответствующих комплексов [Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>(dnbpy)(dmit)<sub>2</sub>] (**XXXII**) и [Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>(dcmbpy)(dmit)<sub>2</sub>] (**XXXIII**) (рис. 130) [311]. Получен также комплекс [Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>(dcbpy)(dmit)<sub>2</sub>] (**XXXIV**, dcbpy = 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоновая кислота) из комплекса [Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Br<sub>4</sub>(dcbpy)], который, в свою очередь, получали *in situ* без предварительного выделения и очистки из-за его очень низкой растворимости даже в ДМФА и ДМСО [311].

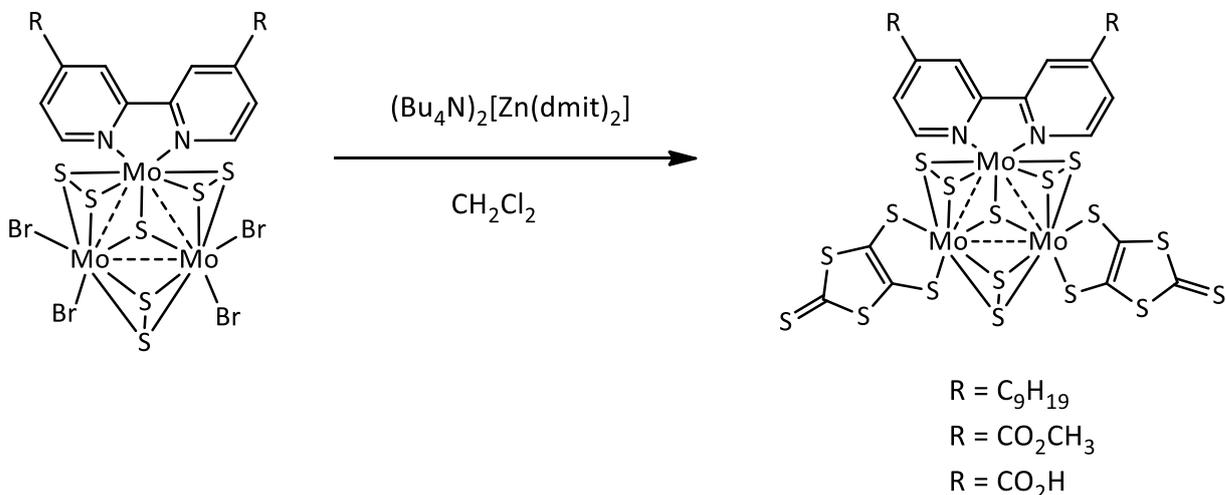
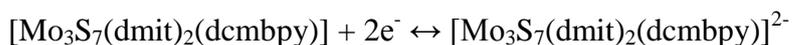


Рис. 130. Схема синтеза диимино-дитиолатных комплексов **XXX** – **XXXIV**

Все попытки закристаллизовать комплексы **XXX** – **XXXIV** не привели к успеху. Тем не менее, состав и строение этих комплексов подтверждается данными элементного анализа и спектроскопическими данными. В ИК-спектрах наблюдаются слабые полосы около 516 см<sup>-1</sup> и соответствующие валентным колебаниям связей S<sub>eq</sub>-S<sub>ax</sub>. Колебания связей Mo-μ<sub>3</sub>-S проявляются в области 416–420 см<sup>-1</sup>. Полосы колебаний C=S лиганда dmit обнаружены при 1053 см<sup>-1</sup>. Для комплекса **XXX** в области 2849–2920 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы колебаний Csp<sup>3</sup>-H от нонильных заместителей при бипиридине. В спектре комплекса **XXXIII** обнаружены также две полосы при 1732 см<sup>-1</sup> и 1267 см<sup>-1</sup>, отвечающие за колебания группировок C=O и C-O, соответственно. Комплекс **XXXIV** помимо полос колебаний C=O и C-S показывает широкую полосу, центрированную при 3446 см<sup>-1</sup> и относящуюся к колебаниям групп O-H [311].

На циклической анодно-катодной вольтамперной кривой комплекса **XXXIII**, иммобилизованного на поверхность графитопастового электрода, на фоне 0.1M раствора KCl в этиловом спирте наблюдается одна обратимая редокс пара при E<sub>1/2</sub> = 0.17 В, а также сигналы необратимого восстановления при E<sub>p</sub><sup>c</sup> = -1.07 В и окисления при E<sub>p</sub><sup>a</sup> = 0.43 В в области поляризации 1.2 ↔ -1.4 В со скоростью развертки потенциала 0.1 В·с<sup>-1</sup>. Обратимый процесс окисления при 0.17 В, по-видимому, является центрированным на дитиолатном лиганде (dmit), что согласуется с данными для схожих дитиолатных комплексов [Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>(dmit)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> и [Mo<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>(dmit)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, которые обратимо окисляются при 0.34 В и 0.15 В, соответственно (см.

раздел 3.1.2.3).



### 3.2.2. Комплексы $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ с 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и бифункциональными дитиоленами

В данном разделе рассматриваются биядерные комплексы  $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$  с дииминовыми и дипиридино-дитиоленовыми лигандами, которые являются ближайшими родственниками треугольных кластеров. Люминесцентные свойства би- и трехъядерных комплексов обсуждаются в разделе 3.2.4. Нелинейно-оптические свойства трехъядерных комплексов молибдена изучались в сравнении с биядерными комплексами (раздел 3.2.5).

*Комплексы с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином.* Для синтеза биядерных комплексов молибдена в качестве исходного соединения использовали соль  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_8]$  [299], содержащую кластерное ядро  $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ , в котором один атом молибдена координирован бидентатным лигандом  $\text{S}_2^{2-}$ , а другой атом бидентатно связан с лигандом  $\text{S}_4^{2-}$ . При взаимодействии этого соединения с двумя эквивалентами  $\text{I}_2$  в ДМФА происходит окисление полисульфидных лигандов и выпадение осадка серы. При этом образуется комплекс  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{ДМФА})_6]^{2+}$  согласно следующему уравнению:



Комплекс с диметилформамидом, не выделяя из раствора в твердую фазу, вводили далее в реакции с 2,2'-бипиридином или 1,10-фенантролином, а также с бифункциональными дитиолатами (см. ниже). Уравнение реакции для  $\text{L} = \text{bpy}$ ,  $\text{phen}$  имеет следующий вид:



Красные кристаллы  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{I}_2(\text{bpy})_2]$  (XXXV) и  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{I}_2(\text{phen})_2]$  (XXXVI) получали медленным охлаждением ( $4^\circ\text{C}$  за один час) растворов в ДМФА с выходами 54 и 68%, соответственно. Кристаллы  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{I}_2(\text{bpy})_2]$  оказались пригодными для РСА. Комплекс  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{I}_2(\text{bpy})_2]$  был также получен в виде порошка с выходом 81% (см. метод А в экспериментальной части). ИК-спектры продуктов, полученных методами А и Б, полностью идентичны.

Невысокие выходы в реакциях получения  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{I}_2(\text{bpy})_2]$  (XXXV) и  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{I}_2(\text{phen})_2]$  (XXXVI) при длительном нагревании в ДМФА, по-видимому, связаны с частичной окислительной деструкцией биядерного фрагмента и образованием моноядерных комплексов, которые обладают более высокой растворимостью и остаются в маточном растворе. В пользу этого свидетельствует образование  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}(\text{S}_2)_2(\text{bpy})]$  в результате упаривания раствора в ДМФА, полученного по реакции  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_8]$  с одним эквивалентом  $\text{I}_2$  с последующим добавлением одного эквивалента  $\text{bpy}$ . Первоначально планировалось ввести только один бипиридинный лиганд и получить комплекс  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{bpy})(\text{S}_2)]$ . Однако вместо этого

происходит окисление Mo(V) до Mo(VI) и разрыв связи Mo-Mo. Следует отметить, что комплекс  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}(\text{S}_2)_2(\text{bpy})]$  был получен ранее из  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  действием полисульфида аммония и bpy с выходом 20% [315]. В нашем случае выход составляет 40%.

Для полученных соединений были выполнены элементные анализы на C, H, N, S. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с вычисленными значениями. Основные характеристические частоты в ИК-спектрах исходных лигандов bpy и phen, а также комплексов **XXXV** и **XXXVI** представлены в Таблице 13. Отнесение полос поглощения проводилось по данным, опубликованным в работах [373].

ИК-спектры синтезированных соединений **XXXV** и **XXXVI** (Таблица 13) подтверждают присутствие координированных молекул бипиридина и фенантролина, соответственно, в их составе. В области  $3100\text{-}2900\text{ см}^{-1}$  расположены характеристические полосы валентных колебаний  $\nu(\text{C-H})$ . В области  $1600\text{-}1430\text{ см}^{-1}$  для **XXXV** зафиксированы четыре полосы, соответствующие характеристическим колебаниям пиридиновых колец ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{C})$ ) и смещенные в более высокочастотную область по сравнению с таковыми в спектре свободного 2,2'-бипиридина. К примеру, полоса при  $1578\text{ см}^{-1}$  в спектре bpy, отвечающая колебаниям гетероцикла ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ), смещается на  $20\text{ см}^{-1}$  в результате координации атомов азота гетероциклов к молибдену. Полосы в области  $890\text{-}1090\text{ см}^{-1}$  для свободного бипиридина можно отнести к деформационным колебаниям связей C-H и валентным и деформационным колебаниям пиридиновых колец. В спектре комплекса **XXXV** эти полосы наблюдаются при более низких частотах.

В случае комплекса с фенантролином **XXXVI** отнесение полос поглощения несколько затруднено из-за перекрытия между различными колебательными модами. В спектре **XXXVI** частоты, связанные с колебаниями ароматической молекулы, смещены по сравнению с таковыми для свободного фенантролина, в основном, в сторону увеличения частот. В области  $1630\text{-}1300\text{ см}^{-1}$  имеется серия полос скелетных валентных колебаний гетероцикла. В области  $1300\text{-}1000\text{ см}^{-1}$  наблюдаются плоскостные деформационные колебания C-H и валентные колебания кольца. В области ниже  $1000\text{ см}^{-1}$  наблюдаются неплоскостные деформационные колебания C-H, а также плоскостные и неплоскостные деформационные колебания колец.

В области  $900\text{-}1000\text{ см}^{-1}$  зафиксирован «молибденовый дуплет»  $\nu(\text{M}=\text{O})$  от фрагмента  $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$  с частотами колебаний  $940$ ,  $903\text{ см}^{-1}$  в комплексе **XXXV** и  $938$ ,  $906\text{ см}^{-1}$  в комплексе **XXXVI**. В области валентных колебаний металл-лиганд ( $500\text{-}100\text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах **XXXV** и **XXXVI** идентифицированы полосы валентных колебаний  $\nu(\text{Mo-N})$  ( $259\text{ см}^{-1}$  и  $265\text{ см}^{-1}$ , соответственно) и  $\nu(\text{Mo-S})$  ( $460\text{ см}^{-1}$  и  $464\text{ см}^{-1}$ , соответственно). В области  $80\text{-}200\text{ см}^{-1}$  имеются полосы, отнесенные к валентным колебаниям  $\nu(\text{Mo-I})$  ( $140\text{ см}^{-1}$  в **XXXV** и  $137\text{ см}^{-1}$  в **XXXVI**).

В ИК-спектре  $[\text{MoO}(\text{S}_2)_2(\text{bpy})]$  помимо полос поглощения, связанных с колебаниями

связей пиридиновых колец, проявляются интенсивные полосы колебаний при 924 и 540 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям связей Mo=O и S-S в лиганде S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, соответственно.

Т а б л и ц а 13

**Наблюдаемые частоты и отнесение полос поглощения в ИК-спектрах соединений XXXV и XXXVI (см<sup>-1</sup>)**

Соединение	bpy	phen	XXXV	XXXVI
Тип колебания				
$\nu$ (C-H)	3082 3056 3008 2978	3059 3030 2994	3067 3046 3017	3045 3001 2926
$\nu$ (кольцо)	1578 1556 1453 1416	1643 1587 1502 1420 1343	1598 1550 1470 1438	1628 1578 1514 142 1340
$\delta$ (C-H)	1249 1212	1216 1138	1224	1224
$\delta$ (C-H) + $\nu$ (кольцо)	1086 1038 992	1090 988	1020	-
$\gamma$ (C-H) + $\delta$ (кольцо)	892 757	853 737	767 727	845
$\delta$ (кольцо)	651 618	620	650 630	645
$\tau$ (кольцо)	400	408	420	423
$\nu$ (Mo=O)	-	-	940 asim 903 sim	938 asim 906 sim
$\nu$ (Mo-S)			460	464
$\nu$ (Mo-N)			259	265
$\nu$ (Mo-I)			140	137

Полученные соединения **XXXV** и **XXXVI** являются первыми примерами дииминовых комплексов, содержащих биядерные фрагменты {Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>. В литературе описаны дииминовые комплексы Mo(V), содержащие кластерное ядро {Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>}<sup>2+</sup>, имеющее схожее с {Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> строение. Такие комплексы можно получить восстановлением комплексов Mo(VI) состава [MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L] (L = bpy, 2ДМФА) [374, 375]. Так, комплекс [Mo<sup>V</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>(SPh)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>CN был получен из [Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>] в присутствии HSPH и Et<sub>3</sub>N [374], а комплекс [Mo<sup>V</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]·ДМФА получается при взаимодействии [MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(ДМФА)<sub>2</sub>] с PPh<sub>3</sub> и bpy [375].

Строение соединения **XXXV** показано на рис. 131. Два атома молибдена связаны между собой одинарной связью Mo-Mo (2.8312 (5) Å) в результате взаимодействия двух металлоцентров с электронной конфигурацией d<sup>1</sup>, а также с помощью мостиковых сульфидных

лигандов ( $d(\text{Mo-S}) = 2.3107(12)\text{-}2.3467(13) \text{ \AA}$ ). Длины связей в кластерном ядре имеют значения, типичные для аналогичных соединений. Например, в пиридиновом комплексе  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{py})_4] \cdot 2\text{py}$  расстояния Mo-Mo, Mo-O, Mo-S составляют 2.84, 1.69-1.70 и 2.31-2.32  $\text{ \AA}$ , соответственно [376], а в  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dtp})_2(\text{py})_2]$   $d(\text{Mo-Mo}) = 2.82 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Mo-O}) = 1.68 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Mo-S}) = 2.33\text{-}2.34 \text{ \AA}$  [377]. Атомы молибдена в **1** координированы иодидными и бипиридилными лигандами. Расстояние Mo-I, равное 2.8410 (5)  $\text{ \AA}$ , близко к среднестатическому значению (2.813  $\text{ \AA}$ ), найденному для структурно охарактеризованных соединений со связью Mo-I [378]. Длины связей Mo-N, лежащие в интервале 2.251 (4)-2.349 (4)  $\text{ \AA}$ , находятся в хорошем соответствии с расстояниями, найденными в  $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{SPh})_2(\text{bpy})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (2.261(2)-2.332(2)  $\text{ \AA}$ ),  $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{bpy})_2] \cdot \text{ДМФА}$  (2.222(3)-2.330(2)  $\text{ \AA}$ ) и  $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{NCS})_2(\text{bpy})_2]$  (2.218(4)-2.331(4)  $\text{ \AA}$ ) [379].

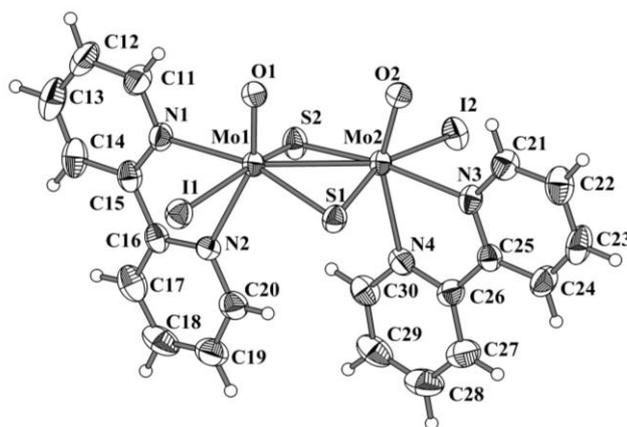


Рис. 131. Молекулярная структура соединения XXXV

*Комплексы с бифункциональными дитиолами.* В последние годы в литературе появляется все больше примеров бифункциональных дитиолов, которые содержат донорные атомы разной природы, к примеру, атомы серы и азота, способные участвовать в координации к двум разным переходным металлам [380]. В частности, получен 4,5-бис(2-цианоэтилтио)-2-бис(2-пиридил)метилен-1,3-дитиол ( $\text{BPyDT}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ ) (рис. 132), содержащий одновременно бис-2-пиридиновый и 1,2-дитиоловый фрагменты, который образует ряд люминесцентных металлокомплексов [300]. Координационные свойства этого соединения по отношению к халькогенидным кластерам не изучались. В данном разделе рассматривается координация аниона  $\text{BPyDTS}_2^{2-}$ , полученного из  $\text{BPyDT}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ , к биядерному кластеру  $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}$  [381].

4,5-бис(2-цианоэтилтио)-2-бис(2-пиридил)метилен-1,3-дитиол ( $\text{BPyDT}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ ), получен кросс-сочетанием по литературной методике с небольшими изменениями, что позволило увеличить выход до 90% [381]. После его обработки основанием (*трет*-бутилатом калия в ТГФ) в инертной атмосфере происходит удаление цианоэтильных групп с образованием дитиолата  $\text{BPyDTS}_2^{2-}$ , который далее вводили в реакцию с комплексом  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{ДМФА})_6]^{2+}$ , полученного из  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_8]$  [299], как описывалось выше. В

результате этого была выделена соль  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_2(BPyDTS_2)_2]$  (**XXXVII**) с выходом 77% (рис. 132).

Следует отметить, что эти условия не могут быть применены для получения комплексов  $\{Mo_3S_7\}$  с лигандом  $BPyDTS_2^{2-}$ , поскольку кластеры этого типа неустойчивы в присутствии оснований [5]. Обычно для получения дитиолоновых комплексов  $\{Mo_3Q_7\}$  применяются реакции трансметаллирования с дитиолоновыми комплексы Zn или Sn (см. раздел 3.1.2.3).

Комплекс  $(CH_3)_2Sn(BPyDTS_2)$  [381] был также получен по реакции  $BPyDTS_2^{2-}$  с  $(CH_3)_2SnCl_2$  и был полезен для понимания природы люминесцентных свойств полученных соединений, обсуждаемых в разделе 3.2.4.

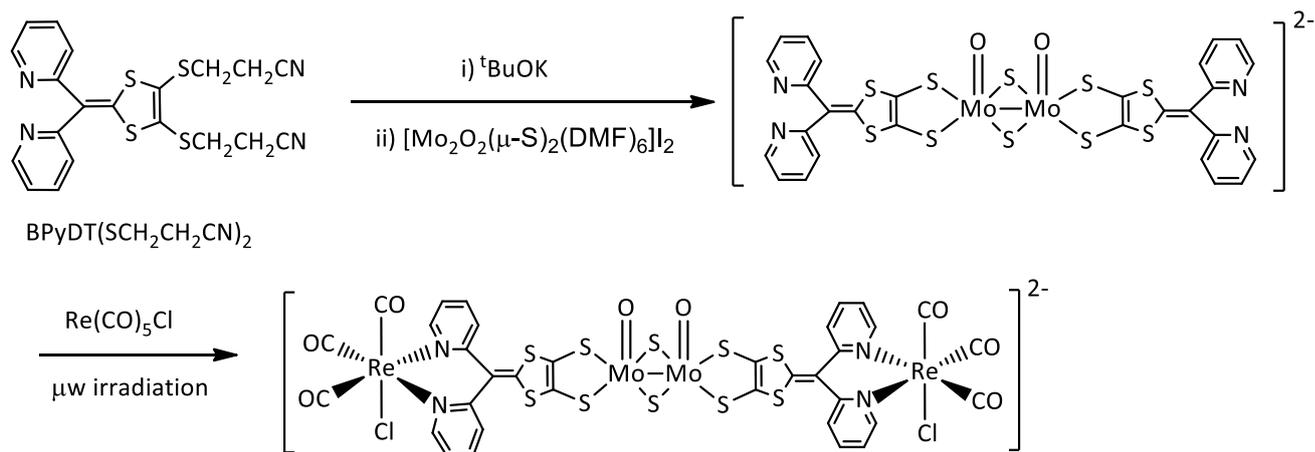


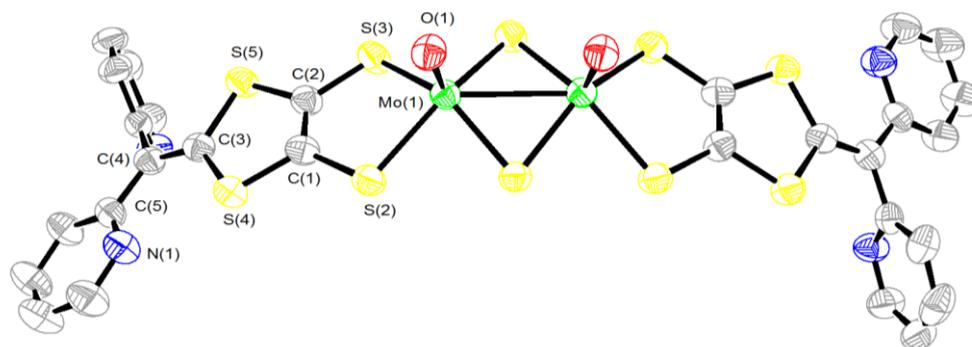
Рис. 132. Схема синтеза комплексов **XXXVII** и **XXXVIII** с лигандом  $BPyDTS_2^{2-}$

Наличие двух донорных атомов азота пиридиновых колец в комплексе **XXXVII** открывает возможности для его дальнейшей модификации и получения гетерометаллических производных. Для реализации этой возможности  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_2(BPyDTS_2)_2]$  вводился в реакцию с  $Re(CO)_5Cl$  в смеси ДМФА/ $CH_3CN$  (1:4) в условиях микроволновой активации. Полученное при этом соединение  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_2(BPyDTS_2)_2\{Re(CO)_3Cl\}_2]$  (**XXXVIII**) (выход 67%) представляет собой первый пример гетерометаллического комплекса с двумя атомами металла (Re), связанными с биядерным кластером молибдена через мостиковый дитиолатный лиганд [381].

Полученные соединения **XXXVII** и **XXXVIII** детально охарактеризованы различными методами:  $^1H$  ЯМР, масс-спектрометрией, ИК, ЭСП и элементным анализом (см. раздел 2.6) [dalton2013]. В ИК-спектре  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_2(BPyDTS_2)_2\{Re(CO)_3Cl\}_2]$  зафиксированы три полосы валентных колебаний группы CO искаженно-октаэдрического фрагмента Re(I) с тремя карбонильными группами, одним хлоридным лигандом и двумя донорными атомами азота пиридиновых колец дитиолатного лиганда. Это соответствует граневому расположению (*fac*) трех координированных лигандов CO. Значения соответствующих частот хорошо согласуются с литературными данными для схожих комплексов [300, 382].

Монокристаллы  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_2(BPyDTS_2)_2]$  (**XXXVII**) получены диффузией эфира в

раствор ДМФА. Кристаллическая структура определена методом РСА. На рис. 133 представлено строение кластерного аниона  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{BPyDTS}_2)_2]^{2-}$ . В структуре соединения два атома молибдена связаны друг с другом с помощью двух мостиковых сульфидных лигандов. Остальные позиции заняты двумя атомами серы дитиолатного лиганда и терминальными атомами кислорода. При этом образуется квадратно-пирамидальное окружение каждого атома молибдена (без учета связи Мо-Мо). Расстояние Мо-Мо (2.8435(9) Å) в кластерном анионе согласуется со степенью окисления металла, равной +5, и наличием одинарной связи металл-металл.



**Рис. 133.** Строение кластерного аниона  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{BPyDTS}_2)_2]^{2-}$ . Длины связей (Å): Мо-Мо 2.8435(9); Мо-( $\mu$ -S) 2.3273(14); Мо=O 1.687(3); Мо-S<sub>лиганд</sub> 2.4315(14)

Атомы кислорода в  $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$  находятся в конфигурации *syn*. Атомы молибдена располагаются выше плоско-квадратной плоскости, образованной из атомов серы, на 0.7 Å (рис. 133). Такая геометрия кластерного ядра является типичной и реализуется в ряду комплексов общей формулы  $[\text{M}_2\text{X}_2(\mu\text{-Q})_2\text{L}_2]$  (M = Mo, W; X = O, S, Se; Q = S, Se), где L – дитиокарбаматы, дитиофосфаты, дитиолаты и другие лиганды [85, 377, 383-387].

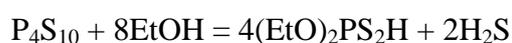
### 3.2.3. Дииминовые комплексы кластеров $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ (M = Mo, W) и их медьсодержащих кубановых производных $\{\text{M}_3\text{CuS}_4\}$

#### 3.2.3.1. Смешанно-лигандный комплекс $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ с 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином

На момент начала работы по синтезу и изучению комплексов  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}^{4+}$  с гетероциклическими дииминами была лишь одна работа [388], в которой упоминалось о получении дииминового комплекса на основе треугольного кластера. Авторы сообщали о синтезе и строение смешанно-лигандного комплекса с предположительной формулой  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_4(\text{bpy})]$ , хотя ни методика синтеза, ни спектральные характеристики для этого комплекса не приводились, а структурные данные не были депонированы в Кембриджский банк структурных данных.

Аква-комплексы  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (M = Mo, W), которые часто используются для получения других комплексов (дитиофосфатных, ацетилацетонатных и оксалатных [3, 4]) с помощью реакций лигандного обмена, были первоначально выбраны нами в качестве исходных

реагентов для проведения реакций с дииминами. Было обнаружено, что реакции этих комплексов с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином приводят к образованию продуктов, имеющих низкую растворимость, что затрудняло дальнейшую работу с ними. На основании данных элементного анализа удалось установить, что продукты этих реакций представляют собой смесь бис- и трис-замещенных дииминовых комплексов. Поскольку низкая растворимость продуктов может быть обусловлена образованием нейтральных комплексов, мы решили вводить дополнительные заряженные лиганды, чтобы изменить заряд конечного комплекса. Для этого мы выбрали однозарядный диэтилдитиофосфат ( $\text{dtp}^-$ ), который широко используется в координационной химии и образует ряд стабильных, хорошо охарактеризованных кластерных комплексов [321]. В качестве источника этого лиганда использовали сульфид фосфора  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , который растворяли в этаноле. При этом происходит образование  $\text{Ndtp}$  *in situ*, как упоминалось в разделе 3.1.2.1.



Аква-комплексы  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) устойчивы в кислых средах, однако эта среда не является подходящей для реакций с дииминами из-за их протонирования. Поэтому раствор комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]\text{Cl}_4$  в соляной кислоте упаривали досуха на ротонном испарителе и твердый продукт растворяли в этаноле. К полученному раствору добавляли растворы 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин ( $\text{dmbpy}$ ) и  $(\text{EtO})_2\text{PS}_2\text{H}$  (в соотношении 1:2) в этаноле. После перемешивания реакционной смеси при комнатной температуре и упаривании досуха, полученный твердый продукт наносили на колонку с силикагелем (40/100). В качестве элюентов использовали хлороформ, смесь хлороформа с ацетоном (в соотношениях 1:3, 1:2 и 1:1) и ацетон. После хроматографического разделения полученные фракции упаривали досуха, растворяли в хлороформе и кристаллизовали при добавлении концентрированной уксусной кислоты. Для первой фракции были получены кристаллы известного комплекса с тремя координированными дитиофосфатными лигандами  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$  [389], идентифицированного по данным элементного анализа. Из второй фракции были выделены кристаллы комплекса с одним координированным бипиридилным лигандом состава  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2(\mu\text{-AcO})\text{Cl}(\text{dmbpy})]\cdot\text{CHCl}_3$  (**XXXIX**· $\text{CHCl}_3$ ) с низким выходом (рис. 134) [390]. Все последующие фракции, по-видимому, содержали комплексы с большим содержанием  $\text{dmbpy}$ , однако продукты идентифицировать не удалось.

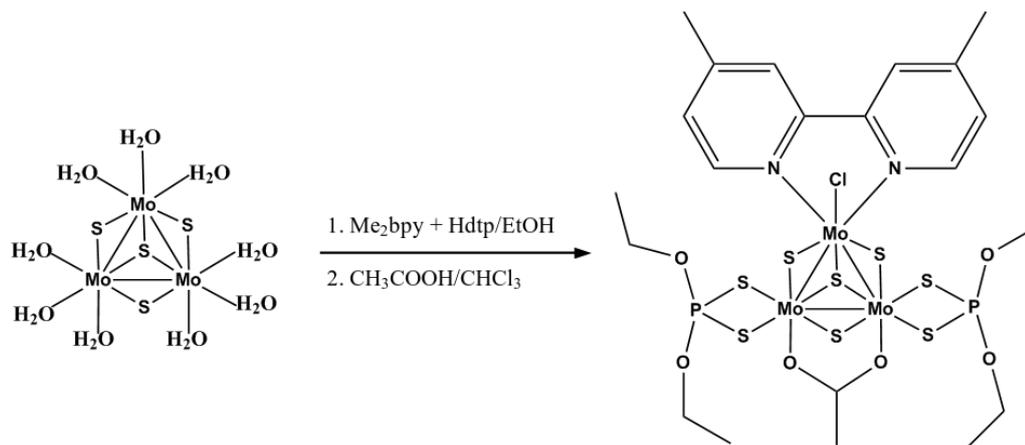
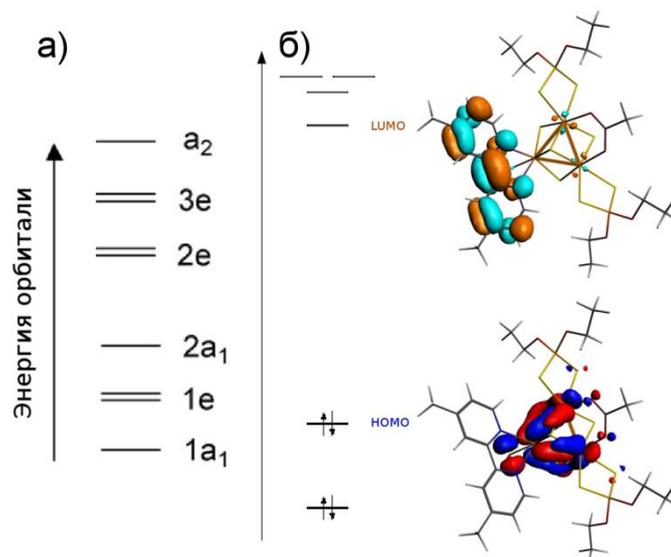


Рис. 134. Схема получения  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2(\mu\text{-AcO})\text{Cl}(\text{Me}_2\text{bpy})]$  (XXXIX) из  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]\text{Cl}_4$

Молекулярная структура комплекса **XXXIX** установлена методом РСА. Среднее расстояние Mo–Mo в кластерном ядре  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{4+}$  составляет 2.748 Å. К одному из атомов молибдена координируются бипиридилный и хлоридный лиганды. Два другие атома молибдена связаны с атомами серы дитиофосфатных лигандов и атомами кислорода мостикового ацетатного лиганда. Средние значения длин связей Mo–( $\mu_3$ -S) (2.3426(7) Å), Mo–( $\mu_2$ -S) (2.2986(8) Å), Mo–S<sub>dtp</sub> (2.5438(8) Å), Mo–O<sub>Ac</sub> (2.196(2) Å) и Mo–Cl (2.5078(8) Å) хорошо согласуются с данными для схожих комплексов. Среднее расстояние Mo–N составляет 2.27 Å. В пиридиновых комплексах  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{py})_5]$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{py})_6]\text{I}$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-RCO}_2)(\text{py})]$  оно варьируется в пределах от 2.28 до 2.39 Å [388, 391-394].

Для установления электронной структуры соединения **XXXIX** и объяснения его электрохимического поведения проводились квантово-химические расчёты методом DFT. Оптимизированные длины связей удовлетворительно согласуются с экспериментальными кристаллографическими данными [390].

На рисунке 135 приведена схема и вид граничных молекулярных орбиталей комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2(\mu\text{-AcO})\text{Cl}(\text{dmbpy})]$ . Основной вклад в HOMO вносят 4d-АО молибдена (56.5%), 2p-АО серы (18.5%) и хлора (14.8%). Это качественно согласуется с классической схемой связывания в кластерах  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ . Таким образом, связь металл–металл при введении лиганда dmbpy сохраняется. Напротив, LUMO преимущественно состоит из 2p-АО углерода и азота (83.4%) бипиридинового лиганда, образующих  $\pi^*$ -орбиталь dmbpy. Такое различие в природе граничных орбиталей не является характерным для комплексов  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ , поскольку обычно роль LUMO выполняет слабо связывающая (в отношении связи металл–металл) металлоцентрированная орбиталь ( $2a_1$  для группы симметрии  $C_{3v}$ ). Изменение в электронном строении объясняется наличием низколежащих разрыхляющих  $\pi$ -орбиталей диметилбипиридина.



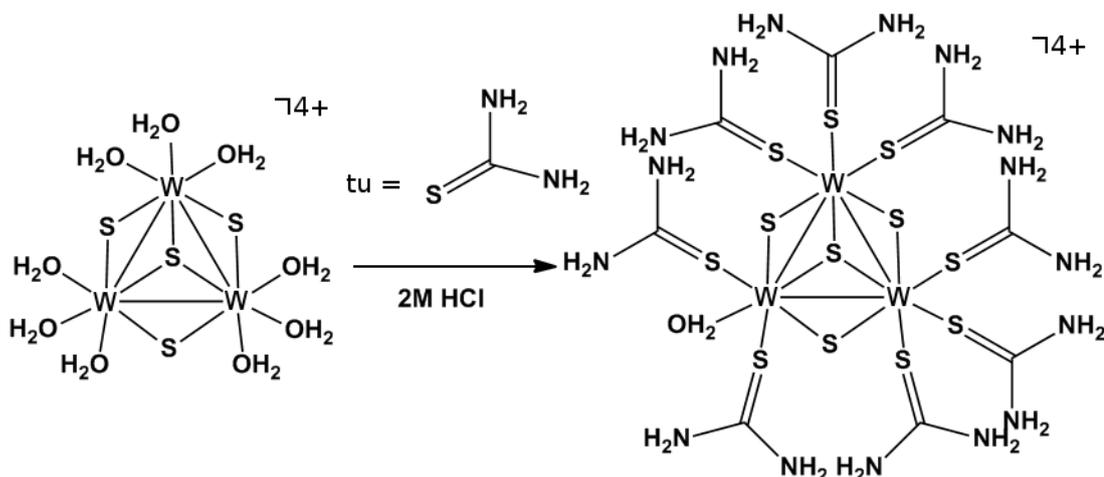
**Рис. 135.** а) Упрощенная диаграмма МО для кластеров типа  $\{M_3Q_4\}$  для идеализированной симметрии  $C_{3v}$ , НОМО  $-1e$  и LUMO -  $2a_1$ ; б) Энергетические уровни и внешний вид граничных орбиталей комплекса  $[Mo_3S_4(dtp)_2(\mu-AcO)Cl(dmbpy)]$

Особенности электронного строения  $[Mo_3S_4(dtp)_2(\mu-AcO)Cl(dmbpy)]$  обуславливают его необычное редокс-поведение. Данные ЦВА, полученные для раствора **XXXIX** в хлористом метиле, показывают отсутствие каких-либо электрохимических процессов в отрицательной области вплоть до  $-1.5$  В (отн.  $Ag/AgCl$ ), что не является типичным для данного класса соединений, для которых металл-центрированные процессы восстановления, как правило, наблюдаются в области до  $-1.5$  В (см. литературный обзор). Отсутствие процессов, связанных с восстановлением  $Mo^{IV}$  в кластере  $\{M_3Q_4\}$ , может объясняться лиганд-центрированным характером LUMO, поскольку при восстановлении комплекса дополнительный электрон должен попадать именно на эту орбиталь. Таким образом, можно ожидать лиганд-центрированное восстановление данного комплекса, которое должно протекать при более высоких отрицательных потенциалах, учитывая, что свободный 2,2'-бипиридин восстанавливается в анион-радикал при  $E_{1/2} = -2.13$  В (отн.  $Hg/Hg_2Cl_2$ ) в  $CH_3CN$  и ДМФА [395]. Из рассчитанного значения энергии LUMO ( $-3.29$  эВ) можно оценить значение потенциала начала восстановления ( $E_{red}(onset)$ ) по уравнению  $E_{LUMO} = - [E_{red}(onset) - E_{1/2}(Fc/Fc^+)] + 4.8$  eV, включающее оценочную энергию уровня  $Fc/Fc^+$ , равную  $4.8$  эВ относительно вакуума [396]. Принимая, что потенциал  $E_{1/2}(Fc/Fc^+)$  равен примерно  $0.4$  В (отн.  $Ag/AgCl$ ), начало восстановления комплекса должно происходить при около  $-1.1$  В (отн.  $Ag/AgCl$ ), а пик восстановления будет центрирован еще при более отрицательном значении потенциала. К сожалению, редокс-поведение комплекса не удалось изучить в этой области (при потенциалах ниже  $-1.5$  В) [390].

### 3.2.3.2. Комплексы $\{M_3S_4\}$ с тиомочевинной как предшественники дииминовых комплексов

Методика, по которой был получен смешанно-лигандный комплекс  $[Mo_3S_4(dtp)_2(\mu-AcO)Cl(dmbpy)]$  с одной молекулой диимина, имеет ряд недостатков. Во-первых, это низкий выход конечного комплекса (15%) из-за образования побочных продуктов. Во-вторых, эта методика не позволяет получать полностью замещенные трис-хелатные комплексы.

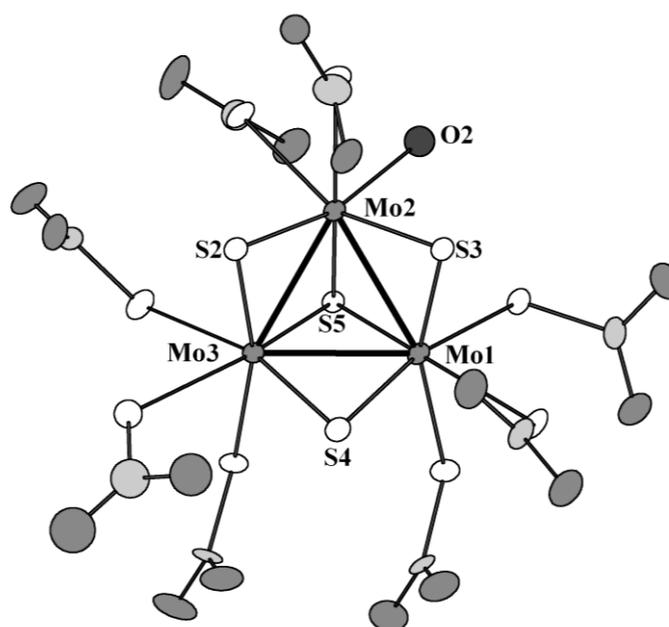
В поисках новой методики мы решили заместить молекулы воды в  $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  на тиомочевину (**tu**) (рис. 136). Мы предполагали, что образующиеся комплексы будут легко вступать в последующие реакции замещения из-за высокой лабильности терминальных молекул тиомочевины, при этом реакции можно будет проводить в органических растворителях, не сталкиваясь с проблемами гидролиза и протонирования. Для этого к растворам аква-комплексов  $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  в 2М HCl добавляли большой избыток тиомочевины, необходимый из-за, вероятно, низких констант равновесия образования комплексов с большим числом молекул тиомочевины. Постепенно происходило изменение окраски с фиолетовой на зеленую в случае вольфрама и с зеленой на коричневую в случае молибдена, а продукты реакций кристаллизовались в виде игольчатых кристаллов состава  $[Mo_3S_4(H_2O)(tu)_8]Cl_4 \cdot 4H_2O$  (**XL**) [397] и  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 2H_2O$  (**XLI**) [398], соответственно. При этом в ЭСП наблюдался соответствующий bathochromный сдвиг полос поглощения в видимой области. Кристаллические продукты (рис. 137) выделены с высокими выходами (выше 90%) при выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре в течение 1-3 суток.



**Рис. 136.** Синтез комплексов  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) на примере реакции  $[W_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  с тиомочевинной (**tu**)

Комплексы  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) имеют схожее строение и кристаллизуются в кристаллографической группе  $P1$ . Строение кластерного катиона  $[Mo_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$  показано на рис. 137. Кластерное ядро  $\{M_3S_4\}^{4+}$  состоит из искаженного треугольника  $M_3$ , в котором атомы вольфрама связаны между собой одинарными связями М-М. Треугольник  $M_3$  связан с

одним шапочным и тремя мостиковыми сульфидными лигандами. Среднее расстояние W-W равно 2.7762(4) Å, что заметно длиннее расстояния W-W в анионном оксалатном комплексе  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$  (2.71-2.73 Å) [276] и близко к длине связи W-W в катионном комплексе с 1,2-бис(диметилфосфино)этаном  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$  (2.755 Å) [399]. Средние значения длин связей W- $\mu_3$ -S и W- $\mu_2$ -S составляют 2.356(2) и 2.302(2) Å, соответственно, что сопоставимо, например, с аналогичными значениями в  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$  (2.34 и 2.30-2.31 Å) и  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$  (2.382 Å и 2.289-2.328 Å). Средние значения длин связей Mo-Mo, Mo-S<sub>tu</sub> и C-S соответственно равны 2.7850(8), 2.589(2) и 1.727(8) Å и хорошо согласуются с длинами для комплексов  $\{[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-X})(\mu\text{-S})_3(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_4\cdot\text{H}_2\text{O}]\}$  (X = ½ O + ½ S) [400].



**Рис. 137.** Строение кластерного катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$  в **XL**, атомы водорода не показаны для ясности. Средние расстояния (Å):  $d(\text{Mo-Mo}) = 2.7850(8)$ ,  $d(\text{Mo-}\mu_3\text{S}) = 2.3446(18)$ ,  $d(\text{Mo-}\mu_2\text{S}) = 2.2914(17)$ ,  $d(\text{Mo-O}) = 2.254(5)$ ,  $d(\text{Mo-S}_{\text{tu}}) = 2.589(2)$ ,  $d(\text{C-S}) = 1.727(8)$

Каждый атом металла в  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$  имеет искаженное октаэдрическое окружение (без учета связей металл-металл). Координационное окружение двух атомов металла составляют три атома серы сульфидных лигандов и три атома серы молекул тиомочевины. Третий атом металла окружен тремя атомами серы сульфидных лигандов, двумя атомами серы тиомочевины и одним атомом кислорода воды. Средние значения длин связей M-S(tu) и M-O(H<sub>2</sub>O) составляют 2.5751(2) и 2.229(7) Å для вольфрама и 2.589(2) и 2.254(5) Å для молибдена, соответственно. Следует отметить, что в литературе нет примеров структурно охарактеризованных комплексов вольфрама(IV) с тиомочевинной и ее производными. В комплексах W(0) с тетраметилтиомочевинной значения длин связей W-S(tu) составляют 2.582 Å ( $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{SC}(\text{NMe}_2)_2\}_2]$ ) и 2.568-2.609 Å ( $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{SC}(\text{NMe}_2)_2\}_2]$ ) [401].

В ИК-спектрах соединений **XL** и **XLI** в области 3400-3150  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются полосы

валентных колебаний группы NH тиомочевинны и группы OH воды. В области 1630-1580  $\text{см}^{-1}$  проявляются полосы деформационных колебаний HNH и НОН. Интенсивная полоса при  $\sim 1386 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям группы C=S, а полоса при  $\sim 1094 \text{ см}^{-1}$  – к валентным колебаниям связи C-N в тиомочевине. Значения частот и интенсивности наблюдаемых колебаний согласуются с литературными данными [373]. В спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР, записанных для твердых образцов **XL** и **XLI**, зафиксированы два пика от координированных молекул тиомочевинны, что находится в соответствии с данными РСА, согласно которым три молекулы тиомочевинны находятся в транс-положении по отношению к атому  $\mu_3\text{-S}$  кластерного ядра, а пять молекул – в цис-положении.

Электроспрей-масс-спектры тиомочевинных комплексов в метаноле показывают наличие сигналов от различных однозарядных форм: в случае вольфрамового комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2]^+$  ( $m/z$  860.8),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})(\text{tu})]^+$  ( $m/z$  892.8),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu-H})_3]^+$  ( $m/z$  904.7),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{tu})_2]^+$  ( $m/z$  924.8),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2(\text{tu})]^+$  ( $m/z$  936.8),  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})(\text{tu})_2]^+$  ( $m/z$  968.8) и в случае комплекса молибдена (рис. 138)  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3]^+$  ( $m/z$  507.6),  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{tu-H})]^+$  ( $m/z$  552.7),  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2]^+$  ( $m/z$  598.7),  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu-H})_3]^+$  ( $m/z$  642.7),  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2(\text{tu})]^+$  ( $m/z$  676.7),  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu-H})_3(\text{tu})]^+$  ( $m/z$  720.7) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{tu-H})_2(\text{tu})_2]^+$  ( $m/z$  753.6). Таким образом, высокий заряд исходного комплексного катиона (+4) снижается до +1 за счет координации метокси-групп и депротонирования молекул тиомочевинны в условиях распыления в электрическом поле. Максимальное количество молекул тиомочевинны в этих формах равно трем для вольфрама и четырем для молибдена. Это говорит о том, что тиомочевина легко отщепляется от кластерного ядра, а комплекс можно рассматривать как лабильный к замещению [397, 398].

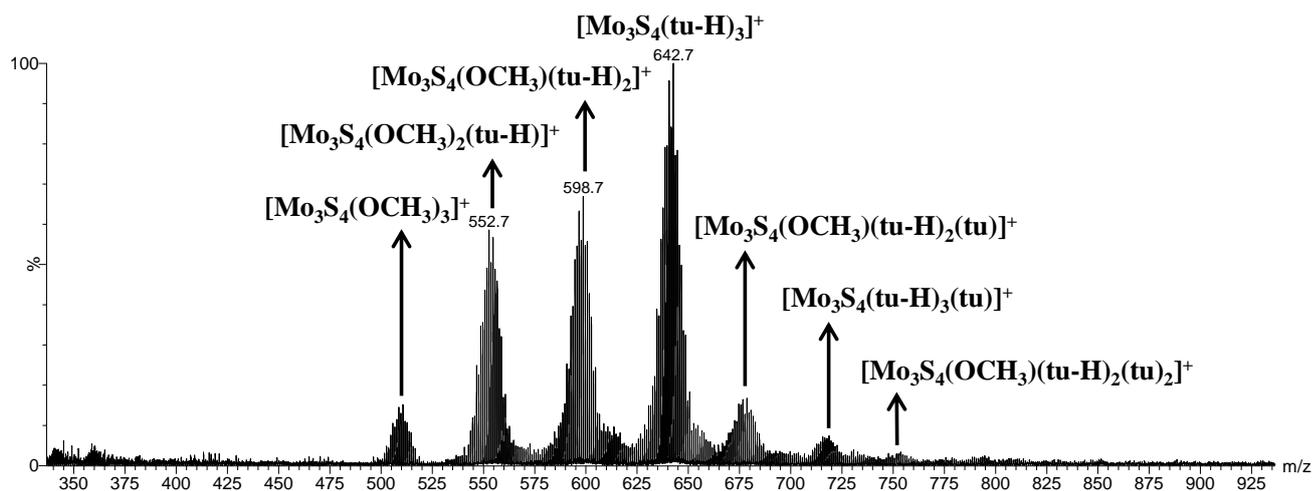


Рис. 138. Электроспрей масс-спектр комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

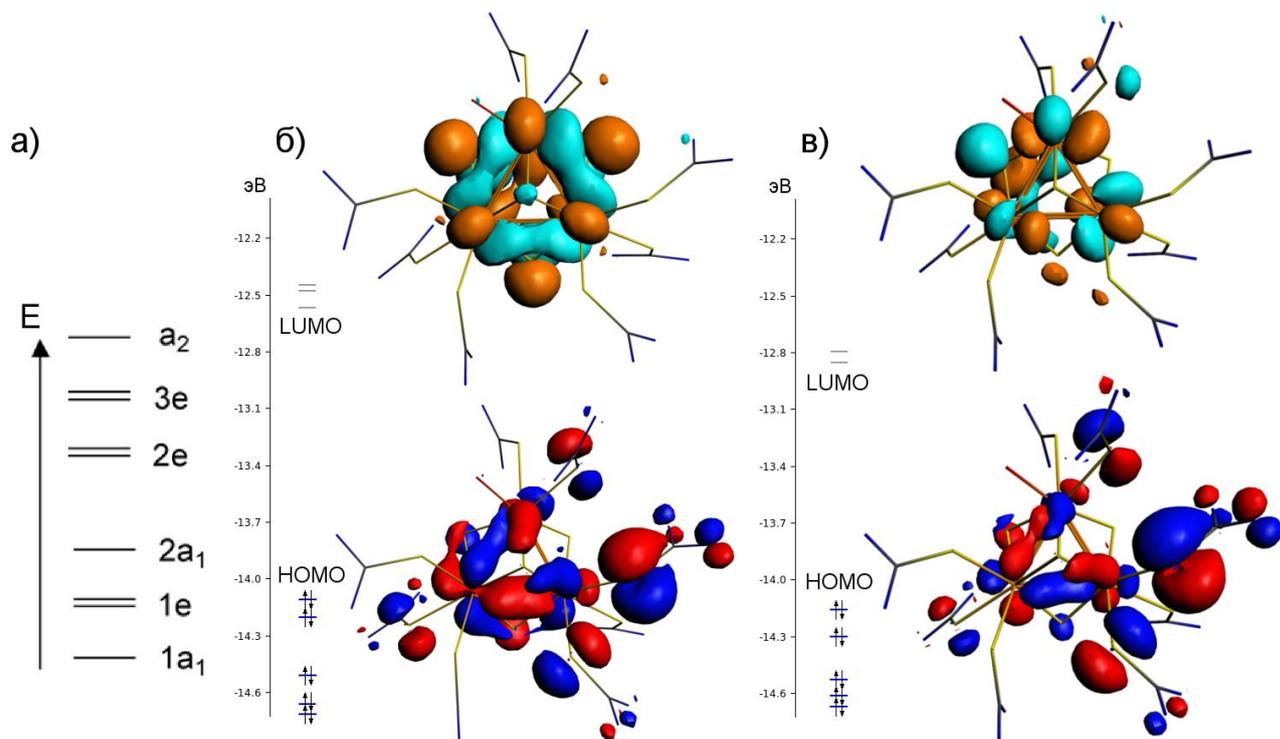
В литературном обзоре отмечалось, что схема молекулярных орбиталей для кластеров  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$  в идеализированной  $\text{C}_{3v}$ -симметрии дает по отношению к связи металл-металл три связывающих ( $1a_1$ ,  $1e$ ), одну несвязывающую ( $2a_1$ ) и пять разрыхляющих ( $2e$ ,  $3e$ ,  $a_2$ )

молекулярных орбиталей (рис. 34 или 139а) [149,150]. Электронная природа внешних лигандов, окружающих кластерное ядро, может существенным образом повлиять на характер граничных орбиталей в этой схеме связывания. К примеру, в электронной структуре  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2(\mu\text{-AcO})\text{Cl}(\text{dmbpy})]$  (XXXIX), которая обсуждалась выше, характер LUMO меняется на преимущественно бипиридин-центрированный, что объясняется наличием низколежащих  $\pi^*$ -орбиталей в системе бипиридина [155]. Характер LUMO (орбиталь  $2a_1$  на рис. 139а) важен, поскольку именно эта молекулярная орбиталь определяет возможность восстановления трехъядерных кластеров данного типа.

Для выяснения влияния координированной тиомочевины, которая является только  $\sigma$ -донором (в отличие от бипиридина, который является также  $\pi$ -акцептором), на характер граничных орбиталей в классической схеме связывания М-М в трехъядерных кластерах мы провели квантово-химические расчеты методом DFT для комплексов молибдена и вольфрама  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ . Оптимизированные межатомные расстояния согласуются с экспериментальными кристаллографическими данными для обоих комплексов.

На рис. 139б и 139в приведены уровни и вид граничных молекулярных орбиталей. Полученная картина электронного строения  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$  несколько отличается от классической схемы связывания в кластерах  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}^{4+}$ . Отличие состоит в том, что молекулярные орбитали тиомочевины вносят сопоставимый вклад в НОМО наряду с атомными орбиталями металла и серы кластерного ядра. В случае комплекса вольфрама  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$  (рис. 139б) вклад от  $5d$ -АО вольфрама составляет 32.8%, вклад от  $2p$ -АО серы сульфидных лигандов – 7.5% и вклад от  $2p$ -АО серы и азота молекул тиомочевины – 46.4%. Следовательно, эта молекулярная орбиталь отвечает не только за связывание М-М и М-S в кластерном ядре, но и за связывание М-S(tu). Вклад орбиталей тиомочевины в НОМО-1 так же высок и составляет 49.6 %, он уменьшается в НОМО-2 (28.6%). LUMO преимущественно состоит из  $5d$ -АО вольфрама (51.4%) и  $2p$ -АО серы сульфидных лигандов (38.1%), что согласуется со схемой, приведенной на рис. 139а, в которой роль LUMO выполняет несвязывающая (в отношении связи металл–металл) металл-центрированная орбиталь ( $2a_1$  для  $C_{3v}$  симметрии) [398].

Для комплекса молибдена  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$  (рис. 139в) наблюдается схожая картина. НОМО также имеет смешанный характер: вклад от  $5d$ -АО Мо - 20.9 %, от  $2p$ -АО  $S(S^{2-})$  - 4.9 %, от  $2p$ -АО S и N тиомочевины - 57.7 %. LUMO, как ожидалось, носит преимущественно металл-центрированный характер:  $5d$ -АО Мо (67.2 %),  $2p$ -АО  $S(S^{2-})$  (19.6 %) [398].



**Рис. 139.** а) Упрощенная диаграмма МО для кластеров типа  $\{M_3Q_4\}$  в идеализированной симметрии  $C_{3v}$ . Энергетические уровни и внешний вид граничных орбиталей для б)  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$  и в)  $[Mo_3S_4(tu)_8(H_2O)]^{4+}$

Термическое разложение  $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 2H_2O$  (**XLI**) было изучено методом термогравиметрического анализа (ТГА). Соединение разлагается с отщеплением трех молекул воды (кристаллизационной и координированной) в интервале 20 - 100°C, что согласуется с данными элементного и рентгеноструктурного анализа. Выше 200°C наблюдается значительная потеря массы, связанная с разложением координированной тиомочевин. Общая потеря массы в интервале от 20 до 700°C в токе инертного газа составляет 49.7%, что соответствует образованию дисульфида вольфрама  $WS_2$ . Образование низкокristаллического  $WS_2$  также подтверждается данными РФА [398]. Следует отметить, что традиционно  $WS_2$  получают термоллизом  $WS_3$  или нагреванием  $WO_3$  в присутствии соединений двухвалентной серы при достаточно высоких температурах (900°C и выше). Известны также примеры получения  $WS_2$  в более мягких условиях из кластерных соединений вольфрама в качестве предшественников. Так, при нагревании тиокомплекса  $(NH_4)_2[W_3S_4(S_4)_3(NH_3)_3]$  до 380°C в динамическом вакууме образуется аморфный дисульфид вольфрама с развитой удельной поверхностью [317]. Кроме того, аморфный  $WS_2$  получается термическим разложением  $(NH_4)_2WS_4$  в токе водорода при 360-450°C [402]. Полученный этим способом дисульфид имеет низкую удельную поверхность и обладает каталитической активностью. Термоллиз металлоорганических соединений, содержащих одновременно карбонильные группы и молекулы тетраметилтиомочевин,  $[M(CO)_5\{SC(NMe_2)_2\}_2]$  и  $[M(CO)_4\{SC(NMe_2)_2\}_2]$  ( $M = Mo, W$ ), при 300°C в атмосфере аргона также приводит к образованию аморфных дисульфидов

### 3.2.3.3. Гомолептические комплексы с 1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридином и их производными

Комплексы с незамещенными 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридином. Кипячение растворов соединения  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с 1,10-фенантролином или 2,2'-бипиридином в ДМФА приводит к полному замещению молекул тиомочевины и воды и образованию трис-хелатных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}_3]^+$  ( $\text{L} = \text{phen}$  или  $\text{bpy}$ , рис. 140) [397]. Эти дииминовые комплексы не удается получить напрямую из аква-комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ , как обсуждалось выше.

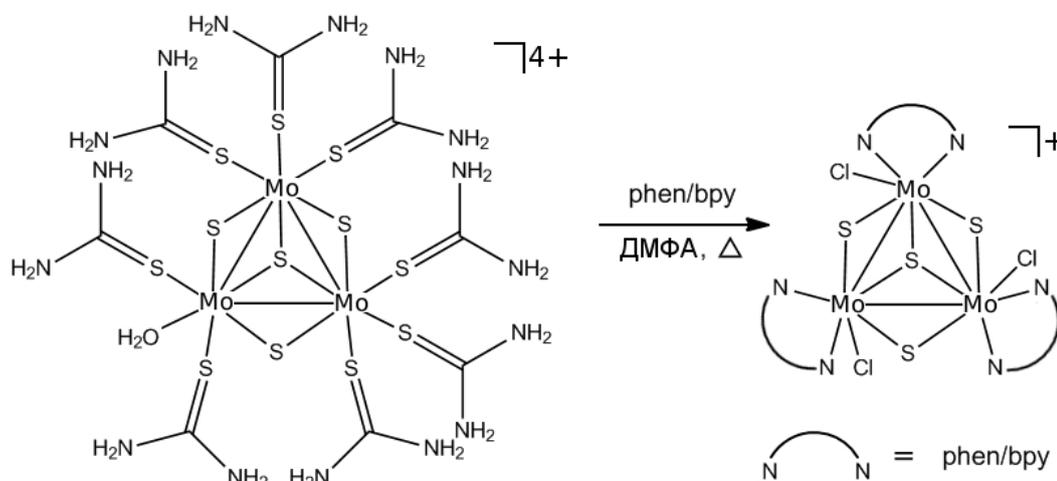
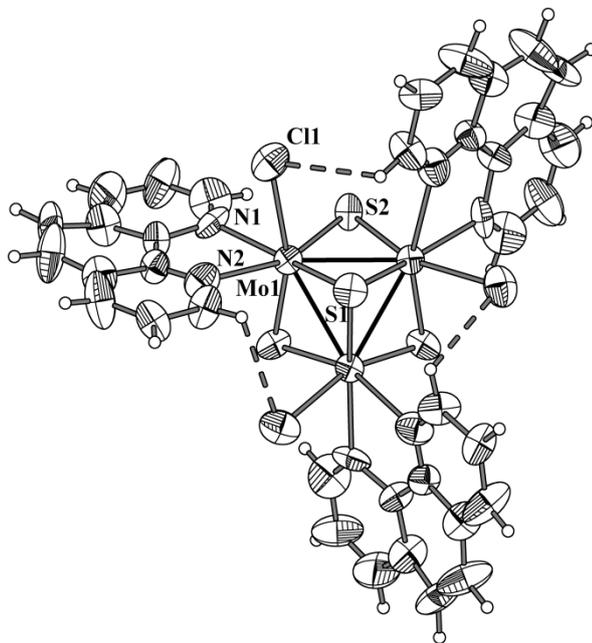


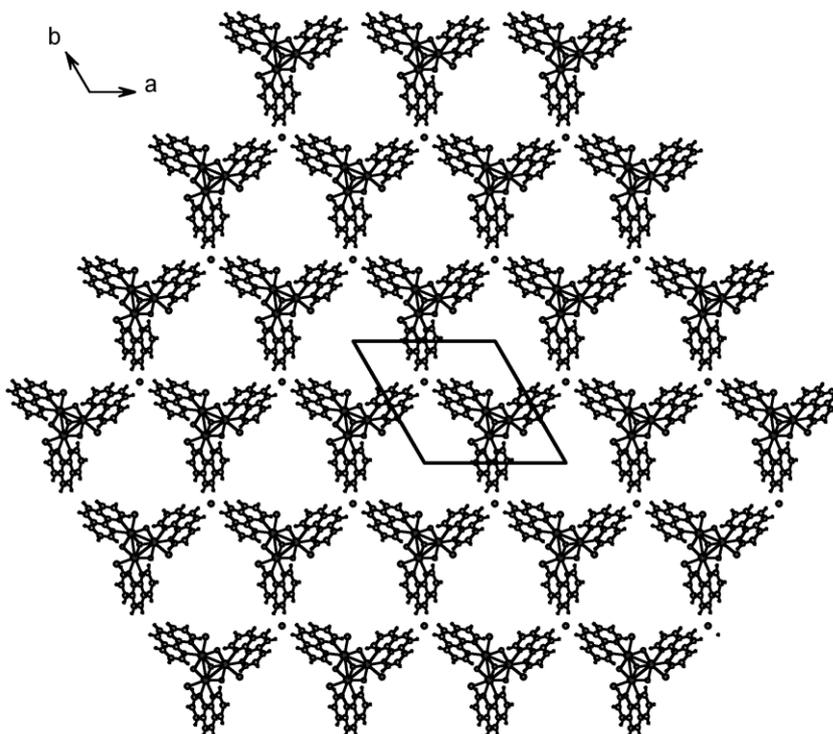
Рис. 140. Схема получения комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}_3]^+$  ( $\text{L} = \text{phen}$  или  $\text{bpy}$ )

Подходящие для рентгеноструктурного анализа монокристаллы получены только для комплекса с фенантролином. Молекулярная структура катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$  показана на рис. 141. Основные длины связей приведены в Таблице 14. Каждый атом молибдена имеет октаэдрическое (без учета связи металл-металл) окружение из трех атомов серы, одного атома хлора и двух атомов азота фенантролинового лиганда. Подобно другим хелатным лигандам, например, дифосфинам, фенантролин асимметрично координируется к ядру  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ , так что один атомом азота находится в транс-, а другой в цис-положении относительно плоскости треугольника  $\text{Mo}_3$  и мостикового лиганда  $\mu_3\text{-S1}$ . Связь  $\text{Mo-N1}$  (транс) на  $0.1 \text{ \AA}$  короче связи  $\text{Mo-N2}$  (цис). Связи  $\text{Mo-N}$  ( $2.256(13)$  и  $2.352(18) \text{ \AA}$ ) сравнительно длиннее, чем в описанных выше соединениях  $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtc})_2(\text{Me}_2\text{phen})]\text{Br}\}(\text{PF}_6)$  (**XX**) ( $2.221(1)$ ,  $2.210(1) \text{ \AA}$ ) и  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]\text{Cl}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (**XVII**) ( $2.227(11)$ ,  $2.237(11) \text{ \AA}$ ). Все хлоридные лиганды расположены в цис-положениях к мостиковому лиганду  $\mu_3\text{-S1}$  и образуют короткие внутримолекулярные контакты  $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$  ( $2.84 \text{ \AA}$ ) с атомами водорода фенантролинового лиганда. Для описанных в литературе соединений длина таких контактов находится в пределах

2.57-2.94 Å [403]. Внешнесферные хлоридные анионы расположены между тремя катионными фрагментами  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$ , приводя к слоистой упаковке плоской топологии  $3^6$  (рис. 142). Слои взаиморасположены по мотиву ААА с образованием бесконечных каналов, заполненных сильно разупорядоченными молекулами воды. Мероэдрическое двойникование кристалла не позволяет из дифракционных данных определить точное количество молекул воды. Поэтому оно было установлено с помощью ТГА:  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



**Рис. 141.** Строение комплексного катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$  в **XLII** (эллипсоиды с вероятностью 50%).  
Внутримолекулярные короткие контакты  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  (2.84 Å) показаны линиями

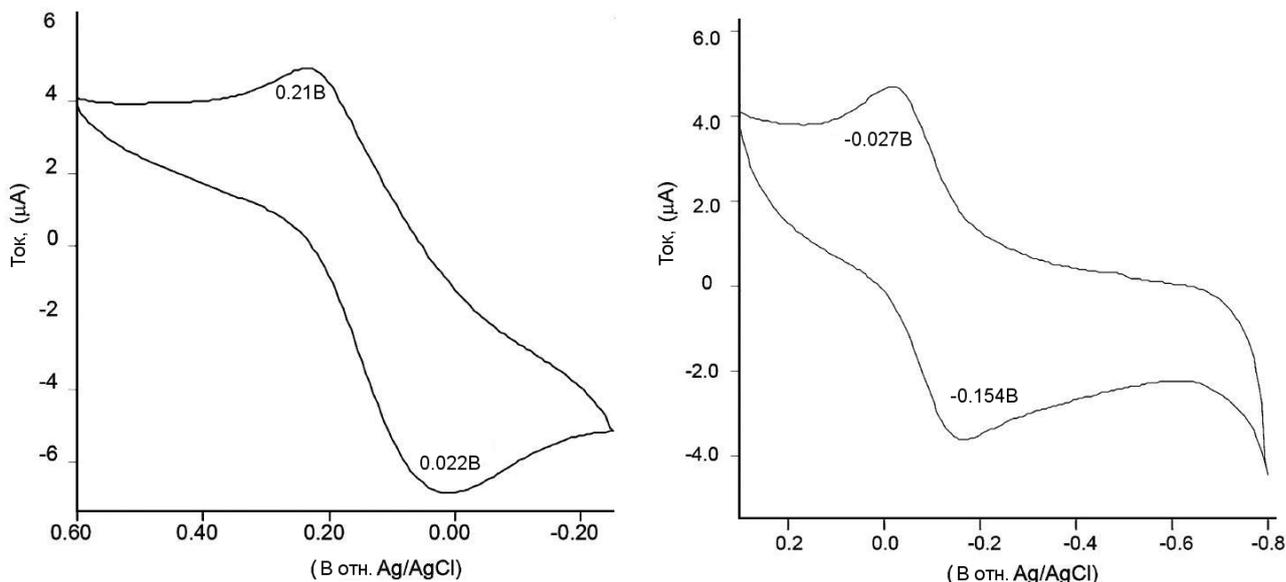


**Рис. 142.** Кристаллическая упаковка в **XLII**

Средние длины связей (Å): экспериментальные для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$  и оптимизированные значения для  $[\text{M}]^+$  ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$ ) и  $[\text{M}]^-$  ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$ )

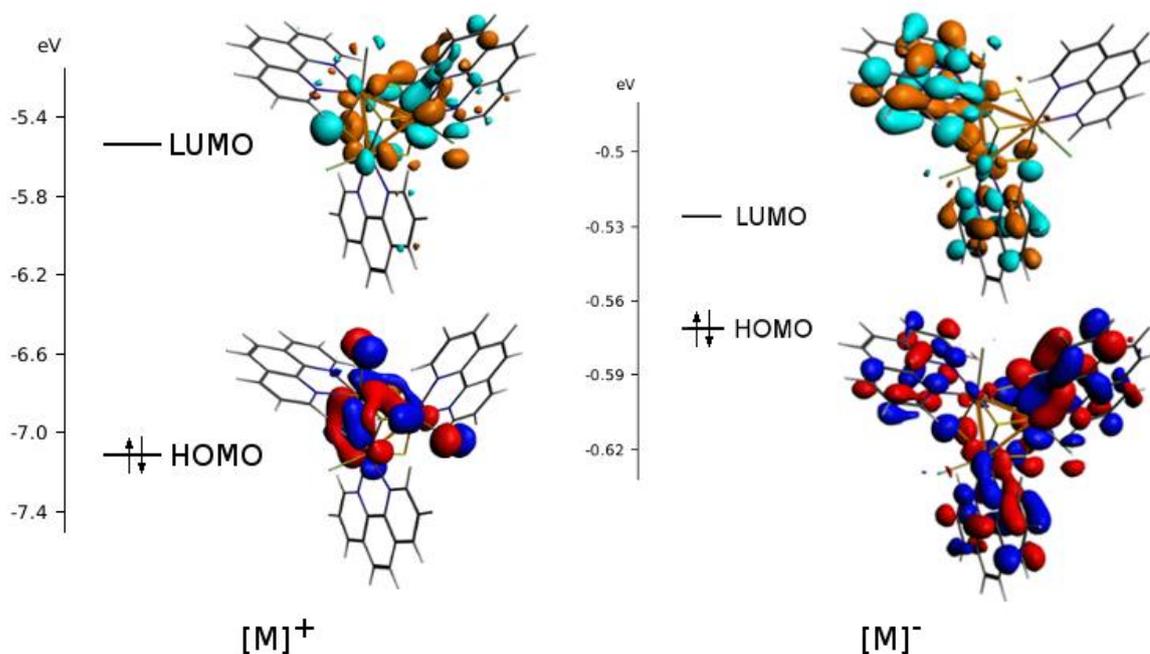
Связь	РСА	$[\text{M}]^+$	$[\text{M}]^-$
Mo - Mo	2.7602(17)	2.811	2.862
Mo - ( $\mu_3$ -S)	2.388(5)	2.363	2.374
Mo - ( $\mu_2$ -S)	2.264(5)	2.304	2.320
Mo - N1	2.256(13)	2.275	2.237
Mo - N2	2.352(18)	2.294	2.256
контакты C-H $\cdots$ Cl	2.840	2.688	2.699

Для изучения редокс-поведения полученных комплексов **XLII** и **XLIII** использовался метод ЦВА иммобилизированных на электроде твердых частиц. Комплекс с фенантролином демонстрирует обратимое двухэлектронное восстановление при потенциале полуволны  $-0.09$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) и, предположительно, одноэлектронное полностью необратимое восстановление при  $-1.25$  В (рис. 143) [397]. Такое электрохимическое поведение в целом соответствует ранее описанным закономерностям. Как обсуждалось в литературном обзоре, процессы восстановления комплексов с кластерным ядром  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}^{4+}$ , как правило, центрированы на металле [108, 404]. В данном случае, принимая во внимание возможность размещения электронов на  $\pi$ -системе фенантролина и рассуждения, изложенные выше для  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]\text{Br}_4$  (см. раздел **3.2.1.1**), этот процесс может быть истолкован как смешанное молибден/фенантролин-центрированное восстановление, приводящее к интермедиату между  $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_2(\text{phen})]^-$  (одноэлектронное восстановление двух лигандов phen) и  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$  (одноэлектронное восстановление двух центров Mo(IV)). Это предположение подтверждается расчетами методом DFT для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$  и его дважды восстановленной формы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$  (см. ниже) и также согласуется с поведением, наблюдаемым для  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]\text{Br}_4$  [326]. ЦВА бипиридилного комплекса **XLIII** (рис. 143), полученная при тех же экспериментальных условиях, демонстрирует обратимый двухэлектронный процесс ( $E_{1/2} = 0.116$  В, отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). Таким образом, переход от phen к бру приводит к положительному смещению потенциала полуволны на  $0.206$  В. При более высоких отрицательных потенциалах какие-либо окислительно-восстановительные процессы в **XLIII** не были выявлены [397].



**Рис. 143.** ЦВА комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**XLII**) (справа,  $E_{1/2} = -0.090$  В отн. Ag/AgCl) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**XLIII**) (слева,  $E_{1/2} = 0.116$  В отн. Ag/AgCl), иммобилизованных на поверхности платинового электрода в растворе 0.1 М KCl (для **XLII**) и 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для (**XLIII**) при скорости развертки 0.01 В/с

Для того чтобы оценить возможность локализации электронов на специфических металл- или лиганд-центрированных орбиталях, были рассчитаны электронные структуры для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$  и его дважды восстановленной формы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$ . Данные расчетов DFT для этих комплексов (рис. 144, Таблица 15) показывают, что граничные орбитали (HOMO и LUMO) для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$  преимущественно состоят из 4d АО Mo, что качественно согласуется с классической схемой связи в кластерах  $\text{M}_3\text{Q}_4$  (рис. 34 или 139а) [90]. В результате двухэлектронного восстановления  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$  LUMO в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$  становится HOMO в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$ , которая имеет существенный вклад от АО C 2p и N 2p фенантролина (Таблица 15). Таким образом, два электрона должны занимать уровни, которые имеют сопоставимый вклад как от АО Mo (4d), так и от АО C (2p) и N (2p), соответствующие  $\pi^*$ -орбиталям phen. Следовательно, двухэлектронное восстановление должно приводить к образованию продукта  $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen}^-)_2(\text{phen})]^-$  с сильной делокализацией электронной плотности от восстановленного phen<sup>-</sup> к центру Mo(IV). Другими словами, имеет место промежуточное состояние между  $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen}^-)_2(\text{phen})]^-$  и  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$ . Это предположение также подтверждается отсутствием ЭПР-сигналов (от phen<sup>-</sup> или Mo<sup>III</sup>) в результате электрохимического восстановления схожего комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]\text{Cl}$  (**XLIV**, см. ниже).



**Рис. 144.** Уровни энергии и внешний вид граничных орбиталей для  $[M]^+$  ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$ ) и  $[M]^-$  ( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$ )

Как было сказано выше, восстановление комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^+$ , в отличие от  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$ , происходит при более положительных потенциалах. Поскольку свободный bpy восстанавливается при более отрицательных потенциалах, чем свободный phen [395], то, принимая во внимание существенный вклад лиганда в процесс восстановления соответствующих комплексов, следует ожидать отрицательный сдвиг потенциала восстановления при переходе от комплекса с phen к комплексу с bpy. Для объяснения этого факта были проведены расчеты электронной структуры  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^-$  (Таблица 15). Они показали, что в отличие от восстановленного  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$  в комплексе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^-$  вклад орбиталей bpy в HOMO уменьшается примерно в два раза. Таким образом, HOMO имеет сопоставимый вклад от орбиталей Mo, C и N. Это дает нам основание полагать, что восстановление  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^+$  носит более металл-центрированный характер, и значительный вклад 4d-АО Mo обуславливает смещение редокс-потенциала в сторону более положительных значений [397].

Рассчитанные составы (%) граничных орбиталей для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^+$ ,  
 $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^-$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^+$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^-$

$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]^n$		Mo	S	Cl	phen
$[\text{M}]^+$	HOMO	52.9	14.7	21.3	-
	LUMO	46.4	20.0	6.0	1.6
$[\text{M}]^-$	HOMO	7.4	10.0	1.4	60.2
	LUMO	5.7	5.6	-	64.1
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^n$		Mo	S	Cl	bpy
$[\text{M}]^+$	HOMO	54.9	13.5	18.8	-
	LUMO	44.0	19.6	5.6	5.6
$[\text{M}]^-$	HOMO	11.5	12.3	-	34.8
	LUMO	12.2	8.3	1.7	49.6

Комплексы с 2,2'-бипиридинами, замещенными в 4,4'-положениях. Полученные трис-замещенные комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**XLII**) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**XLIII**) имеют низкую растворимость в обычных органических растворителях (даже в ДМФА), что затрудняет их использование для дальнейших превращений и изучения реакционной способности. Для повышения растворимости вместо незамещенных фенантролина и бипиридина были выбраны коммерчески доступные замещенные в 4,4'-положениях 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридин (**dbbpy**) и 4,4'-ди-нонил-2,2'-бипиридин (**dnbpy**). В результате реакции  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с этими лигандами в кипящем  $\text{CH}_3\text{CN}$  (рис. 145) получены трис-замещенные комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}_3]^+$ , выделенные в виде устойчивых на воздухе хлоридных и гексафторфосфатных солей с высокими выходами [9, 405]. По этой методике синтезированы и вольфрамовые аналоги. Гексафторфосфатные соли получали из хлоридных путем замены аниона на хроматографической колонке (силикагель 40/100). Раствор  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{диимин})_3]\text{Cl}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  наносили на колонку, а затем элюировали насыщенным (10 мг/мл) раствором  $\text{KPF}_6$  в ацетоне. Единственную фракцию упаривали досуха, перерастворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и отфильтровывали от осадка неорганических солей. Кристаллические продукты получены путем диффузии гексана в растворы комплексов в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

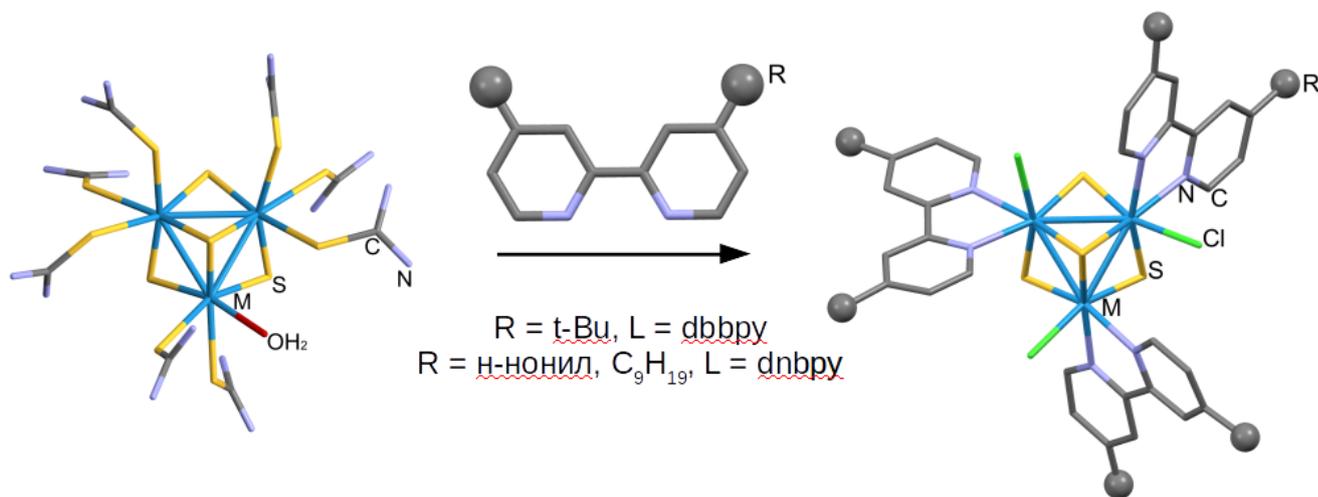
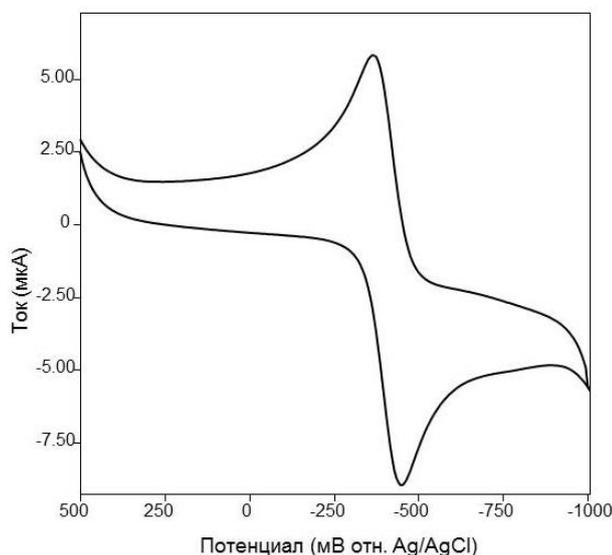


Рис. 145. Схема синтеза трис-замещенных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}_3]^+$

Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы были получены только для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  (**XLVI**). Строение катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  в **XLVI** показано на рис. 146 вместе с избранными длинами связей. Как и в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**XLII**), лиганды *dbbpy* асимметрично координируются к ядру  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ , так что один атомом азота находится в транс, а другой – в цис-положении к атому  $\mu_3\text{-S}$ . При этом длины связей  $\text{Mo-N1}$  (транс) и  $\text{Mo-N2}$  (цис) мало различаются (разница лишь в  $0.02 \text{ \AA}$ ), в отличие от комплекса **XLII** (разница в  $0.1 \text{ \AA}$ ). Комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**XLVI}\cdot 5\text{H}\_2\text{O}**) кристаллизуется в пространственной группе  $\text{Pa}\bar{3}$  из-за специфической упаковки достаточно громоздких катионных фрагментов, которые имеют почти сферическую форму. Напротив, соединение  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{phen})_3]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**XLII**) кристаллизуется в менее симметричной группе  $\text{P}\bar{3}$ . По всей видимости переход от фенантролина к более объемному лиганду *dbbpy* делает кластерные катионы более сферическими, что приводит к упаковке в более симметричной пространственной группе. Кристаллы комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  (**L**) имеют те же параметры кристаллической структуры, но из-за их низкого качества РСА не проводился [405].



в  $\text{CH}_3\text{CN}$  показывает наличие обратимой редокс-пары при  $E_{1/2} = -0.41$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), соответствующей одноэлектронному процессу восстановления (рис. 148). Аналогичный комплекс вольфрама  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  (**L**) восстанавливается труднее ( $-0.92$  В). Как было продемонстрировано на примере комплексов молибдена с *rhen* и *bpy* (см. выше), диимины ведут себя как не-инноцентные лиганды, и процессы восстановления могут быть описаны как с участием металла, так и лиганда [405].



**Рис. 148.** ЦВА 1мМ раствора комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  (**XLVI**) в присутствии 0.05 М раствора  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при скорости развертки 0.1 В/с

#### 3.2.3.4. Гетерометаллические кубановые комплексы $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{Cu}\}$

Известно, что трехъядерные комплексы  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$  могут выступать в качестве металлолигандов по отношению к другим переходным металлам  $\text{M}'$  в низких степенях окисления (0 - II) и образовывать гетерометаллические кубановые комплексы с ядром  $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{M}'\}$  (рис. 149). Успех внедрения гетерометалла и образования остова  $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}$  сильно зависит от сродства  $\text{M}'$  к мостиковым атомам серы и его восстановительной способности. В данной работе дииминовые комплексы  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}_3]^+$  вводились в реакции с хлоридом меди(I) с целью получения гетерометаллических комплексов  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3\text{L}_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{L} = \text{dbbpy}, \text{dnbpy}$ ) и изучения их реакционной способности.

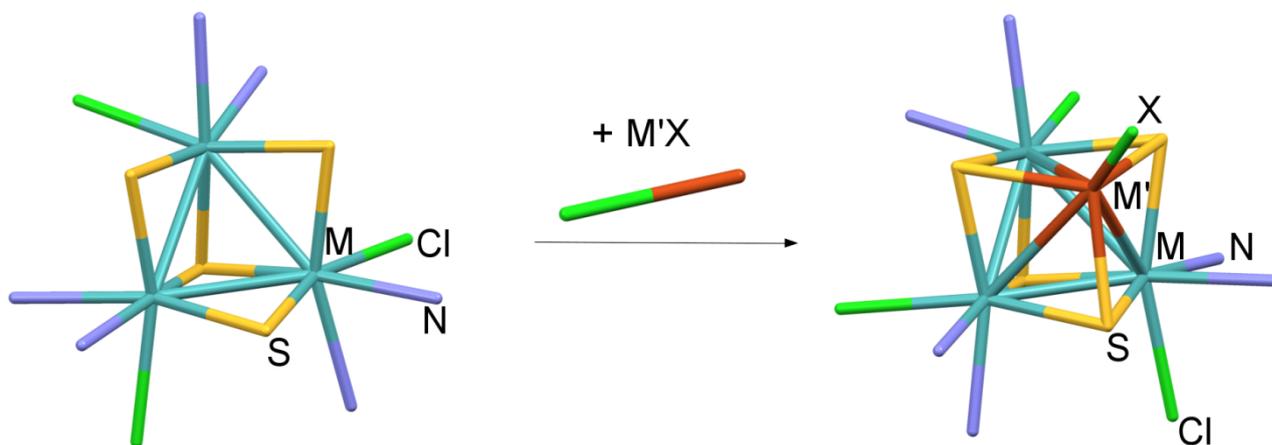


Рис. 149. Схема образования кубановых комплексов  $\{M_3S_4M'\}$

Первая работа, в которой сообщается о получении кластера  $\{Mo_3S_4Cu\}$ , опубликована в 1987 году. В ней описывается синтез и кристаллическая структура комплекса  $[Mo_3S_4(CuI)(dtp)_3(\mu_2-CH_3CO_2)(DMFA)]$ , полученного из  $[Mo_3S_4(dtp)_4(H_2O)]$  и  $CuI$  в ДМФА [406]. С тех пор синтезировано достаточно большое количество кубановых комплексов  $\{M_3S_4Cu\}^{4+}$  и  $\{M_3S_4Cu\}^{5+}$  ( $M = Mo, W$ ) с различными лигандами [103,107,237,287,288]. Некоторые из них проявляют каталитические свойства в реакциях циклопропанирования диазосоединений [13, 210] и свойства оптического ограничения [88, 110, 129].

Взаимодействие трехъядерного комплекса  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$  (**XLVI**) с избытком хлорида меди(I) в ТГФ или  $CH_3CN$  приводит к образованию комплекса  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3][CuCl_2]$  (**LII**) (рис. 150) с выходом 79% [407]. Это первый пример гетерометаллического кластера  $\{M_3S_4M'\}$  ( $M = Mo, W$ ), функционализированного дииминовыми лигандами. Комплекс кристаллизуется в виде сольвата  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3][CuCl_2] \cdot 4CH_2Cl_2$  (**LII**· $4CH_2Cl_2$ ) в результате диффузии гексана в раствор комплекса в хлористом метиле.

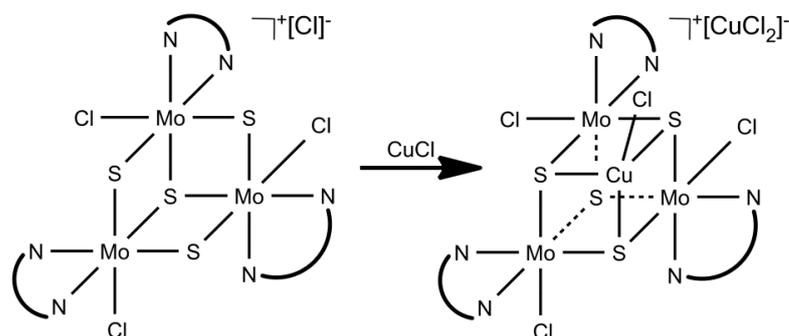
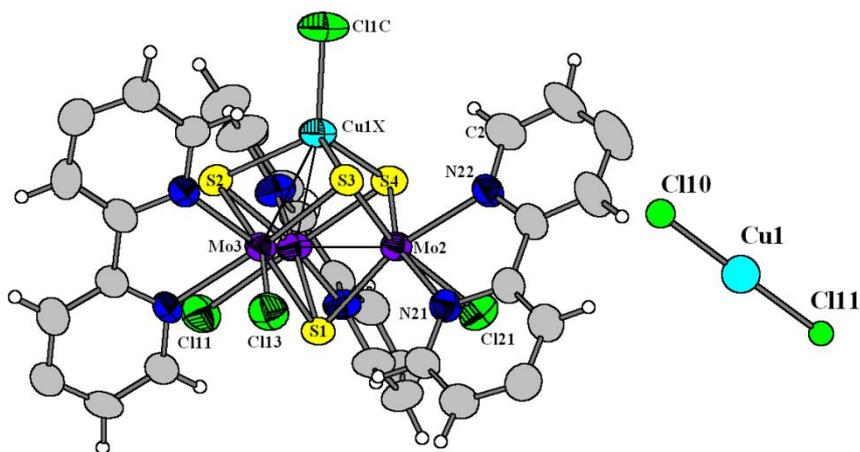


Рис. 150. Схема синтеза  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3][CuCl_2]$  (**LII**)

На рис. 151 показана структура кластерного катиона  $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]^+$  вместе с противоионом  $[CuCl_2]^-$ . Кластерный остов представляет собой искаженный куб, составленный из слегка искаженного тетраэдра из одного атома меди и трех атомов молибдена, каждая грань которого увенчана  $\mu_3$ -мостиковым сульфидным лигандом. Каждый атом  $Mo$  имеет

октаэдрическое координационное окружение из двух атомов азота бипиридного лиганда, трех  $\mu_3$ -S и одного хлора. Атом меди имеет тетраэдрическое окружение из трех атомов  $\mu_3$ -S и одного атома хлора. Средние расстояния Mo-Mo и Mo-Cu соответственно равны 2.803(1) Å и 2.814(1) Å, что согласуется с литературными данными [408, 409]. Как и в трехъядерном прекурсор, бипиридин асимметрично координируется к кластеру. Расстояния Mo-N (ср. 2.225(6) Å) в **LII** близки к таковым для исходного трехъядерного комплекса **XLVI** (2.237(8) Å).

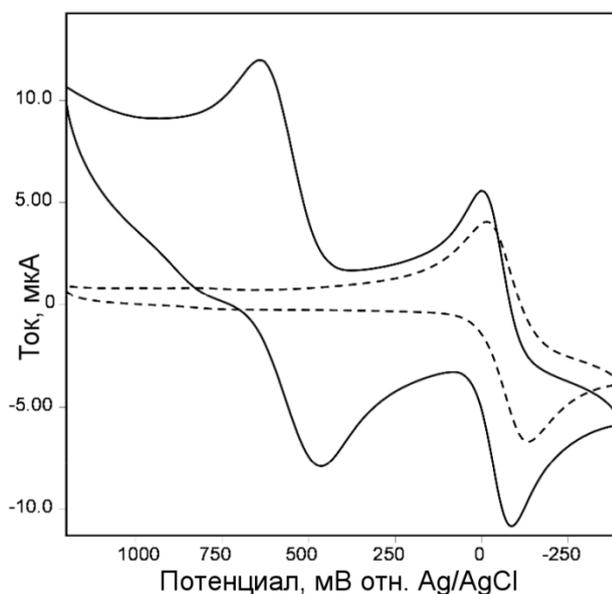
Несмотря на отсутствие каких-либо специфических взаимодействий между катионом  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  и анионом  $[\text{CuCl}_2]^-$ , длины связей Cu-Cl в  $[\text{CuCl}_2]^-$  (2.042(5) и 2.036(5) Å) несколько короче, чем в других линейных дихлорокупратах, таких как  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{CuCl}_2]_2$  (2.091(2) Å, 180°),  $[\text{Cu}(\text{tmeda})_2][\text{CuCl}_2]$  (2.095(4) Å, 180°),  $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{CuCl}_2]$  (2.0882(9) Å, 2.0958(9) Å, 178.75°) [410, 411], а также в гетерометаллическом комплексе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuL}_3\text{Cl}_4][\text{CuCl}_2]$  (L = бис((2R,5R)-2,5 (диметилфосфолан-1-ил)этан): 2.067(13) и 2.103(12) Å, 180°. Расстояние Cu-Cl в кластерном катионе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  также короче: 2.146(2) Å против 2.180(10) Å в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{CuL}_3\text{Cl}_4]^+$  [13].



**Рис. 151.** Молекулярная структура соединения  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  (**LII**) (протоны и трет-бутильные заместители в лиганде dbbpy не показаны). Средние длины связей (Å): в кластерном катионе Mo-Mo = 2.803(1); Mo-Cu = 2.814(1); Mo-S<sub>Cu</sub> = 2.332(2); Mo-S<sub>Mo</sub> = 2.350(2); Cu-S = 2.294(2); Cu-Cl = 2.146(2); Mo-N = 2.225(6), в анионе  $[\text{CuCl}_2]^-$  Cu-Cl = 2.042(5) и 2.036(5)

В масс-спектрах комплекса **LII** в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  присутствуют два пика, один из которых ( $m/z = 1425.0$ ) относится к катиону  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ , а другой ( $m/z = 1328.2$ ) – к исходному комплексу  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ . Образование второго пика, по-видимому, связано с отщеплением CuCl от кластера в условиях ионизации, поскольку ЯМР-спектры комплекса не показывают каких-либо признаков отщепления CuCl в растворе. Подобное поведение ранее наблюдалось для дифосфиновых комплексов  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{CuX}_3(\text{дифосфин})_3]^+$  (M = Mo, W, X = Cl, Br, H) [129, 270]. Потеря фрагмента CuCl в этих комплексах также сопровождается отщеплением нейтрального дифосфина.

ЦВА комплекса **LII** в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (рис. 152) в диапазоне от 0 до -2 В демонстрирует обратимый процесс одноэлектронного восстановления при  $E_{1/2} = -0.047$  В ( $\Delta E_p = 0.077$  В отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) [407]. Соответствующий обратимый процесс одноэлектронного восстановления прекурсора **XLVI** наблюдается при  $E_{1/2} = -0.41$  В, как отмечалось выше. Таким образом, при внедрении меди происходит анодный сдвиг окислительно-восстановительного потенциала примерно на 0.36 В, что согласуется с общей тенденцией, согласно которой кластеры  $\{\text{M}_3\text{S}_4\text{Cu}\}$  восстанавливаются легче трехъядерных прекурсоров. Кроме того, в ЦВА комплекса также наблюдается процесс окисления при  $E_{1/2} = 0.55$  В ( $\Delta E_p = 0.55$  В отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). Этот процесс может относиться к одноэлектронному окислению  $\text{Cu(I)}$  до  $\text{Cu(II)}$  в анионе  $[\text{CuCl}_2]^-$ , а редокс-потенциал процесса очень близок к потенциалу пары  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}/^+$  (0.57 В отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) [412].



**Рис. 152.** ЦВА 1 мМ растворов комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  (**LII**) (непрерывная линия) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  и комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$  (**LIII**) (пунктирная линия) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии 0.05 М раствора  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (скорость развертки 0.1 В/с)

Согласно принятой интерпретации одноэлектронное восстановление следует рассматривать как молибден-центрированный процесс  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{Cu}^{\text{I}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{IV}}_2\text{Cu}^{\text{I}}$ . Однако, принимая во внимание то, что *dbbpy* может выступать в качестве не-инноцентного лиганда, процесс восстановления можно рассматривать как металл-, так и лиганд-центрированный (см. обсуждение в разделе **3.2.3.3**). Проведенные квантово-химические расчеты для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^0$  согласуются с этой интерпретацией (Таблица 16). При одноэлектронном восстановлении кластер-центрированная LUMO (в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^+$ ) становится HOMO (в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^0$ ), которая в значительной степени локализована на одном из трех фрагментов  $\text{Mo}(\text{bpy})$ , хотя вклад от металла по-прежнему остается существенным. Напротив, вклады от атомов серы и фрагмента  $\text{CuCl}$  остаются практически неизменными. Стоит отметить, что потенциал восстановления **LII**

( $E_{1/2} = -0.047$  В) значительно выше, чем первый потенциал восстановления  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$  ( $E_{1/2} = -0.31$  В) и  $[\text{Cr}^*_3\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuI})]^+$  ( $E_{1/2} = -0.82$  В), что говорит о сильном влиянии лиганда на окислительно-восстановительные свойства этих кластеров [407].

Т а б л и ц а 16

**Состав граничных орбиталей для рассчитанных комплексов  
 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^+$  ( $[\text{M}]^+$ ) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^0$  ( $[\text{M}]^0$ )**

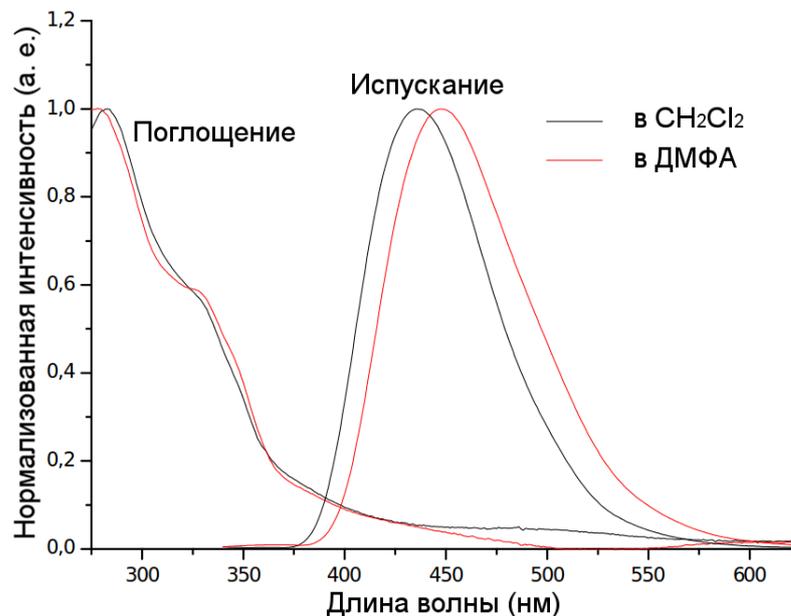
		Mo	S	Cl	Cu	bpy
$[\text{M}]^+$	HOMO	25.9	11.9	35.9	11.6	-
	LUMO	51.9	16.7	4.41	2.3	1.1
$[\text{M}]^0$	HOMO	32.4	11.2	3.5	1.7	25.9
	LUMO	20.8	9.5	3.3	1.1	46.5

Для сравнительных целей также получен комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$  (**LIII**), содержащий анион  $\text{PF}_6^-$  вместо  $[\text{CuCl}_2]$ . Он получается из  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  (**LI**) путем замены аниона на хроматографической колонке с использованием в качестве элюента насыщенного раствора  $\text{KPF}_6$  в ацетоне. Присутствие аниона  $\text{PF}_6^-$  доказано наличием соответствующих сигналов в  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектре и характерных полос в ИК-спектре. В ЦВА комплекса **LIII** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  наблюдается только процесс восстановления при  $E_{1/2} = -0.071$  В ( $\Delta E_p = 0.107$  В отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). Отсутствие процесса окисления для этого комплекса согласуется с предположением, что окисление, найденное для **LI**, центрировано на анионе  $[\text{CuCl}_2]^-$  [407].

### 3.2.4. Люминесцентные свойства

*Гетеролептические комплексы с производными фенантролина.* Соединения, содержащие имидазо-фенантролиновые фрагменты, интересны как компоненты материалов с потенциальными приложениями, такими как сенсоры и электролюминесцентные приложения, солнечные ячейки и фотодинамическая терапия [413-425].

В данной работе изучались фотолюминесцентные свойства комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4(\text{IPDOP})]$  (**XXII**) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{IPDOP})]$  (**XXIII**) [372]. Спектры поглощения и эмиссии комплекса **XXII** приведены на рис. 153.



**Рис. 153.** Спектры поглощения и эмиссии 5 мкМ раствора **XXII** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (черная линия) и ДМФА (красная линия).  
Длина волны возбуждения 330 нм

Спектры поглощения комплексов **XXI** - **XXVI** с производными фенантролина показывают наличие полос в высокоэнергетической ( $\lambda > 300$  нм) и видимой областях, которые можно отнести к полосам переноса заряда, как сообщалось для других металлокомплексов с лигандами этого типа [426, 427]. Спектры эмиссии комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4(\text{IPDOP})]$  (**XXII**) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{IPDOP})]$  (**XXIII**) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (при возбуждении светом с длиной волны 330 нм) имеют максимумы полос при 436 нм. Форма и положение этих полос эмиссии совпадает с таковыми для свободного IPDOP. При этом квантовый выход ( $\phi_F$ ) для IPDOP (0.21) гораздо выше, чем для комплексов **XXII** (0.06) и **XXIII** (0.11), как показано в Таблице 17. Такое понижение в интенсивности люминесценции лиганда в результате его координации к металлокластеру также наблюдается в случае комплексов молибдена с бифункциональными дитиоленами **XXXVII** и **XXXVIII** (см. ниже) [381]. Следовательно, эмиссия комплексов **XXII** и **XXIII** обусловлена внутрелигандными переходами (ILCT). Комплексы других металлов с имидазо-фенантролинами демонстрируют полосы переноса заряда с лиганда на металл (LMCT), к примеру, комплекс Cd(II) с замещенным имидазо-фенантролином (2-(4-гидроксибензол)имидазо[4,5-f]1,10-фенантролин), который светит при 510 нм в твердом состоянии [428].

Проводились эмиссионные эксперименты с временным разрешением. Это позволило получить информацию о временах жизни возбужденного синглетного состояния ( $\tau$ ) по уравнению:

$$I(t) = A \cdot e^{-t/\tau}$$

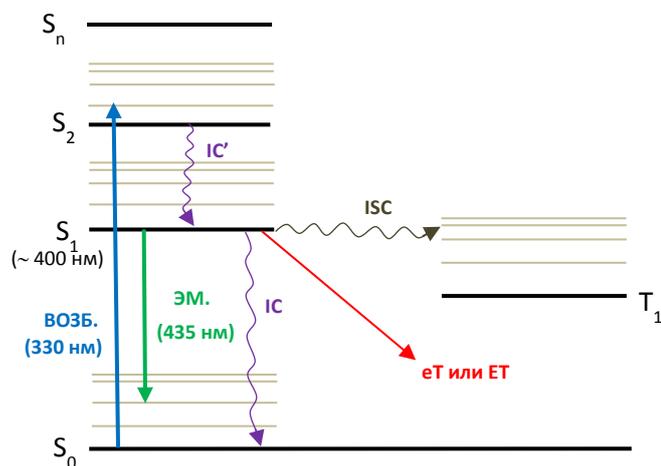
Для IPDOP время жизни составило 5.5 нс, для комплексов **XXII** и **XXIII**  $\tau = 5.4$  и 5.5 нс, соответственно. Эти значения близки к найденным ранее для схожих лигандов. К примеру,

незамещенный имидазо-фенантролин испускает с максимумом при 460 нм,  $\phi_F = 0.25$  и  $\tau = 2.5$  нс в MeOH [419]. Константы скорости излучательного ( $k_r$ ) и безызлучательного ( $k_{nr}$ ) переходов рассчитывались по уравнениям:

$$k_r = \phi_F / \tau$$

$$k_{nr} = (1 - \phi_F) / \tau$$

Возбужденное синглетное состояние свободного лиганда IPDOP излучательно деактивируется с константой скорости  $3.8 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Для комплексов **XXII** и **XXIII** константы уменьшаются и равны  $1.1 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$  и  $1.2 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ , соответственно. С другой стороны, константы скорости безызлучательных процессов больше в случае комплексов, чем свободного лиганда ( $k_{nr}$  увеличивается с  $1.4 \times 10^7$  до  $1.6 - 1.7 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ ). Безызлучательными процессами, которые могли бы отвечать за деактивацию возбужденного синглетного состояния  $S_1$ , являются внутренняя конверсия (IC), интеркомбинационная конверсия (ISC) на триплетное возбужденное состояние и перенос электрона (eT) или энергии (ET), что изображено на упрощенной диаграмме Яблонского (рис. 154).



**Рис. 154.** Упрощенная диаграмма Яблонского для IPDOP. Переход с уровня  $S_0$  на  $S_1$  должен находиться при около 400 нм и является запрещенным (переход типа  $n-\pi^*$ ) в соответствии с ссылкой [419]

Аналогичные измерения, выполненные в ДМФА в качестве растворителя (Таблица 17), показывают уменьшение  $k_r$  и увеличение  $k_{nr}$  для комплексов **XXII** и **XXIII** по сравнению со свободным лигандом IPDOP.

Таким образом, с помощью координации имидазо-фенантролиновых лигандов к кластерам молибдена можно регулировать их фотофизические параметры, что открывает возможности для получения новых гибридных материалов.

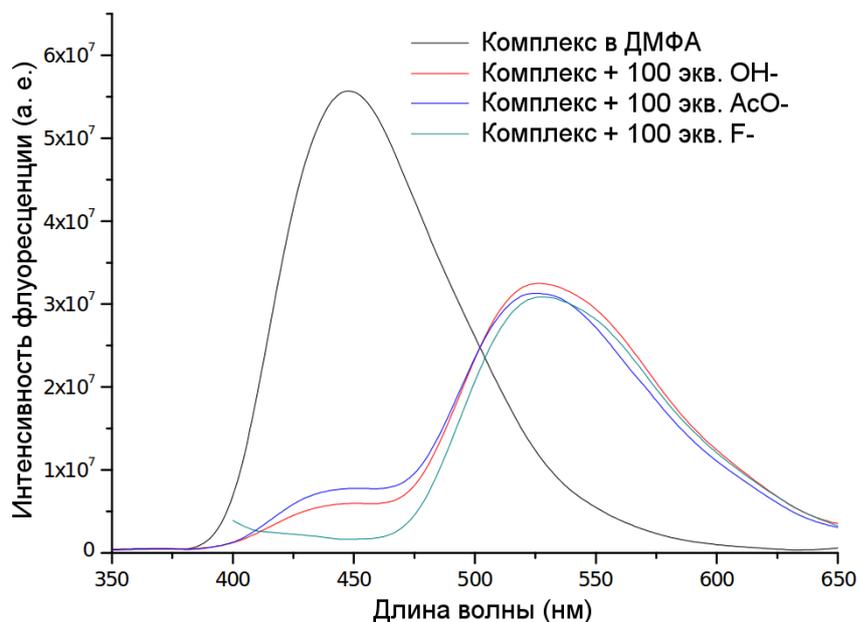
**Флуоресцентные данные для IPDOP и комплексов XXII и XXIII, полученные при возбуждении светом с  $\lambda = 330$  нм**

Растворитель	Соединение	$\phi_F$	$\tau$ , нс	$k_r$ , $c^{-1}$	$k_{nr}$ , $c^{-1}$	$\lambda_{em}$ , нм
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	IPDOP	0.21	5.5	$3.8 \times 10^7$	$1.4 \times 10^8$	435
	<b>XXII</b>	0.06	5.4	$1.1 \times 10^7$	$1.7 \times 10^8$	436
	<b>XXIII</b>	0.11	5.5	$2.0 \times 10^7$	$1.6 \times 10^8$	436
ДМФА	IPDOP	0.29	7.5	$3.9 \times 10^7$	$9.5 \times 10^7$	450
	<b>XXII</b>	0.10	7.6	$1.2 \times 10^7$	$1.2 \times 10^8$	448
	<b>XXIII</b>	0.15	7.5	$2.0 \times 10^7$	$1.1 \times 10^8$	451

Что касается комплексов **XXIII** - **XXVI** и соответствующих свободных лигандов (bphen и tmphen), они не проявляют какую-либо значительную люминесцентную активность ( $\phi_F < 0.005$ ) в тех же экспериментальных условиях.

Интересной особенностью флуоресцентного поведения комплексов **XXII** и **XXIII** является то, что спектры эмиссии изменяются при добавлении анионов. Как видно из рис. 155, добавление таких анионов, как F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> и AcO<sup>-</sup>, к раствору комплекса **XXII** в ДМФА вызывает сильный сдвиг эмиссионной полосы примерно на 90 нм в сторону больших значений длин волн (максимум при около 540 нм). При этом другие анионы (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и SCN<sup>-</sup>) не оказывают влияние на флуоресцентный спектр комплекса **XXII**. Это поведение можно объяснить, принимая во внимание возможность образования водородных связей между атомом водорода группы N-H имидазольного фрагмента лиганда и анионами F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> и AcO<sup>-</sup> (способными к образованию водородных связей в отличие от Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и SCN<sup>-</sup>). Эта гипотеза также подкрепляется литературными данными. Например, комплексы лантаноидов с 2-(3,4,5-триметоксифенил)имидазо[4,5-f]-1,10-фенантролином показывают сдвиг полосы эмиссии с 450 нм до 500 нм в результате взаимодействия с ацетат-ионами в ДМСО [416]. В сущности, донирующая способность группы N-H имидазольного фрагмента в координационных соединениях широко используется в последнее время для получения хемосенсоров [429-434].

Таким образом, полученные комплексы **XXII** и **XXIII** являются первыми примерами рецепторов, состоящих из имидазо-фенантролиновых лигандов, координированных к кластерам молибдена. Селективность этих комплексов на анионы F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> могла бы использоваться в будущем для создания сенсоров на галогенид-ионы [372].



**Рис. 155.** Спектры эмиссии 5 мкМ раствора комплекса **XXII** в ДМФА в присутствии следующих анионов: а) 100 экв.  $\text{OH}^-$ , б) 100 экв.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и с) 100 экв.  $\text{F}^-$  ( $\lambda_{\text{возб.}} = 330 \text{ нм}$ )

*Комплексы с бифункциональными дитиоленами.* Электронные спектры **XXXVII**, **XXXVIII**,  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{BPyDTS}_2)$  и  $\text{BPyDT}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$  приведены на рис. 156, а соответствующие данные собраны в Таблице 18. Комплексы проявляют интенсивные полосы поглощения в области 250–310 нм с молярными коэффициентами поглощения в диапазоне  $1 \times 10^4 - 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , которые можно отнести к внутрелигандным переходам ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) на основании сравнения спектров комплексов со спектром исходного  $\text{BPyDT}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$  [300, 435]. Полоса поглощения при 435 нм ( $\epsilon \sim 29000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) относится к внутрелигандному переносу заряда (ILCT) с дитиолатного фрагмента лиганда  $\text{BPyDTS}_2^{2-}$  ( $\pi$ -донорного) на пиридиновые кольца этого же лиганда ( $\pi$ -акцепторный фрагмент), что подтверждено данными квантово-химических расчетов (см. ниже). Эта полоса смещена на 60 нм в более длинноволновую область по сравнению со спектром исходного  $\text{BPyDT}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ , указывая на снижение энергии соответствующего перехода при координации  $\text{BPyDTS}_2^{2-}$  к  $\text{Mo(V)}$ . В ЭСП  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{BPyDTS}_2)_2\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2]$  (**XXXVIII**) и  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{BPyDTS}_2)$  полоса ILCT наблюдается при 492 нм ( $\epsilon \sim 16\,100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) и 411 нм ( $\epsilon \sim 17\,400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), соответственно [381].

Данные спектров поглощения для соединений **XXXVII**, **XXXVIII**,  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{BPyDTS}_2)$  и  $\text{BPyDT}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$  в ацетонитриле при 298 К

Соединение	$\lambda_{\text{abs}} / \text{нм}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
$\text{BPyDT}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$	254, 310 пл, 375	16 545, 9 701, 26 250
<b>XXXVII</b>	267, 283, 338 пл, 435	52 715, 52 880, 20 451, 29 035
<b>XXXVIII</b>	266, 299, 388, 492	38 682, 36 811, 13 578, 16 111
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{BPyDTS}_2)$	251, 281, 411	16 788, 13 859, 17 384

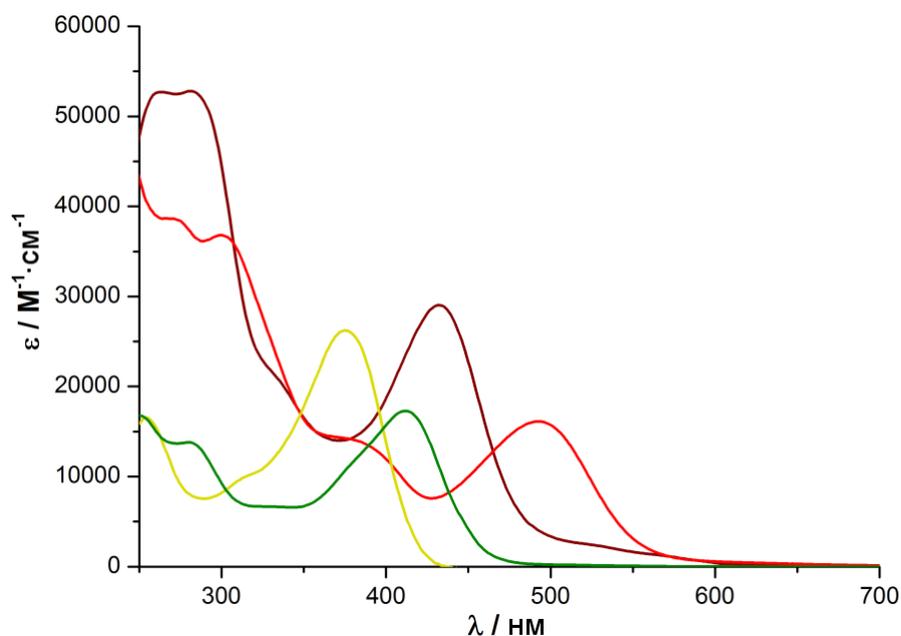


Рис. 156. ЭСП соединений **XXXVII** (коричневый), **XXXVIII** (красный),  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{BPyDTS}_2)$  (зеленый) и  $\text{BPyDT}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$  (желтый) в  $\text{CH}_3\text{CN}$

Для выяснения природы полосы поглощения при 435 нм для **XXXVII** проводились квантово-химические расчеты методом TD-DFT. Они показывают наличие высокоинтенсивного диполь-разрешенного возбуждения при 432 нм, что хорошо коррелирует с экспериментальными данными. Основной вклад в это возбуждение вносит переход НОМО-6  $\rightarrow$  LUMO+3. Как показано на рис. 157, электронные распределения на орбиталях НОМО-6 и LUMO+3 размещены на лиганде  $\text{BPyDTS}_2$  (почти 100%). При этом орбиталь НОМО-6 имеет преимущественно  $\pi$ -донорный дитиолатный характер (60%), а орбиталь LUMO+3 -  $\pi$ -акцепторный дипиридиновый характер (70%) [381].

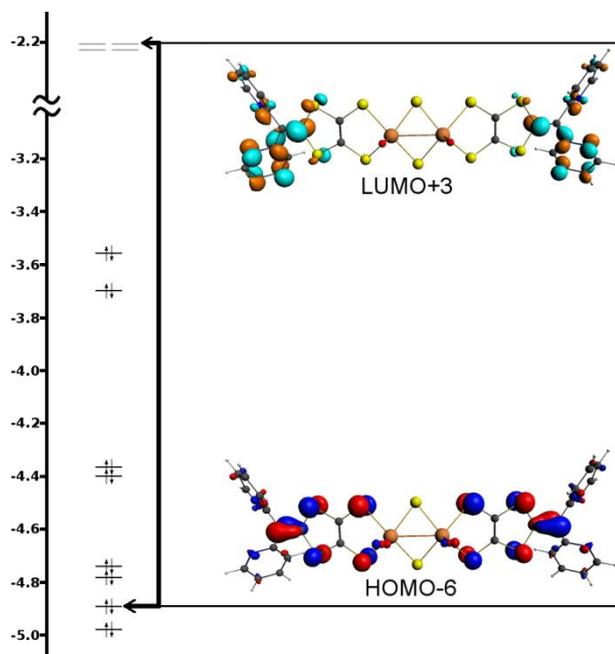


Рис. 157. Схема МО и графическое представление НОМО-6 и LUMO+3 для XXXVII

Фотофизические данные для комплексов XXXVII, XXXVIII и  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{BPyDTS}_2)$  в ацетонитриле представлены в Таблице 19.

Т а б л и ц а 19

Данные люминесценции для соединений XXXVII, XXXVIII и  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{BPyDTS}_2)$  в ацетонитриле при 298 К

Соединение	$\lambda_{\text{em}} / \text{нм}$	$\Phi_{\text{em}}^{\text{a}}$
$(\text{Et}_4\text{N})_2[1]$	628	0.092
$(\text{Et}_4\text{N})_2[2]$	628	0.020
<b>3</b>	628	0.038

<sup>a</sup> Относительный квантовый выход с использованием  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$  как стандарта

При возбуждении светом с  $\lambda = 532$  нм комплекс XXXVII показывает полосу эмиссии в области 600-800 нм с максимумом 620 нм (рис. 158) и  $\Phi_{\text{em}} = 0.092$  %. Координация двух фрагментов  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  в XXXVIII не изменяет форму и положение полосы, но уменьшает квантовый выход примерно в 4.5 раза. Эмиссионные спектры комплексов XXXVII и  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{BPyDTS}_2)$  также совпадают по форме и положению полос. Это указывает на то, что наблюдаемая эмиссия относится к возбужденному состоянию  $^1\text{ILCT}^*$ , что также подтверждается квантово-химическими расчетами (см. выше) и литературными данными [300, 435]. Переходы типа  $^1\text{ILCT}$  описаны для многих координационных соединений [436-440]. К примеру, в комплексе Pt(II) с 1,2-эндитионат-хиноксалином полоса поглощения  $^1\text{ILCT}$  находится при 442 нм ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), а полоса эмиссии  $^1\text{ILCT}^*$  при 636 нм ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [441]. Эти значения очень близки к таковым для комплекса XXXVII. Природа перехода  $^1\text{ILCT}$  в комплексе

Pt(II) описывается как 1,2- эндитионат  $\rightarrow$  гетероцикл, что также согласуется с нашей интерпретацией дитиолен  $\rightarrow$  бис (2-пиридил) для комплекса **XXXVII**. Хотя эмиссия комплекса **XXXVII** напрямую не относится к Mo(V), биядерный фрагмент  $\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})(\mu\text{-S}_2)\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O})$ , связывающий дитиолатные лиганды, по-видимому, играет ключевую роль в том, чтобы достичь практически 10% квантовый выход ( $\Phi_{\text{em}} = 0.092$ ). Стоит заметить, что схожие люминесцентные комплексы излучают со значительно более низкими квантовыми выходами (обычно 1-2%) [441-445].

Более низкий квантовый выход для комплекса **XXXVIII** можно связать с разделением заряда в возбужденном состоянии, вызванным координацией фрагмента  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ , как сообщалось для других производных Re(I) [446, 447]. Твердые образцы комплексов **XXXVII**, **XXXVIII** и  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{BPyDTS}_2)$  не излучали при комнатной температуре, возможно, из-за самотушения [381].

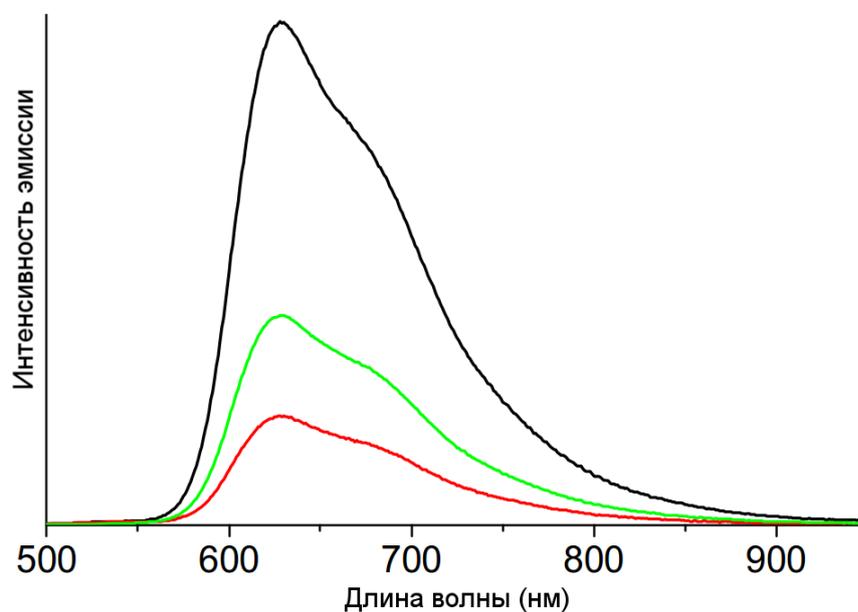


Рис. 158. Спектры фотоэмиссии комплексов **XXXVII** (черный), **XXXVIII** (красный) и  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{BPyDTS}_2)$  (зеленый) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при 298 К

### 3.2.5. Свойства оптического ограничения

В настоящее время одной из важнейших задач современной неорганической химии является синтез новых соединений с потенциально полезными приложениями. В действительности, неорганические материалы уже на протяжении длительного времени используются в таких областях, как оптика и электроника. С развитием микроэлектроники получение соединений и материалов, удовлетворяющих требованиям технологии, становится еще более важным. В связи с этим, нелинейно-оптические материалы имеют исключительно важное значение в наши дни, поскольку они допускают применение оптики к средствам связи и устройствам хранения информации [448-451].

Оптическое ограничение – это физическое явление, которое связано с уменьшением коэффициента пропускания материала при увеличении интенсивности падающего света. В области нелинейной оптики (НЛО) в последние годы много усилий направлено на разработку устройств на основе неорганических полупроводников, органических полимеров и фуллеренов. В этой связи неорганические кластерные соединения изучены в меньшей степени. Причиной этому то, что, во-первых, кластерные комплексы обычно имеют глубокую окраску, что делает их непригодными для большинства приложений НЛО, во-вторых, они часто не устойчивы под действием света высокой интенсивности [451].

Несмотря на эти недостатки, металлокластеры имеют ряд преимуществ по сравнению с другими неорганическими и органическими соединениями, которые традиционно используются в нелинейной оптике. Во-первых, составляющие их тяжелые атомы привносят более высокие энергетические уровни и, следовательно, появляется больше разрешенных переходов по сравнению с органическими молекулами. Во-вторых, появляется возможность регулировать НЛО свойства путем изменения состава кластерного ядра (например, замена молибдена на вольфрам, серы на селен и т.д. в трехъядерных кластерах), его структурного типа (нуклеарности, заряда и т.д.) и координационного окружения (варьирование природы терминальных лигандов). По этим причинам они привлекают большое внимание исследователей в последние несколько лет [451-461].

Фотохимическая стабильность металлокластеров может быть повышена за счет усиления связей металл-металл мостиковыми группами. В этом отношении трехъядерные кластеры  $\{M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q_x)_3\}^{4+}$  ( $M = Mo, W; Q = S, Se, Te; x = 1, 2$ ), в которых атомы металлы связаны мостиковыми халькогенидами, демонстрируют высокую стабильность к облучению светом. Свойства оптического ограничения изучались ранее для трех- и четырехъядерных кластеров  $\{M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q_x)_3\}^{4+}$  и  $\{M_3Cu(\mu_3-Q)(\mu_2-Q)_3\}^{5+}$  ( $M = Mo, W; Q = S, Se$ ) в окружении дифосфиновых лигандов ( $dmpe, dppe$ ) [88, 110, 129]. Высокое значение отношения эффективного поперечного сечения возбужденного состояния ( $\sigma_{eff}$ ) к поперечному сечению основного состояния ( $\sigma_0$ ) является одним из критериев для оценки потенциала вещества как оптического ограничителя. Значения  $\sigma_{eff}/\sigma_0$  для этих комплексов лежат в пределах одного порядка (от 1.1 до 12), указывая на стандартный механизм ограничения мощности, возможно, чисто термический по происхождению. Значения порогов ограничения  $F_{15\%}$  в этих оптических ограничителях уменьшаются при переходе от четырех- к трехъядерным комплексам и от вольфрам- к молибденсодержащим аналогам.

Дитиолоновые металлокомплексы также представляют интерес с точки зрения НЛО, поскольку  $\pi$ -протяженные системы, как известно, повышают НЛО свойства материалов [462, 463]. В этой связи представлялось интересным изучить НЛО поведение кластерных комплексов, содержащих либо  $\pi$ -акцепторные диимины, либо  $\pi$ -донорные дитиолаты, либо

одновременно лиганды и того, и другого типа (диимино-дитиолатные комплексы).

Линейные оптические спектры дииминовых комплексов  $\{Mo_3S_7\}$  XVIII и XXVII – XXIX, а также диимино-дитиолатных производных XXXII – XXXIV изображены на рис. 159 и 160. Спектральные данные приведены в Таблице 20. При использовании разных растворителей (дихлорометан, тетрагидрофуран, диметилформамид) было обнаружено, что комплексы проявляют сольватохромизм (рассматривался выше при обсуждении комплекса  $(Bu_4N)\{[Mo_3S_7Br_4(dscmbpy)]Br\}$  (XXXI). Далее этот эффект специально не изучался в виду ограниченной растворимости комплексов в слабополярных растворителях. Все результаты, представленные ниже, получены при использовании ДМФА [311].

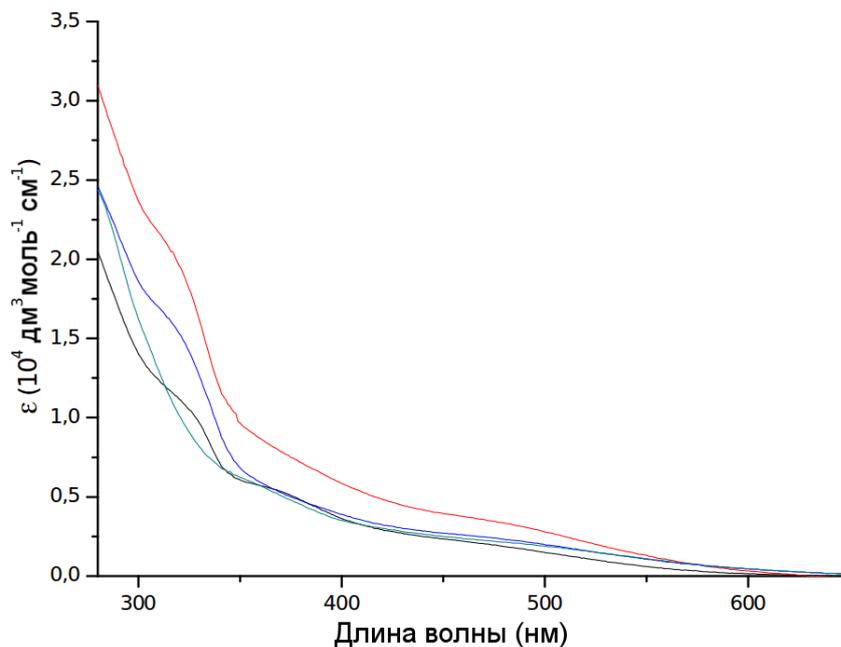


Рис. 159. Линейные оптические спектры для комплексов XVIII (зеленый), XXVII (синий), XXVIII (черный) и XXIX (красный) в ДМФА

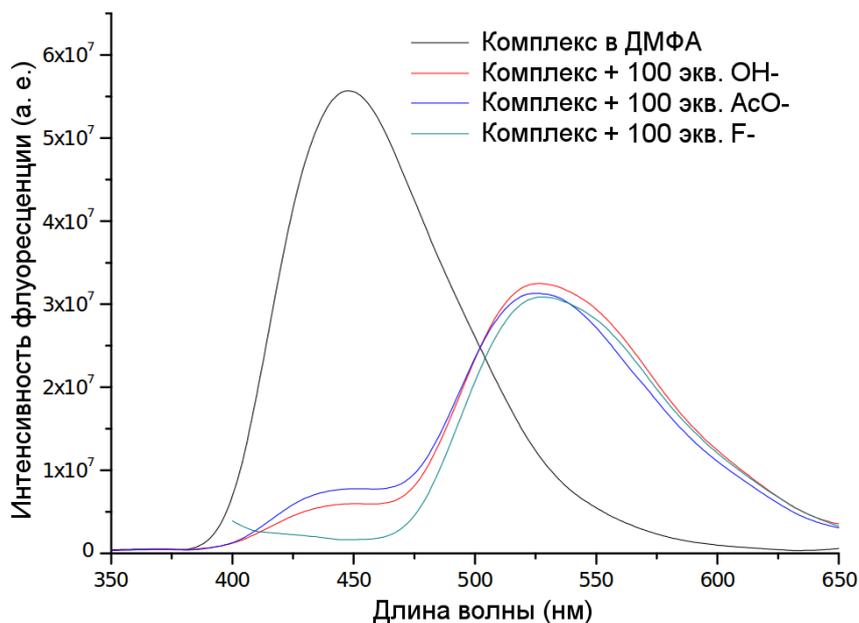


Рис. 160. Линейные оптические спектры для комплексов  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_2(BPyDTS_2)_2]$  (зеленый), XXXII (черный), XXXIII (красный) и XXXIV (синий) в ДМФА

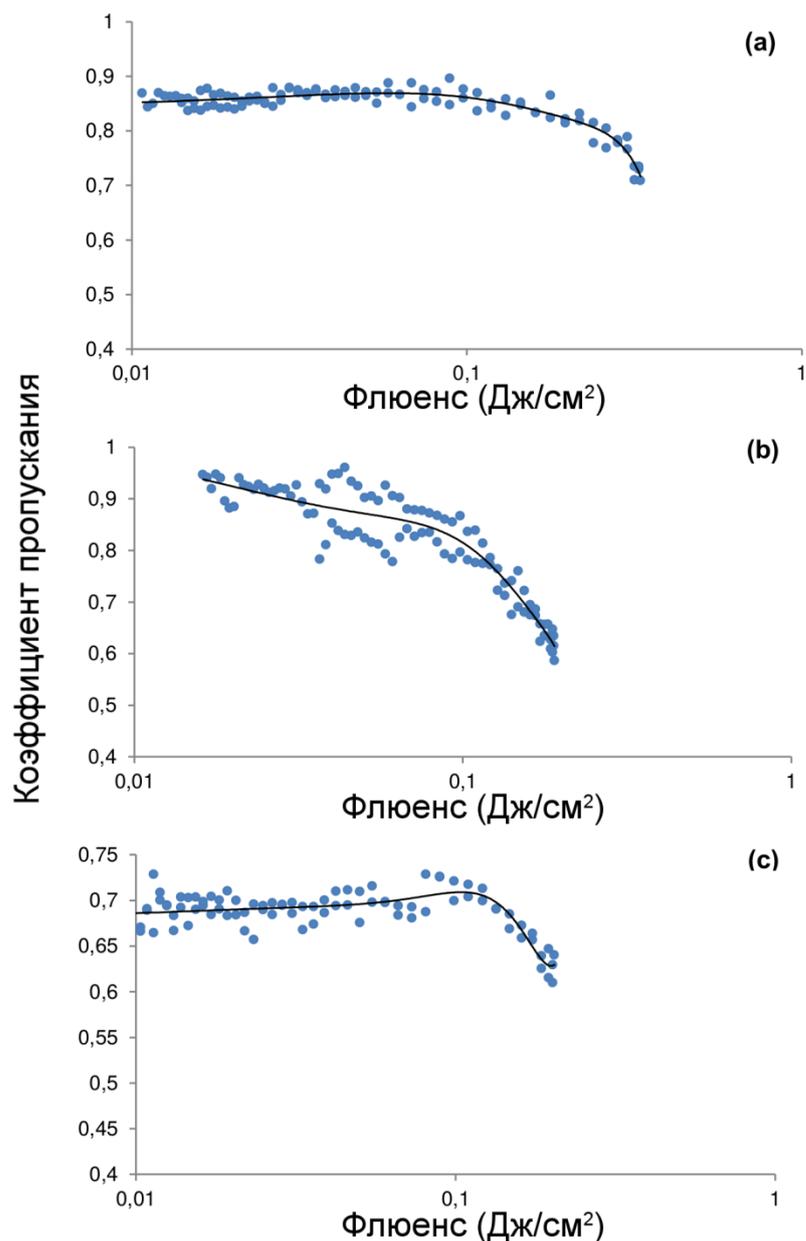
Все исследуемые комплексы (**XVIII**, **XXVII** – **XXIX** и **XXXII** – **XXXIV**) показывают интенсивные полосы в высокоэнергетической области ( $\lambda_1$ , 304-342 нм), менее интенсивные полосы при меньших энергиях ( $\lambda_2$ , 335-427 нм) и слабоинтенсивные полосы в низкоэнергетической области ( $\lambda_3$ , 446-538 нм).

В сравнительных целях изучались оптические свойства биядерного комплекса молибдена  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_2(BPyDTS_2)_2]$  (**XXXVII**) [311, 381], а также биядерных комплексов ниобия  $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(bpy)]$ ,  $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(dcmbpy)]$  и  $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(dnbpy)]$ , содержащих бипиридиновые лиганды [312] (обсуждение синтеза и строения комплексов ниобия не приводится в диссертации). Комплекс  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_2(BPyDTS_2)_2]$  (**XXXVII**) поглощает в самой низкоэнергетической области среди всех комплексов молибдена. Порядок расположения полос  $\lambda_3$  для комплексов **XVIII**, **XXVII** – **XXIX** и **XXXII** – **XXXIV** следующий: **XXXIV** > **XXXII** > **XXXIII** = **XVII** > **XXVII** > **XXIX** > **XXVIII** [311].

Комплексы ниобия  $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(bpy)]$ ,  $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(dcmbpy)]$  и  $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(dnbpy)]$  также демонстрируют слабоинтенсивные полосы поглощения ( $\lambda_3$ ) в видимой области (Таблица 21). Для комплекса  $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(dcmbpy)]$  с акцепторными заместителями при бипиридине ( $CO_2Me$ ) эта полоса располагается в самой длинноволновой области [312].

Наличие широких низкоинтенсивных полос поглощения в видимой области электронных спектров свидетельствует о потенциале рассматриваемых комплексов как широкополосных оптических ограничителей. Данные по изучению свойств оптического ограничения с помощью техники Z-сканирования с открытым или закрытым отверстием [129] собраны в Таблицах 20 и 21. Для оценки эффективности оптического ограничения выбирались специфические длины волн, при которых комплексы поглощали слабо (поглощение слабое, но не равно нулю). Для комплексов молибдена – 570 нм, для комплексов ниобия – 600 нм.

Графики зависимости коэффициента пропускания от плотности потока излучения (энергии лазерного импульса на единицу площади) представлены на рис. 161 на примере трех комплексов. Для сравнительных целей для каждого комплекса определялся порог ограничения  $F_{15\%}$ . Это такое значение плотности потока, при котором коэффициент пропускания через образец уменьшается на 15%.



**Рис. 161.** Свойства оптического ограничения соединений (a)  $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_2(BPyDTS)_2]$  (**XXXVII**), (b)  $[Mo_3S_7Br_4(bpy)]$  (**XXVII**) и (c)  $[Mo_3S_7(dnbpy)(dmit)_2]$  (**XXXII**)

Значение  $F_{15\%}$  уменьшается при переходе от биядерного к трехядерным комплексам молибдена: **XXXII**  $\approx$  **XXXIII** < **XXVII**  $\approx$  **XXIX** < **XXXIV** = **XVIII**  $\approx$  **XXVIII** < **XXXVII**. Рассчитанные значения эффективных поперечных сечений доминирующих возбужденных состояний  $\sigma_{eff}$  [464] приведены в Таблицах 20 и 21. За исключением биядерного комплекса молибдена **XXXVII** значения  $\sigma_{eff}$  больше, чем соответствующие значения сечений основных состояний  $\sigma_0$ , что является условием существования обратного насыщаемого поглощения. Другими словами, все рассматриваемые трехядерные комплексы молибдена и биядерные комплексы ниобия являются оптическими ограничителями.

Для комплекса  $[Mo_3S_7(dcmby)(dmit)_2]$  (**XXXIII**) проводились также измерения на 500, 532 и 640 нм. В зависимости от длины волны получались разные значения  $\sigma_{eff}$  и  $\sigma_{eff}/\sigma_0$  (Таблица 20). При более коротких длинах волн 500 и 532 нм (комплекс **XXXIII** поглощает

сильнее в этой области), значения  $\sigma_0$  превышали  $\sigma_{\text{eff}}$ , что говорит об отсутствии оптического ограничения. Комплекс функционирует как оптический ограничитель только на более длинных волнах (570 и 640 нм) [311].

Значения  $\sigma_{\text{eff}}$ , полученные для комплексов молибдена, сравнимы с таковыми для схожих трех- и четырехъядерных комплексов, упомянутых в начале разделах [88, 110, 129] (изучение их НЛЮ свойств проводилось ранее в той же исследовательской группе). Однако стоит быть осторожным в этих сравнениях, особенно, если сравниваются данные, собранные в разных лабораториях, поскольку значения  $\sigma_{\text{eff}}$  могут в определенной степени зависеть от таких параметров, как длительность импульса, геометрические параметры лазерного пучка и т.д. По этой причине для корректного сравнения полученных данных с литературными было проведено аналогичное исследование для фуллерена  $C_{60}$ , как хорошо известного оптического ограничителя, в тех же экспериментальных условиях. Для суспензии  $C_{60}$  в ДМФА значения  $\sigma_0 = 1.8 \times 10^{-18} \text{ см}^{-2}$ ,  $\sigma_{\text{eff}} = 33.0 \times 10^{-18} \text{ см}^{-2}$ . Отношение  $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0$  равно 18. Это означает, что фуллерен является более эффективным оптическим ограничителем, чем, к примеру, комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dnbpy})(\text{dmit})_2]$  (**XXXII**) ( $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0 = 1.3$ ). Хотя нельзя исключать то факт, что оптическое ограничение суспензии фуллерена в этих условиях может осуществляться не за счет затухания возбужденного состояния, вызванного поглощением излучения, а за счет рассеяния.

Порядок расположения значений  $\sigma_{\text{eff}}$  для трехъядерных комплексов молибдена следующий: **XXXII** > **XXXIII** > **XXXIV** > **XVIII**  $\approx$  **XXIX**  $\approx$  **XXVII** > **XXVIII**. Таким образом, расширение  $\pi$ -делокализации за счет введения  $\pi$ -донорных лигандов dmit (при переходе от дииминовых к диимино-дитиолатным комплексам) приводит к возрастанию  $\sigma_{\text{eff}}$ . В ряду диимино-дитиолатных комплексов значение  $\sigma_{\text{eff}}$  уменьшается при введении электроноакцепторных карбоксильной или сложноэфирной групп, которые уменьшают энергию  $\pi$ -системы бипиридиновых лигандов. Максимальное значение  $\sigma_{\text{eff}}$  достигается для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dnbpy})(\text{dmit})_2]$  (**XXXII**), содержащего  $\pi$ -донорные дитиолатные лиганды (dmit) и электронодонорные алкильные ( $C_9H_{19}$ ) заместители при бипиридине [311].

Для комплексов ниобия наблюдается схожая закономерность расположения величины  $\sigma_{\text{eff}}$ :  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{dnbpy})] > (\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{bpy})] > (\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{dcmbpy})]$ . Введение электронодонорных нонильных заместителей при бипиридине способствует возрастанию  $\sigma_{\text{eff}}$ , в то время как электроноакцепторные группы  $\text{CO}_2\text{Me}$  приводят к уменьшению этой величины. Отношение  $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0$  для этих комплексов варьируется в диапазоне от 3.4 до 38.3. Максимальное значение  $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0$ , равное 38.3, реализуется для  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{NCS})_6(\text{dnbpy})]$ . Таким образом, наилучшие показатели по оптическому ограничению в рядах трехъядерных комплексов молибдена и биядерных комплексов ниобия демонстрируют комплексы с нонильными группами при бипиридине [312].

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

Соединение	Поглощение $\lambda$ , нм ( $\epsilon$ , $10^3$ дм <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )			Поперечное сечение ( $10^{-18}$ см <sup>2</sup> )			
	$\lambda_1$ ( $\epsilon_1$ )	$\lambda_2$ ( $\epsilon_2$ )	$\lambda_3$ ( $\epsilon_3$ )	$\lambda_m$ ( $\epsilon_m$ )*	$F_{15\%}$ (Дж см <sup>-2</sup> )**	ОС, $\sigma_0$	ВС, $\sigma_{eff}$
<b>XXXVII</b>	341 (32)	423 (sh, 10.1)	525 (2.4)	570 (1590)	0.32	6.1	5.5
<b>XXVIII</b>	320 (sh, 11.1)	370 (sh, 5.3)	450 (2.3)	570 (310)	0.25	1.2	2.1
<b>XXIX</b>	313 (sh, 21.1)	375 (sh, 7.5)	461 (3.7)	570 (830)	0.14	3.2	3.4
<b>XXVII</b>	313 (sh, 16.5)	370 (sh, 5.2)	471 (sh, 2.4)	570 (790)	0.13	3.0	3.2
<b>XVIII</b>	304 (sh, 14.9)	352 (sh, 6.1)	493 (sh, 1.9)	570 (820)	0.20	3.2	3.9
<b>XXXII</b>	307 (sh, 27.7)	-	497 (5.1)	570 (4410)	0.19	16.9	21.3
<b>XXXIII</b>	332 (sh, 17.1)	407 (sh, 7.4)	493 (10.2)	500 (9920)	0.31	37.9	37.0
				532 (6330)	0.30	24.2	23.4
				570 (3540)	0.22	13.5	15.3
				640 (1560)	0.19	5.9	9.3
<b>XXXIV</b>	311 (sh, 24.8)	335 (sh, 17)	500 (9.7)	570 (3060)	0.20	11.7	12.7

\*  $\lambda_m$  – длина волны в нм, на которой проводились измерения,  $\epsilon_m$  – коэффициент экстинции в дм<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> при  $\lambda_m$

\*\* Величина  $F_{15\%}$  определяется как плотность потока, необходимая, чтобы уменьшить коэффициент пропускания через образец на 15%

ОС и ВС – основное и возбужденное состояния, соответственно

Т а б л и ц а 21

**Данные по линейным и нелинейным оптическим свойствам для комплексов  $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(bpy)]$ ,  $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(dcmbpy)]$  и  $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(dnbpy)]$**

Комплекс	Поглощение $\lambda$ , нм ( $\epsilon$ , $10^3$ дм <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )			Поперечное сечение ( $10^{-18}$ см <sup>2</sup> )			
	$\lambda_1$ ( $\epsilon_1$ )	$\lambda_2$ ( $\epsilon_2$ )	$\lambda_3$ ( $\epsilon_3$ )	$\lambda_m$ ( $\epsilon_m$ )*	$F_{15\%}$ (Дж см <sup>-2</sup> )**	ОС, $\sigma_0$	ВС, $\sigma_{eff}$
$(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(bpy)]$	309 (3.4)	372 (0.8)	465 (0.5)	600 (1750)	0.25	0.6	6.3
$(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(dcmbpy)]$	312 (2.4)	336 (1.2)	558 (0.6)	600 (1920)	0.24	0.7	2.4
$(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(dnbpy)]$	306 (4.1)	369 (0.7)	465 (0.4)	600 (1140)	0.33	0.4	15.3

\*  $\lambda_m$  – длина волны в нм, на которой проводились измерения,  $\epsilon_m$  – коэффициент экстинции в дм<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> при  $\lambda_m$

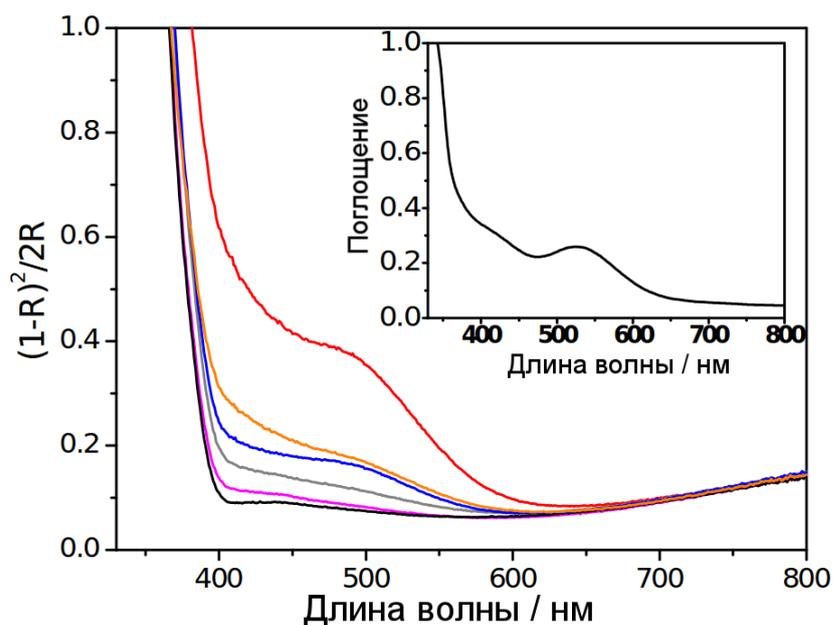
\*\* Величина  $F_{15\%}$  определяется как плотность потока, необходимая, чтобы уменьшить коэффициент пропускания через образец на 15%

ОС и ВС – основное и возбужденное состояния, соответственно

### 3.2.6. Фотокаталитические свойства в реакциях восстановления воды

Значимость кластеров  $\{Mo_3S_7\}$  и  $\{Mo_3S_4\}$  в процессах расщепления воды под действием света и получения водорода и кислорода продемонстрирована в литературном обзоре. В данном разделе рассматриваются электро- и фотокаталитические свойства наночастиц  $TiO_2$  P25 с адсорбированными дииминовыми комплексами в процессе образования водорода (HER) из воды в присутствии смеси  $Na_2S + Na_2SO_3$  в качестве донора электронов. В качестве дииминовых комплексов были выбраны хорошо растворимые комплексы  $[Mo_3S_7Br_4(dnbpy)]$  (**XXX**) и  $(Bu_4N)\{[Mo_3S_7Br_4(dcmbpy)]Br\}$  (**XXXI**) [14].

*Спектроскопические и электрохимические исследования.* Рис. 162 показывает спектры диффузного отражения для тонких пленок  $TiO_2$ , осажденных на проводящем стекле (FTO, оксид олова, допированный фтором), до и после адсорбции комплекса **XXXI** из раствора ацетона. Электроды, модифицированные  $TiO_2$ , изначально белые, становятся розовыми после погружения в раствор комплекса. Интенсивность окраски электрода зависит от концентрации исходного раствора и времени выдерживания электрода в растворе, что указывает на различную степень адсорбции комплекса. Это сказывается на интенсивности плеча, которое появляется при около 500 нм, в спектрах отражения.



**Рис. 162.** Диффузные спектры отражения (с применением функции Кубелки-Мунка  $F(R) = (1-R)^2/2R$ ) для модифицированных с помощью  $TiO_2$  электродов (толщина пленки 2 мкм) до (*черный*) и после погружения в растворы **XXXI** в ацетоне для различных времен выдерживания и концентраций комплекса: 5 мин (*розовый*), 15 мин (*серый*), 1 час (*синий, оранжевый, красный*), 18 мкМ (*розовый и серый*), 72 мкМ (*синий*), 172 мкМ (*оранжевый*), 290 мкМ (*красный*). Вкладыш показывает ЭСП 72 мкМ раствора **XXXI** в ацетоне

На этом же рисунке для сравнения представлен ЭСП комплекса **XXXI** в ацетоне, в котором наблюдается полоса поглощения при около 525 нм, что контрастирует с положением плеча в спектрах отражения пленок (гипсохромный сдвиг примерно на 25 нм).

Такой сдвиг можно объяснить изменением окружения комплекса в результате адсорбции. Кроме того, как отмечалось в разделе **3.2.1**, комплекс проявляет сольватохромизм.

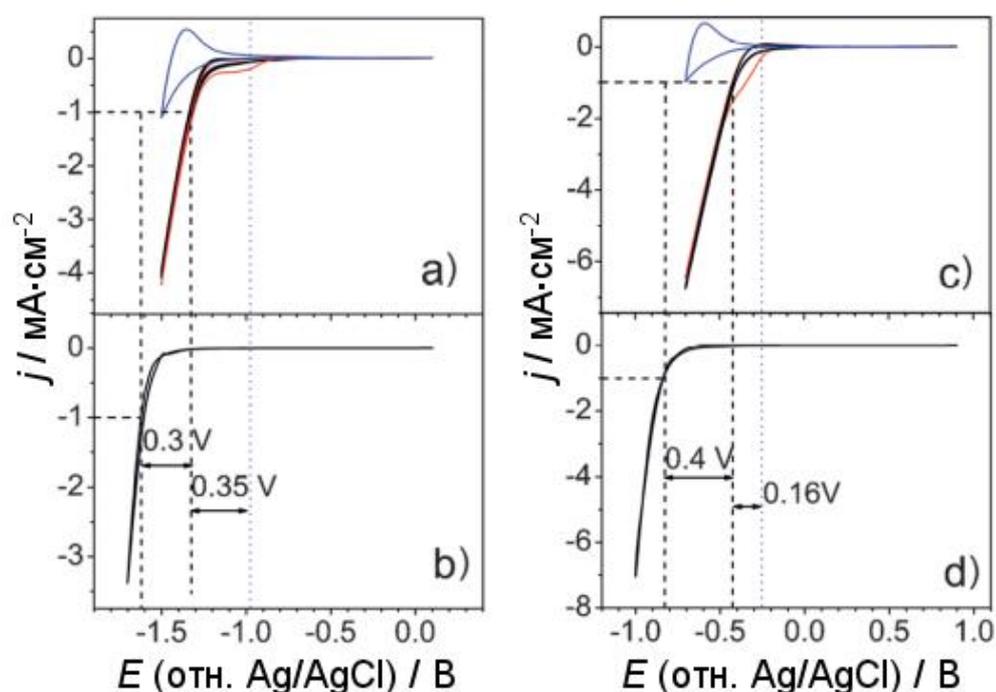
Циклические вольтамперограммы для пленок  $\text{TiO}_2$  до и после модификации комплексом **XXXI** при одних и тех же скоростях развертки (20 мВ/с) в  $\text{N}_2$ -обогащенных растворах 0.1 М  $\text{Na}_2\text{S}$  + 0.020 М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и 0.1 М  $\text{HClO}_4$  приведены на рис. 163а и 163с. При нанесении комплекса **XXXI** на  $\text{TiO}_2$  происходит явное изменение формы ЦВА кривых. Электроды до адсорбции комплекса демонстрируют наличие ярковыраженной области накопления заряда (голубая линия), которая исчезает после нанесения **XXXI** (красная и черная линии). Электрохимическое поведение электродов, покрытых пленкой  $\text{TiO}_2$ , описано в работе [465]. Если описывать коротко, то при сканировании электродного потенциала в сторону отрицательных значений (уровень ферми подложки смещается вверх) происходит перенос электронов с подложки FTO на  $\text{TiO}_2$  и заполнение уровней в зоне проводимости и/или уровней ниже зоны проводимости и/или других уровней в запрещенной зоне. Другими словами  $\text{TiO}_2$  выполняет функцию конденсатора. Накопление электронов на  $\text{TiO}_2$  сопровождается адсорбцией/включением катионов (прежде всего протонов в кислых водных средах) для сохранения электронейтральности. При обратном сканировании потенциала в сторону положительных значений электроны перемещаются обратно на подложку, а катионы возвращаются в электролит.

В присутствии адсорбированного комплекса **XXXI** накопление электронов на  $\text{TiO}_2$  тоже может происходить (по крайней мере, на начальном этапе), но далее эти электроны переходят на сам комплекс, приводя к его восстановлению (см. ниже). Образующиеся при этом продукты ведут себя как эффективный электроактивный материал для образования водорода, который позволяет избежать накопления электронов в  $\text{TiO}_2$ . Действительно, в обеих средах, 0.1 М  $\text{HClO}_4$  или 0.1 М  $\text{Na}_2\text{S}$  + 0.02 М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , на кривых ЦВА вместо зоны накопления появляются четкие фарадеевские токи в области низких потенциалов (красные линии на рис. 1633а и 1633с). Хотя комплекс **XXXI** также может адсорбироваться и восстанавливаться на оксиде олова (FTO), соответствующий вклад в общий ток должен быть незначительным, поскольку большая часть поверхности электрода блокируется наночастицами  $\text{TiO}_2$ . Кроме того, плотности тока для исходных электродов на один порядок меньше, чем для модифицированных.

Чтобы оценить увеличение электрокаталитической активности  $\text{TiO}_2$  в результате его модификации комплексом **XXXI**, были записаны кривые ЦВА для  $\text{TiO}_2$  при достаточно низких скоростях сканирования (2 и 0.2 мВ/с), чтобы минимизировать емкостный вклад  $\text{TiO}_2$  (рис. 163b и 163d). Эти эксперименты проводились для титановых электродов, покрытых  $\text{TiO}_2$ , чтобы исключить вклад от FTO в процесс образования водорода. Перенапряжение ( $\eta$ ) (сдвиг электродного потенциала от его равновесного

термодинамического значения при поляризации электрода внешним током) для плотности проляризирующего тока  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (относительно геометрической площади электрода) уменьшается примерно на 0.30 В (в 0.1 М  $\text{Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ ) или 0.40 В (в 0.1 М  $\text{HClO}_4$ ) в присутствии комплекса **XXXI**. Для плотности тока  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  значения перенапряжения для модифицированных электродов составляют -0.16 В и -0.35 В в 0.1 М  $\text{HClO}_4$  и 0.1 М  $\text{Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ , соответственно.

Для корректного сравнения полученных данных с другими электрокатализаторами на основе сульфидов молибдена, можно использовать величину начала перенапряжения для процесса HER, которая равна -0.05 В в 0.1 М  $\text{HClO}_4$  и -0.26 В в 0.1 М  $\text{Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ . Эти значения сравнимы (или даже меньше по абсолютному значению) с литературными данными для  $\text{MoS}_2$  на различных подложках [176, 466-469], которые находятся в диапазоне от -0.15 до -0.2 В.

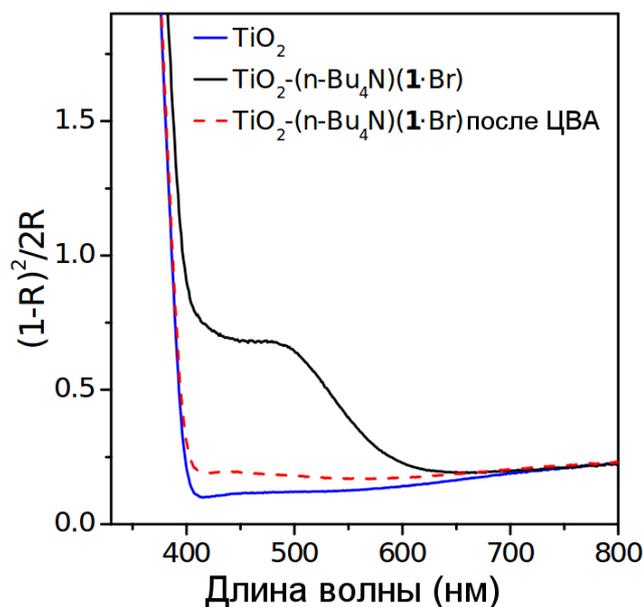


**Рис. 163.** Стационарные ЦВА для модифицированных  $\text{TiO}_2$  электродов (толщина пленки около 3 мкм) до (синяя линия) и после выдерживания в 72 мкМ растворе **XXXI** в ацетоне в течение 1 часа (красная и черная линии показывают первый и последующие циклы, соответственно). (а) 0.1 М  $\text{Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$  ( $\text{N}_2$ -обогащенный раствор); (с) 0.1 М  $\text{HClO}_4$  ( $\text{N}_2$ -обогащенный раствор). Скорость сканирования: 20 мВ/с. (b) ЦВА для  $\text{TiO}_2$ , нанесенного на Ti, при скорости 2 мВ/с; (d) ЦВА для  $\text{TiO}_2$ , нанесенного на Ti, при скорости 0.2 мВ/с. Вертикальная пунктирная линия синего цвета показывает значение  $E_{eq, \text{H}^+/\text{H}_2}$  при соответствующем значении pH

Для практических приложений желательно иметь не только низкое значение начала перенапряжения, но и высокие значения плотности обменного тока и коэффициента Тафеля (A), при которых достигается быстрое увеличение скорости выделения водорода с приложенным потенциалом. Следует отметить, что коэффициент Тафеля для процесса HER

варьируется в широких пределах для различных катализаторов на основе сульфидов молибдена, в зависимости от способа их приготовления [178] и состава [166]. Например, для дисульфида молибдена, нанесенного на N-допированные углеродные нанотрубки  $A = 40 \cdot 10^{-1}$  мВ [470], для аморфного сульфида молибдена  $A = 60 \cdot 10^{-1}$  мВ [469], для слоистого  $\text{MoS}_2$  это значение достигает нескольких сотен  $10^{-1}$  мВ [471]. В нашем случае значение коэффициента Тафеля также составляет несколько сотен  $10^{-1}$  мВ. Такие высокие значения, вероятно, связаны с относительно высоким электрическим сопротивлением  $\text{TiO}_2$ .

Как упоминалось выше, электрохимические измерения вызывают изменения в химической природе **XXXI**. Изначально, после погружения электродов в раствор  $0.1 \text{ M Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$  их окраска меняется с розовой на коричневую. Затем в процессе электрохимических измерений электроды становятся серыми, а в спектрах отражений после измерений исчезает характерное плечо (рис. 164). Неспецифичность спектров указывает на то, что образующуюся в этих условиях активную форму нельзя отнести к какому-либо конкретному кластеру молибдена. Мы предполагаем, что при контакте с раствором сульфида и сульфита натрия происходит восстановление комплекса, поскольку сульфид может окисляться в полисульфид, а сульфит – в сульфат. В любом случае во время вольтамперметрических экспериментов наблюдается последующее необратимое восстановление, что следует из сравнения первой записанной кривой (красная линия на рис. 163а и 163с) с последующими сканами (черные линии на рис. 163а и 163с). Действительно, на первом скане появляется дополнительное плечо, которое исчезает на последующих сканах. Важно, что общий заряд, связанный с этим плечом, растет с увеличением количества добавленного комплекса (см. ниже). Стоит заметить, что электроды, использованные в экспериментах с разными донорными системами (рис. 163а и 163с), являются практически идентичными после сенсibilизации с точки зрения толщины пленки и спектров отражения. Тем не менее, разница в заряде между первым и последующим циклами значительно больше в кислой среде (рис. 163с), чем в щелочной (рис. 163а). Это указывает на то, что комплекс **XXXI** устойчив в  $0.1 \text{ M HClO}_4$ , а его восстановление происходит только во время вольтамперных измерений, в то время как в сульфидо-сульфитном растворе, по-видимому, имеет место предварительное восстановление комплекса до вольтамперных измерений. Следовательно, заряд, необходимый для полного восстановления комплекса, уменьшается в щелочной среде (рис. 163а). Как показано ниже, на основании данных РФЭС можно заключить, что химическая природа продуктов, образующихся в результате восстановления, как в  $0.1 \text{ M HClO}_4$ , так и в  $0.1 \text{ M Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$  практически идентична.



**Рис. 164.** Диффузные спектры отражения для  $\text{TiO}_2$  электрода до (синяя линия) и после (черная линия) модификации с помощью **XXXI**, а также после электрохимических экспериментов, данных которых представлены на рис. 163с в  $0.1 \text{ M Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$

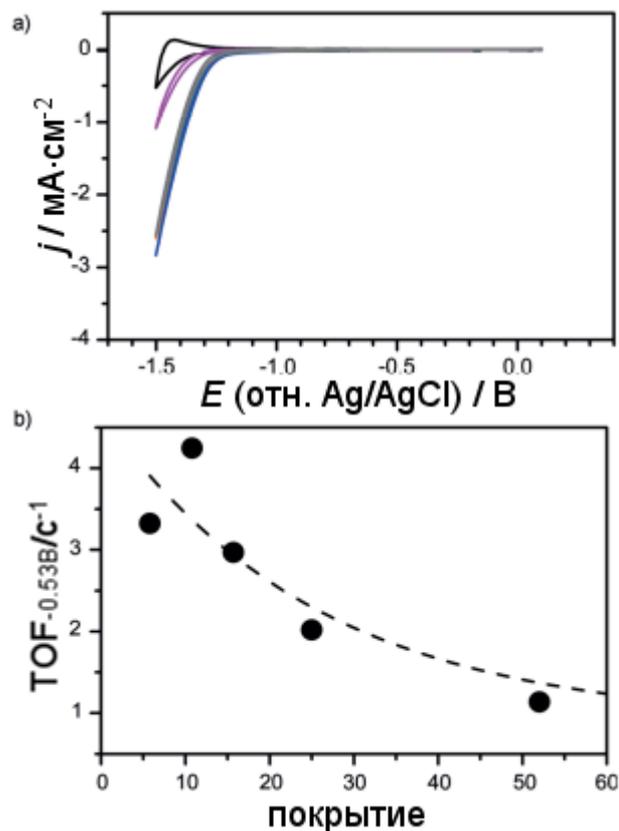
Необратимое восстановление кластерных комплексов  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$  является хорошо известным фактом (см. литературный обзор) и связано с восстановлением дисульфидных лигандов и образованием комплексов  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ . Кластеры этого типа, как известно, катализируют реакции гидрирования и, что более важно, реакции восстановления воды с образованием водорода (HER). Поскольку соединения типа 2,2'-бипиридина способны восстанавливаться в той же области потенциалов, что и комплексы  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$  на их основе, то возникает вопрос, затрагиваются ли дииминовые лиганды в результате восстановления **XXXI** или же восстановление вызвано исключительно электронными изменениями в кластерном ядре  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}^{4+}$  (напомним, что участие фенантролиновых и бипиридиновых лигандов в процессах восстановления гомолептических дииминовых комплексов  $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\}$  и  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  уже обсуждалось в разделах 3.2.1.1 и 3.2.3.3, соответственно). Чтобы ответить на этот вопрос, были проведены аналогичные электрохимические эксперименты с комплексом  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dnbpy})]$  (**XXX**), содержащим заместители  $\text{C}_9\text{H}_{19}$  при бипиридине вместо  $\text{CO}_2\text{Me}$ . Electrodes после адсорбции комплекса **XXX** становятся желтыми. Окраска электродов, также как и в случае комплекса **XXXI**, меняется при контакте с  $0.1 \text{ M Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$  и в процессе вольтамперных экспериментов. Кроме того, комплекс **XXX** демонстрирует практически идентичное электрохимическое поведение, что и комплекс **XXXI**. Это указывает на то, что бипиридиновые лиганды не играют ключевой роли в электрохимических процессах, а наблюдаемая электрокаталитическая активность обусловлена продуктами восстановления кластера  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ . Это согласуется с предыдущими результатами, согласно которым координационное окружение кластера  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$  оказывает незначительное влияние на процесс восстановления [82]. Несмотря на

это, наличие бипиридинового лиганда важно, для того чтобы обеспечить адсорбцию кластера  $\{Mo_3S_7\}$  на  $TiO_2$ . Так, исходный комплекс  $(Bu_4N)_2[Mo_3S_7Br_6]$ , из которого получают комплексы **XXX** и **XXXI**, не сорбируется из раствора в тех же условиях. Якорные группы, такие как карбоксилатные (COOH), могли бы увеличить адсорбцию кластера на  $TiO_2$  и, возможно, на других оксидах ( $SnO_2$ ).

Как ожидалось, токи, связанные с процессом HER, строго зависят от количества добавленного катализатора: большие добавки приводят к более высоким плотностям тока при данном потенциале. Частота оборотов (TOF) может быть рассчитана как число молекул  $H_2$  ( $N_{H_2}$ ), образующихся в единицу времени и приходящихся на атом молибдена по

уравнению:  $TOF(s^{-1}) = \frac{1}{3N} \frac{dN_{H_2}}{dt} = \frac{N_0}{N} \frac{j}{6F}$ , где  $j$  – плотность тока при данном потенциале,  $F$  и  $N_0$

числа Фарадея и Авогадро и  $N$  – количество катализатора на основе **XXXI** на единицу площади поверхности. В этом уравнении учтено, что каждая частица **XXXI** содержит 3 атома молибдена. Число  $N$  оценивалось для одного из электродов при рассмотрении изменения в ЭСП комплекса **XXXI** после нанесения на пленку  $TiO_2$  и коэффициента экстинкции комплекса. Для остальных электродов число  $N$  рассчитывалось из данных ЦВА, предполагая, что один и тот же необратимый процесс восстановления происходит во время записи кривых ЦВА независимо от степени покрытия комплексом, т.е. разница в заряде между первым и вторым сканом рассматривалась как пропорциональная числу  $N$ . Покрытие комплексом оценивалось, учитывая  $N$ , площадь проекции  $1.34 \text{ nm}^2$  для каждого адсорбированного комплекса, массу электрода и поверхность **ВЕТ** (Брунауэра-Эммета-Теллера) пористой пленки  $TiO_2$ . Рис. 165 показывает вольтамперные сканы для различных добавок комплекса и график зависимости TOF (при  $\eta = -0.53 \text{ V}$ ) от покрытия комплексом. Значение TOF достигает  $1.4 \text{ s}^{-1}$  в  $0.1 \text{ M Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$  для покрытия около 0.1. Тем не менее, с увеличением покрытия частота оборотов постепенно уменьшается, вероятно, из-за образования агрегатов каталитически активных частиц. Полученные значения TOF лишь немного меньше, чем для аморфного сульфида молибдена ( $0.03\text{-}3 \text{ s}^{-1}$ ) при  $\eta = 200 \text{ mV}$  (плотность тока  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), и значительно меньше, чем для кристаллического  $MoS_2$  [469].



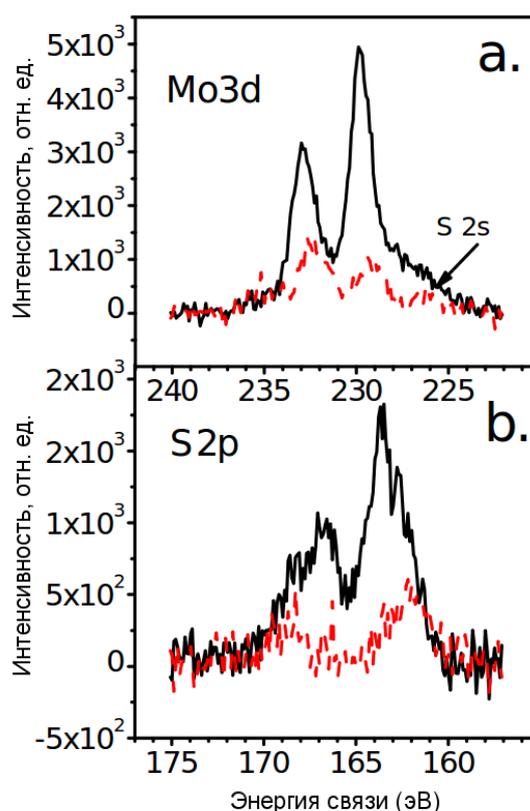
**Рис. 165.** (а) ЦВА для напористого  $\text{TiO}_2$ , нанесенного на электроды (толщина пленки 2 мкм), в  $\text{N}_2$ -обогащенном растворе  $0.1 \text{ M Na}_2\text{S} + 0.02 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$  до (черный) и после выдерживания в растворе **XXXI** в ацетоне в течении 5 мин (розовый), 15 мин (серый), 1 часа (синий, оранжевый, красный) при концентрациях 18 мкМ (розовый и серый), 72 мкМ (синий), 172 мкМ (оранжевый), 290 мкМ (красный). Скорость сканирования: 20 мВ/с. (б) Частота оборотов при  $\eta = -0.53 \text{ В}$  в зависимости от покрытия комплексом **XXXI**

Для выяснения природы каталитически активной формы, которая образуется в результате восстановления **XXXI**, записывались рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС), Mo 3d и S 2p, для электродов **XXXI**/ $\text{TiO}_2$  до и после вольтамперных экспериментов (рис. 166). В спектре Mo 3d обнаружены две линии: Mo 3d<sub>5/2</sub> при 229.8 эВ и Mo 3d<sub>3/2</sub> при 232.8 эВ, что согласуется с формальной степенью окисления молибдена +4 [95, 96]. В спектре также наблюдается широкое плечо со стороны меньшей энергии связи дублета Mo 3d (при около 226 эВ) из-за вклада S 2s. После вольтамперных экспериментов интенсивность пиков уменьшается, что вероятно связано с частичной десорбцией комплекса, и, что более важно, пики смещаются в сторону меньших значений энергии связи (Mo 3d<sub>5/2</sub> при 229.1 эВ и Mo 3d<sub>3/2</sub> при 232.6 эВ). Это может быть связано с частичным восстановлением атомов Mo или изменением их окружения.

В спектре S 2p наблюдаются два широких пика при 163.4 эВ и 166.7 эВ. Первый пик (163.4 эВ), состоящий из двух других, можно отнести к  $\text{S}_2^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$  [96]. После электрохимических измерений этот пик смещается и проявляется при 161.9 эВ, что свидетельствует о восстановлении  $\text{S}_2^{2-}$  в  $\text{S}^{2-}$  [472]. Второй пик (166.7 эВ) отсутствует в спектре комплекса  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ , имеющего то же кластерное ядро, что и в **XXXI** [96]. Учитывая

энергию этого пика, его происхождение может быть связано с присутствием тиосульфатных фрагментов [473], которые могли бы образоваться во время сорбционного процесса (см. ниже).

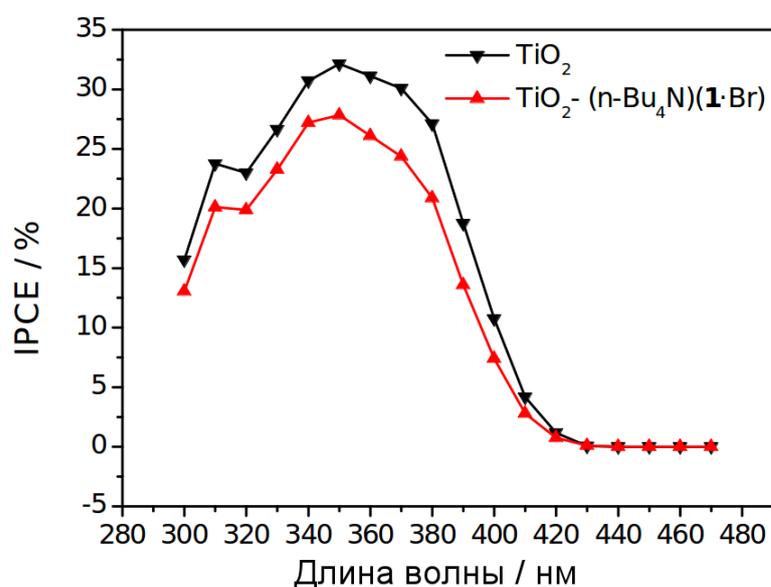
Достижимые малые покрытия наряду с отсутствием каких-либо якорных групп в лиганде dbbpy указывают на то, что адсорбированные на поверхности  $\text{TiO}_2$  частицы комплекса **XXXI** могли бы иметь плоскую укладку. В этом случае возможно прямое взаимодействие между кластерным ядром и поверхностью  $\text{TiO}_2$ , которое может приводить к частичному разложению кластера. Можно условно считать, что атомы азота от лиганда (в результате его отщепления от кластера) образуют хелат с атомами Ti на поверхности. В этой связи, ранее было установлено, что хемосорбция 2,2'-бипиридина происходит через два соседних атома  $\text{Ti}^{4+}$  на поверхности  $\text{TiO}_2$  в бидентатной  $C_{2v}$  конфигурации [474]. Таким образом, можно предположить, что часть комплекса **XXXI** диссоциирует в результате его адсорбции, что облегчает образование форм с группировкой  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Эти формы являются растворимыми, что согласуется с сильным уменьшением интенсивности соответствующего пика в РФЭС после вольтамперных экспериментов. Мы предполагаем, что конечный электроактивный продукт ( $\text{Mo}_x\text{S}_y$ ) состоит из атомов молибдена в степени окисления +4, которые окружены преимущественно группами  $\text{S}^{2-}$  вместо  $\text{S}_2^{2-}$ . Эксперименты, выполненные в 0.1 М  $\text{HClO}_4$ , приводят к схожим спектрам диффузного отражения и РФЭС, что свидетельствует об идентичной природе электроактивного материала.



**Рис. 166.** РФЭС комплекса **XXXI**, адсорбированного на  $\text{TiO}_2$ , до (черная линия) и после (пунктирная красная линия) ЦВА: (а) линии Mo 3d и S 2s, (б) линии S 2p

Результаты, представленные до сих пор, показывают, что модификация  $\text{TiO}_2$  с помощью

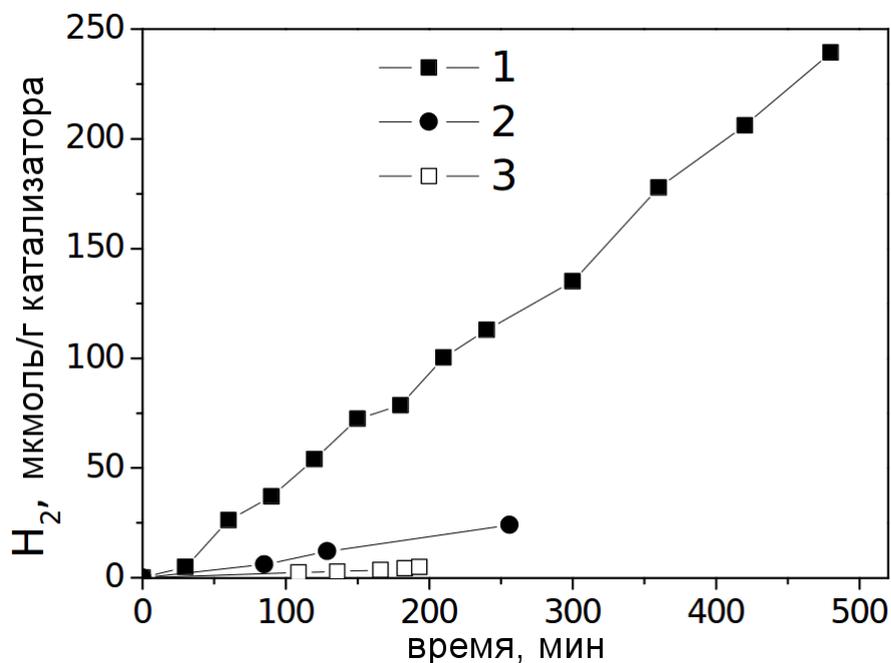
катализатора на основе генерируемого сульфида молибдена  $\text{Mo}_x\text{S}_y$  усиливает свойства электрода к образованию водорода в HER. Некоторые авторы сообщают о возможности сенсбилизации  $\text{TiO}_2$  к видимому свету с помощью наночастиц  $\text{MoS}_2$  [475], и даже сам  $\text{MoS}_2$  предлагается в качестве фотоанодного материала [476]. Следует также отметить, что, принимая во внимание положение зоны проводимости  $\text{MoS}_2$ , необходимо иметь частицы очень малых размеров (нанокристаллы), проявляющих эффекты квантового ограничения, чтобы наблюдать сенсбилизацию  $\text{TiO}_2$  к видимому свету [477]. Несмотря на то, что кажется маловероятным, что кластеры могут одновременно выступать и как сенсбилизаторы (инжекция электронов в полупроводник), и как катализаторы (извлечение электронов из полупроводника), мы попытались прояснить этот вопрос путем изучения фотоэлектрохимического отклика модифицированных электродов. Для этого электроды облучались модулированным монохроматическим светом (375 нм) в  $\text{N}_2$ -насыщенном растворе 0.1 М  $\text{Na}_2\text{S}$  + 0.02 М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . При освещении при достаточно положительных потенциалах измерялся фототок, независимо от того, электроды, модифицировались комплексом **XXXI** или нет. Для модифицированного  $\text{TiO}_2$  электрода фототок оказался меньше. Это хорошо согласуется с электрокаталитической активностью генерируемого сульфида молибдена: в случае модификации электрода фототок становится меньше из-за возможного переноса электронов в электролит на пути их обратного контакта. Этот результат также говорит о том, что генерируемый сульфид молибдена не является сенсбилизатором. Измеряя фототоки (при -0.4 В) при различных длинах волн, были построены графики зависимости IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) от длины волны (рис. 167) для немодифицированного и модифицированного электродов. Оба графика показывают одно и тоже начало IPCE, указывая на то, что  $\text{TiO}_2$  не возбуждается видимым светом в присутствии сульфида молибдена.



**Рис. 167.** Спектры IPCE в  $\text{N}_2$ -насыщенном растворе 0.1 М  $\text{Na}_2\text{S}$  + 0.02 М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  для  $\text{TiO}_2$  электрода до и после модификации с помощью **XXXI**

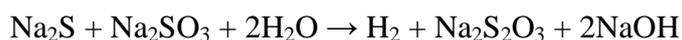
*Фотокаталитические свойства.* Недавние обзоры подчеркивают необходимость использования полупроводников в сочетании с со-катализатором для расщепления воды при облучении светом [478-482]. В данной части раздела представлены результаты изучения фотокаталитической активности модифицированных наночастиц  $\text{TiO}_2$  в процессе восстановления воды [14].

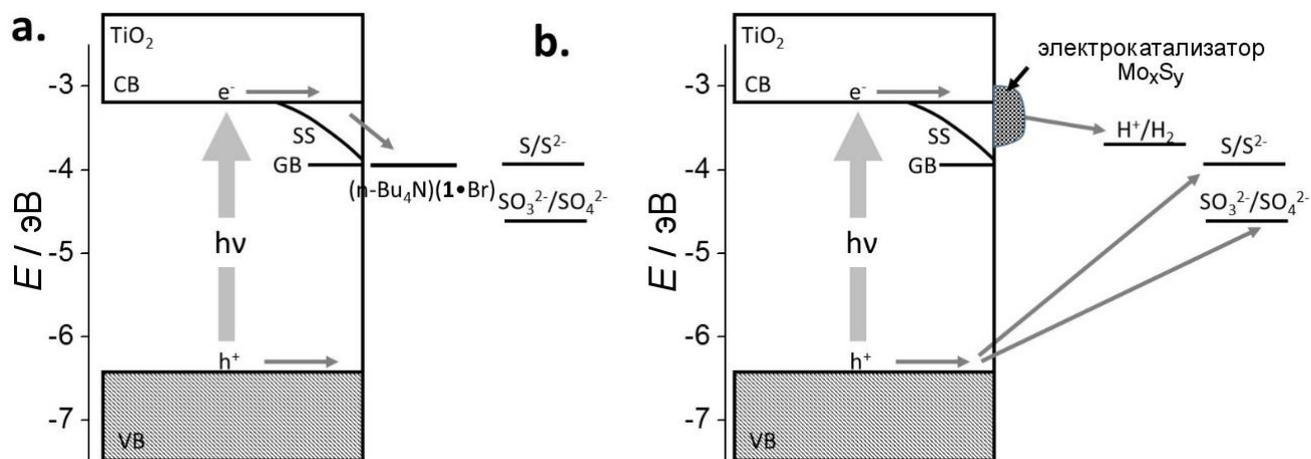
В качестве донора электронов использовалась смесь 0.1 М  $\text{Na}_2\text{S}$  + 0.02 М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Фотокаталитическая установка описана в работе [313]. Реакционная смесь непрерывно перемешивалась, продувалась аргоном и облучалась видимым светом ( $\lambda > 410$  нм) с помощью ртутной лампы и фильтра, отсеивающего УФ излучение. Модификация наночастиц  $\text{TiO}_2$  осуществлялась адсорбцией комплекса **XXXI** из раствора ацетона в течение 24 ч в ультразвуковой бане с последующим упариванием растворителя, чтобы получить образец с 5 % содержанием комплекса по массе. До эксперимента бледно-розовый порошок диспергировался в водной сульфидо-сульфитной среде. Образование водорода при облучении детектировалось с помощью газовой хроматографии. Количество выделившегося водорода в зависимости от времени реакции представлено на рис. 168. Для сравнения схожие фотокаталитические эксперименты проводились для суспензии комплекса в воде или водно-ацетоновой смеси без оксида титана. Образец с модифицированными частицами  $\text{TiO}_2$  демонстрирует наибольшую скорость выделения, равную 30 нмоль/мин. Это соответствует квантовой эффективности 0.6 % и числу оборотов TON (число молекул  $\text{H}_2$  на один атом Мо катализатора) 2.3 после 8 часов облучения. Рассчитанное число TOF,  $8 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  (на атом Мо), намного меньше, чем полученное из электрохимических экспериментов. Это связано с тем, что движущая сила для разделения заряда в условиях фотокаталитического эксперимента меньше, чем в электрохимических условиях, при которых электроны легко переходят с подложки FTO на  $\text{TiO}_2$ . Более того, как результат относительно высокой добавки комплекса в фотокаталитических экспериментах, агрегация частиц катализатора может значительно отличаться от таковой в электрохимических экспериментах. Важно отметить, что скорость выделения  $\text{H}_2$  практически не меняется на протяжении 8 ч, что указывает на стабильность катализатора. Суспензии комплекса показывают существенно меньшие скорости: 1.2 нмоль/мин в воде и 1.9 нмоль/мин в водно-ацетоновой смеси. Немодифицированный  $\text{TiO}_2$  не проявляет фотокаталитическую активность. Выделение водорода также не наблюдалось при использовании бромидного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$  вместо **XXXI**.



**Рис. 168.** Кинетические кривые для образования водорода из Ag-насыщенного водного раствора 0.1 М Na<sub>2</sub>S + 0.02 М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> в присутствии 1) 1 г/л суспензии **XXXI**/TiO<sub>2</sub>; 2) 0.31 г/л суспензии **XXXI**; 3) 0.77 г/л суспензии **XXXI** в смеси H<sub>2</sub>O/ацетон

Как описывалось выше, спектры диффузного отражения **XXXI**/TiO<sub>2</sub> до и после электрохимического эксперимента значительно отличаются. Можно предположить, что в фотокаталитических экспериментах генерируемый со-катализатор имеет ту же природу. Схема энергетических уровней для различных форм в растворе и для TiO<sub>2</sub> (анатаз) приведена на рис. 169. На рисунке также приведены распределение состояния поверхности (SS) ниже зоны проводимости и моноэнергетические состояния, соответствующие зернограничным ловушкам (GB) [483]. Согласно этой схеме, как уже упоминалось, комплекс **XXXI** может восстанавливаться при контакте с сульфидо-сульфитной смесью. Кроме того, при облучении генерируемые на TiO<sub>2</sub> электроны могут переходить на комплекс, также восстанавливая его и генерируя тот же самый со-катализатор, как показано в электрохимических экспериментах. Образующийся электрокатализатор обеспечивает перемещение электронов с TiO<sub>2</sub> на H<sub>2</sub>O, приводя к ее восстановлению и образованию H<sub>2</sub> (рис. 169). Суммарный процесс можно описать следующим уравнением:

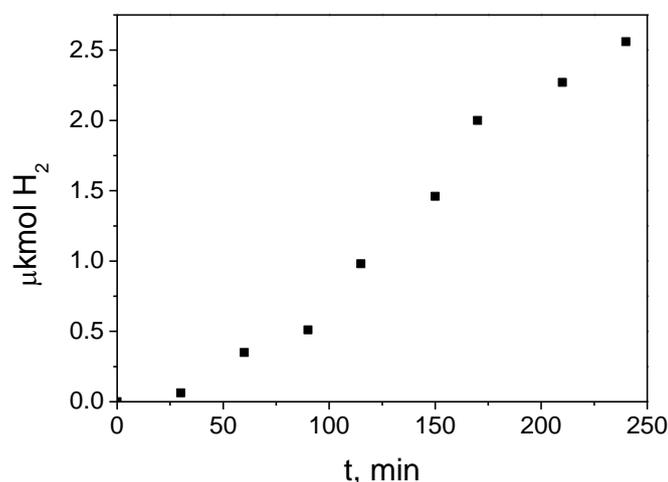




**Рис. 169.** Диаграмма энергетических зон для **XXXI**/TiO<sub>2</sub> при контакте с Ag-насыщенным раствором 0.1 М Na<sub>2</sub>S + 0.02 М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>: (а) в начале облучения (б) в процессе фотокалалитических измерений. Положение уровней дано в шкале энергии в эВ при рассмотрении начала стандартной водородной электрохимической шкалы при -4.44 эВ. Положение энергетических уровней для анатаза взято из работы [483], полагая сдвиг края полосы 59 мВ на единицу. Уровень **XXXI** изображен как энергетический уровень, соответствующий потенциалу на ЦВА, при котором происходит необратимое восстановление, для форм в растворе их уровни считаются соответствующими их редокс-потенциалу. SS – поверхностные состояния, GB – зернограницные ловушки

Отсутствие фотокалалитической активности при замещении комплекса **XXXI** на (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>Br<sub>6</sub>] можно объяснить тем, что комплекс не сорбируется из раствора (возможно образование плохо связанных с поверхностью TiO<sub>2</sub> неоднородных образований или трудно восстанавливаемых крупных агрегатов).

В сравнительных целях изучалась фотокалалитическая активность наночастиц TiO<sub>2</sub> P25, модифицированных схожим смешанно-лигандным комплексом (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Nb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(NCS)<sub>6</sub>(bpy)] в аналогичных экспериментальных условиях [312]. На рис. 170 приведена динамика выделения водорода. Скорость выделения водорода составила 10 нмоль/мин или 12 мкмоль на грамм катализатора в час, что в три раза меньше, чем для комплекса молибдена (30 нмоль/мин). Учитывая схожую фотокалалитическую активность, а также способность комплекса ниобия к необратимому восстановлению, можно предположить, что в условиях фотокалалитического эксперимента происходит образование сульфида ниобия, который катализирует выделение водорода из воды. Какие-либо фотокалалитические системы на основе сульфидов ниобия в литературе не описаны. Упоминается лишь, что Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> может увеличивать фотокалалитическую активность сульфида кадмия CdS при окислении органических соединений в водных растворах по действием УФ-излучения [484].



**Рис. 170.** Кинетическая кривая фотовыделения водорода для комплекса  $(Et_4N)_2[Nb_2S_4(NCS)_6(bpy)]$  (5% по массе), нанесенного на  $TiO_2$  P25

### 3.2.7. Каталитические свойства в реакциях восстановления нитроаренов

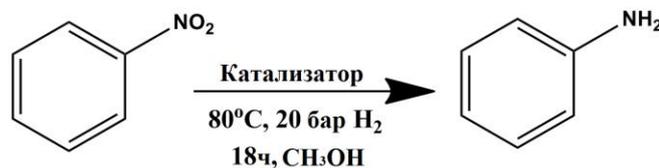
В литературном обзоре было показано, что кластеры  $\{Mo_3S_4\}$ , функционализированные диметилфосфиноэтаном (dmpre), являются селективными катализаторами для трансферного восстановления нитроаренов при использовании формиата в качестве восстановительного агента [7]. То же самый кластер с диметилэтилендиамином (dmen) вместо dmpre может быть использован для селективного каталитического восстановления нитро- и азосоединений силанами в мягких условиях [158]. Хотя обе системы привлекательны с точки зрения синтеза анилинов с различными функциональными группами в лабораторных условиях, они характеризуются низкой атомной эффективностью. С этой точки зрения более подходящими являются каталитические системы, использующие молекулярный водород, который является дешевым и «зеленым» восстанавливающим агентом. В качестве примера можно привести каталитические системы на основе биядерных комплексов  $Mo_2(\mu-S)_2(\mu-SH)_2$ , которые являются электронными и структурными аналогами трехъядерных  $Mo_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3$ , для гидрирования нитроаренов, нитрозобензола, фенилгидроксиламина и азоксибензола в присутствии диводорода [485], хотя селективность этих катализаторов к субстратам, содержащим одновременно несколько реакционноспособных групп, не изучалась. В данной работе проводилось исследование реакций прямого гидрирования широкого ряда ароматических нитросоединений, катализируемых комплексами  $Mo_3S_4$  с тиомочевинной **XL**, 4,4'-динонил-2,2'-бипиридином (dnbpy) **XLV**, 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридином (dbbpy) **XLVII** и N,N-диметилэтилендиамином (dmen) [9].

С целью расширения применимости трехъядерных сульфидных кластеров молибдена в каталитическом восстановлении нитроаренов были исследованы различные кластерные комплексы, содержащие остовы  $Mo_3S_4$  и  $Mo_3S_7$  в сочетании с различными лигандами (хлорид,

дисульфид, тиомочевина, вода). Для сравнительных целей был также протестирован кластерный полимер  $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ . В начале каталитических исследований в качестве эталонной системы была выбрана реакция восстановления нитробензола в анилин (Таблица 22).

Т а б л и ц а 22

**Восстановление нитробензола, катализируемое сульфидными кластерами молибдена<sup>а</sup>**



Катализатор	Конверсия (%) <sup>б</sup>	Выход (%) <sup>б</sup>	Катализатор	Конверсия (%) <sup>б</sup>	Выход (%) <sup>б</sup>
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$	12	12	<b>XL/L6</b> <sup>б,г</sup>	29	29
$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0	0	<b>XL/L7</b> <sup>б,г</sup>	18	11
<b>XL</b>	46	44	<b>XL/L8</b> <sup>б,г</sup>	32	13
$\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6\}_n$	1	1	<b>XL/L9</b> <sup>б,г</sup>	34	26
<b>XL/L1</b> <sup>б</sup>	>99	>99	<b>XL/L10</b> <sup>б,г</sup>	19	12
<b>XL/L2</b> <sup>б</sup>	>99	>99	L1	-	-
<b>XL/L3</b> <sup>б</sup>	16	15	<b>XLV</b>	>99	98
<b>XL/L4</b> <sup>б</sup>	>99	98	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmen})_3](\text{BF}_4)$	>99	>99
<b>XL/L5</b> <sup>б</sup>	22	22	<b>XLV</b> <sup>д</sup>	>99	>99

<sup>а</sup> Условия реакции: нитробензол (0.1 ммоль), 20 бар  $\text{H}_2$ , катализатор (5 мольн. %),  $\text{MeOH}$  (2 мл), 18 часов,  $80^\circ\text{C}$ ;

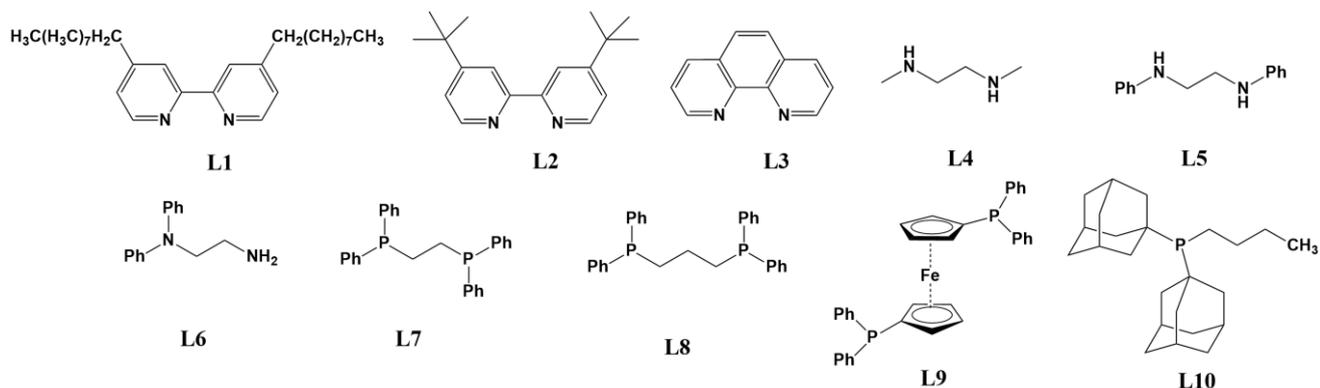
<sup>б</sup> Определены с помощью газовой хроматографии при использовании н-гексадекана в качестве внутреннего стандарта;

<sup>в</sup> Мольное соотношение **XL**:L – 1:3.5;

<sup>г</sup>  $100^\circ\text{C}$ ;

<sup>д</sup> Катализатор (4 мольн %),  $70^\circ\text{C}$

Оказалось, что комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**XL**), растворенный в метаноле, является наиболее активным катализатором восстановления нитробензола по сравнению с другими комплексами. Выход анилина при давлении водорода в 20 бар и температуре  $80^\circ\text{C}$  составляет 44%. Для повышения выхода в реакцию вместе с тиомочевинным комплексом **XL** вводились различные Р- и N-донорные лиганды (рис. 171).



**Рис. 171.** Перечень лигандов, протестированных в сочетании с комплексом  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**XL**) в реакции восстановления нитробензола

Добавление Р-содержащих лигандов приводило к снижению конверсии и выхода, в то время как в присутствии 4,4'-динонил-2,2'-бипиридина (*dnbpy*), 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридина (*dbbpy*) или N,N-диметилендиамина (*dmen*) выход анилина достигал 98-99% (Таблица 22). Примечательно, что для достижения высокой активности не требуется добавления стехиометрических количеств сильной кислоты (например, трифторуксусной), в сравнении с гомогенными катализаторами на основе комплексов железа [486]. Как ожидалось, в отсутствие тиомочевинного комплекса реакции не протекали.

По этой причине мы сфокусировали наше внимание на каталитической активности дииминового и диаминового комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}_3]^+$ ,  $\text{L} = \text{dnbpy}$  и *dmen*. Комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmen})_3](\text{BF}_4)$  получен из  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**XL**) по методике, описанной в работе [9]. В качестве дииминового комплекса использовалась соль  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3](\text{PF}_6)$  (**XLV**). Эти комплексы были протестированы в реакции восстановления нитробензола в тех же условиях. Результаты показали, что оба комплекса проявляют схожую активность, сравнимую с таковой для систем, в которых использовались смеси  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**XL**) и соответствующего лиганда.

Таким образом, эксперименты по дальнейшей оптимизации условий реакций проводились при использовании этих двух комплексов как катализаторов. При температуре 70°C достигается количественный выход анилина в присутствии обоих катализаторов. Дииминовый комплекс **XLV** показывает немного более высокую реакционную способность. По этой причине дальнейшее изучение влияния давления водорода, природы растворителя и загрузки катализатора было продолжено только для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3](\text{PF}_6)$  (**XLV**). Интересно, что уменьшение давления с 20 до 15 бар приводит лишь к незначительному уменьшению конверсии и выходу анилина (89%). Использование других растворителей вместо метанола приводит к уменьшению конверсии нитробензола. Несмотря на то, что хорошая реакционная способность достигается в этаноле, другие полярные растворители, такие как ацетонитрил и изопропанол, дают существенно более низкие выходы анилина. Реакция не

протекает в ТГФ и неполярных растворителях, как следствие более низкой растворимости катализатора в этих растворителях. Оптимальная загрузка катализатора оказалась равной 4 мольных %, что приводит к количественному выходу анилина при 20 бар  $\text{H}_2$ , 70°C в метаноле.

Для серии различных экспериментов построен реакционный профиль реакции в стандартных условиях (рис. 172). Накопление канцерогенного и потенциально взрывоопасного фенилгидроксиламина (< 1%) не наблюдается. Это особенно важно, если проводить реакцию при более низкой температуре, поскольку этот интермедиат является менее реакционноспособным, чем исходный нитробензол. Примечательно, что на диаграмме нет очевидного индукционного периода. Это говорит о том, что трехъядерный кластер не распадается на комплексы меньшей нуклеарности, которые могли бы выступать в качестве активных форм в реакционной смеси.

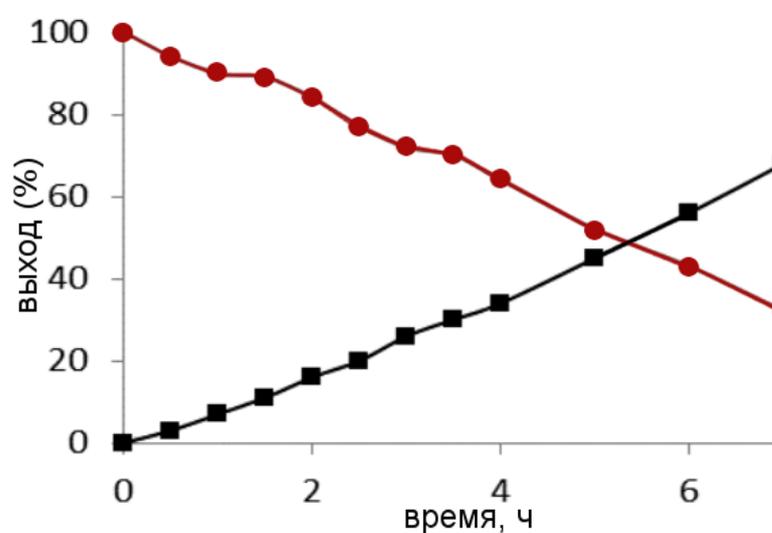
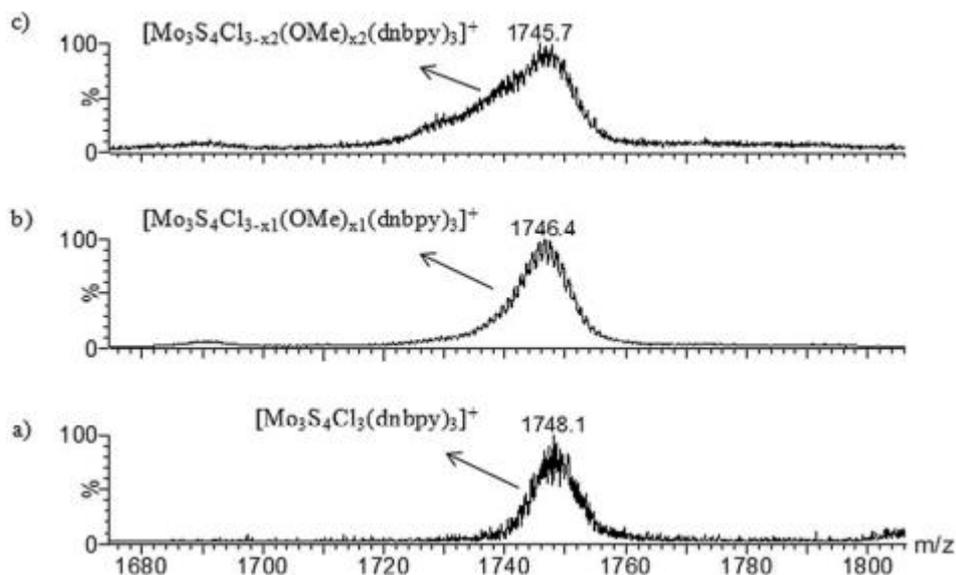


Рис. 172. Диаграмма концентрация/время для реакции восстановления нитробензола, катализируемой дииминовым комплексом **XLV** (круглые точки – нитробензол, квадратные точки – анилин)

Другим доказательством сохранения кластерного остова в процессе каталитической реакции являются масс-спектры. Для этого реакционные смеси, полученные из разных экспериментов при разных временах реакций, анализировались с помощью ESI-MS после разбавления этилацетатом. Как показано на рис. 173, пик при  $m/z = 1748$  от катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3]^+$  постепенно уширяется с увеличением времени реакции в результате образования форм  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{3-x}(\text{OMe})_x(\text{dnbpy})_3]^+$ . По всей видимости, все эти смешанно-лигандные формы остаются активными в процессе каталитической реакции. Какие-либо другие пики даже при большем времени реакции (4 ч) в масс-спектрах не обнаружены [9].



**Рис. 173.** Масс-спектры (ESI) мониторинга реакции восстановления нитробензола (a:  $t = 0$  мин; b:  $t = 90$  мин и c:  $t = 240$  мин ( $x_2 > x_1$ ))

Поскольку никакие промежуточные продукты восстановления нитробензола не были обнаружены при более коротких временах реакций, были проведены реакции восстановления субстратов, которые являются потенциальными промежуточными продуктами восстановления нитробензола (N-фенилгидроксиламин, нитрозобензол, азобензол) в присутствии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3](\text{PF}_6)$ . Во всех случаях наблюдается полная конверсия исходных субстратов и практически количественный выход анилина. Таким образом, в этом случае возможно протекание реакции по двум общепринятым маршрутам: прямое восстановление в анилин через образование нитрозобензола и N-фенилгидроксиламина или димеризация через азобензол (рис. 49) [9].

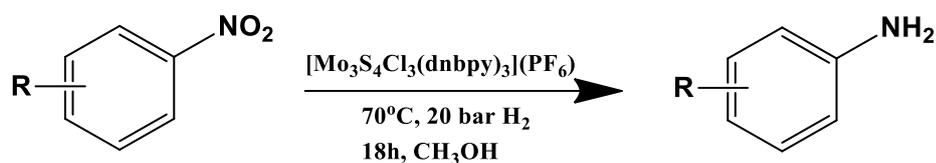
Применимость комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3](\text{PF}_6)$  (**XLV**) в качестве катализатора реакций восстановления других нитроаренов была продемонстрирована в данной работе на примере восстановления 30 различных субстратов (Таблица 23). Как показано в Таблице 23, нитроарены, содержащие инертные и/или менее реакционноспособные функциональные группы, такие как алкильные, гидрокси-, алкокси-, бифенильные, гидрируются, давая соответствующие анилины с выходами вплоть до количественных (соединения **1-6**). Промышленно значимые галоген-замещенные нитроарены гидрируются без каких-либо процессов дегалогенирования, давая желаемые галоген-замещенные анилины с высокими выходами независимо от природы галогена и занимаемых им позиций в кольце (соединения **7-13**). Кроме того, другие заместители, включая трифторометильные, амино- и тиометильные группы, также сохраняются в составе конечных производных анилина (соединения **14-16**).

Более сложным процессом является гидрирование нитроаренов, содержащих легко восстанавливаемые группы. К примеру, хемоселективное восстановление в присутствии олефиновых групп до сих пор остается трудно реализуемой задачей. Удивительно, но в нашем

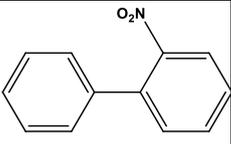
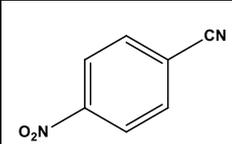
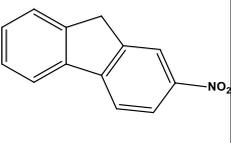
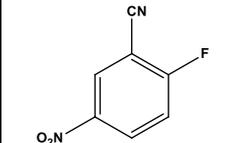
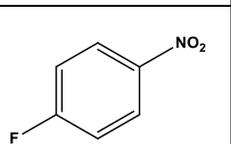
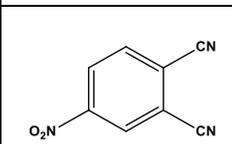
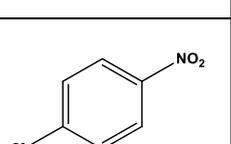
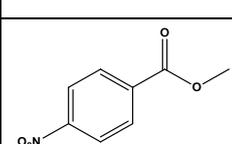
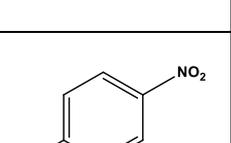
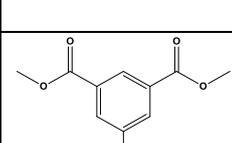
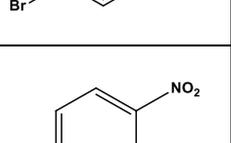
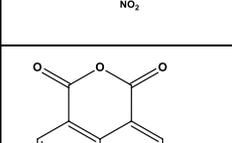
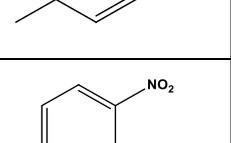
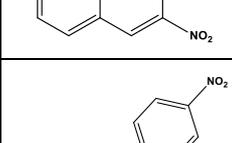
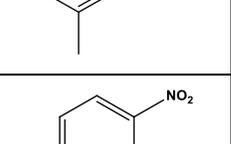
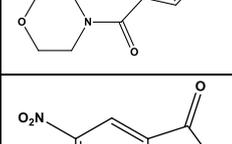
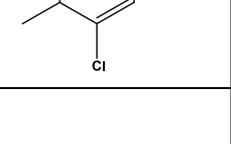
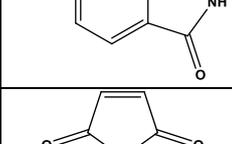
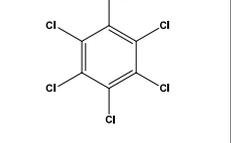
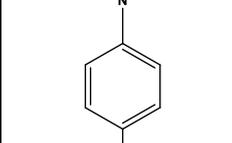
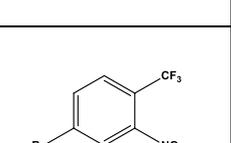
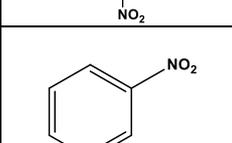
случае олефиновые группы остаются нетронутыми в реакциях восстановления, и соответствующие анилины получаются с высокими выходами (соединения **17-19**). Интересно, что другие нитроарены, чувствительные к восстановлению, такие как кетоны и сульфонамиды, превращаются в соответствующие анилины с выходами от хороших до высоких (субстраты **20, 21**). Цианидные, эфирные и амидные группы также мало затрагиваются в этих реакциях (субстраты **22-30**). Кроме того, некоторые гетероароматические амины, которые являются ценными строительными блоками для получения разнообразных агрохимикатов и фармацевтических препаратов, получены с выходами 91-99% (соединения **31-34**) [9].

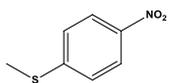
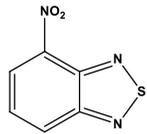
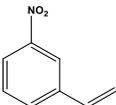
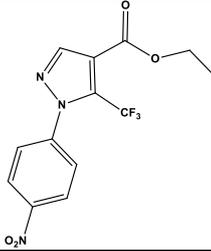
Т а б л и ц а 23

**Восстановление нитроаренов, катализируемое дииминовым комплексом XLV<sup>a</sup>**



№	Субстрат	Конверсия (%) <sup>b</sup>	Выход (%) <sup>b</sup>	№	Субстрат	Конверсия (%) <sup>b</sup>	Выход (%) <sup>b</sup>
1		>99	>99	18		>99	95
2		>99	>99	19		>99	87
3		>99	90 (80)	20		>99	94
4		>99	>99	21		>99	80

5 <sup>B</sup>		>99	97 (90)	22		>99	>99 (96)
6 <sup>B</sup>		>99	98 (91)	23		>99	94 (87)
7 <sup>B</sup>		>99	95	24		>99	88
8		>99	92 (80)	25		>99	80
9		>99	99 (80)	26		>99	94
10 <sup>F</sup>		>99	96 (80)	27		>99	(99)
11		>99	98	28		>99	88
12		>99	93	29		>99	95
13		>99	>99	30		>99	70
14		>99	>99	31 <sup>B</sup>		>99	91
15		>99	>99	32		>99	>99

16		>99	84	33		>99	97 (93)
17		98	85	34		>99	>99

<sup>a</sup> Условия реакции: субстрат (0.1 ммоль), 20 бар H<sub>2</sub>, катализатор (5 мольн. %), MeOH (2 мл), 18 часов, 70°C;

<sup>b</sup> Определены с помощью газовой хроматографии (внутренний стандарт – н-гексадекан), в скобках приведен выход выделенного продукта восстановления;

<sup>в</sup> 100°C;

<sup>г</sup> H<sub>2</sub> (35 бар)

### 3.3. Реакционная способность треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама. Механизмы реакций

#### 3.3.1. Реакции лигандного обмена в дитиофосфатных комплексах {Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>}

Дитиофосфатные комплексы общего вида [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(η<sup>2</sup>-dtp)<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (рис. 174a; L = нейтральный N-донорный лиганд) могут быть легко получены из аква-комплекса [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> [4, 388], очень часто в виде производных [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(η<sup>2</sup>-dtp)<sub>3</sub>(η<sup>2</sup>(μ)-E-E)(L)] (рис. 174b). В этих комплексах мостиковый лиганд E-E (чаще всего карбоксилат-анион) занимает по одному координационному месту у каждого из двух атомов молибдена [391, 394, 487], оставляя лишь одно (у третьего атома молибдена), доступное для координации других лигандов. Селективное блокирование координационных мест в халькогенидных кластерах (например, Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) является довольно сложной задачей с синтетической точки зрения и широко исследовалось в контексте бионеорганической химии. Так, кластеры Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub> классифицируются как сайт-дифференцируемые системы [2+2] [488] или [3+1] [489] в зависимости от того, два или три координационных места у Fe блокированы, соответственно. Как правило, для блокирования трех из четырех мест используются тридентатные S-донорные лиганды [488, 490].

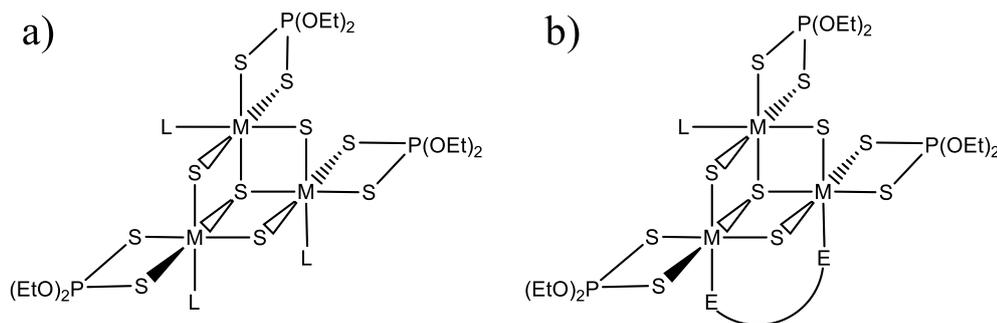
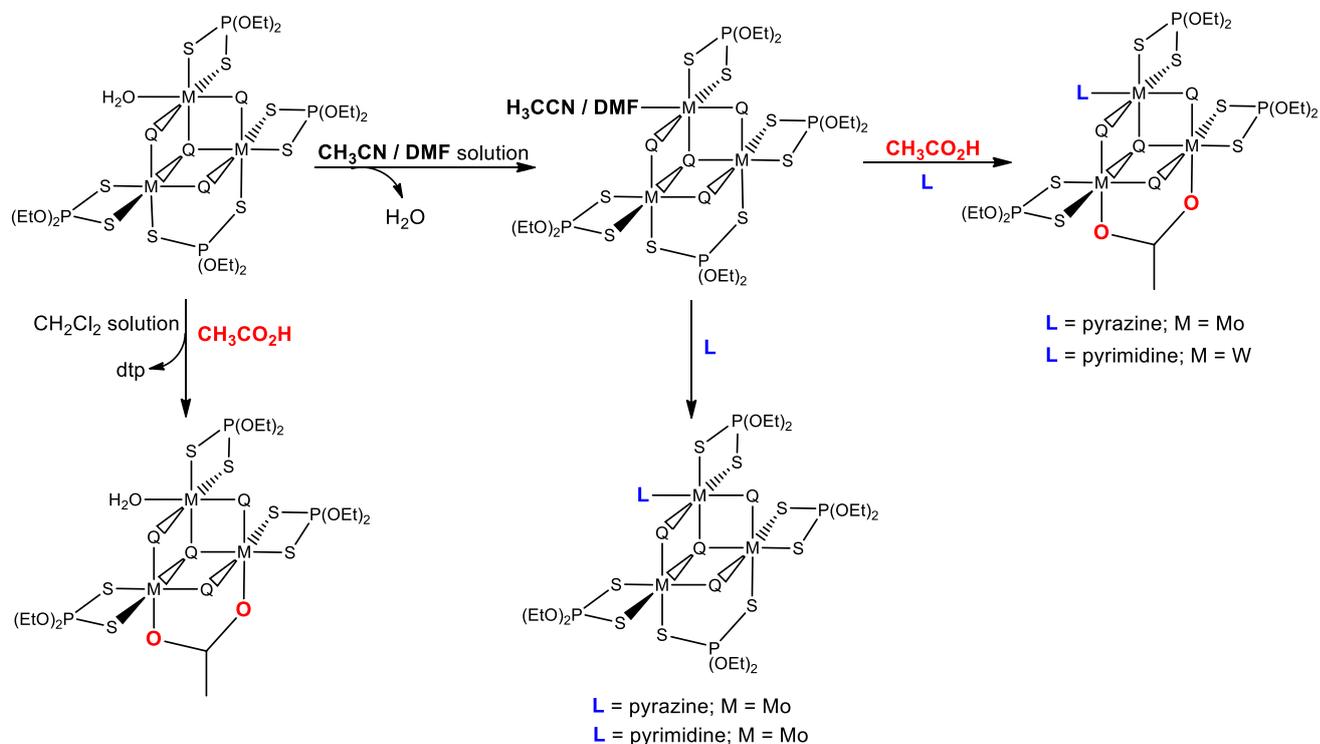


Рис. 174. Общее представление дитиофосфатных комплексов [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(η<sup>2</sup>-dtp)<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (a) и [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(η<sup>2</sup>-dtp)<sub>3</sub>(η<sup>2</sup>(μ)-E-E)(L)] (b) (L = нейтральный N-донорный лиганд)

В данном разделе рассматриваются комплексы  $[\text{M}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-OAc})(\text{L})]$  и  $[\text{M}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{L})]$ , которые можно классифицировать как сайт-дифференцируемые системы [2+1], в которых мостиковые ацетат или дитиофосфат блокируют два из трех координационных места. Доступность единственного координационного места у молибдена в комплексах  $[\text{M}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-E-E})(\text{L})]$ , лабильного к замещению, открывает возможности для соединения двух фрагментов  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  с помощью мостикового N-донорного лиганда контролируемым способом, а также для проведения полного кинетического исследования реакций замещения в отсутствие эффектов статистической кинетики (которые проявляются при наличии нескольких лабильных центров) [266, 491]. Для реализации первой возможности был выбран пиразин [492], который может использоваться для соединения двух различных координационных центров с возможностью передачи электронов между ними [493-495]. В результате взаимодействия пиразина с  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-OAc})(\text{L})]$  получен димер  $[\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})\}_2(\mu\text{-пиразин})]$  (**LIX**) (см. ниже) [389].

Схема синтеза дитиофосфатных комплексов представлена на рис. 175. Исходные соединения  $[\text{M}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  получены из  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  добавлением  $\text{Kdtp}$  [63]. Сольволиз  $[\text{M}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  дает  $[\text{M}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{растворитель})]$ . В этих комплексах три хелатных дитиофосфата ( $\eta^2\text{-dtp}$ ) координируются к трем атомам молибдена так, что три атома серы находятся в инертной позиции (транс- к  $\mu_3\text{-S}$ ), а другие три атома – в лабильной позиции (транс- к  $\mu_2\text{-S}$ ) [249, 496]. Четвертый дитиофосфат является мостиковым ( $\eta^2(\mu)$ ), связывая два металлических центра, оба атома серы располагаются в лабильных положениях (транс- к  $\mu_2\text{-S}$ ). Мостиковый  $\eta^2(\mu)\text{-dtp}$  легко замещается на другие мостиковые лиганды, например, ацетат, а молекулы растворителя – на другие N-донорные лиганды (пиразин, пиримидин) с образованием  $[\text{M}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})(\text{N-донор})]$  или  $[\text{M}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{N-донор})]$  в отсутствие уксусной кислоты [389].

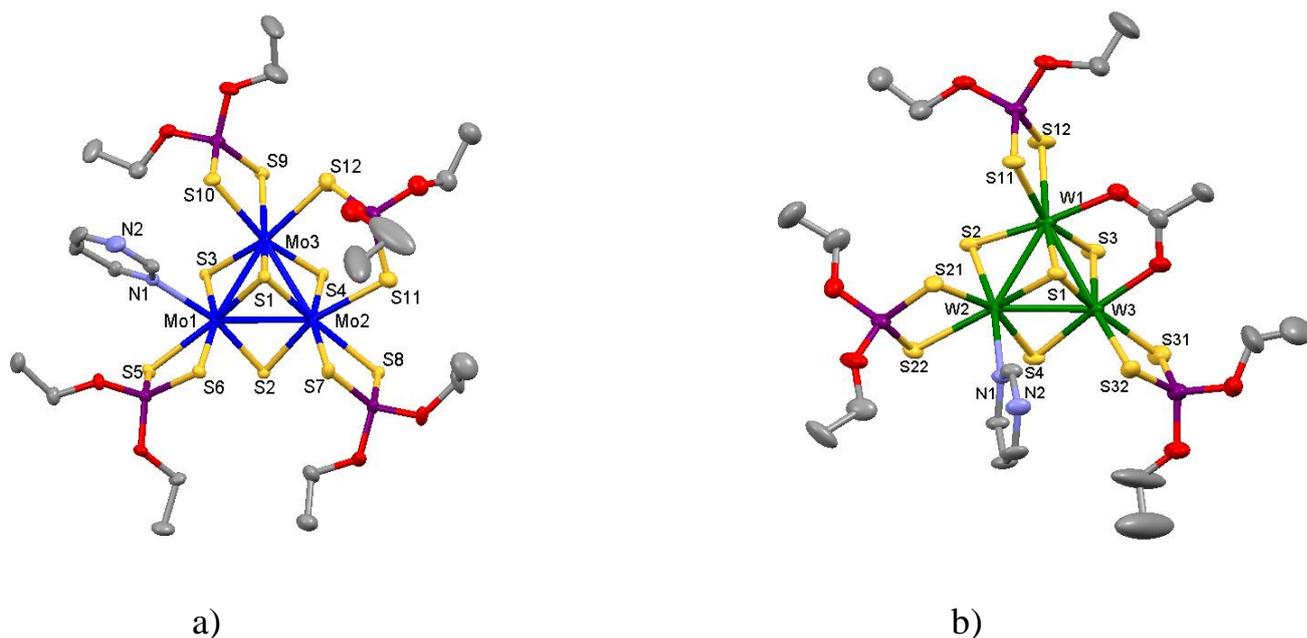


**Рис. 175.** Схема образования различных дитиофосфатных комплексов  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$

Таким образом, нами были получены и охарактеризованы комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{пиразин})]$  (**LIV**),  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{пиримидин})]$  (**LV**),  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})(\text{пиразин})]$  (**LVI**) и  $[\text{W}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})(\text{пиримидин})]$  (**LVII**). Для соединений **LV** и **LVII** получены данные PCA (рис. 176).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектр соединения **LVI** показывает ожидаемые два синглета в области 110-115 м.д. в соотношении 2:1 при комнатной температуре из-за хемилабильного характера лиганда dtp в позиции молибдена, связанной с L (более подробно см. раздел **3.3.1**) [497, 498]. Схожим образом,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектр соединения **LIV** показывает три сигнала в этом же интервале в соотношении 2:1:1 при комнатной температуре [499]. Оба комплекса легко ионизируются в условиях ESI-MS с потерей дитиофосфата (для **LIV**) или ацетата (для **LVI**) и пиразина, давая сигналы от катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3]^+$ . Введение следовых количеств NaI в ESI-MS приводит к образованию катионов  $[\text{M} - \text{пиразин} + \text{Na}]^+$  ( $\text{M} = \text{LIV}$  или **LVI**).

Реакции с 1,2-бис(пиридил)этиленом или 1,2-бис(пиридил)этаном в этих условиях не протекают. Из реакционных смесей, как правило, кристаллизуются исходные комплексы. В качестве продукта взаимодействия 1,2-бис(пиридил)этилена с  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  был выделен и структурно охарактеризован со-кристаллизат  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (1,2\text{-бис(пиридил)этилен})$  (**LVIII**), в котором 1,2-бис(пиридил)этилен остается не координированным к молибдену. Этот факт указывает на то, что координация этого лиганда к лабильным позициям (транс- к  $\mu_2\text{-S}$ ) в кластере является термодинамически невыгодной. Схожая картина наблюдается и в случае координации пиридина (см. ниже).

Учитывая наблюдаемую лабильность N-донорных лигандов в этих комплексах, а также отсутствие ассоциации кластеров в случае потенциально мостиковых лигандов, 1,2-бис(пиридил)этилена, 1,2-бис(пиридил)этана и пиридина, дальнейшее исследование было сконцентрировано на комплексах с пиразином. Реакция  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})(\text{H}_2\text{O})]$  с 10-кратным избытком пиразина в слабо координирующих растворителях, таких как этанол и хлороформ, приводит к образованию двух продуктов. Один из них, упомянутый выше комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})(\text{пиразин})]$  (**LVI**), кристаллизуется первым. Вторым продуктом  $[\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})\}_2(\mu\text{-пиразин})]$  (**LIX**), в котором пиразин связывает два кластерных фрагмента, является намного более растворимым и кристаллизуется из раствора после отделения первого продукта **LVI**.



**Рис. 176.** Вид структурно охарактеризованных соединений: а)  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{пиридин})]$  (**LV**); б)  $[\text{W}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})(\text{пиридин})]$  (**LVII**)

Анализ структурных данных для соединения **LV** показывает, что мостиковый  $\eta^2(\mu)$ -дитиофосфат имеет более длинные расстояния Mo-S (ср. 2.62 Å), чем  $\eta^2$ -терминальные лиганды (ср. 2.57 Å), что указывает на возможное замещение этой группы на стерически менее перегруженный ацетат. Что касается терминальных лигандов  $\eta^2\text{-dtp}$ , все они образуют четырехчленные хелатные циклы, в которых одни атомы серы занимают транс-положения к атому  $\mu_3\text{-S}$ , а другие атомы находятся в более лабильной позиции, транс- к  $\mu_2\text{-S}$ . При этом расстояния Mo-S приблизительно одинаковые. Для соединения **LVII** присутствие ацетатного мостика вызывает укорочение одной из связей W-W с 2.74 и 2.75 Å до 2.69 Å. Расстояние W(2)-N, равное 2.36 Å, является достаточно длинным, что указывает на слабую координацию пиридина и находится в соответствии с данными ESI-MS, в которых пиридин легко диссоциирует в мягких условиях ионизации. В соединении **LVIII** также наблюдается

укорочение одной из связей Mo-Mo (2.688(5) Å), связанной с мостиковым ацетатом. Остальные длины связей Mo-Mo составляют 2.759(3) и 2.754(3) Å.

Соединение **LIX** имеет схожее строение (рис. 177). Ацетатный лиганд координируется практически симметрично (Mo(1)-O(1) 2.194 Å, Mo(2)-O(2) 2.211 Å, Mo(4)-O(3) 2.202 Å, Mo(5)-O(4) 2.222 Å), как и в других родственных комплексах. Очень длинное расстояние Mo-N (2.409-2.415 Å) свидетельствует о слабой координации пиразина. Образование кластерных димеров  $\{Mo_3S_4\}_2$  наблюдается также в структурах соединений  $[\{Mo_3S_4(\eta^2\text{-dtp})_3L\}_2(\eta^2(\mu)\text{-}\mu\text{-OOC(CH}_2)_4\text{COO-}\mu\text{-}\eta^2(\mu))]$  (L = ДМФА, ДМСО) с мостиковыми ( $\eta^2(\mu)\text{-}\mu\text{-}\eta^2(\mu)$ ) бис-карбоксилатными лигандами (адипиновая кислота) [500, 501]. Другой пример, комплекс  $[Mo_3S_4(HBpz_3)_2]_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-пиразолид})_2$ , в котором ассоциация кластеров  $\{Mo_3S_4\}$  происходит за счет нескольких мостиковых групп [502]. Димеризация кластеров посредством только одного N,N-донорного мостика ранее не наблюдалась.

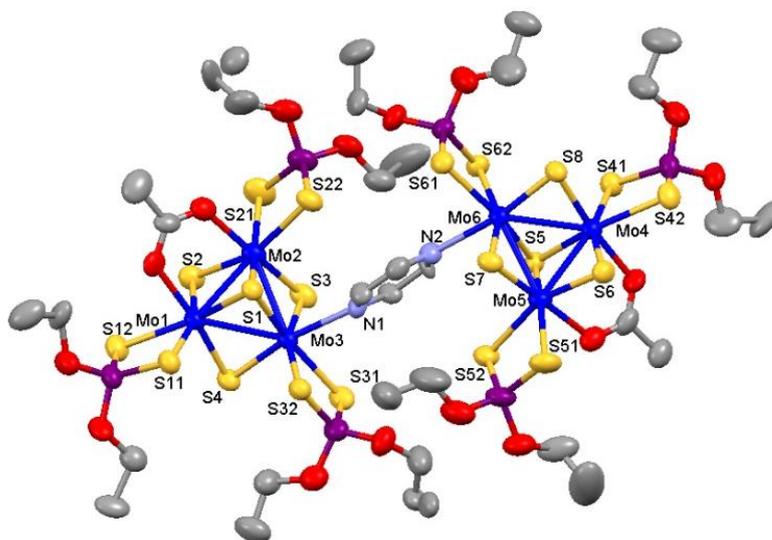
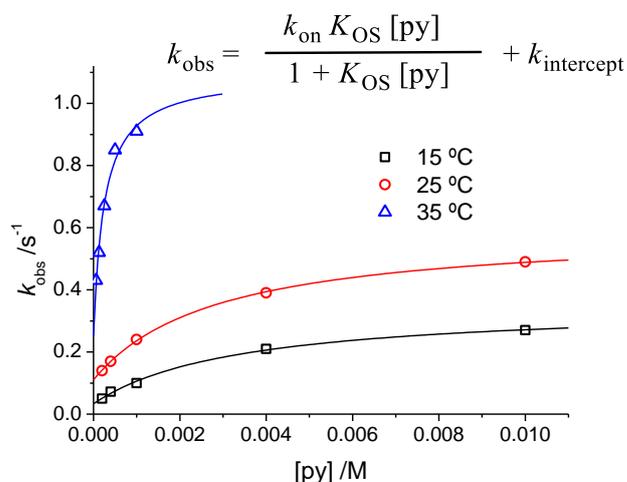
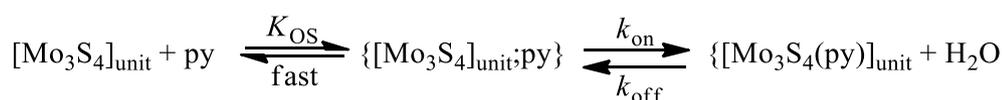


Рис. 177. Молекулярная структура  $[\{Mo_3S_4((\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO}))_2(\mu\text{-пиразин})]$  (**LIX**)  
(атомы водорода не показаны)

Изучение реакционной способности комплекса  $[Mo_3S_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(H_2O)]$  проводилось в хлороформе [389]. В этой среде молекула воды не может замещаться другим основанием Льюиса, и комплекс является достаточно устойчивым и может быть использован в течение дня без каких-либо существенных изменений в его электронном спектре. При добавлении к этому раствору избытка пиразина (10-500 кратного) наблюдается несколько последовательных процессов, зарегистрированных с помощью ЭСП. Они соответствуют последовательному замещению сначала молекулы воды, а затем  $\eta^2(\mu)$ -дитиофосфата на пиразин с образованием ожидаемого комплекса  $[Mo_3S_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\text{пиразин})_3]^+$ . В общем случае, при синтезе комплексов типа  $[M_3S_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})(N\text{-донор})]$  необходимо использовать избыток уксусной кислоты, чтобы предотвратить образование  $[Mo_3S_4(\eta^2\text{-dtp})_3(N\text{-донор})_3]^+$ . Конкурирующим процессом в реакции  $[Mo_3S_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(H_2O)]$  с пиразином может быть упомянутая выше кластерная димеризация. Чтобы исключить влияние этого процесса на

кинетику реакции замещения, дальнейшие кинетические исследования проводились для модельной системы, в которой вместо пиразина использовался монодентатный пиридин. Это позволило получить достоверные данные, относящиеся только к одной доступной лабильной позиции в этом комплексе. В этих условиях реакция протекает быстро и может быть интерпретирована как изначальное замещение воды в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  на молекулу пиридина. За этим процессом следуют более медленные реакции (меньше на 2-3 порядка величин), вероятно, включающие замещение мостикового дитиофосфата на пиридин, давая, в конечном счете,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\text{py})_3]^+$ . В этой связи, спектр  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{пиримидин})]$  (**LV**) в хлороформе при добавлении избытка пиридина показывает два сигнала от  $\text{C}_3$ -симметризованной формы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\text{py})_3]^+$  и свободного дитиофосфата при 111.3 и 103.4 м.д., соответственно [503]. Напротив, в этих же условиях комплекс  $[\text{W}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-AcO})(\text{пиримидин})]$  (**LVII**) показывает два сигнала 2:1 [499], что соответствует только замещению пиримидина на пиридин. Замещение ацетатного мостика не происходит в этих условиях.

Для первого процесса (замещение воды на пиридин) определены значения констант скорости (Таблица 24). Кинетические кривые при разных температурах приведены на рис. 178. Поскольку в комплексе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  присутствует только одна лабильная позиция (транс- к  $\mu_2\text{-S}$ ), доступная для замещения [249, 496], измеренные параметры активации должны соответствовать процессу замещения воды на пиридин в отсутствие механизма с участием сопряженного основания или эффектов статистической кинетики [266, 491]. Закон скорости, полученный из графика на рис. 178, описывается уравнением:



**Рис. 178.** Зависимости концентрации  $[\text{py}]$  от наблюдаемой константы скорости, полученные для реакции  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  с пиридином в хлороформе при 15, 25 и 35°C;  $[\text{кластер}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$

В этом уравнении  $K_{OS}$  – константа равновесия образования внешнесферного комплекса между исходным комплексом и входящим пиридиновым лигандом;  $k_{on}$  – константа скорости первого порядка образования продукта реакции. Исходя из данных при разных температурах по уравнению Эйринга определены термические параметры активации, указанные в Таблице 24. Процесс замещения на пиридин показывает очень низкое отрицательное значение энтропии активации наряду с довольно низким значением  $\Delta H^\ddagger$ , что свидетельствует об ассоциативном характере процесса активации для замещения [504]. Константа скорости второго порядка  $k_{intercept}$  соответствует обратному процессу замещения пиридина на воду. Тем не менее, учитывая равновесность процесса и, следовательно, малое количество образующейся свободной воды в реакционной смеси ( $[H_2O] < [кластер] = 2 \times 10^{-5}$  М, дополнительно вода не добавлялась), возможно также участие хлороформа в замещении пиридина [389].

Полученные данные отличаются от тех, что описаны для замещения/обмена воды (в транс- к  $\mu_2$ -S) в  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ . В этом случае реакция протекает по механизму с участием сопряженного основания и имеет диссоциативную активацию (см. лит. обзор) [243]. Ассоциативный характер замещения также обнаружен в реакциях комплекса  $[W_3S_4H_3(dmpc)_3]^+$  с кислотами [263]. Значение константы равновесия  $K_{OS}$  достаточно велико, учитывая, что все формы, участвующие в процессе, имеют нейтральный заряд. Тем не менее, этот факт можно объяснить наличием преобладающей роли водородных связей между лигандами внутри внешнесферного комплекса, как уже было показано для других систем, в которых ион-спаривание играет только незначительную роль во внешнесферном комплексообразовании [505].

Т а б л и ц а 24

**Кинетические параметры, полученные для замещения воды в  $[Mo_3S_4(\eta^2-dtp)_3(\eta^2(\mu)-dtp)(H_2O)]$  на пиридин в различных растворителях**

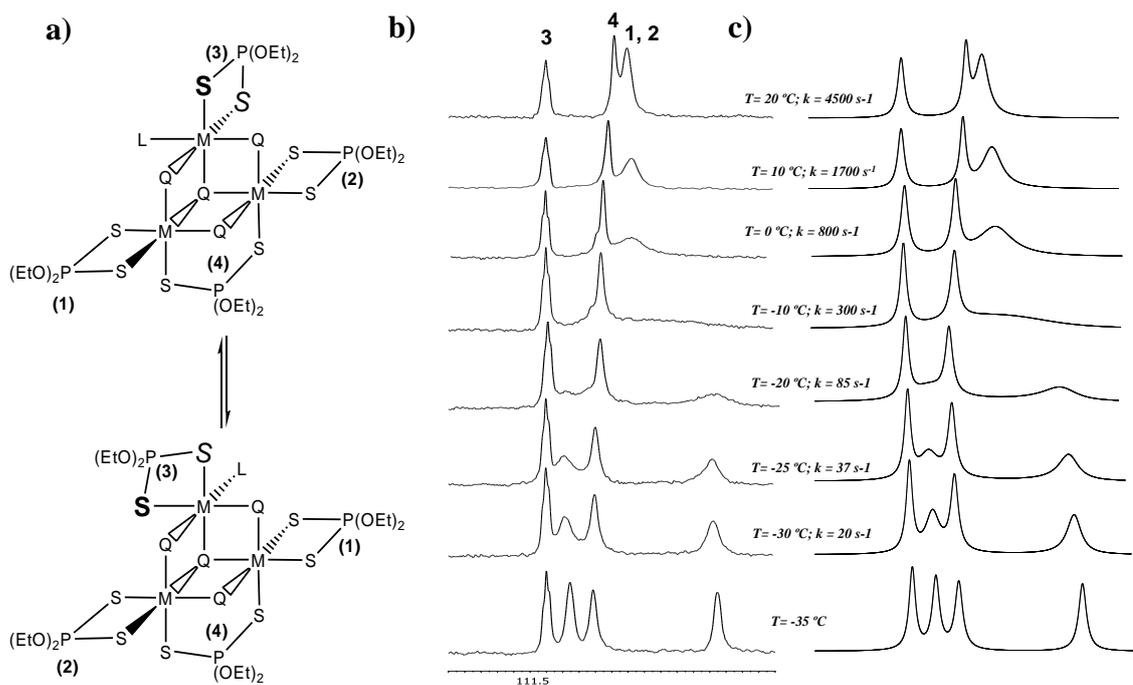
Растворитель	Уходящая группа	$^{298}k_{intercept} / M^{-1}c^{-1}$	$^{298}k_{on} / c^{-1}$	$K_{OS} / M^{-1}$	$K_{eq} (k_{on}/k_{intercept})$
CHCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	0.11	0.49 <sup>a</sup>	350	4.5
CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CN	3.1 <sup>b</sup>	1.1	380	2.9
CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	3.3 <sup>b</sup>	0.77	370	4.3

<sup>a</sup>  $\Delta H^\ddagger = 33 \pm 3$  кДж моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger = -141 \pm 10$  кДж К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>; <sup>b</sup>  $k_{off}$  в этих условиях

Учитывая сложности в интерпретации данных по константе  $k_{intercept}$  для системы H<sub>2</sub>O/py/CHCl<sub>3</sub>, изучалась также кинетика замещения в комплексах  $[Mo_3S_4(\eta^2-dtp)_3(\eta^2(\mu)-dtp)(S)]$  (S = CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>OH), содержащих координированные молекулы CH<sub>3</sub>CN или CH<sub>3</sub>OH вместо H<sub>2</sub>O. Растворы этих комплексов ( $2 \times 10^{-5}$  М) получены при растворении исходного комплекса  $[Mo_3S_4(\eta^2-dtp)_3(\eta^2(\mu)-dtp)(H_2O)]$  в соответствующих растворителях. В этих условиях найденные значения  $k_{intercept}$  в точности соответствуют  $k_{off}$  (см. уравнение выше). Кинетические

данные суммированы в Таблице 24, значения  $k_{\text{off}}$  в ацетонитриле и метаноле приблизительно одинаковые в пределах ошибки. Эти значения в 30 раз больше, чем значение  $k_{\text{intercept}}$  в хлороформе, что согласуется с координирующей способностью этих растворителей (донорные числа, DN, для  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  равны 0, 14.1 и 19.0, соответственно) [506]. Очевидно, что в присутствии координирующих растворителей обратный процесс сольволиза комплекса с пиридином происходит быстрее, и это согласуется с ассоциативным характером процесса замещения. Что касается значений  $k_{\text{on}}$ , то самый медленный процесс замещения на пиридин наблюдается для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$ . Поскольку вода имеет самое высокое донорное число (около 33) [506] в сравнении с метанолом и ацетонитрилом, ее координация уменьшает кислотные свойства металлоцентра и замедляет ассоциативно-активируемую реакцию [504, 507].

Для изучения обменного процесса (обмен между дитиофосфатом и пиразином, рис. 179а), протекающим в растворе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{пиразин})]$  (**LIV**), записывались спектры  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР при разных температурах (рис. 179б) [389]. На рис 4с также представлены смоделированные спектры  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (gЯМР). На основании полученных данных рассчитаны термические параметры активации для обменного процесса,  $\Delta H^\ddagger = 62 \pm 2$  кДж моль $^{-1}$  и  $\Delta S^\ddagger = 36 \pm 8$  Дж К $^{-1}$  моль $^{-1}$ , что может соответствовать диссоциативно-активируемому процессу. Это согласуется с предположением, что обменный процесс протекает через раскрытие хелатного цикла (диссоциация  $\eta^2\text{-dtp} \rightarrow \eta^1\text{-dtp}$ ) в незаблокированной позиции с последующим отщеплением/присоединением пиразина и замыканием хелатного цикла (более подробно см. следующий раздел) [498, 508].



**Рис. 179.** а) Обменный процесс в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{L})]$ ; б) Спектры  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{пиразин})]$  (**LIV**) в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  в области от -35 до 20°C; в) Смоделированные спектры  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  gЯМР

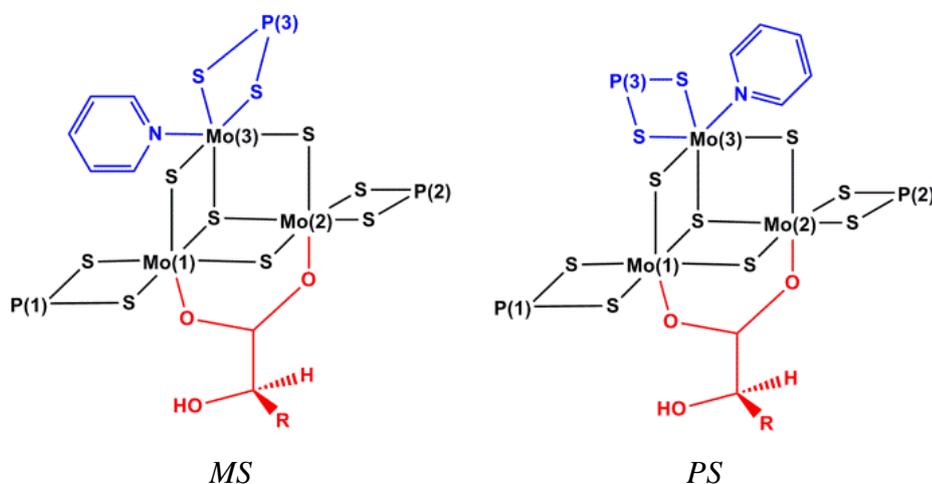
Для подтверждения несколько смещенного в сторону реагентов равновесия, которое устанавливается при взаимодействии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{S})]$  ( $\text{S} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{CH}_3\text{OH}$ ) с пиразином, как следует из препаративных наблюдений и кинетических данных для модельной реакции с пиридином, проводились также электрохимические измерения методом ЦВА. Комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{пиримидин})]$  (**LV**) ( $1 \times 10^{-3}$  М растворы в ацетонитриле) демонстрируют одни и те же необратимые волны восстановления при -0.83, -1.11 и -1.34 В (отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), что указывает на образование в обоих случаях одного и того же комплекса,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{CH}_3\text{CN})]$ , в этих концентрационных условиях. Добавление избытка пиразина к этим растворам приводит к появлению нового обратимого сигнала при -0.70 В в обоих случаях, относящегося к образованию  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{пиразин})]$ . Тем не менее, после нескольких циклов записи при скорости 500 мВ/с этот новый сигнал исчезает и появляется новый набор необратимых волн из-за образования  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\text{пиразин})_3]^+$ . Таким образом, результаты ЦВА показывают, что образование комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\eta^2(\mu)\text{-dtp})(\text{пиразин})]$  наблюдается только в условиях избытка пиразина и что этот комплекс эволюционирует в минутном временном интервале в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^2\text{-dtp})_3(\text{пиразин})_3]^+$ , как наблюдалось в кинетических экспериментах с пиридином [389].

### 3.3.2. Комплексы $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ с хиральными карбоксилатными лигандами: изучение динамических процессов в растворе методами ЯМР

Координация бидентатных лигандов к кластерам  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) приводит, как правило, к трис-хелатным комплексам общего вида  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{хелат})_3\text{X}_3]^n$  ( $\text{X}$  – нейтральные молекулы ( $\text{H}_2\text{O}, \text{Py}$ ) или отрицательно заряженные лиганды ( $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{F}^-, \text{H}^-, \text{OH}^-$  и др.);  $n = +1$  или  $-2$ ), в которых возможны два типа координационного окружения вокруг кластерного остова. В первом случае оба донорных атома занимают одну и ту же позицию, транс- к мостиковому атому  $\mu_2\text{-S}$  в ядре  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ . Такая ситуация реализуется в ацетилацетонатных [109, 318, 509, 510] и оксалатных комплексах [319]. С другой стороны, координация таких лигандов, как дитиофосфаты [389, 498], дифосфины [266, 511], диимины [397, 405] и др., приводит к такому окружению, при котором один из донорных атомов занимает транс-позицию к атому  $\mu_3\text{-S}$ , а другой – транс- к атому  $\mu_2\text{-S}$ . Это несимметричное окружение вокруг кластерного ядра обуславливает хиральность комплексов такого типа, имеющих  $\text{C}_3$ -симметрию (см. литературный обзор). Нестереоспецифичность синтетических процедур (в отсутствие оптически чистых лигандов) приводит к образованию только рацемических смесей. Существуют несколько подходов для получения оптически чистых комплексов  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ . Наиболее широко используемая стратегия основана на передаче хиральной информации к металлическому центру посредством энантиоцистых органических лигандов, конфигурацию

которых можно легко контролировать. Следуя этой стратегии, испанскими учеными (группа Р. Юсар) было получено семейство энантиомерно чистых комплексов  $M_3Q_4$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ) с хиральными дифосфинами или аминоксифинами [13, 147, 201, 210, 268, 512] и продемонстрирована их значимость в энантиоселективном катализе (см. литературный обзор) [13, 210].

Другой путь для введения хиральности в кластеры  $M_3S_4$  состоит в координации хиральных карбоксилатов, более дешевых по сравнению с хиральными дифосфинами и аминоксифинами и легко доступных из встречающихся в природе хиральных  $\alpha$ -гидроксикислот [497, 498, 513]. В этой связи (S)-лактатный лиганд вводился в состав кластера  $\{Mo_3S_4\}$  путем замещения мостикового лиганда  $\mu$ -dtp в  $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu$ -dtp)(H<sub>2</sub>O)] с образованием комплекса  $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu$ -(S)-lactate)(py)] [497]. В этом комплексе стереогенные атомы Mo(3) и атом углерода (S) в лактатном мостике генерируют пару диастереомеров, обозначаемых (PS) и (MS) (рис. 180). Абсолютные конфигурации P и M относятся к определенной ориентации пиридина, координированного к Mo(3) с сохранением атома  $\mu$ -S позади плоскости Mo<sub>3</sub>. Поведение этого комплекса в слабо координирующих растворителях изучалось с помощью температурно-зависимой спектроскопии <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} и <sup>1</sup>H ЯМР и были выявлены несколько динамических процессов у фрагмента Mo-ру, включающих превращения диастереомеров друг в друга, вращение и обмен пиридина.



**Рис. 180.** Общий вид диастереомеров MS и PS, которые реализуются для комплексов типа  $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu$ -(S)-карбоксилат)(py)] (этоксигруппы лиганда dtp не показаны)

В продолжение исследования этих динамических процессов в данной работе изучалось влияние заместителей при хиральном фрагменте. Для этого использовались такие карбоновые кислоты, как (S)-(+)-миндальная ( $C_6H_5CH(OH)CO_2H$ ) и L-(-)-3-фенилмолочная ( $C_6H_5CH_2CH(OH)CO_2H$ ), легко доступные из природных источников. В данном разделе рассматриваются синтез и характеристика новых комплексов  $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu$ -(S)-манделлят)(py)] (**LX**) и  $[Mo_3S_4(dtp)_3(\mu$ -(S)-фениллактат)(py)] (**LXI**), а также динамические процессы с участием этих комплексов в растворах, обнаруженные

с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектроскопии [498].

Как обсуждалось в предыдущем разделе, замещение лабильного  $\mu\text{-dtp}$  на карбоксилатные лиганды в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-dtp})(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{dtp} = (\text{EtO})_2\text{PS}_2^-$ ) в присутствии N-донорных лигандов, приводит к комплексам типа  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-карбоксилат})(\text{N-донор})]$  [389, 497]. Этим же способом были получены комплексы  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-}(\text{S})\text{-манделят})(\text{py})]$  (**LX**) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-}(\text{S})\text{-фениллактат})(\text{py})]$  (**LXI**) (рис. 181).

Стоит отметить, что при взаимодействии комплексов другого типа  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{Растворитель})_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с молочной или миндальной кислотами образуются монозамещенные ( $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\mu\text{-}(\text{S})\text{-карбоксилат})(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]$ ) и трис-замещенные комплексы:  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hlac})_2(\text{lac})(\text{PPh}_3)_3]$  ( $\text{Hlac} = (\text{S})\text{-молочная кислота}$ ;  $\text{lac} = (\text{S})\text{-лактат}$ ) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hman})_3(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$  ( $\text{Hman} = (\text{S})\text{-миндальная кислота}$ ) [513].

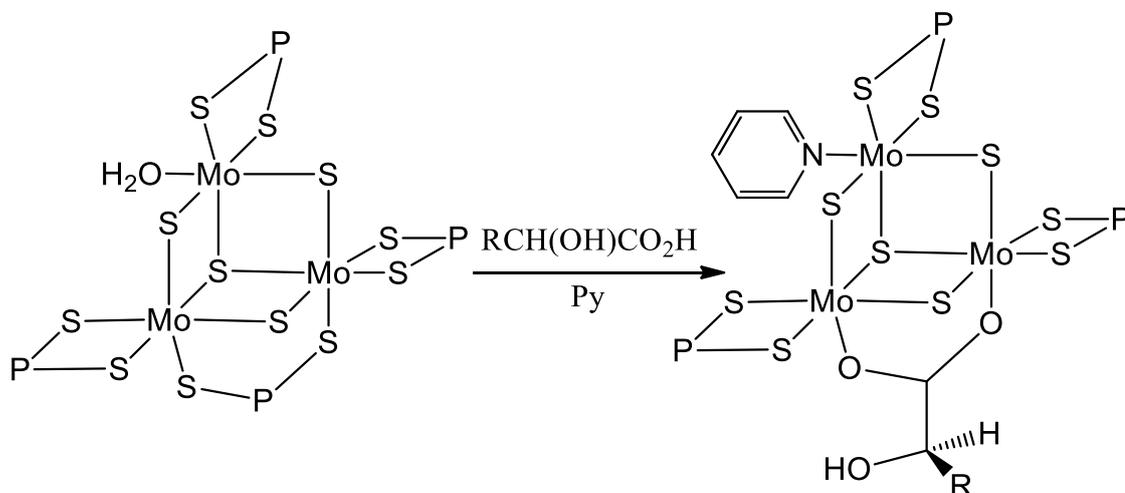


Рис. 181. Схема образования комплексов **LX** и **LXI** (этокси-группы лигандов *dtp* не показаны)

Комплексы **LX** и **LXI** выделены в виде кристаллов, пригодных для РСА. Строение комплексов представлено на рис. 182. Координация карбоксилата к двум атомам молибдена вызывает укорочение соответствующей связи  $\text{Mo-Mo}$  (2.69–2.70 Å) по сравнению с остальными расстояниями (2.75–2.77 Å). Мостиковые карбоксилатные лиганды координируются практически симметрично и находятся в цис-положении к атому  $\mu_3\text{-S}$  ( $\text{Mo}(1)\text{-O}(8)$  2.207(3) Å в **LX** и 2.247(4) Å в **LXI**;  $\text{Mo}(3)\text{-O}(7)$  2.241(3) Å в **LX** и 2.213(4) Å в **LXI**), как и в других комплексах этого типа [63, 487, 497].

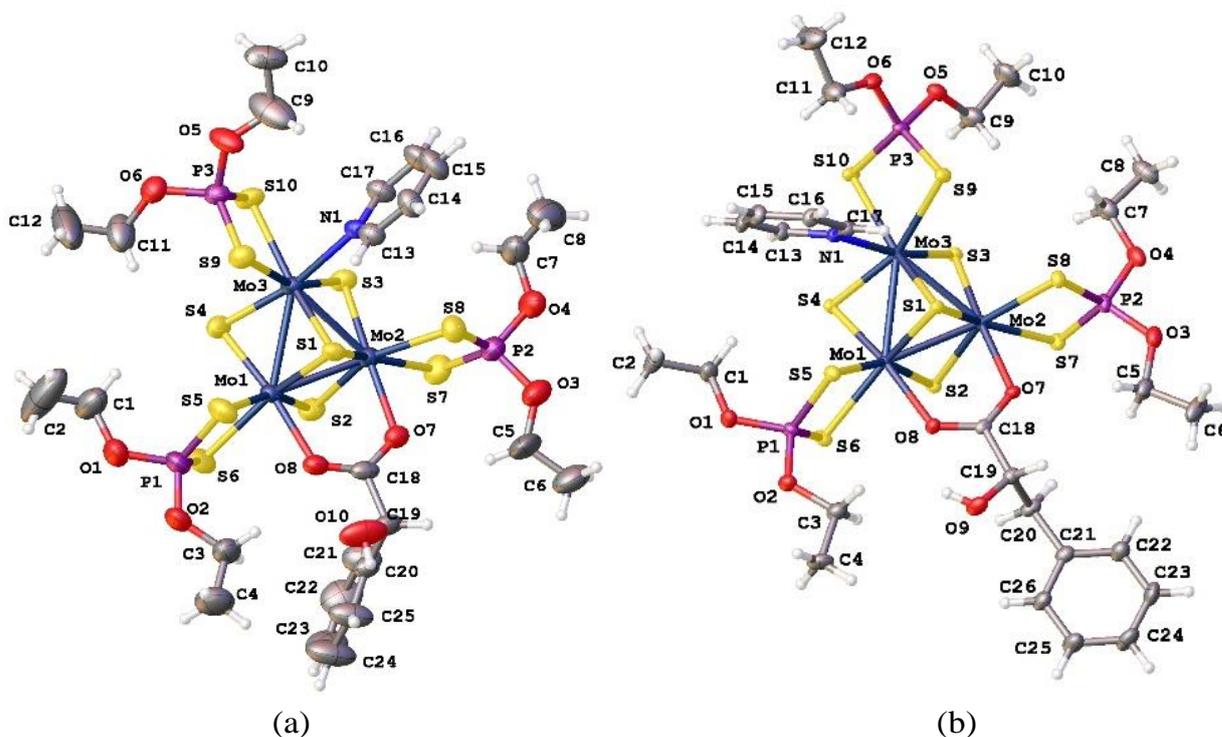


Рис. 182. Вид молекул: (а)  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-(S)-манделат})(\text{py})]$  (**LX**) и (б)  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-(S)-фениллактат})(\text{py})]$  (**LXI**)

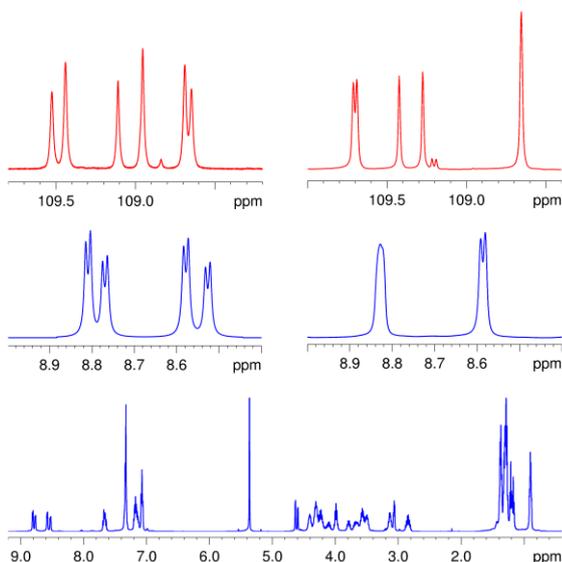
Молекула пиридина занимает транс-позицию к  $\mu_2\text{-S}$ . Довольно длинное расстояние  $\text{Mo-N}$  (2.354(5) Å в 1 и 2.350(5) Å в 2) указывает на слабую координацию лиганда. Длинное расстояние  $\text{Mo-N}$  также найдено в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-(S)-лактат})(\text{py})]$  (2.367(5) Å). Это согласуется с поведением этих комплексов в условиях записи спектров ESI-MS, при которой пиридин легко отщепляется даже в очень мягких условиях ионизации. В комплексе  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{асас})_3(\text{py})_3](\text{PF}_6)$ , в котором все молекулы пиридина находятся в транс- к  $\mu_3\text{-S}$ , длина связи  $\text{Mo-N}$  намного короче и равна 2.26 Å [509].

Растворы **LX** и **LXI** устойчивы в течение длительного времени в слабокоординирующих растворителях,  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР подтверждают сохранение структуры комплексов в растворе. Спектры ESI(+) комплексов **LX** и **LXI** записаны в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  в присутствии  $\text{NaI}$ . Добавление соли необходимо для ионизации нейтрального комплекса. Оба комплекса легко ионизируются с потерей карбоксилатного лиганда и пиридина, давая ион с  $m/z = 975.9$ , что соответствует образованию катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3]^+$  в качестве основного пика. Дополнительные пики, которые можно отнести к ассоциатам с натрием,  $[\text{LX} + \text{Na} - \text{py}]^+$  ( $m/z = 1151.1$ ) или  $[\text{LXI} + \text{Na} - \text{py}]^+$  ( $m/z = 1165.8$ ), также наблюдаются, подтверждая присутствие форм  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-карбоксилат})(\text{py})]$  в растворе. Следует отметить, что потеря пиридина неизменно наблюдается в спектрах ESI даже в очень мягких условиях ионизации ( $U_c = 5$  В), что свидетельствует о слабой координации

пиридина к молибдену, как следует из достаточно длинных расстояний Mo-N. Лабильность пиридина в донорных растворителях ранее наблюдалась в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-OAc})(\text{py})]$  [497, 514] и подробно обсуждается в предыдущем разделе.

*Низкотемпературные спектры  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР.* Сходство комплексов **LX** и **LXI** с комплексом  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-S-лактат})(\text{py})]$  заключается в том, что в растворе они существуют в виде пары диастереомеров, *PS* и *MS*, которые превращаются друг в друга из-за легкого взаимобмена между координационными местами пиридиновых и дитиофосфатных лигандов при атоме Mo(3) (рис. 180) [498].

При низких температурах эта изомеризация замедляется, и три неэквивалентных атома фосфора каждого изомера ( $C_1$  симметрия) дают шесть различных сигналов в спектре  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР. Соответственно,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектр комплекса **LX** при  $-60^\circ\text{C}$  показывает шесть синглетов при  $\delta = 109.52, 109.44, 109.10, 108.95, 108.69$  и  $108.65$  м.д. (рис. 183). Четыре резонанса в слабом поле могут быть отнесены к атомам P(1) и P(2) лиганда dtp, остальные два резонанса относятся к атому P(3).



**Рис. 183.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектры в  $\text{CDCl}_3$  при  $-60^\circ\text{C}$  (красный) и фрагменты спектров  $^1\text{H}$  ЯМР в слабом поле в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  при  $-75^\circ\text{C}$  (синий) для **LX** (слева) и **LXI** (справа).

Полный спектр  $^1\text{H}$  ЯМР для **LX** приведен *внизу*

В случае комплекса **LXI** ситуация иная. Наблюдаются только пять сигналов с  $\delta = 109.70, 109.68, 109.42, 109.24$  и  $108.64$  м.д. и относительными интенсивностями 1:1:1:1:2. Сигнал  $\delta = 108.64$  м.д. не чувствителен к слабой разнице в магнитном поле, возникающей из-за присутствия фениллактатного лиганда и отнесен к атому P(3) в обоих изомерах. Аналогичная ситуация имеет место в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-S-лактат})(\text{py})]$ . Мы полагаем, что изменения в химических сдвигах атомов фосфора лиганда dtp в обоих соединениях связаны в первую очередь с различным расположением атомов фосфора относительно пиридиновых и фенильных колец (эффекты кольцевого тока

[515]). В связи с этим мы оценили хим. сдвиги независимых ядер (NICS) для модельных систем, включающих только молекулы пиридина и бензола с координатами, взятыми из структурных позиций пиридина и фенильных групп в **LX** и **LXI**. По этим оценкам разница в значении NICS для различных атомов фосфора достигает 0.7 м.д., что близко к экспериментально наблюдаемому разбросу (около 1 м.д.) фосфорных хим. сдвигов.

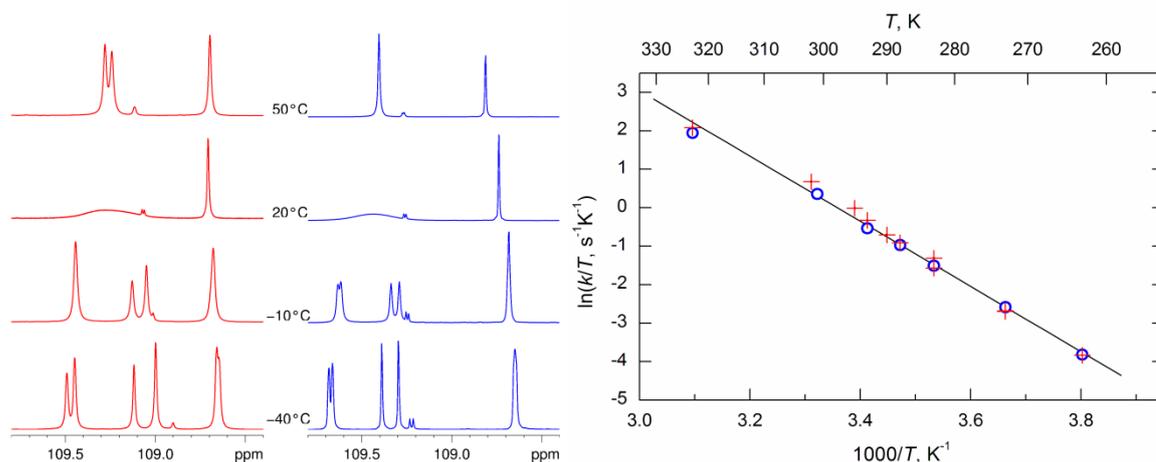
Особенностью низкотемпературного спектра  $^{31}\text{P}$  ЯМР комплекса **LX** является наличие двух групп линий с различными индивидуальными интенсивностями: 109.52, 109.10, 108.65 и 109.44, 108.95, 108.69 м.д. Это указывает на то, что диастереомеры *PS* и *MS* находятся в разных концентрациях в смеси, что в свою очередь свидетельствует о заметной разнице в энергии между ними ( $\Delta E$ ). Из анализа интегральных интенсивностей спектров **LX** в области температур  $-40 \div -60^\circ\text{C}$  оцененная величина  $\Delta E$  составляет 570(30) Дж/моль. Напротив, спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР комплекса **LXI** показывает присутствие диастереомеров примерно в равных соотношениях, и разница в энергии гораздо ниже и составляет 90(20) Дж/моль. Разница в поведении **LX** и **LXI** может быть связана с тем, что фенильное кольцо в **LXI** более удалено по сравнению с **LX**.

Низкотемпературные спектры  $^1\text{H}$  ЯМР соединения **LXI** показывают два сигнала в слабом поле ( $\delta = 8.59$  (d), 8.83 (возможно d) м.д.), соответствующих двум *орто*-протонам пиридина. Как и в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-S})\text{-лактат}(\text{py})]$  эти резонансы не чувствительны к различию между *PS* и *MS* изомерами. Абсолютно другая ситуация реализуется для **LX**, в спектре которого два *орто*-протона проявляются как две пары дублетов при  $\delta = 8.81, 8.58$  и  $8.77, 8.53$  м.д. с разными интенсивностями, что можно отнести к присутствию изомеров *PS* и *MS* в неравном соотношении.

Таким образом, для заметного сообщения хиральности в эти комплексы требуется наличие достаточно объемного заместителя вблизи стереогенного атома (фенильная группа в **LX**) [498].

*Взаимопревращения диастереомеров.* Увеличение температуры вызывает обмен *dtp* в обоих комплексах, т.е. превращение одного диастереомера в другой (рис. 184). Как результат этого обмена, в спектрах  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР наблюдаются значительные изменения (рис. 184). При  $50^\circ\text{C}$  в спектре **LX** наблюдаются три резонанса с относительными интенсивностями 1:1:1. Напротив, в спектрах схожих комплексов проявляются два резонанса 2:1. Вероятно, это различие вызвано фенильным кольцом аниона миндальной кислоты, асимметрично расположенным по отношению к атомам P(1) и P(2) (рис. 184, слева): атом P(1) расположен над плоскостью фенильного кольца, в то время как атом P(2) лежит практически в плоскости. Рассчитанная разница в NICS составляет 0.5 м.д. В случае **LXI**, в котором фенильное кольцо расположено

более симметрично (рис. 5, слева), рассчитанная разница NICS  $\leq 0.03$  м.д., что объясняет неразрешенность резонансов P(1) и P(2).

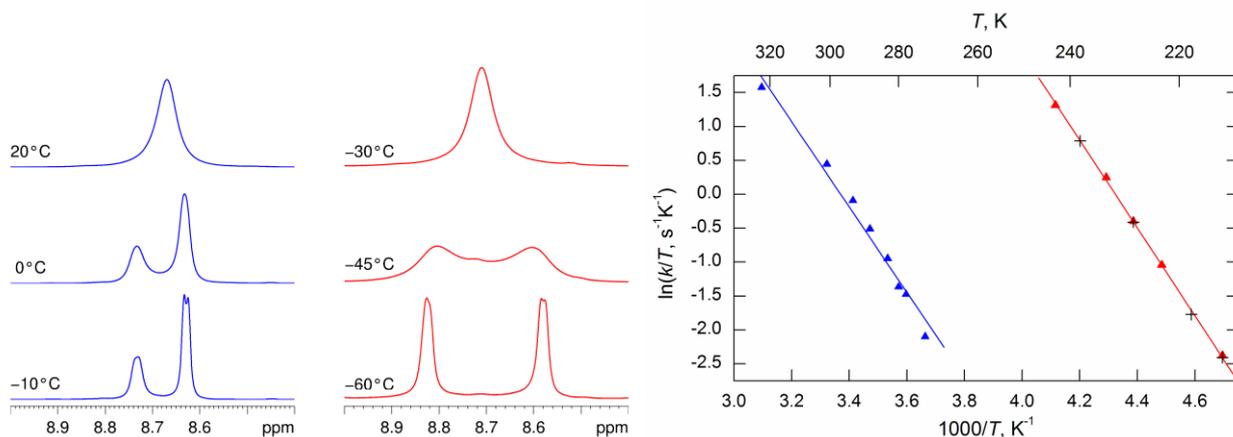


**Рис. 184.** Слева: спектры  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР в **LX** (красный) и **LXI** (синий) при разных температурах. Справа: температурные зависимости скоростей обмена ru-dtp для **1** (+) и **2** (o)

Несмотря на различия в спектрах  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР комплексов при высоких температурах, температурные зависимости констант скорости лигандного обмена,  $k$ , для **LX** и **LXI** в области  $-10 \div 50^\circ\text{C}$  практически идентичны (рис. 184, справа) и могут быть описаны следующими параметрами активационного процесса:  $\Delta H^\ddagger = 70 \pm 2$  кДж моль $^{-1}$  и  $\Delta S^\ddagger = 39 \pm 5$  Дж К $^{-1}$  моль $^{-1}$ . Эти значения хорошо согласуются с параметрами  $\Delta H^\ddagger = 62 \pm 2$  кДж моль $^{-1}$  и  $\Delta S^\ddagger = 36 \pm 8$  Дж К $^{-1}$  моль $^{-1}$ , найденными для обмена между пиразином и dtp в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\mu\text{-dtp})(\text{пиризин})]$  (см предыдущий раздел). Положительное значение для энтропии активации может указывать на диссоциативный характер активационного процесса, что согласуется с ранее предложенным механизмом взаимопревращения диастереомеров, согласно которому обмен между пиридином и dtp может быть связан с хемилабильностью лиганда  $\eta^2\text{-dtp}$  и включает последовательные процессы: диссоциация  $\eta^2\text{-dtp} \rightarrow \eta^1\text{-dtp}$  (раскрытие хелатного цикла), диссоциация пиридина, его присоединение к вакантному координационному месту и замыкание хелатного цикла  $\eta^1\text{-dtp} \rightarrow \eta^2\text{-dtp}$  [498].

*Вращение пиридина вокруг связи Mo–py и его обмен с молекулами пиридина в растворе.* Эволюция резонансных линий от орто-протонов пиридина с изменением температуры в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР позволяет наблюдать еще два динамических процесса при центре Mo(3): вращение пиридина вокруг связи Mo–py ( $180^\circ$ -флип) и обмен пиридина при добавлении свободного пиридина (рис. 185, слева) [498]. Повышение температуры с  $-60$  до  $-30^\circ\text{C}$  приводит к увеличению частоты вращения пиридина и слиянию двух резонансов от орто-протонов в синглетную линию при  $\delta = 8.71$  м.д. Анализ формы линий показывает, что температурные зависимости скоростей вращения пиридина для **LX** и **LXI** практически идентичны (рис. 185, справа) и соответствуют следующим

активационным параметрам:  $\Delta H^\ddagger = 53.8 \pm 0.5$  кДж моль<sup>-1</sup> и  $\Delta S^\ddagger = 35 \pm 2$  Дж К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>, что хорошо согласуется с литературными данными для [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dtp)<sub>3</sub>(μ-(S)-лактат)(py)].



**Рис. 185.** Слева: эволюция линий слабого поля в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР (резонансы *орто*-протонов ру), вызванная 180°-флипом (красный) и обменом со свободным пиридином (синий) в **LXI**. Справа: соответствующие температурные зависимости констант скоростей обоих процессов (данные для комплекса **LX** помечены черными крестиками)

Обмен координированного пиридина со свободным при  $\delta(\text{орто-протоны}) = 8.63$  м.д. изучался для комплекса **LXI** в CDCl<sub>3</sub>. Энтальпия активации составляет  $52 \pm 2$  кДж моль<sup>-1</sup> с пред-экспоненциальным фактором  $2 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>. Совпадение этой величины с величиной  $\Delta H^\ddagger = 53.8 \pm 0.5$  кДж моль<sup>-1</sup> для процесса вращения пиридина (180°-флип) может свидетельствовать о схожих механизмах этих двух процессов. С одной стороны, обмен между координированным и свободным пиридином может быть связан с присоединением второй молекулы пиридина в результате раскрытия хелатного цикла. С другой стороны, диссоциация одного из атомов серы лиганда dtp снимает стерические препятствия для вращения пиридина вокруг связи Mo-N. Таким образом, принимая во внимания эти соображения и величины энтальпий активации, можно предположить, что энергия процесса диссоциации  $\eta^2\text{-dtp} \rightarrow \eta^1\text{-dtp}$  должна быть близка к 50 кДж моль<sup>-1</sup>, в то время как дополнительный активационный барьер для перехода пиридина в вакантное координационное место будет составлять около 20 кДж моль<sup>-1</sup> ( $70$  кДж моль<sup>-1</sup> –  $50$  кДж моль<sup>-1</sup>) [498].

### 3.3.3. Реакционная способность комплексов {M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>} по отношению к алкинам

Как рассатривалось в литературном обзоре, трехъядерные комплексы {M<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-Q)(μ-Q)<sub>3</sub>}<sup>4+</sup> (M = Mo, W; Q = O, S) с мостиковыми сульфидными лигандами способны вступать в реакции с алкинами, формируя связи C-S в мягких условиях [5, 24, 282]. Так, аква-комплексы молибдена [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ-X)(μ-S)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> (X = O, S) взаимодействуют с ацетиленом, давая комплексы [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ-X)(μ-SCH=CHS)(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> с этилендитиолоновым мостиковым лигандом [282]. Другие комплексы [Mo<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ-S)<sub>3</sub>(Hnta)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> [283], [W<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ-X)(μ-S)<sub>2</sub>(NCS)<sub>9</sub>]<sup>5-</sup> (X = O, S) [279, 285] и [W<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ-S)<sub>3</sub>(μ-OAc)(dtp)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)] [285] также вступают в реакции с алкинами.

В этих превращениях затрагиваются только  $\mu_2$ -мостиковые атомы серы.

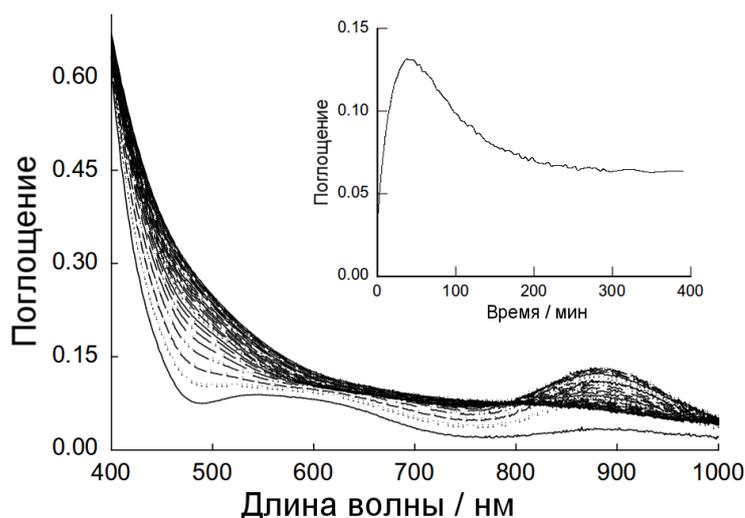
Продукты этих реакций имеют различные структурные, которые можно классифицировать на три группы, как описано в литературном обзоре [286]. Соединения, имеющие структурный тип I, наиболее распространены, хотя являются начальными продуктами этих реакций и далее превращаются в соединения со структурными типами II и III, как было предложено Шихахарой и соавторами [285]. Первые данные о кинетике этих реакций появились лишь в 2013 году при изучении реакций  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с такими алкинами, как 2-бутин-1,4-диол (btd) и ацетилендикарбоновая кислота (adc) в кислых растворах (2.0 М HCl/LiCl или Hpts/Lipts) [286]. Эти исследования подтвердили, что на первом этапе образуется продукт циклоприсоединения (тип I) по согласованному механизму, в котором формируются одновременно две  $\sigma$ -связи C-S через пятицентровое переходное состояние. С точки зрения изучения механизма этой реакции, эта система имеет ряд недостатков: наличие кислотно-основного равновесия с участием  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  и ацетилендикарбоновой кислоты; возможность замещения молекул воды в  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  на хлоридные лиганды (из HCl); отсутствие возможности проводить мониторинг реакций с помощью ESI-MS (эта информация может использоваться в качестве входящих экспериментальных данных для описания реакций расчетными методами).

Для получения дополнительной информации о механизмах реакций комплексов  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  с алкинами в данной работе исследовались реакции ацетилацетонатного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3](\text{PF}_6)$  с btd и adc в органической среде [516] (раздел 3.3.3.1). Для выяснения влияния природы металлоцентра изучалась также реакционная способность и вольфрамого аналога  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3](\text{PF}_6)$  (раздел 3.3.3.2) [517]. Кроме того, в эти реакции вводились и другие симметричные и несимметричные алкины [405, 517] (их влияние на скорость реакций обсуждается в разделах 3.3.3.2 и 3.3.3.3), а также дииминовые комплексы  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$  (M = Mo (XLVII) и W (LI)) [405] (раздел 3.3.3.3). В указанных разделах помимо экспериментальных методов изучения реакций с алкинами также рассматриваются теоретические расчеты реакций циклоприсоединения.

### 3.3.3.1. Взаимодействие $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3](\text{PF}_6)$ с btd и adc

Изучение кинетики реакции  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с ацетилендикарбоновой кислотой осложняется наличием кислотно-основного равновесия, которое включает образование более лабильных гидроксо-комплексов и депротонированных форм adc [286]. Использование соединения  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3](\text{PF}_6)$  (**[1]**(PF<sub>6</sub>)), растворимого в ацетонитриле, позволяет исключить этот нежелательный процесс. Реакция **[1]**<sup>+</sup> с btd происходит достаточно медленно, что позволяет проводить мониторинг с помощью стандартного спектрофотометра. Спектральные изменения показывают исчезновение полосы при 550 нм от исходного

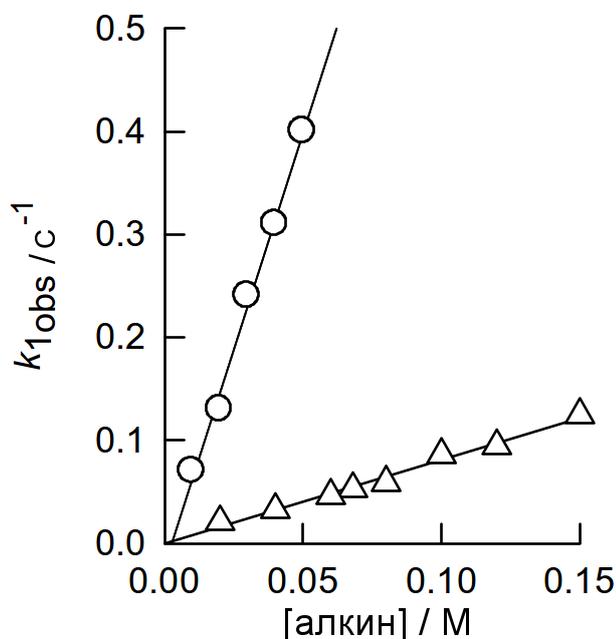
комплекса и появление новой полосы при 880 нм, которая исчезает на второй стадии (рис. 186) [517].



**Рис. 186.** Спектральные изменения для реакции  $[1]^+$  с btd в ацетонитриле ( $T = 25.0^\circ\text{C}$ ,  $[1] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{btd}] = 0.12 \text{ M}$ ;  $\tau = 400 \text{ мин}$ ). *Вкладыш:* кинетический след при 880 нм

Эти данные удовлетворительно соответствуют модели с двумя кинетическими стадиями с константами скорости  $k_{1\text{obs}}$  и  $k_{2\text{obs}}$ . Наличие полосы в ближней инфракрасной области является характерным для продуктов реакций между трехъядерным кластером и алкином с образованием двух связей C–S [280, 282]. Согласно расчетам (TD-DFT) эти полосы относятся к переносу заряда с алкина на кластерное ядро [286]. В отличие от реакции  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с btd, для которой наблюдалось выпадение осадка, что затрудняло кинетический анализ второй стадии, для реакции  $[1]^+$  с btd получены воспроизводимые кинетические данные для второй стадии. Значения  $k_{1\text{obs}}$  показывают линейную зависимость от концентрации алкина (рис. 187) согласно уравнению 1 с  $k_1 = (8.1 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ . Напротив, исчезновение полосы при 880 нм не зависит от концентрации алкина,  $k_2 = (1.9 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ .

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

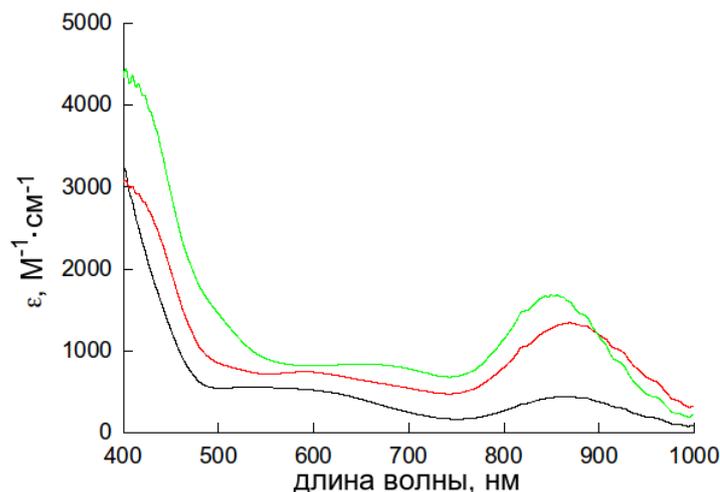


**Рис. 187.** График зависимости [алкин] от константы скорости для реакции  $[1]^+$  с btd (треугольники) and adc (кружки) в  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Сплошная линия построена при использовании уравнения 1. Данные для реакции с btd умножены на 100

Реакция  $[1]^+$  с избытком adc показывает более быстрые спектральные изменения, поэтому для изучения кинетики реакции использовался метод остановленного потока. Полученные спектры (рис. 188) указывают на то, на первой стадии исходный комплекс превращается в интермедиат с полосой при 870 нм, который затем дает другой интермедиат на второй стадии (855 нм). Подобное смещение полосы поглощения в ближней ИК области не наблюдалось для реакции  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  с adc [286], но описывалось для других схожих систем [279]. Последующее исчезновение полосы при 855 нм происходит в две стадии ( $k_{3\text{obs}}$  и  $k_{4\text{obs}}$ ) с образованием интермедиата при  $\lambda$  около 595 нм. Значения  $k_{1\text{obs}}$  также показывают линейную зависимость от концентрации алкина и удовлетворяют уравнению 1 с  $k_1 = 7.8 \pm 0.2 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  (рис. 3). Значения  $k_{2\text{obs}}$  и  $k_{3\text{obs}}$  могут соответствовать уравнению 2 с  $a_2 = (4.7 \pm 0.6) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  и  $b_2 = 0.19 \pm 0.02 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  для второй стадии и с  $a_3 = (2.4 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  и  $b_3 = (3.4 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  для третьей стадии. Значения константы скорости  $k_{4\text{obs}}$  для четвертой стадии не зависят от концентрации алкина,  $k_4 = (1.7 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ .

$$k_{2\text{obs}} = a_2 + b_2 [1] \text{ (уравнение 2)}$$

$$k_{3\text{obs}} = a_3 + b_3 [1] \text{ (уравнение 2)}$$



**Рис. 188.** Электронные спектры для исходного соединения  $[1](PF_6)$  (черный), продукта типа I, образованного на первой стадии (красный), продукта на второй стадии (зеленый) для реакции с *adc* в  $CH_3CN$

Важно заметить, что амплитуда спектральных изменений, полученная для реакций с обоими алкинами, не зависит от концентрации алкина, что указывает на необратимость реакций. Значение константы скорости  $k_1$  на три порядка больше в случае реакции с *adc*. В случае реакций  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  эта разница не столь заметная, отношение констант скорости находится в диапазоне 20-60, в зависимости от pH и источника протона (*Hpts* или *HCl*). Первая стадия всегда включает образование формы, проявляющейся в ближней ИК области и содержащей две связи C-S (тип I на рис. 96), что согласуется с ранее предложенным механизмом [286]. Реакция  $[1]^+$  с *adc* является более сложной и показывает образование двух форм (две полосы в ближней ИК области) на первой и второй стадиях. Зависимость первого порядка по отношению к *adc* для первых двух стадий свидетельствует о последовательном присоединении двух молекул алкина. С другой стороны, третья стадия тоже показывает зависимость первого порядка от концентрации алкина, хотя образующийся на этой стадии интермедиат не проявляется в области от 800 до 900 нм. Следовательно, кинетические данные указывают на то, что весь процесс требует участия трех молекул алкина. Поскольку в реакции с *btd* подобная картина не наблюдается, а примеры аддуктов кластеров с тремя молекулами алкинов неизвестны, возможное объяснение этому - то, что на одной из стадий *adc* выступает как кислота, вызывая протонирование одного из дитиолоновых фрагментов с образованием продуктов типа II или III. Превращения соединений типа I в соединения типа II и III описаны для реакций в водных растворах, в которых вода выступает в качестве источника протонов (см. литературный обзор) [280, 281, 283]. В данном случае растворитель является апротонным и единственным источником протонов является алкин, хотя значение  $pK_a$  свидетельствует о слабых кислотных свойствах *adc* в ацетонитриле [518]. В соответствии с этой интерпретацией, кинетика реакции с *btd* является более простой, поскольку алкин не обладает кислотными свойствами и не может приводить к соединениям типа II или III. Продукт типа I,

образующийся на первой стадии, далее эволюционирует на второй стадии подобно тому, как эволюционируют продукты взаимодействия с *adc* на четвертой стадии. Поскольку не возможно присоединение второй молекулы алкина к образующемуся на первой стадии продукту I (у которого остается только один атом  $\mu_2$ -S), вторая стадия будет соответствовать протонированию продукта I (*adc* выступает в роли кислоты) с образованием продукта типа II, который далее присоединяет вторую молекулу алкина на третьей стадии, давая тип III. Тем не менее, эта интерпретация противоречит тому факту, что продукт реакции на второй стадии имеют полосу поглощения в ближней ИК области спектра, чего не должно быть для продукта типа II. Альтернативная интерпретация, включающая замещение пиридиновых лигандов в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$  дана ниже на основании данных ESI-MS и дополнительных кинетических данных [517].

Масс-спектр (ESI) исходного комплекса  $[\mathbf{1}]^+$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  показывает характерный пик при  $m/z = 950$ , который относится к катиону  $[\mathbf{1}]^+$ , и пик при  $m/z = 873$  от продукта отщепления одной молекулы пиридина  $[\mathbf{1} - \text{py}]^+$ . В результате реакции  $[\mathbf{1}]^+$  с *btd* в спектре проявляется слабоинтенсивный сигнал при  $m/z = 1036$ , относящийся к  $[\mathbf{1} + \text{C}_4\text{O}_2\text{H}_6]^+$ . Низкую интенсивность этого сигнала можно объяснить наличием двухстадийной кинетики с близкими значениями констант скорости для каждой стадии, что препятствует накоплению образующегося на первой стадии интермедиата. Отсутствие других сигналов, в частности, от продуктов присоединения двух молекул *btd* согласуется с кинетическими данными и подтверждает дальнейшее эволюцию продукта присоединения одной молекулы *btd* [517].

Реакция  $[\mathbf{1}]^+$  с *adc* также проявляется в спектре ESI за счет появления сигналов от  $[\mathbf{1} + \text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2]^+$  ( $m/z$  1066) и  $[\mathbf{1} - \text{py} + \text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2]^+$  ( $m/z$  987) (рис. 189). Рассчитанные и найденные изотопные распределения этих сигналов находятся в хорошем соответствии. Кроме того, в спектре обнаружены сигналы при  $m/z = 1026$  и 1099, которые отвечают присоединению двух молекул *adc*:  $[\mathbf{1} - \text{py} + 2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2]^+$  и  $[\mathbf{1} - 2\text{py} + 2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2]^+$ . Стоит отметить, что, хотя интенсивность сигнала для  $[\mathbf{1} - \text{py}]^+$  ниже, чем для  $[\mathbf{1}]^+$  ( $I_{[\mathbf{1}]^+}/I_{[\mathbf{1} - \text{py}]^+} = 14.3$ ), сигнал от  $[\mathbf{1} - \text{py} + \text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2]^+$  более интенсивный, чем от  $[\mathbf{1} + \text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2]^+$  ( $I_{[\mathbf{1} + \text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2]^+}/I_{[\mathbf{1} - \text{py} + \text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2]^+} = 0.4$ ). Это еще более выражено для аддукта с двумя молекулами алкина: пик от  $[\mathbf{1} - 2\text{py} + 2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2]^+$  ( $m/z$  1026) доминирует, а сигнал от  $[\mathbf{1} + 2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2]^+$  и вовсе не наблюдается. Таким образом, с увеличением числа молекул алкина пиридиновые лиганды становятся более склонными к отщеплению от комплекса в газовой фазе (в идентичных условиях ESI-MS). Это можно объяснить большей стерической перегруженностью образующихся форм с дитиолоновым фрагментом. Примечательно, что газозависимое поведение согласуется с поведением в растворе для этих систем: при выдерживании реакции в течение 30 мин в спектрах появляются новые сигналы, соответствующие замещению пиридина на MeCN [517].

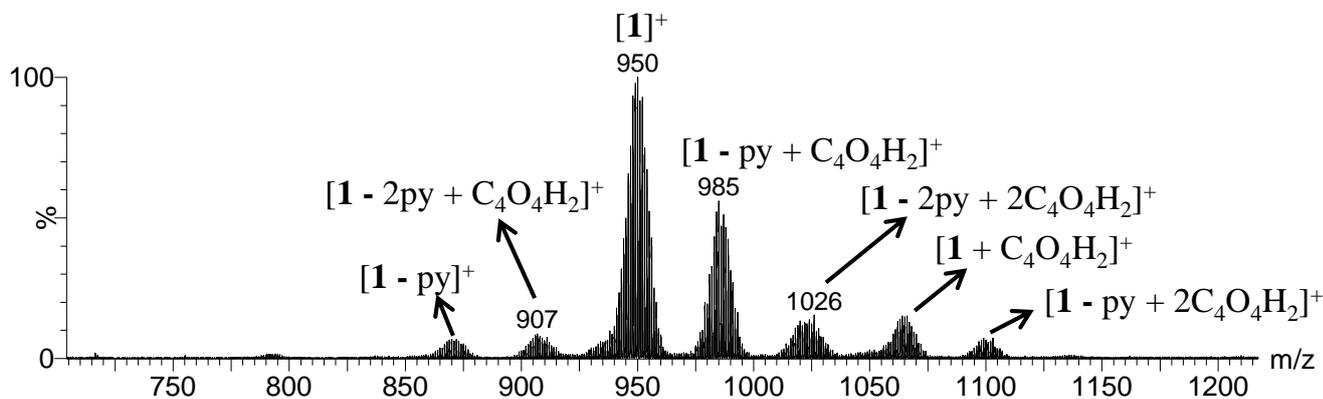
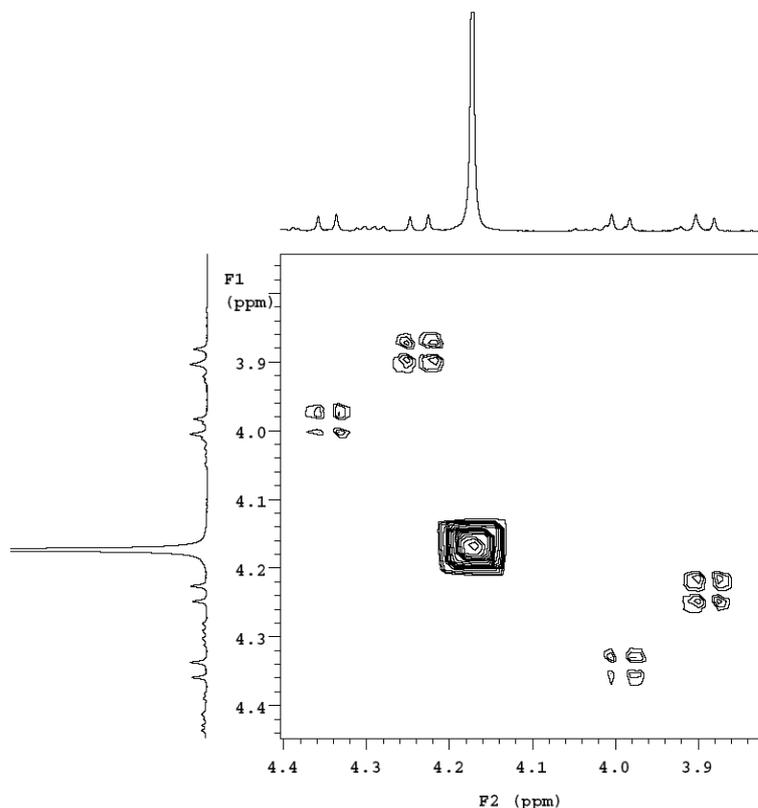


Рис. 189. Масс-спектры (ESI) комплекса  $[1]^+$  в ацетонитриле в присутствии adc ( $U_c = 5$  В)

$^1\text{H}$  ЯМР исследование проводилось для реакции  $[1]^+$  с btd. Что касается реакции  $[1]^+$  с adc, то углеродные спектры подходящего качества не были записаны при достигаемой концентрации комплекса, а в протонных спектрах всегда наблюдался только широкий сигнал от группы COOH алкина. В случае реакции с btd в спектре удалось зафиксировать сигналы от протонов метиленовых групп btd, что подтверждает образование продукта реакции.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр смеси  $[1]^+$  и btd ( $[1]^+ = 9 \times 10^{-3}$  М,  $[\text{btd}] = 9 \times 10^{-3}$  М) в  $\text{CD}_3\text{CN}$ , выдержанной в течение 90 минут, помимо сигналов от протонов пиридина и ацетилацетоната [109] показывает две пары дублетов при  $\delta$  3.88 и 4.24 ( $^2J_{\text{H,H}} = 13.5$  Гц), 3.99 и 4.35 м.д. ( $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$  Гц) (см. спектр  $^2\text{D}$  ЯМР (gCOSY) на рис. 190). Эта картина отвечает двум неэквивалентным стереотопным метиленовым группам, константы спин-спинового взаимодействия хорошо согласуются с геминальным взаимодействием. Эти расщепленные сигналы контрастируют с синглетной линией при 4.17 м.д. для метиленовых групп в свободном алкине. Сосуществование нескольких форм в растворе усложняло картину в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР, но спектр DOSY подтверждает, что эти протоны соответствуют аддукту кластера с btd. Полученные коэффициенты диффузии составляют  $25 \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с для свободного алкина,  $11 \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с для  $[1]^+$  и  $8.3 \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с для продукта реакции типа I [517].



**Рис. 190.** Спектр ЯМР (g-COSY) для смеси  $[1]^+$  и btd в  $CD_3CN$  (после 90 мин)

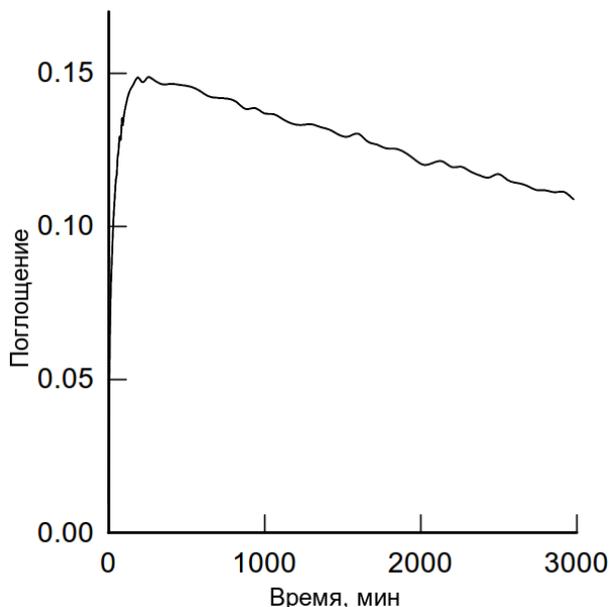
*Кинетические данные в присутствии добавленного пиридина.* Кинетические измерения в присутствии избытка пиридина проводились только для реакции  $[1]^+$  с btd [517]. При добавлении пиридина к раствору, содержащему адс, наблюдалось выпадение белого осадка (предположительно, соль пиридиния), что затрудняло изучение кинетики реакции. Концентрация алкина (btd) не менялась в ходе эксперимента (0.05 М), концентрация пиридина варьировалась в пределах 0.01–0.10 М. В этих условиях реакция  $[1]^+$  с btd показывает характерные спектральные изменения. Так, спектр  $[1]^+$  в ацетонитриле изначально не меняется при добавлении избытка пиридина (вплоть до 0.10 М), но со временем происходят спектральные изменения, которые приводят к исчезновению полосы при 550 нм и появлению полосы при 880 нм, соответствующей продукту типа I. Как и в отсутствие пиридина, кинетический след при 880 нм четко указывает на двухстадийную кинетику (рис. 191) и поэтому спектральные изменения описываются двумя экспонентами. Наблюдаемая константа скорости для первой стадии не зависит от концентрации пиридина  $k_{1obs} = (4.3 \pm 1.1) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ , что приводит к константе скорости второго порядка  $k_1 = (8.6 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  при концентрации алкина 0.05 М. Это значение хорошо согласуется со значением  $k_1 = (8.1 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ , полученным в эксперименте без пиридина. Таким образом, добавление пиридина не вызывает какие-либо изменения в кинетике образования продукта присоединения. Напротив, исчезновение полосы в ближней ИК области происходит с меньшей скоростью в присутствии пиридина и значения  $k_{2obs}$  показывают обратную зависимость от концентрации ру

(рис. 192). Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению 3 с  $a = (4.9 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ . Это согласуется с процессом, включающим начальную диссоциацию пиридина (уравнение 4) с образованием интермедиата  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_2 \cdot \text{btd}]^+$  и последующее превращение интермедиата на лимитирующей стадии (уравнение 5). Закон скорости для этого процесса описывается уравнением 6. Это уравнение упрощается в уравнение 3, в котором  $a = K_{2a}k_{2b}$ , если  $[\text{py}] \gg K_{2a}$ . Процесс такого типа мог бы также объяснить зависимость первого порядка по алкину, наблюдаемую для второй стадии в реакции с *adc*. В этом случае уравнение 5 могло бы описывать присоединение второй молекулы алкина к интермедиату, который образуется в уравнении 4, вызывая, таким образом, замещение пиридина на  $\eta^2$ -алкин с образованием  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\eta^2\text{-adc})(\text{py})_2 \cdot \text{adc}]^+$  и смещение полосы поглощения с 870 до 855 нм (рис. 188).

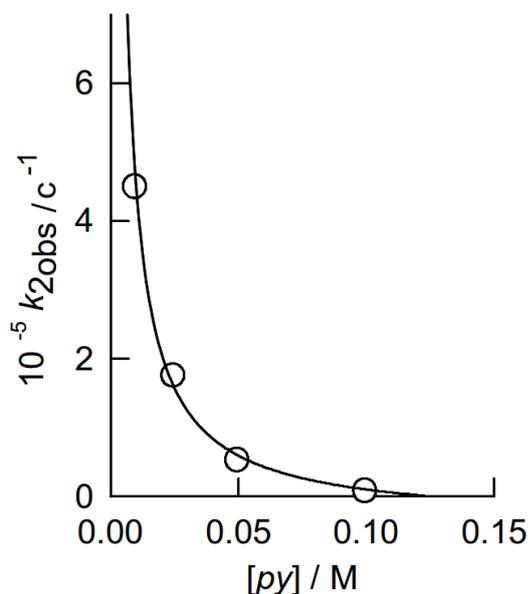
$$k_{2obs} = \frac{a}{[\text{py}]} \quad (\text{уравнение 3})$$



$$k_{2bs} = \frac{K_{2a}k_{2b}}{K_{2a} + [\text{py}]} \quad (\text{уравнение 6})$$



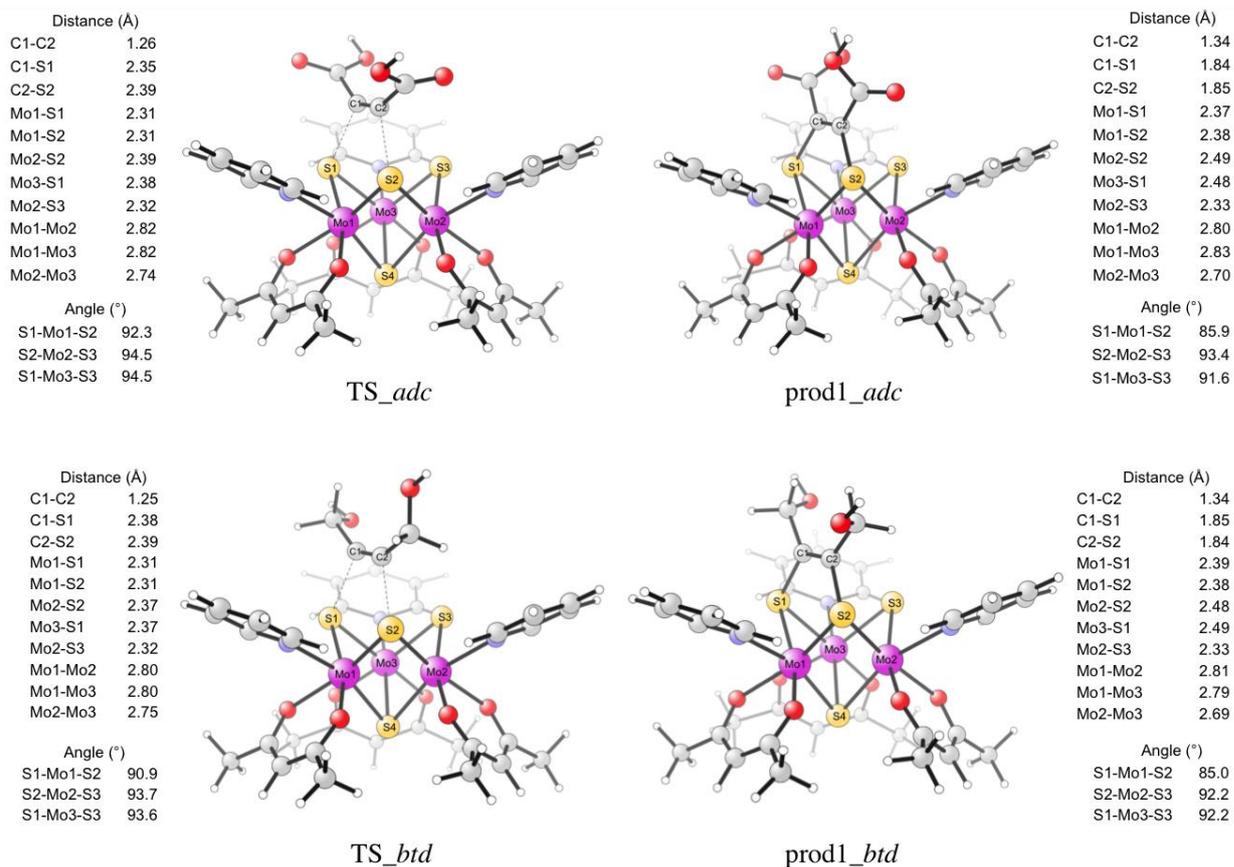
**Рис. 191.** Кинетический след при 880 нм для реакции  $[\mathbf{1}]^+$  с btd в ацетонитриле при добавлении избытка пиридина ( $T = 25.0^\circ\text{C}$ ,  $[\mathbf{1}^+] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{btd}] = 0.05 \text{ M}$ ,  $[\text{py}] = 0.05 \text{ M}$ )



**Рис. 192.** График зависимости  $[py]$  от константы скорости для реакции  $[1]^+$  с btd в  $CH_3CN$ . *Сплошные линии* соответствуют уравнения 3

*Теоретические расчеты образования продукта присоединения типа I.* В этом подразделе представлены результаты теоретического исследования образования продуктов циклоприсоединения типа I и детального анализа факторов, определяющих различия в реакционной способности btd и adc [517]. Для этого применялись два подхода: анализ энергии взаимодействия и искажения, а также метод граничных молекулярных орбиталей (FMO), который успешно используется для изучения реакций циклоприсоединения между органическими субстратами [519-523].

На первом этапе для изучения реакций с алкинами использовалась методология, которая ранее применялась для изучения взаимодействия между  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  и btd [286]. В соответствии с кинетическими результатами, расчеты показывают, что образование продукта типа I из  $[1]^+$  происходит в одну стадию через переходное состояние (TS), в котором формирование двух связей C-S происходит синхронно (рис. 193). Сравнение основных длин связей и углов переходных состояний TS1\_adc и TS1\_btd (рис. 193) свидетельствует лишь о малых различиях, связанных с природой алкина. В обоих случаях структуры переходных состояний близки к точечной группе симметрии  $C_s$  ( $d(S1-C1) \cong d(S2-C2)$  и  $d(Mo1-S1) \cong d(Mo1-S2)$ ) и характеризуются более короткими длинами связей Mo1-S1 и Mo1-S2 (2.31 Å в обоих случаях, около 2.33 Å в  $[1]^+$ ) и удлиненными расстояниями Mo2-S2 и Mo3-S1 (примерно на 0.05 Å) по сравнению с  $[1]^+$ . Расстояния Mo1-Mo2 и Mo1-Mo3 на 0.06 Å длиннее, чем Mo2-Mo3.



**Рис. 193.** Рассчитанные параметры (Å, °) для переходных состояний и продуктов типа I реакций между **1** и алкинами *adc* и *btd*

С энергетической точки зрения, реакция с *adc* имеет меньший активационный барьер. Значения свободных энергий активации составляют 13.3 и 21.9 ккал/моль для реакций с *adc* и *btd*, соответственно (Таблица 25), что качественно согласуется с кинетическими данными, согласно которым реакция с *adc* протекает быстрее. Кроме того, расчеты также показывают, что реакция с *adc* термодинамически более выгодная ( $\Delta G_r = -0.7$  ккал/моль), чем реакция с *btd* ( $\Delta G_r = 6.0$  ккал/моль). Положительное значение  $\Delta G_r$  в последнем случае указывает на эндергоническую реакцию, т.е. реакция с *btd* термодинамически запрещена. Тот факт, она в действительности протекает, можно объяснить использованием большого избытка алкина и наличием последующих экзергонических превращений продукта циклоприсоединения. Положительные значения  $\Delta G_r$  также получены для реакций **[1]**<sup>+</sup> с другими алкинами (см. ниже). Кроме того, нельзя исключать и то, что на значение и знак  $\Delta G_r$  может влиять применяемый в расчете функционал. В действительности, недавние исследования по вычислению термодинамических параметров для реакций циклоприсоединения между органическими соединениями свидетельствуют о том, что в некоторых случаях использование функционала B3LYP приводит к большим ошибкам [519]. Это побудило нас провести дополнительные расчеты с применением различных функционалов. Результаты показывают, что, хотя абсолютные значения свободных энергий в значительной степени зависят от выбранного функционала, относительная разница между величинами для двух реакций

является практически постоянной величиной:  $\Delta G^\ddagger(\text{btd}) - \Delta G^\ddagger(\text{adc}) \approx 8$  ккал/моль и  $\Delta G_r(\text{btd}) - \Delta G_r(\text{adc}) \approx 6$  ккал/моль [517].

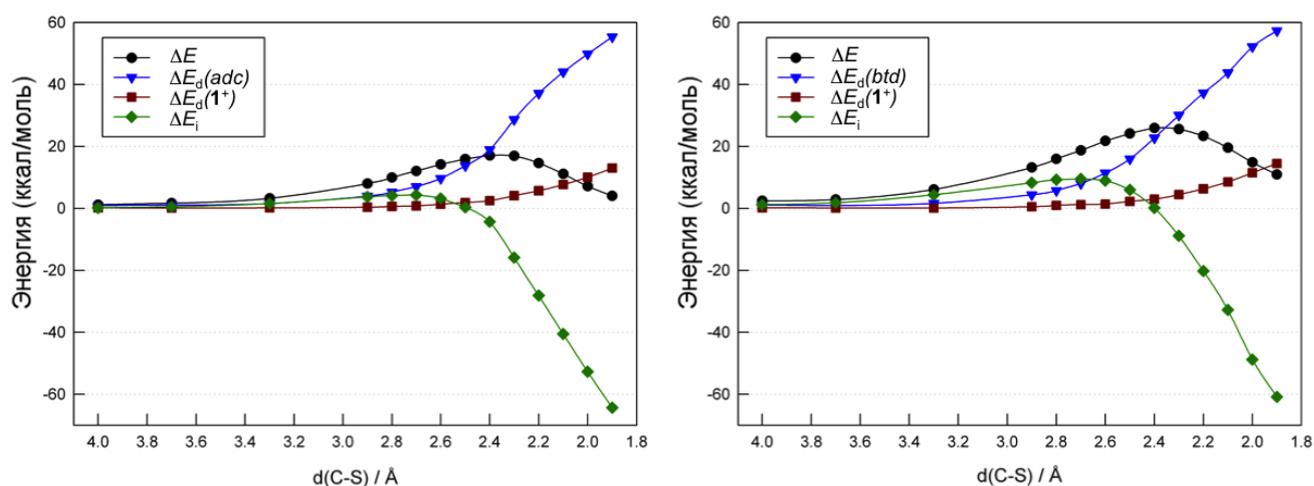
Т а б л и ц а 25

**Свободные энергии активации ( $\Delta G^\ddagger$ ) и реакции ( $\Delta G_r$ ), электронные энергии активации ( $\Delta E^\ddagger$ ) и реакции ( $\Delta E_r$ ), энергии искажения ( $\Delta E_d^\ddagger$  алкин,  $\Delta E_d^\ddagger$  кластер,  $\Delta E_d^\ddagger$  общ. =  $\Delta E_d^\ddagger$  алкин +  $\Delta E_d^\ddagger$  кластер) и взаимодействия ( $\Delta E_i^\ddagger$ ) в ккал/моль для образования продуктов типа I реакций комплекса  $[1]^+$  с алкинами adc и btd**

	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G_r$	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta E_r$	$\Delta E_d^\ddagger$ алкин	$\Delta E_d^\ddagger$ кластер	$\Delta E_d^\ddagger$ общ.	$\Delta E_i^\ddagger$
adc	13.3	-0.7	17.2	3.6	20.9	2.8	23.8	-6.6
btd	21.9	6.0	25.0	9.6	23.0	3.1	26.1	-1.1

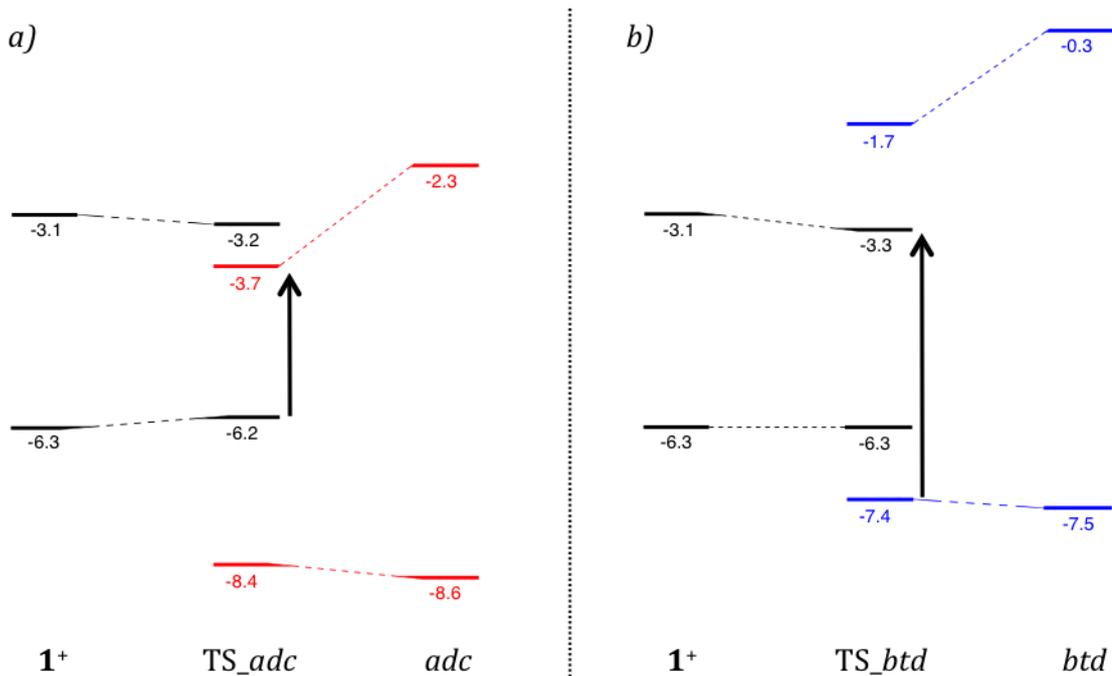
Результаты расчетов, представленные выше, показывают, что факторы, контролирующие различия в реакционной способности двух алкинов, не могут быть четко приписаны к геометрическим различиям в строении переходных состояний. Для выяснения причин разной реакционной способности проводились расчеты с применением подхода, основанного на анализе энергии искажения и взаимодействия, и метода граничных молекулярных орбиталей (FMO). Эти подходы успешно использовались для изучения перциклических реакций, в частности, реакции [3+2] циклоприсоединения [519-525]. Общая электронная энергия ( $\Delta E(x)$ ) вдоль выбранной координаты реакции  $x$ , которая соединяет реагенты и продукты, разделяется на энергию искажения ( $\Delta E_d(x)$ ), которая требуется для искажения структуры реагентов относительно их основных состояний в каждой точке вдоль координаты реакции, и энергию взаимодействия ( $\Delta E_i(x)$ ) между этими искаженными фрагментами. Энергетическая диаграмма искажения-взаимодействия, полученная для реакции между  $[1]^+$  и алкинами adc и btd, используя расстояния C-S в качестве координаты реакции ( $x = d(S1-C1) = d(S2-C2)$ ), представлена на рис. 194. Значения энергий  $\Delta E_d$  и  $\Delta E_i$ , вычисленных в переходных состояниях, приведены в Таблице 25. Выбранная координата реакции проходит ярко выраженные изменения в ходе реакции, начиная с 4.0 Å (значение, близкое к невзаимодействующим реагентам) до 1.9 Å (значение, близкое к образованию продуктов циклоприсоединения). Во всех случаях на начальных стадиях реакции (приблизительно между 4.0 и 2.8 Å) общая энергия ( $\Delta E(x)$ ) увеличивается монотонно по мере сближения реагентов, указывая на отсутствие аддуктов кластер-алкин. Такая постепенная дестабилизация является результатом сложения двух неблагоприятных параметров; энергии, необходимой для искажения реагентов, и неблагоприятного взаимодействия между этими искаженными формами. Как ожидалось из уже изогнутой геометрии фрагмента  $Mo(\mu-S)_2$  в  $[1]^+$  (угол S-Mo-S 97.1°), энергия искажения этого фрагмента,  $\Delta E_d(\text{кластер})$ , на протяжении всего процесса намного меньше, чем энергия

искажения  $\Delta E_d$ (алкин), и графики  $\Delta E_d$ (кластер) для реакций с обоими алкинами практически одинаковые. Это подтверждается схожестью значений  $\Delta E_d^\ddagger$ (кластер) в геометриях переходного состояния (около 3 ккал/моль, Таблица 25). Основной вклад в энергию искажения вносит деформация алкинов, которая затрагивает значительные изменения в углах R-C $\equiv$ C (R= -COOH; -CH<sub>2</sub>OH). Значения  $\Delta E_d^\ddagger$ (алкуне) в переходных состояниях составляют 20.9 и 23.0 ккал/моль для adc и btd, соответственно. Энергия  $\Delta E_i$  в обоих случаях незначительна на начальном этапе реакции и постепенно возрастает по мере сближения реагентов из-за стерического отталкивания Паули. На расстояниях между 2.5 и 2.8 Å  $\Delta E_i$  достигает максимума, и в этом диапазоне наблюдается уже заметные различия в графиках для adc и btd,  $\Delta E_{i-\max}$ (btd) на 5 ккал/моль больше, чем  $\Delta E_{i-\max}$ (adc). Эта разница остается примерно постоянной при более коротких расстояниях, значения  $\Delta E_i$  для обеих реакций уменьшаются практически линейным образом до образования продуктов циклоприсоединения. Интересно, что для реакции с adc энергия взаимодействия  $\Delta E_i$  становится отрицательной на расстоянии, которое примерно на 0.1 Å короче, чем для btd (значения 2.5 и 2.4 Å, соответственно). Это, по-видимому, является основным фактором, определяющим различие в длинах связей C-S в TS1\_adc и TS1\_btd. Вычисленные значения  $\Delta E_i^\ddagger$  для геометрий TS равны -6.6 и -1.1 ккал/моль, соответственно (Таблица 25). Это означает, что взаимодействие кластер-алкин в TS1\_adc стабилизируется на 5.5 ккал/моль больше, чем в TS1\_btd. В целом, несмотря на геометрическую схожесть между переходными состояниями TS1\_btd и TS1\_adc, как фактор искажения, так и фактор взаимодействия способствуют более низкому активационному барьеру для реакции с adc: затрата энергии на искажение реагентов на 2.3 ккал/моль меньше, а взаимодействие между реагентами на 5.5 ккал/моль сильнее в случае с adc [517].



**Рис. 194.** Анализ энергий искажения и взаимодействия реакций  $[1]^+$  с adc (слева) и btd (справа). Общая электронная энергия ( $\Delta E$ , черный), энергия искажения алкина ( $\Delta E_d$ (алкин), синий) и кластера ( $\Delta E_d$ (кластер), коричневый), энергия взаимодействия ( $\Delta E_i$ , зеленый) вдоль координаты реакции, проецированной на две образующиеся связи C-S. Энергии вычислены на уровне B3LYP/BS2(PCM) //B3LYP/BS1(PCM)

Для того чтобы лучше понять различие в  $\Delta E_i$ , были вычислены энергии значимых граничных молекулярных орбиталей для основных состояний  $[1]^+$ , adc и btd, а также переходных состояний TS\_adc и TS\_btd на уровне B3LYP/BS2(PCM)//B3LYP/BS1(PCM). На рис. 195 левые и правые колонки каждой диаграммы показывают энергии HOMO и LUMO основных состояний  $[1]^+$  и алкинов. В центре диаграмме расположены уровни энергий этих же орбиталей в переходном состоянии. Как видно из диаграмм, энергия орбиталей HOMO увеличивается, а энергия LUMO уменьшается в переходных состояниях. Таким образом, зазоры HOMO-LUMO двух взаимодействующих форм в переходном состоянии сокращаются по сравнению с основными состояниями, что облегчает взаимодействие между молекулярными орбиталями. В соответствии с незначительной разницей в энергиях искажения для  $[1]^+$  ( $\Delta E_d^\ddagger$  кластер, Таблица 25), энергии HOMO и LUMO  $[1]^+$  в переходных состояниях TS\_adc и TS\_btd приблизительно одинаковые. Напротив, в случае алкинов энергии HOMO и LUMO заметно отличаются в зависимости от природы алкина. Для adc HOMO и LUMO приблизительно на 1 и 2 эВ ниже по энергии, чем соответствующие орбитали btd, как в основном, так и в переходном состоянии. Анализ этих орбиталей показывает, что дополнительная стабилизация вызвана большей степенью делокализации на заместителях в случае adc, что связано с большим электроноакцепторным характером группы  $-\text{COOH}$  по сравнению с  $-\text{CH}_2\text{OH}$ . В итоге, энергетический зазор HOMO-LUMO между  $[1]^+$  и алкином гораздо меньше в случае TS\_adc (2.5 эВ) и составляет 4.1 эВ в TS\_btd. Качественно эти результаты согласуются с тенденцией, наблюдаемой для энергий взаимодействия  $\Delta E_i^\ddagger$  в TS\_adc и TS\_btd, которую можно объяснить более благоприятными взаимодействиями между граничными орбиталями в TS\_adc из-за дополнительной орбитальной стабилизации, вызванной карбоксилатными заместителями [517].



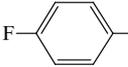
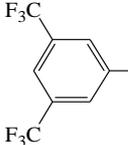
**Рис. 195.** Энергии НОМО и LUMO в эВ (уровень B3LYP/BS2(PCM) //B3LYP/BS1(PCM))  $[1]^+$  и алкина (a, adc; b, btd) в основных и переходных состояниях. Стрелками показаны наименьшие зазоры НОМО-LUMO для каждого переходного состояния

### 3.3.3.2. Взаимодействие $[M_3S_4(acac)_3(py)_3](PF_6)$ ( $M = Mo, W$ ) с другими алкинами

Дальнейшее исследование реакционной способности комплексов  $\{M_3S_4\}$  было продолжено в двух направлениях. Во-первых, изучались реакции  $[Mo_3S_4(acac)_3(py)_3]^+$  ( $[1]^+$ ) с другими алкинами (симметричными и несимметричными), содержащими различные заместители. Во-вторых, с целью выяснения влияния природы металла на реакционную способность изучались реакции вольфрамового аналога  $[W_3S_4(acac)_3(py)_3]^+$  ( $[2]^+$ ) с тем же рядом алкинов [516].

В отличие от комплекса  $[1]^+$ , который реагирует со всеми алкинами, представленными в Таблице 26, как симметричными (dmad), так и несимметричными (PrA, PhA,  $^F$ PhA и  $^{CF_3}$ PhA), комплекс  $[2](PF_6)$  не вступает в реакции ни с одним из них в тех же экспериментальных условиях. Ранее было обнаружено, что аква-комплекс вольфрама  $[W_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  не реагирует с ацетиленом в отличие от  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  [279]. Выяснение причины различного поведения комплексов  $[1]^+$  и  $[2]^+$  обсуждается ниже [516].

## Список исследуемых в работе алкинов

Полное название	Аббревиатура	R-C1≡C2-R'	
		-R	-R'
пропаргиловый спирт	<b>PrA</b>	-H	-CH <sub>2</sub> OH
1-бутин-1,4-диол	btd	-CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>2</sub> OH
ацетилендикарбоновая кислота	adc	-COOH	-COOH
диметилвый эфир ацетилендикарбоновой кислоты	dmad	-COOCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>3</sub>
фенилацетилен	<b>PhA</b>		-H
1-этинил-4-фторбензол	<b><sup>F</sup>PhA</b>		-H
1-этинил-3,5-бис(трифторметил)бензол	<b><sup>CF<sub>3</sub></sup>PhA</b>		-H

Реакция  $[1]^+$  с избытком **dmad** вызывает спектральные изменения, иллюстрированные на рис. 196. Эксперименты с привлечением метода остановленного потока показывают исчезновение полосы при 870 нм, за чем следует гораздо более медленный процесс, приводящий к исчезновению этой полосы, который может быть измерен с помощью обычного спектрофотометра. Первый процесс можно описать как протекающий в одну кинетическую стадию, значения  $k_{1obs}$  линейно зависят от концентрации алкина (рис. 197, уравнение 1),  $k_1 = (35 \pm 1) \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ . Второй процесс также протекает в одну стадию, значения  $k_{2obs}$  показывают насыщение по отношению к концентрации алкина (рис. 198), и описывается уравнением 2 с  $k_2 = (3.4 \pm 0.4) 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  и  $K = (38 \pm 5) \text{ M}^{-1}$ . Реакции с остальными алкинами (**PrA**, **PhA**, **<sup>F</sup>PhA** и **<sup>CF<sub>3</sub></sup>PhA**) изучались на традиционном спектрофотометре и также показывают две кинетические стадии, соответствующие появлению и последующему исчезновению полос в области 845-900 нм (Таблица 27). Для некоторых алкинов наблюдаемые константы скорости для первой стадии подчиняются уравнению 1 [516].

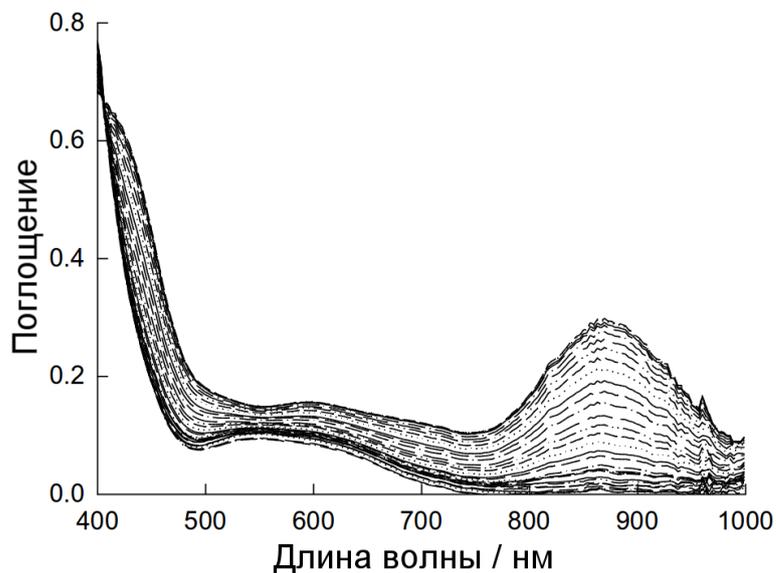


Рис. 196. Спектральные изменения для реакции  $[1]^+$  с dmad в  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $T = 25.0^\circ\text{C}$ ,  $[1^+] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{dmad}] = 0.017 \text{ M}$ ;  $\tau = 10 \text{ c}$ )

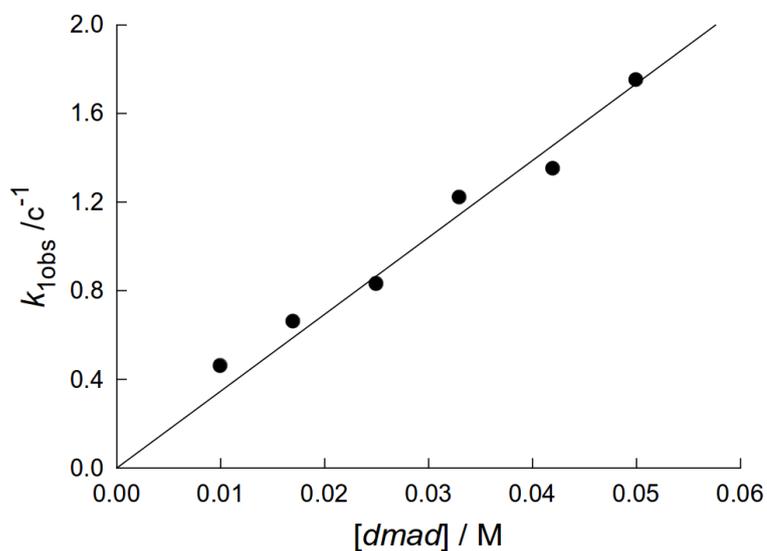


Рис. 197. График зависимости  $[\text{dmad}]$  от константы скорости для первой кинетической стадии в реакции  $[1]^+$  с dmad в  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Сплошная линия соответствует уравнению 1

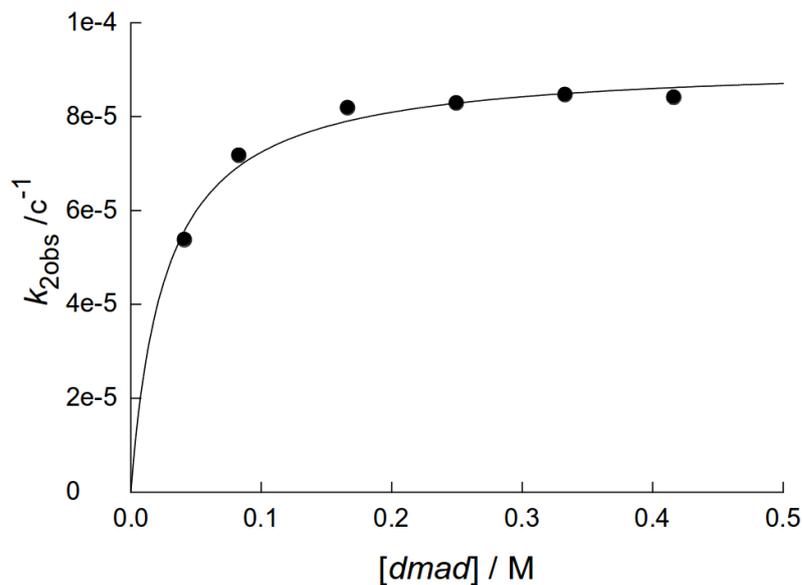


Рис. 198. График зависимости  $[\text{dmad}]$  от константы скорости для второй кинетической стадии в реакции  $[1]^+$  с dmad в  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Сплошная линия построена в соответствии с уравнением 2

В то же время для *PrA* и *PhA* на графиках зависимости  $k_{1obs}$  от [алкин] наблюдается ненулевой отрезок, отсекаемый на оси ординат, и эти данные соответствуют уравнению 3. Значения  $k_1$  и  $k_{-1}$  для различных алкинов приведены в Таблице 27. Что касается зависимости  $k_{2obs}$  от [алкин], то для *dmad* и *PhA* наблюдается насыщение, а алкины *PrA* и  $CF_3PhA$  показывают отсутствие этой зависимости.

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

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

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

Т а б л и ц а 27

**Кинетические данные для реакций комплекса  $[1]^+$  с алкинами в  $CH_3CN$  или  $CH_2Cl_2$  при  $25.0^\circ C$**

Алкин	Растворитель	Полоса (нм) <sup>[a]</sup>	$k_1$ ( $M^{-1} c^{-1}$ ) <sup>[b]</sup>	$k_{-1}$ ( $c^{-1}$ )	$k_2$ <sup>[c]</sup>	$K$ ( $M^{-1}$ )
adc	MeCN	870 855	$7.8 \pm 0.2$		$(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-3} M^{-1} c^{-1}$ <sup>[e],[f]</sup>	
btd	MeCN	880	$(8.1 \pm 0.1) \times 10^{-3}$		$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-4} M^{-1} c^{-1}$	
dmad	MeCN	870	$35 \pm 1$		$(3.4 \pm 0.4) \times 10^{-3} M^{-1} c^{-1}$	$38 \pm 5$
dmad	$CH_2Cl_2$	845 875	$8.0 \pm 0.2$		$(5.6 \pm 0.5) \times 10^{-4} M^{-1} c^{-1}$ <sup>[f],[g]</sup>	
PrA	MeCN	898	$(3.74 \pm 0.07) \times 10^{-3}$	$(9 \pm 1) \times 10^{-5}$	$(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-4} c^{-1}$	
PhA	MeCN	890	$(3.3 \pm 0.1) 10^{-3}$	$(2.7 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-3} M^{-1} c^{-1}$	$1.2 \pm 0.4$
PhA	$CH_2Cl_2$	890	$(4 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(1.15 \pm 0.04) \times 10^{-3} M^{-1} c^{-1}$	
$^tPhA$	MeCN	892	$(8.7 \pm 0.2) \times 10^{-3}$		<sup>[h]</sup>	
$CF_3PhA$	MeCN	892	$(1.36 \pm 0.07) \times 10^{-2}$		$(1.42 \pm 0.04) \times 10^{-4} c^{-1}$	

[a] Максимум полосы поглощения для продукта типа I. В тех случаях, когда появляются две длины волны, они соответствуют положению полос для двух различных промежуточных продуктов, последовательно образующихся. Первая длина волны соответствует первому интермедиату. [b] Появление полосы поглощения в ближней ИК-области. [c] Исчезновение полосы поглощения в ближней ИК-области. В зависимости от природы алкина константы скорости для этой стадии либо показывают насыщение по отношению к алкину (значения  $K$  в уравнении 2 включены в Таблицу 27), либо имеют нулевой или первый порядок по отношению к алкину ( $c^{-1}$  или  $M^{-1} c^{-1}$ ). [e] Три кинетические стадии, вторая стадия показывает сдвиг полосы от 870 к 855 нм. Константы скорости для второй стадии показывают зависимость от концентрации алкина вида  $a + b$  [adc] с  $a = (4.7 \pm 0.6) 10^{-3} c^{-1}$  и  $b = 0.19 \pm 0.02 M^{-1} c^{-1}$ . [f] В этом случае приведенное значение соответствует третьей стадии, которая описывается уравнением вида  $a + b$  [adc] с  $a = (2.4 \pm 0.2) 10^{-4} c^{-1}$  и значением  $b$ , приведенным в Таблице. [g] Три кинетические стадии, вторая стадия показывает сдвиг полосы от 845 к 875 нм. Константа скорости для второй

стадии не зависит от концентрации алкина,  $k_{2\text{obs}} = (6 \pm 2) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ . [h] Кинетические данные для этой стадии не получены

Данные в Таблице 27 показывают, что значения констант скорости находятся в широком диапазоне (разница может достигать четырех порядков) [516]. Реакция с *dmad* является самой быстрой. Такие активированные ацетиленкарбоксилаты обычно используются в клик-химии [526-530]. Замена ацетонитрила на хлористый метилен не значительно сказывается на константах (разница меньше, чем один порядок). Для фенилацетилена и его производных скорость реакции увеличивается с ростом числа электроноакцепторных заместителей на фенильном кольце, но эти изменения не столь значительны (разница в пределах одного порядка). Реакция с *btd* лишь в два раза быстрее, чем реакции с *PrA*, т.е. скорость реакции мало зависит от того, внутренний или внешний алкин вступает в реакцию. Как было сказано выше, для некоторых алкинов кинетика циклоприсоединения показывает ненулевой отрезок на оси ординат (уравнение 3). Анализ спектральных изменений указывает на то, что величина изменений возрастает с концентрацией алкина, показывая тем самым, что эти реакции протекают в условиях обратимости. На самом деле, значения константы равновесия для процесса циклоприсоединения, полученные в растворе ацетонитрила из отношения  $k_1/k_{-1}$  (41 и 12  $\text{M}^{-1}$  для *PrA* и *PhA*, соответственно) хорошо согласуются с таковыми, полученными из уравнения 4, описывающего изменения суммарного поглощения на первой кинетической стадии при максимуме длины волны (24 и 15  $\text{M}^{-1}$  для *PrA* и *PhA*, соответственно) [531].

$$\Delta Abs = \frac{[1^+]K \Delta \epsilon_{[\text{алкин}]}}{1+K_{[\text{алкин}]}} \quad (\text{уравнение 4}),$$
 где  $\Delta \epsilon$  - увеличение молярной поглощаемости в результате образования продукта реакции.

Образование продукта [3+2] циклоприсоединения на первой стадии также подтверждается спектрами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР, 2D HSQC и HMBC для аддукта  $[\text{Mo}_3\text{S}_2(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)(\text{асас})_3(\text{ру})_3](\text{PF}_6)$ , выделенного из реакции  $[1]^+$  с *dmad* в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (см. экспериментальную часть) [516]. Присоединение алкина к  $[1]^+$  приводит к понижению симметрии комплекса, что вызывает неэквивалентность всех трех пиридиновых и ацетилацетонатных лигандов. В результате этого в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре  $[\text{Mo}_3\text{S}_2(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)(\text{асас})_3(\text{ру})_3](\text{PF}_6)$  наблюдается шесть синглетных сигналов от метильных групп лиганда *асас* (вместо трех для  $[1]^+$ ) и три синглета от протонов  $\text{H}^{2,6}$ , ближайших к атому азота, лиганда *ру* (вместо одного для  $[1]^+$ ). Помимо этого, появляются характерные синглеты при 3.44 и 3.48 м.д., соответствующие метильным группам *dmad*, которые также становятся неэквивалентными в результате присоединения алкина к кластеру (свободный алкин (*dmad*) показывает одну синглетную линию при 3.88 м.д.). Отнесение сигналов в спектре  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР проводилось при помощи протон-углеродной корреляции методами гетероядерной одноквантовой и многосвязной корреляционной спектроскопии (HSQC и HMBC). Метод HSQC соотносит напрямую связанные ядра  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , показывая тем

самым, какие сигналы соответствуют лигандам асас и ру и дитиоловому фрагменту  $S_2C_2(CO_2Me)_2$ . В частности, два резонанса при 52.99 и 53.06 м.д. могут быть отнесены к метильным группам  $CO_2Me$ . Четвертичные атомы углерода идентифицированы по удаленной C-H корреляции методом НМВС. Так, карбонильные атомы углерода CO-асас появляются как группа из шести синглетов в области 188 – 193 м.д., показывая корреляцию с СН и  $CH_3$  (двухсвязная корреляция). Карбоксилатные метильные группы *dmad* показывают трехсвязную корреляцию с карбоксильными атомами углерода  $COOCH_3$ , которые проявляются при 165.6 и 165.9 м.д. Два оставшихся сигнала при 133.1 и 136.7 м.д. не коррелируют ни с одним из атомов водорода и, следовательно, должны относиться к олефиновым атомам углерода алкенидитиолового мостикового лиганда  $(-SC(COOCH_3)=C(COCH_3)S-)$ , для которого ближайшие атомы водорода находятся на расстоянии в 4 связи. Эти значения хорошо согласуются с данными для аддуктов  $[W_3(\mu_3-S)(\mu-O)(\mu-S)(\mu-SCH=CH_2)(NCS)_9]^{4-}$  ( $\mu-SCH=CH_2$  149.9 м.д.) [279], и  $[(Cr'Mo)_2(\mu_2-S_2CH_2)(\mu_2-SCH=CHS)]$  ( $\mu_2-SCH=CHS$  147.4 м.д.) [278].

*Теоретические расчеты.* Для выяснения различий в реакционной способности  $[1]^+$  и  $[2]^+$  проводились расчеты методом DFT. Рассчитанные свободные энергии активационного процесса ( $\Delta G^\ddagger$ ) и образования продукта циклоприсоединения ( $\Delta G_T$ ) представлены в Таблице 28 [516]. Несмотря на разнообразие используемых алкинов, рассчитанные значения  $\Delta G^\ddagger$  и  $\Delta G_T$  этих реакций не превышают 10 ккал/моль, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Как с термодинамической, так и с кинетической точек зрения алкины можно разделить на две группы. Первая группа – это *adc* и *dmad*, вторая группа – оставшиеся алкины. Для второй группы значения  $\Delta G_T$  отвечают эндергоническим процессам (см. комментарии в разделе **3.3.3.1**). Значения  $\Delta G^\ddagger$  для реакций с *adc* и *dmad* существенно ниже таковых для алкинов второй группы, что коррелирует с экспериментальными константами скорости (Таблица 28), и может объясняться на основании проведенных расчетов методом FMO, обсуждаемых в **3.3.3.1**. Электроноакцепторные заместители, такие как  $COOH$  и  $COOCH_3$ , приводят к понижению энергии HOMO и LUMO алкинов, что обеспечивает более эффективное взаимодействие с кластером. Реакции с симметричным *btd* и несимметричным PhA имеют близкие активационные барьеры, что объясняет схожие значения констант скорости.

**Свободные энергии активации ( $\Delta G^\ddagger$ ) и реакции ( $\Delta G_r$ ) в ккал/моль для образования продуктов типа I реакций между 1 и 2 с алкинами, а также разница между этими параметрами  $\Delta\Delta G = G([2]^+) - \Delta G([1]^+)$**

Алкин	$[1]^+$		$[2]^+$		$\Delta\Delta G = G([2]^+) - \Delta G([1]^+)$	
	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G_r$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G_r$	$\Delta\Delta G^\ddagger$	$\Delta\Delta G_r$
adc	13.3	-0.7	13.8	7.9	0.5	8.6
dmad	11.9	-2.1	14.3	8.4	2.5	10.5
btd <sup>[a]</sup>	21.9	6.0	24.3	16.5	2.4	10.5
PrA	23.1	5.3	27.1	15.7	4.0	10.4
PhA	21.6	4.9	24.8	16.3	3.2	11.4
FPhA	21.3	5.3	25.4	14.9	4.1	9.6
CF <sub>3</sub> PhA	18.3	3.4	21.7	12.3	3.4	8.9

[a] Для реакции между  $[1]^+$  и btd:  $\Delta E^\ddagger = 25.0$  ккал моль<sup>-1</sup>;  $\Delta E_r = 9.6$  ккал моль<sup>-1</sup>. Для реакции между  $[2]^+$  и btd,  $\Delta E^\ddagger = 30.6$  ккал моль<sup>-1</sup>;  $\Delta E_r = 21.4$  ккал моль<sup>-1</sup>

В Таблице 29 суммированы вычисленные расстояния для переходных состояний и продуктов реакций. Интересно, что геометрические параметры практически не меняются при варьировании алкинов, как уже отмечалось при обсуждении реакции adc и btd. Ожидаемо, терминальные алкины приводят к менее симметричным структурам. Симметричные внутренние алкины adc, dmad и btd дают переходные состояния с расстояниями  $d(C1-S1) \approx d(C2-S2)$  и  $d(Mo1-S1) \approx d(Mo1-S2)$ , указывая на высокосинхронный процесс. Степень синхронности [532, 533] может быть вычислена, исходя из разницы в расстояниях C-S и Mo-S в пятичленных циклах переходных состояниях (уравнения 5 и 6). Полученные значения  $\Delta r(C-S)$  and  $\Delta r(Mo-S)$  указаны в Таблице 29 и показывают, что реакции с симметричными алкинами относятся в значительной степени к синхронным процессам, в то время как реакции с терминальными алкинами являются асинхронными (значения  $\Delta r(C-S)$  достигают 0.4 Å). Во всех случаях, в продуктах присоединения, разница в длинах связей C-S и Mo-S становится значительно ниже по сравнению с переходными состояниями, что характеризуется низкими значениями  $\Delta r(C-S)$  и  $\Delta r(Mo-S)$  (Таблица 29).

$$\Delta r(C-S) = |d(C1-S1) - d(C2-S2)| \text{ (уравнение 5)}$$

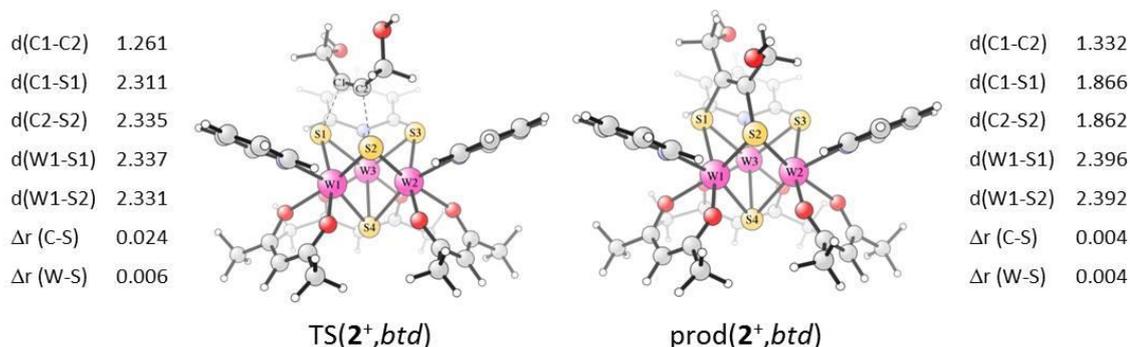
$$\Delta r(Mo-S) = |d(Mo1-S1) - d(Mo1-S2)| \text{ (уравнение 6)}$$

**Расстояния C-S и Mo-S (*d*) и значения  $\Delta G$  [Å] для переходных состояний и продукта типа I реакций [3+2] циклоприсоединения между [1]<sup>+</sup> и алкинами<sup>[a]</sup>**

Расстояние	Внутренние алкины			Терминальные алкины			
	adc	dmad	btd	PrA	PhA	<sup>F</sup> PhA	<sup>CF<sub>3</sub></sup> PhA
<i>d</i> (C1-C2)	1.211	1.211	1.211	1.208	1.211	1.211	1.210
	TS(1 <sup>+</sup> ,adc)	TS(1 <sup>+</sup> ,dmad)	TS(1 <sup>+</sup> ,btd)	TS(1 <sup>+</sup> ,PrA)	TS(1 <sup>+</sup> ,PhA)	TS(1 <sup>+</sup> , <sup>F</sup> PhA)	TS(1 <sup>+</sup> , <sup>CF<sub>3</sub></sup> PhA)
<i>d</i> (C1-C2)	1.256	1.256	1.254	1.253	1.26	1.261	1.259
<i>d</i> (C1-S1)	2.352	2.354	2.397	2.337	2.573	2.575	2.557
<i>d</i> (C2-S2)	2.393	2.394	2.386	2.407	2.169	2.168	2.169
<i>d</i> (Mo1-S1)	2.308	2.308	2.311	2.311	2.304	2.305	2.299
<i>d</i> (Mo1-S2)	2.305	2.306	2.307	2.308	2.326	2.327	2.328
$\Delta r$ (C-S)	0.041	0.040	0.011	0.070	0.404	0.407	0.388
$\Delta r$ (Mo-S)	0.003	0.002	0.004	0.003	0.022	0.022	0.029
	prod(1 <sup>+</sup> ,adc)	prod(1 <sup>+</sup> ,dmad)	prod(1 <sup>+</sup> ,btd)	prod(1 <sup>+</sup> ,PrA)	prod(1 <sup>+</sup> ,PhA)	prod(1 <sup>+</sup> , <sup>F</sup> PhA)	prod(1 <sup>+</sup> , <sup>CF<sub>3</sub></sup> PhA)
<i>d</i> (C1-C2)	1.338	1.337	1.336	1.332	1.337	1.337	1.335
<i>d</i> (C1-S1)	1.838	1.840	1.846	1.816	1.848	1.847	1.845
<i>d</i> (C2-S2)	1.846	1.841	1.842	1.835	1.811	1.812	1.811
<i>d</i> (Mo1-S1)	2.374	2.376	2.385	2.393	2.387	2.386	2.386
<i>d</i> (Mo1-S2)	2.381	2.385	2.380	2.393	2.391	2.393	2.393
$\Delta r$ (C-S)	0.008	0.001	0.004	0.019	0.037	0.035	0.034
$\Delta r$ (Mo-S)	0.007	0.009	0.005	0.000	0.004	0.007	0.007

[a] Для комплекса [1]<sup>+</sup> рассчитанные расстояния  $d(\text{Mo1-S1}) = d(\text{Mo2-S2}) = 2.325 \text{ \AA}$  [517]

Схожие расчеты проведены и для реакций [2]<sup>+</sup> с алкинами (Таблица 29). В качестве примера на рис. 199 представлены структуры переходного состояния и продукта [3+2] циклоприсоединения, относящиеся к реакции [2]<sup>+</sup> с btd. Как видно из данных в Таблице 29, замещение молибдена на вольфрам приводит к увеличению значений  $\Delta G_r$  (приблизительно на 10 ккал/моль), что соответствует эндергоническим реакциями со всеми алкинами. При этом вычисленные значения  $\Delta G^\ddagger$  увеличиваются незначительно по сравнению с молибденовым аналогом (больше на 0.5-4.1 ккал/моль). Эти значения являются типичными для реакций, протекающих при комнатной температуре. Таким образом, отсутствие реакций между [2]<sup>+</sup> и алкинами не связано с высокими активационными барьерами (кинетическими причинами), а вызвано термодинамическим запретом [516].



**Рис. 199.** Оптимизированные структуры переходного состояния (слева) и продукта типа I (справа) реакции [3+2] циклоприсоединения между [2]<sup>+</sup> и btd. Расстояния C-S и W-S приведены в Å

Реакции [1]<sup>+</sup> и [2]<sup>+</sup> с btd также анализировались с применением модели активационной деформации (ASM) [523, 534-536] подобно тому, как описывалось выше для реакций [1]<sup>+</sup> с adc и btd. Детальное описание результатов анализа приведено в соответствующей статье [516]. По этим данным можно сделать следующие заключения: а) природа металлического центра в кластере ([1]<sup>+</sup> или [2]<sup>+</sup>) не влияет существенно на энергию, необходимую для деформации алкина (btd); б) энергетические затраты на деформацию кластера одинаковые в обоих случаях. Таким образом, различие в реакционной способности [1]<sup>+</sup> и [2]<sup>+</sup> можно объяснить только на основании энергий взаимодействия между искаженными фрагментами (см. 3.3.3.1).

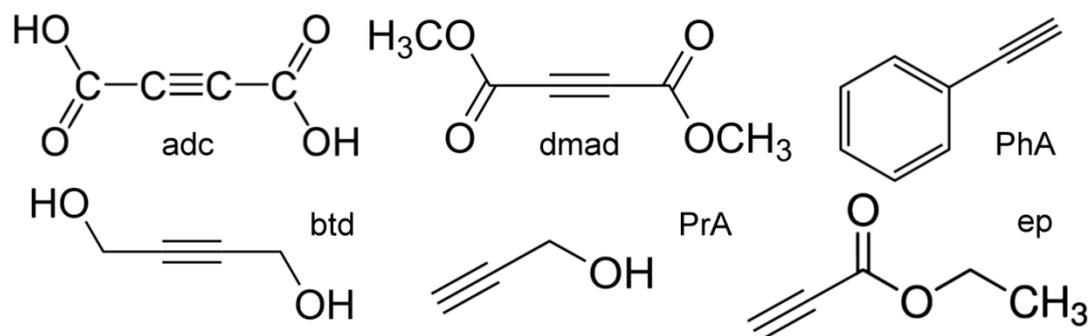
Анализ разложения энергии локализованных молекулярных орбиталей (LMO-EDA) [537] использовался для дальнейшего разложения вычисленных энергий взаимодействия на электростатическую ( $\Delta E_{es}$ ), обменную ( $\Delta E_{ex}$ ), отталкивающую ( $\Delta E_{rep}$ ), поляризационную ( $\Delta E_{pol}$ ) и дисперсионную ( $\Delta E_{disp}$ ) составляющие. Такое разложение показывает, что значения для большинства из этих энергий практически идентичны для обеих реакций (реакций [1]<sup>+</sup> и [2]<sup>+</sup>). Заметная разница наблюдается только в случае поляризационного вклада ( $\Delta E_{pol}$ ). Параметр  $\Delta E_{pol}$  происходит из-за смешивания незанятых орбиталей внутри каждого фрагмента из-за присутствия других (поляризация) и между двумя фрагментами (перенос заряда), указывая на то, что переход от молибдена к вольфраму вызывает изменения в электронной структуре кластера, которые приводят к ослаблению внутри- и межфрагментарных орбитальных взаимодействий. Эти изменения становятся более ярко выраженными по мере сближения реагентов: разница в энергии в продуктах реакции составляет около 12 ккал моль<sup>-1</sup>, в переходных состояниях – 5 ккал моль<sup>-1</sup>, и, следовательно, затрагивают в большей степени термодинамику, чем кинетику реакции [516].

### 3.3.3.3. Реакции дииминовых комплексов {M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>} с алкинами

Как было показано в литературном обзоре и предыдущих разделах (3.3.3.1 и 3.3.3.2) реакционная способность трехъядерных комплексов в значительной степени определяется природой алкина, металла и координационного окружения кластерного

ядра. Что касается последнего фактора, то, к примеру, аква-комплекс  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  взаимодействует в ацетиленом в одну кинетическую стадию с образованием  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})(\mu_3\text{-SCH=CHS})(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ , в то же время ацетилацетонатный комплекс  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$  показывает многостадийную кинетику, которая включает и замещение пиридина [286]. Реакция изотиоцианатного комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{SCN})_9]^{5-}$  с ацетиленом протекает с присоединением двух молекул алкина с образованием  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SCH=CHS})(\mu\text{-SCH=CH}_2)(\text{NCS})_9]^{5-}$  [280].

В продолжении исследования влияния терминальных лигандов на реакционную способность кластеров  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  мы остановились на дииминовых комплексах  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$ , **XLVII** и **LI**, ( $\text{M} = \text{Mo}$  и  $\text{W}$ ). По аналогии с ацетилацетонатными комплексами (разделы **3.3.3.1** и **3.3.3.2**) изучалась кинетика реакций  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с рядом симметричных и несимметричных алкинов (рис. 200): *adc*, *dmad*, *btd*, *PhA*, *PrA* и *ep* [405]. В случае реакций комплекса молибдена со всеми алкинами в электронных спектрах продуктов реакций наблюдается интенсивная полоса поглощения при 1000 нм и плечо при 800 нм. Детальный анализ данных, полученных с применением метода остановленного потока, свидетельствует об одноэкспоненциальной кинетической модели для всех реакций и, следовательно, отсутствии последующих процессов.



**Рис. 200.** Структурные формулы использованных алкинов: ацетилендикарбоновая кислота (*adc*), диметилловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты (*dmad*), 2-бутин-1,4-диол (*btd*), фенилацетилен (*PhA*), пропаргиловый спирт (*PrA*) и этилпропиолат (*ep*)

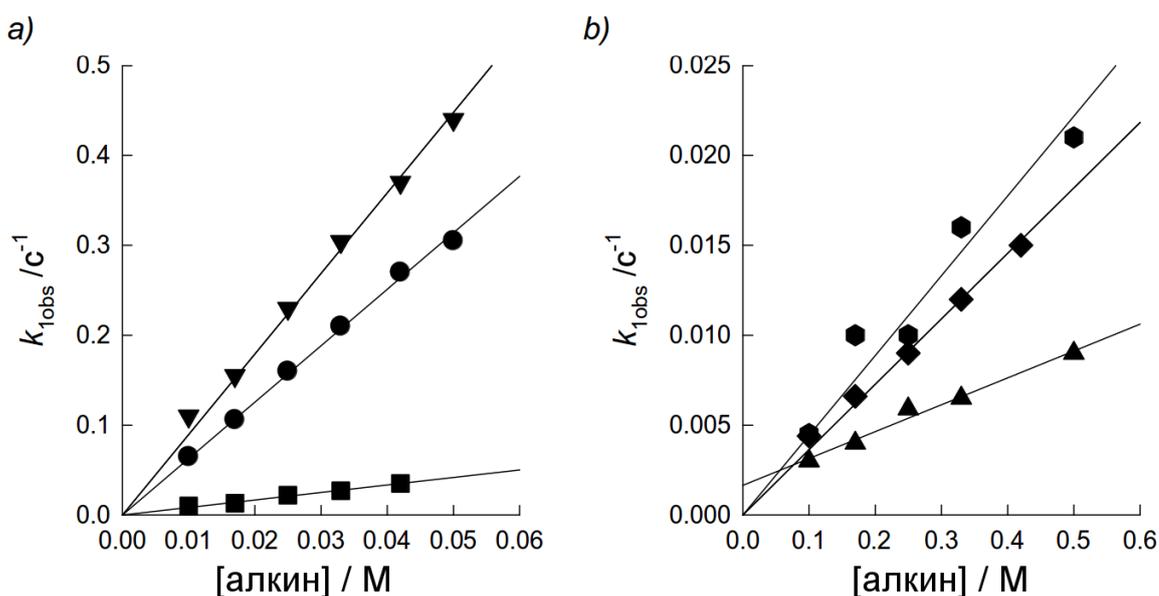
По аналогии с  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$  комплекс вольфрама  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  не вступает в реакцию ни одним из алкинов. Это можно объяснить тем, что свободная энергия Гиббса реакций  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с алкинами систематически на 5-7 ккал/моль более положительная, чем для реакций  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ , что отвечает эндергоническим процессам в случае вольфрама (см. ниже) [405].

В условиях псевдо-первого порядка значения наблюдаемой константы скорости линейно зависят от концентрации алкина, а аппроксимация согласно уравнению 1 приводит к следующим значениям констант скорости второго порядка  $k_1$  ( $\text{M}\cdot\text{c}^{-1}$ ):  $6.3 \pm 0.1$  для *adc*;  $9.0 \pm 0.1$  для *dmad*;  $(8.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-1}$  для *ep*;  $(4.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$  для *PrA*;  $(3.64 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$  для *PhA* (рис. 201).

Следует отметить, что в случае реакции с btd линейная зависимость показывает ненулевой отрезок на оси ординат, что свидетельствует об обратимости процесса. Этот процесс описывается уравнением  $2 \text{ с } k_1 = (1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} (\text{М} \cdot \text{с})^{-1}$  и  $k_{-1} = (1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Как и в случае ацетилацетонатного комплекса, реакции с adc и dmad идут быстрее, чем с остальными алкинами. В целом изменение координационной сферы металла с ацетилацетонатной на дииминовую существенно не сказывается на кинетике [3+2] циклоприсоединения. Однако, как отмечалось выше, в случае  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$  имеют место последующие кинетические стадии с участием нескольких молекул алкина и замещением пиридина.

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

$$k_{1\text{obs}} = k_1 \cdot [\text{алкин}] + k_{-1} \text{ (уравнение 2)}$$



**Рис. 201.** График зависимости  $[\text{алкин}]$  от константы скорости для реакции XLVII с: a) dmad ( $\blacktriangledown$ ), adc ( $\bullet$ ), EtPr ( $\blacksquare$ ); b) PrA ( $\bullet$ ), PhA ( $\blacklozenge$ ), btd ( $\blacktriangle$ ) в ацетонитриле при  $25^\circ\text{C}$

Чтобы проверить возможность дальнейшего превращения продукта присоединения одной молекулы алкина, дополнительно изучалась реакция  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с dmad в присутствии избытка трифторуксусной кислоты. В этих условиях наблюдались аналогичные спектральные изменения, а аппроксимация полученных данных приводит к  $k_1 = 9.8 \pm 0.6 (\text{М} \cdot \text{с})^{-1}$ , что близко к значению, полученному в отсутствие кислоты. С другой стороны,  $^1\text{H}$  ЯМР эксперименты в присутствии избытка кислоты показывают отщепление лигандов dbbpy и, следовательно, разрушение комплекса. Кинетические данные подтверждают, что диссоциация лиганда может происходить, но в большем временном масштабе, чем начальное циклоприсоединение. Таким образом, протонирование сильными кислотами приводит к разрушению комплекса, в то время как реакции в отсутствие каких-либо кислот или в присутствии слабой кислоты, какой является ацетилендикарбоновая кислота adc, останавливаются на образовании продукта типа I. Это поведение отличается от комплекса

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$ , который реагирует с  $\text{adc}$  в несколько кинетических стадий с участием двух молекул алкина и возможным замещением относительно лабильного пиридина на алкин [517].

Для дополнительного подтверждения природы продукта присоединения алкинов к  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  проводился мониторинг взаимодействия комплекса с  $\text{dmad}$  с помощью ESI-MS и ЯМР. Масс-спектрометрический мониторинг осуществлялся при добавлении десятикратного избытка  $\text{dmad}$  к ацетонитрильному раствору комплекса. Спустя 10 минут в масс-спектре наблюдался пик с  $m/z = 1469$ , относящийся к аддукту комплекса с  $\text{dmad}$   $[\text{M}+\text{dmad}]^+$  (продукт I типа) и более интенсивный пик с  $m/z = 737$ , относящийся к  $[\text{M}+\text{dmad}-\text{Cl}+\text{CH}_3\text{CN}]^{2+}$ , в котором атом хлора замещен на молекулу растворителя. Моделирование изотопного распределения этих пиков показывает полное соответствие экспериментальному распределению. При увеличении времени реакции спектральные изменения, указывающие на присоединение второй молекулы алкина, не наблюдаются [405].

В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР продукта  $[\text{Mo}_3\text{S}_2(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$ , выделенного из реакции  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с избытком  $\text{dmad}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (см. экспериментальную часть), наблюдается большое количество перекрывающихся и иногда широких сигналов. Учитывая, что данные масс-спектров исключают разложение кластера, полученная сложная картина в спектре ЯМР должна быть связана с более низкой симметрией образующегося продукта, в котором все лиганды  $\text{dbbpy}$  становятся неэквивалентными. Данные двумерной  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии (gCOSY) позволили разобраться с картиной, которая наблюдается в ароматической области. На основе кросс-пиков от соседних 5,5' протонов  $\text{dbbpy}$  оказалось возможным выделить шесть резонансных сигналов, соответствующих 6,6' протонам  $\text{dbbpy}$ . Количество сигналов от 3,3' и 5,5' протонов меньше из-за взаимоперекрывания, но их общий интеграл также соответствуют шести. Два синглетных сигнала при 3.41 и 3.53 м.д. соответствуют двум неэквивалентным метильным группам карбоксилатов дитиолатного фрагмента  $\{\text{C}_2\text{S}_2\}$ . Наблюдаемое количество сигналов может быть связано с полной неэквивалентностью  $\text{dbbpy}$  лигандов.

Протон-углеродная корреляция проводилась с помощью методов HSQC и HMBC. Корреляция HSQC позволяет определить непосредственно связанные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ядра и демонстрирует шесть индивидуальных резонансных пиков 6,6'-C для шести 6,6'-H, наблюдаемых в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР (рис. 202), а также сигналы от 3,3'-C и 5,5'-C. Все атомы углерода в дитиолатном фрагменте ( $\text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ ) являются четвертичными и, следовательно, идентифицируются методом исключения. Они являются единственными атомами углерода, которые демонстрируют отсутствие протон-углеродной корреляции, и проявляются при 135.1 и 134.0 м.д., что хорошо коррелирует со значениями для  $[\text{Mo}_3\text{S}_2(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)(\text{acac})_3(\text{py})_3](\text{PF}_6)$  (133.1 и 136.7 м.д.). Остальные четвертичные атомы углерода идентифицировались методом

HMBC по удаленной C-H корреляции с соседними протонами. Карбоксилатные метильные группы dmad демонстрируют трехсвязную корреляцию с карбоксильным атомом углерода при 164.1 и 164.9 м.д. [405]

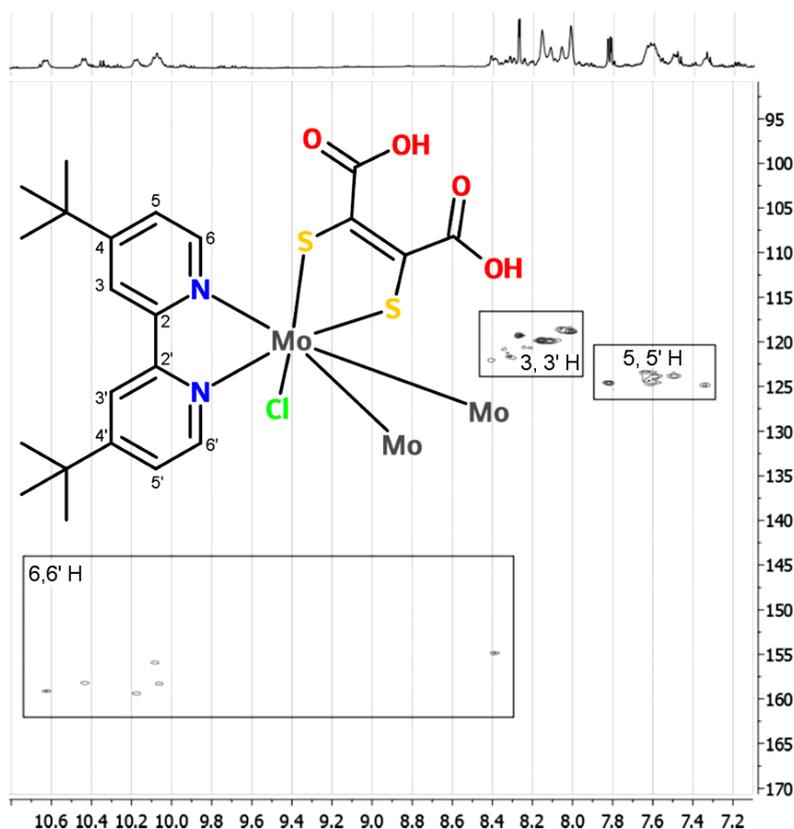


Рис. 202. Двумерный спектр HSQC  $[\text{Mo}_3\text{S}_2(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$ , детализированный для ароматических протонов

По аналогии с ацетилацетонатными комплексами рассчитывались переходные состояния и продукты реакций **XLVII** и **LI** с разными алкинами, а также определялись параметры  $\Delta G^\ddagger$  и  $\Delta G_r$  этих реакций [405]. Во все случаях реализуется только одно переходное состояние (TS), соответствующее согласованному образованию двух связей C–S между кластером и алкином, интермедиаты с одной связью C–S не идентифицированы. Значения  $\Delta G_r$  для реакций **LI** систематически на 5-7 ккал моль<sup>-1</sup> больше таковых для реакций **XLVII**, что объясняет резкое падение реакционной способности при переходе от молибдена к вольфраму (для ряда алкинов замена молибдена на вольфрам приводит к эндергоническим процессам). Небольшие отрицательные значения  $\Delta G_r$ , полученные для реакций **LI** с *adc*, *dmad* и *EtPr*, на первый взгляд противоречат экспериментальным данным, но это противоречие можно связать с точностью вычислительного метода (рассчитанные значения свободных энергии реакций для обоих комплексов находятся в пределах одного порядка). Как ожидалось, энергетические барьеры для обеих реакций сопоставимы (Таблица 29). В целом,

полученные результаты схожи с данными для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$  (разделы **3.3.3.1** и **3.3.3.2**).

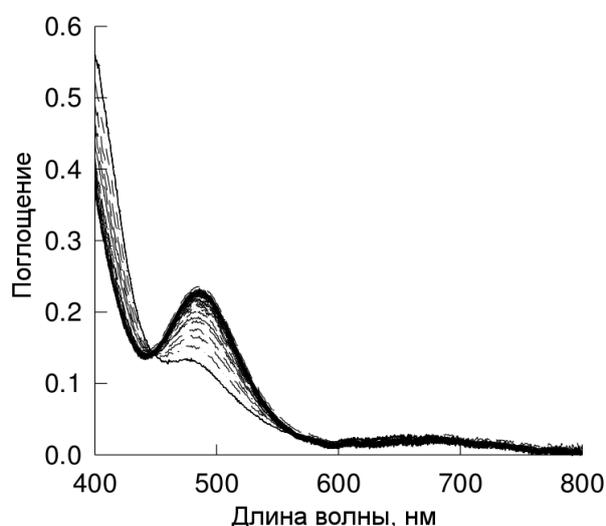
Несмотря на согласованную природу процессов циклоприсоединения, подтвержденную с помощью расчетов **IRC** (внутренняя координата реакции), анализ оптимизированных структур переходных состояний (TS) для реакций **XLVII** и **LI** с btd показывает, что одно из расстояний C–S немного длиннее, чем другое. Например, для TS( $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ , btd) эти расстояния равны 2.43 и 2.53 Å. Следует отметить, что в структурах TS для реакций  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$  это различие тоже имеет место быть (хотя не столько существенное) и объясняется различной ориентацией заместителей R в симметричных алкинах  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  или различными стерическими и электронными свойствами заместителей R и R' в несимметричных алкинах  $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ . В данном случае, более значимую разницу в расстояниях C–S можно объяснить тем, что в транс-положении к атомам серы, вовлеченных в циклоприсоединение, находятся донорные атомы с разным транс-влиянием (Cl и N). В случае ацетилацетонатных комплексов транс-влияние не может проявляться, поскольку в транс-положении находятся атомы одного сорта – атомы кислорода лиганда acac (из-за симметричной координации acac в отличие от бипиридина, который координируется несимметрично, как отмечалось в разделе **3.3.2**). Наличие транс-влияния подтверждается расчетами гипотетического переходного состояния для реакции  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с ацетиленом (в котором отсутствуют какие-либо заместители R, способные влиять на расстояния C–S), которые дают расстояния C–S 2.38 и 2.41 Å [405].

Значения  $\Delta G^\ddagger$  для реакций **XLVII** с adc и dmad несколько ниже, чем для остальных алкинов, что объясняет более высокие значения констант скорости. Природа заместителей в алкинах также влияет на значения  $\Delta G_r$ , хотя во всех случаях реакции остаются экзергоническими. В целом, как кинетические, так и термодинамические изменения, вычисленные для реакций **XLVII** со всеми алкинами, находятся в соответствии с расчетами для реакций  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$  и могут быть объяснены на основании различных электроноакцепторных свойств заместителей при алкине [517].

### 3.3.4. Кинетика образования кластера $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}\}$

Как отмечалось в разделе **1.3.5** литературного обзора, данные о кинетике образования кубановых кластеров практически отсутствуют. В данной работе изучалась кинетика процесса [3+1] координации меди(I) к трехъядерному комплексу  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с образованием  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  [407]. Для этого проводилась реакция  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  с  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  в дихлорметане. Добавление ацетонитрильного комплекса меди(I) к раствору трехъядерного комплекса приводит к мгновенному изменению цвета раствора с зеленого на

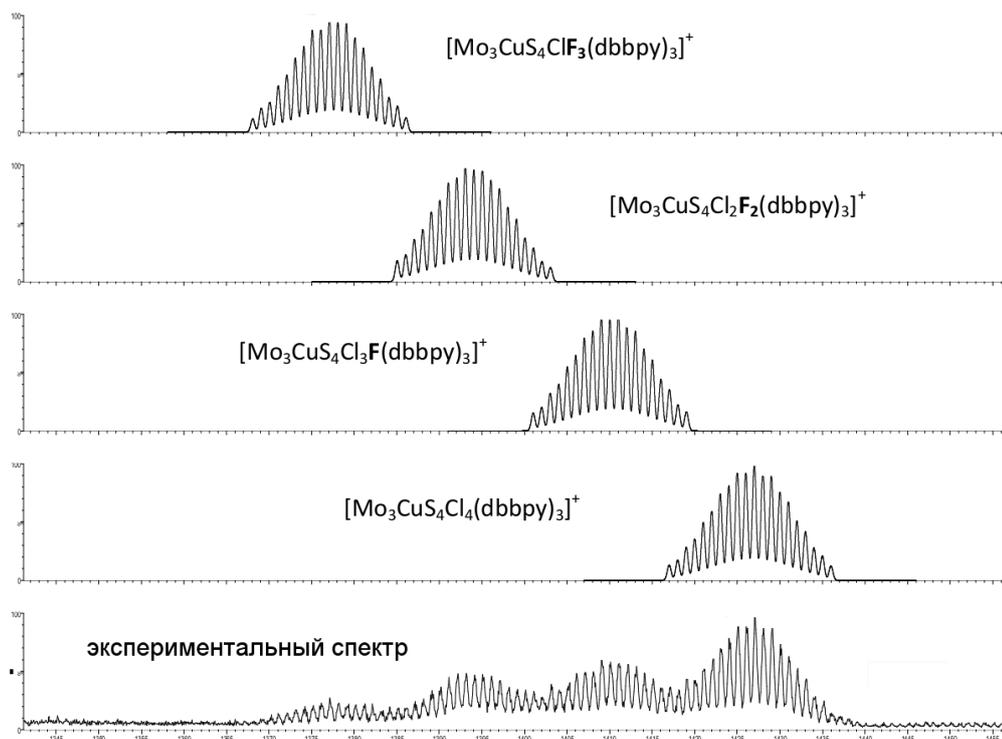
темно-оранжевый, а первый же спектр после перемешивания в приборе при 25°C (спустя около 1.7 мс) соответствовал продукту реакции. Поэтому кинетические эксперименты проводились с использованием метода остановленного потока при пониженной температуре в ацетоне. Удивительно, но даже при -85°C в условиях псевдо-первого порядка реакция была чрезвычайно быстрой, и снова первый зарегистрированный спектр не соответствовал исходному кластеру. Подходящие для изучения спектры были получены только при проведении реакции при -85°C с небольшим избытком  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$  (рис. 203). Спектральные изменения, связанные с появлением полосы при 480 нм, удовлетворяют модели с одной кинетической стадией и константой скорости второго порядка  $k = (2.63 \pm 0.05) \cdot 10^4 \text{ (M}\cdot\text{c)}^{-1}$  при -85°C. Следует отметить, что при проведении реакции в условиях избытка  $\text{Pr}_4\text{NCl}$  спектральные изменения незначительны и происходят гораздо медленнее. Это свидетельствует о том, что избыток хлорида ингибирует образование гетерометаллического кластера, что хорошо согласуется с особенностями взаимодействия  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с хлорид-ионом, описанными ниже. Найденное значение константы скорости на порядок больше, чем описанные ранее для реакций комплексов  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) с  $\text{Cu}^+$  в подкисленном водном растворе (около  $10^3 \text{ (M}\cdot\text{c)}^{-1}$ ) [259]. Несмотря на то, что разница может быть связана с природой терминальных лигандов и растворителя, возможность влияния нестабильности  $\text{Cu}^+$  в водных растворах не может быть исключена.



**Рис. 203.** Типичные изменения спектра при взаимодействии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$  ( $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) с  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  ( $7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) в ацетоне при -85°C

Образование гетерометаллического кластера  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}\}$  в условиях, аналогичных использованным в кинетических экспериментах, подтверждено методами ЯМР и масс-спектрометрии. Протонные спектры показывают появление характерных сигналов в ароматической области от dbbpy в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ . Масс-спектры продуктов взаимодействия  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]$  с избытком  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  в положительной области указывают на образование смешанных по галогену  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_2\text{F}(\text{dbbpy})_3]^+$ ,

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{ClF}_2(\text{dbbpy})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{F}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  форм с  $m/z = 1410$ ,  $1394$  и  $1377$ , соответственно (рис. 204). Можно предположить, что в отсутствие внешнего источника хлорида мягкий Cu-центр отнимает хлорид-ион у молибдена с разрывом связи Mo-Cl, а вакантное координационное место занимает фторидный лиганд, в соответствии с более жестким характером Mo(IV) в кластере. Этот вывод подтверждается тем, что в масс-спектре в присутствии стехиометрического количества  $\text{Cl}^-$  присутствует только пик, относящийся к катиону  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  [407].

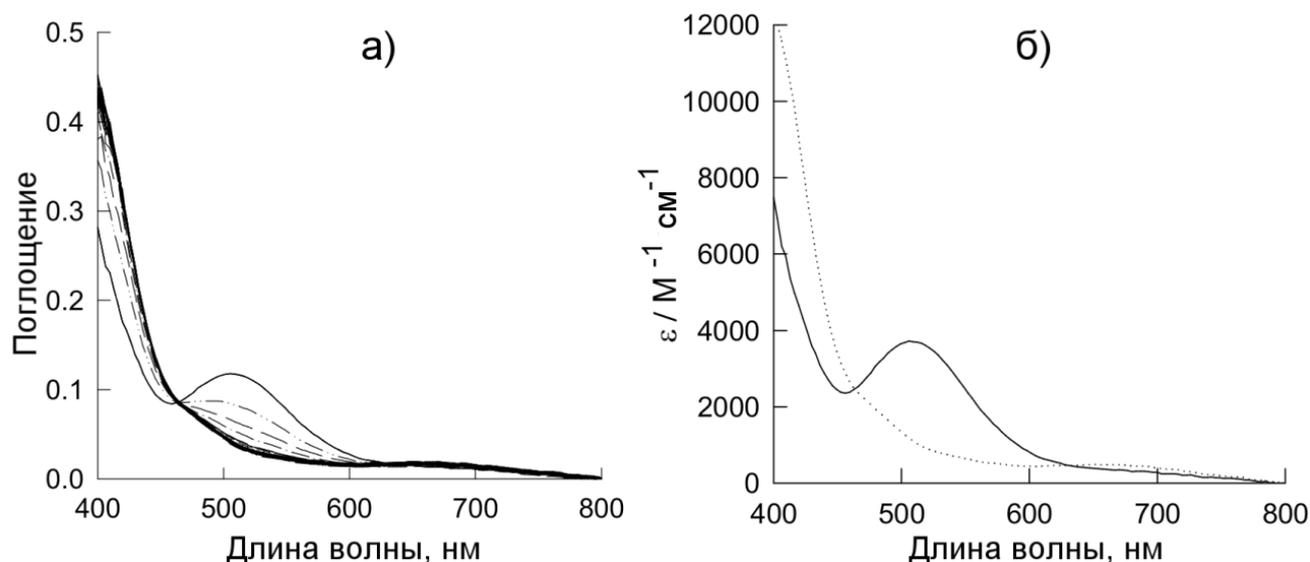


**Рис. 204.** Масс-спектр (ESI) реакции  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]$  с избытком  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  и симулированные спектры для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_2\text{F}(\text{dbbpy})_3]^+$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{ClF}_2(\text{dbbpy})_3]^+$  и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{F}_3(\text{dbbpy})_3]^+$

### 3.3.5. Кинетика взаимодействия $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$ с источниками галогенид- и тиоцианат-ионов

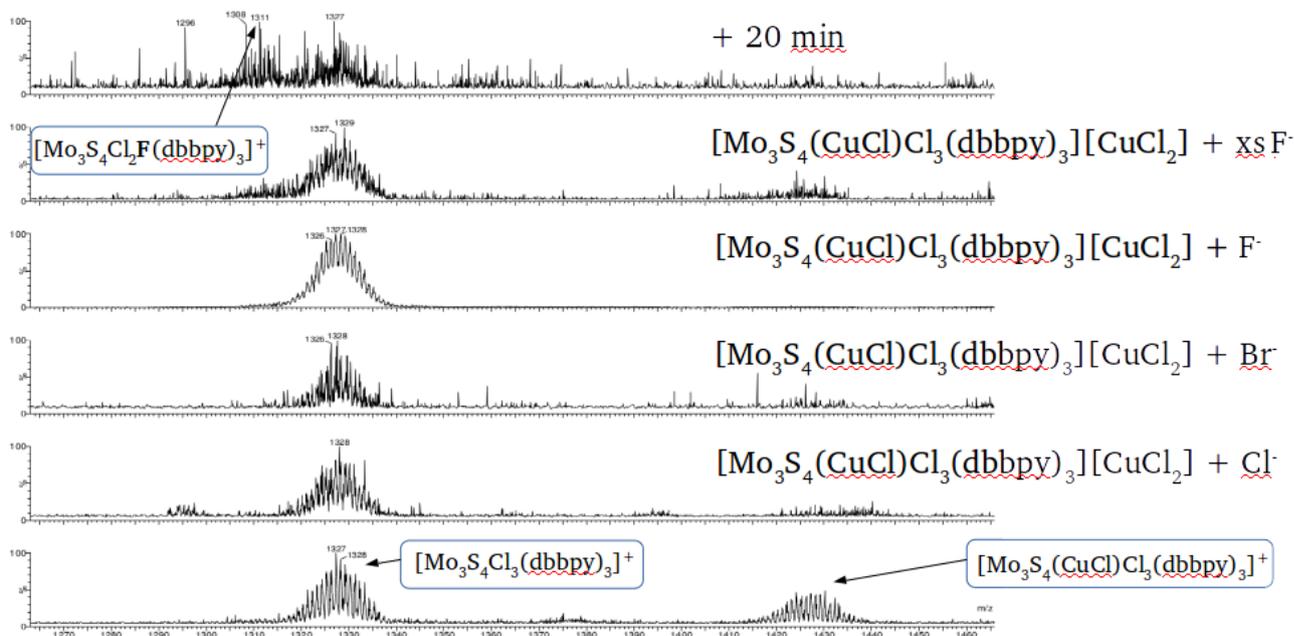
Реакционная способность  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  (**ЛII**) изучалась в присутствии избытка галогенидов или псевдогалогенидов тетраалкиламмония или фосфония [407]. Электронный спектр поглощения (ЭСП) исходного комплекса **ЛII** в дихлорметане показывает полосу при 509 нм. Добавление к раствору избытка солей  $\text{Pr}_4\text{NCl}$ ,  $\text{Bu}_4\text{PBr}$  или  $\text{Bu}_4\text{NF}$  вызывает исчезновение этой полосы (рис. 205б) и изменение окраски с винно-красной на желтую. Реакция с  $\text{Bu}_4\text{NF}$  показывает дополнительные более медленные спектральные изменения, свидетельствующие о дополнительных кинетических стадиях, описывающих последующие реакции (кинетика этих реакций является слишком сложной для анализа). Во всех случаях быстрые спектральные изменения происходят в масштабе времени техники остановленного потока и удовлетворительно описываются моделью с одной кинетической стадией.

Спектральные изменения на примере взаимодействия **LII** с  $\text{Pr}_4\text{NCl}$  показаны на рис 5а. Сравнение спектра продукта реакции со спектром трехъядерного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  позволяет предположить, что наблюдаемый процесс связан с отщеплением  $\text{CuCl}$  от кубанового кластера. Взаимодействие **LII** с  $\text{Bu}_4\text{N}(\text{NCS})$  демонстрирует схожее поведение, но протекает настолько быстро, что реакция успевает завершиться в масштабе времен метода остановленного потока, что не позволяет получить кинетические данные.



**Рис. 205.** а) Спектральные изменения для **LII** с  $\text{Pr}_4\text{NCl}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 25.0 °C ( $[\text{кластер}] = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{Pr}_4\text{NCl}] = 3.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ , время = 0.4 с). б) ЭСП раствора **LII** в тех же условиях до (сплошная) и после (пунктирная) реакции

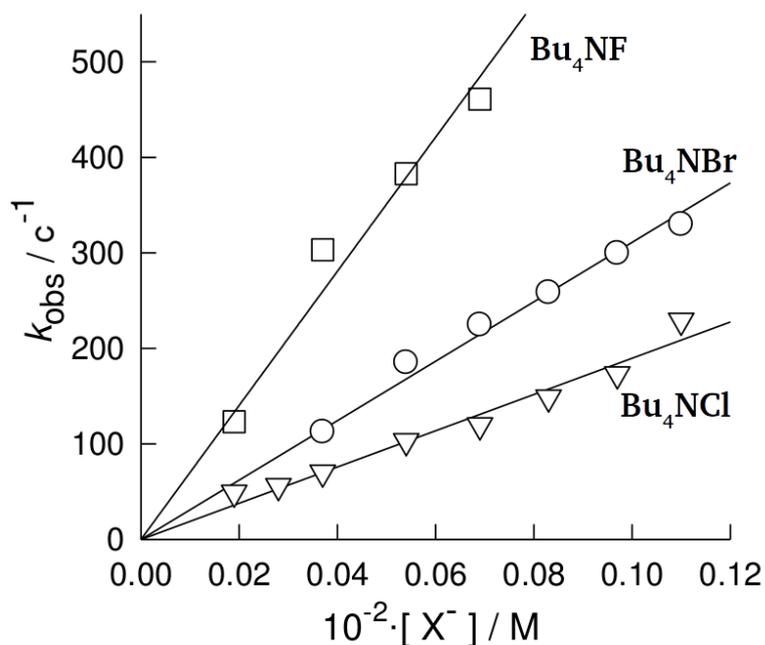
Отщепление фрагмента  $\text{CuCl}$  в процессе реакции и образование трехъядерного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  подтверждено с помощью ЯМР и масс-спектропии. Мониторинг реакций **LII** с избытками  $\text{Pr}_4\text{NCl}$ ,  $\text{Bu}_4\text{PBr}$  или  $\text{Bu}_4\text{N}(\text{NCS})$  в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР показывает, что положения хим. сдвигов и вид спектров продуктов реакции идентичны картине, наблюдаемой для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  [405]. На рис. 206 показаны масс-спектры (в положительной области) продуктов, полученных в результате реакции **LII** с  $\text{Pr}_4\text{NCl}$ ,  $\text{Bu}_4\text{PBr}$  и  $\text{Bu}_4\text{NF}$ . Добавление галогенидных солей вызывает отщепление фрагмента  $\text{CuCl}$  с образованием катиона  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  с  $m/z = 1328$ . Масс-спектры в отрицательной области демонстрируют наличие смеси хлорокупратов  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$  и  $[\text{CuCl}_3]^-$ . При взаимодействии с  $\text{Pr}_4\text{NCl}$  интенсивность этих сигналов возрастает. При взаимодействии с  $\text{Bu}_4\text{PBr}$  в спектрах присутствуют смешанные галогенидокупраты  $[\text{CuClBr}]^-$ ,  $[\text{CuCl}_2\text{Br}]^-$  и  $[\text{CuClBr}_2]^-$  наряду с  $[\text{CuBr}_2]^-$  и незначительными количествами  $[\text{CuCl}_2]^-$  и  $[\text{CuCl}_3]^-$ . При добавлении  $\text{Bu}_4\text{NF}$  детектируется в основном  $[\text{CuCl}_2]^-$ . При взаимодействии  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$  (**LIII**) с  $\text{Bu}_4\text{PBr}$  в масс-спектрах наблюдаются пики  $[\text{CuBr}_2]^-$ ,  $[\text{CuClBr}]^-$ ,  $[\text{CuCl}_2\text{Br}]^-$  и  $[\text{CuClBr}_2]^-$ . При обработке комплекса **LIII** тиоцианатом  $\text{Bu}_4\text{N}(\text{NCS})$  в положительной области спектра наблюдается пик от трехъядерного кластера, а в отрицательной - от анионов  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2]^-$  и  $[\text{CuCl}(\text{SCN})]^-$ .



**Рис. 206.** Масс-спектры (ESI, (+)) для исходного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  и продуктов его взаимодействия с галогенидами

Кинетические исследования взаимодействия  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$  (**ЛII**) с избытками избытками  $\text{Pr}_4\text{NCl}$ ,  $\text{Bu}_4\text{PBr}$  и  $\text{Bu}_4\text{NF}$ , показывают, что процессы протекают в одну кинетическую стадию, а значения наблюдаемых констант скорости  $k_{\text{obs}}$  линейно зависят от концентрации галогенида  $[\text{X}^-]$  (рис. 207).

$$k_{\text{obs}} = k_1[\text{X}^-]$$



**Рис. 207.** Графики зависимости  $k_{\text{obs}}$  от концентрации галогенида для реакций **ЛII** с  $\text{Bu}_4\text{NF}$  ( $k_1 = (702 \pm 29) \cdot 10^3$  ( $\text{M} \cdot \text{c}^{-1}$ )),  $\text{Pr}_4\text{NCl}$  ( $k_1 = (190 \pm 6) \cdot 10^3$  ( $\text{M} \cdot \text{c}^{-1}$ )) и  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  ( $k_1 = (311 \pm 5) \cdot 10^3$  ( $\text{M} \cdot \text{c}^{-1}$ )) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Константа скорости реакции с  $\text{Bu}_4\text{N}(\text{NCS})$  должна быть выше, поскольку реакция успевает завершиться за характерное время измерения в методе остановленного потока

Найденное отщепление фрагмента  $\text{CuCl}$  от кластерного ядра в присутствии избытка  $\text{X}^-$

отличается от результатов, полученных для комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ , в котором координированный к меди хлоридный лиганд замещается без разрушения гетерометаллического кластера [248]. Рассчитанные методом DFT энергии Гиббса для процесса отщепления  $[\text{CuCl}_2]^-$  от комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]\text{Cl}$  (в качестве модели для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$ ) и  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{H}_3(\text{dmpe})_3]\text{Cl}$ , показали, что в обоих случаях этот процесс является эндергоническим. Движущими силами отщепления  $\text{CuCl}$  в условиях эксперимента, вероятно, являются избыток галогенида и последующие превращения, в которые может вступать анион  $[\text{CuCl}_2]^-$ . Следует отметить, что процесс отщепления  $[\text{CuCl}_2]^-$  для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]\text{Cl}$  ( $\Delta G_f = 19.2$  ккал/моль) является термодинамически более благоприятным, чем для  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{H}_3(\text{dmpe})_3]\text{Cl}$  (25.1 ккал/моль), что согласуется с экспериментальными данными. Замена гидридного лиганда в  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{H}_3(\text{dmpe})_3]\text{Cl}$  на хлоридный ( $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]\text{Cl}$ ) приводит к уменьшению стабильности комплекса по отношению к элиминированию  $[\text{CuCl}_2]^-$  до значения  $\Delta G_f = 19.9$  ккал/моль, что очень близко соответствующему значению для  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]\text{Cl}$ . Эти данные говорят о возможности отщепления  $[\text{CuCl}_2]^-$  от комплекса  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]\text{Cl}$ , однако его реакционная способность детально не изучалась.

Интересно, что при взаимодействии **ЛII** с  $\text{Bu}_4\text{NF}$  в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре продукта наблюдаются только три сигнала в ароматической области (рис. 208). Взаимодействие трехъядерного комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$  (**XLVII**) с  $\text{Bu}_4\text{NF}$  приводит к такому же виду протонного спектра. Химические сдвиги наблюдаемых сигналов хорошо совпадают с таковыми для свободного лиганда *dbbpy*, т.е. в присутствии избытка  $\text{Bu}_4\text{NF}$  происходит отщепление *dbbpy*. Это также подтверждается присутствием сигналов в  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектре при 118.3, 121.1, 149.2, 156.6 и 161.2 м.д., которые соответствуют свободному лиганду. Образование фторидных комплексов в результате замещения хлоридных лигандов ранее наблюдалось для дифосфиновых производных  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ . Так, комплексы  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) получены из  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$  при взаимодействии с избытком  $\text{CsF}$  при  $60^\circ\text{C}$  в течение 24 часов [22].



может протекать только по диссоциативному маршруту (в связи с нестабильностью интермедиата в случае ассоциативного механизма). В целом, реакция  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{bpy})_3]^+$  с  $\text{F}^-$  более благоприятна, чем с  $\text{Br}^-$ , как с кинетической, так и термодинамической точек зрения, что согласуется с экспериментальными результатами.

Для выяснения возможного влияния аниона  $[\text{CuCl}_2]^-$  на вышерассмотренные процессы проводились дополнительные исследования для комплекса  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$  (**LIII**).  $^1\text{H}$  ЯМР спектры комплексов **LII** и **LIII**, ожидаемо, практически идентичны. ЭСП комплексов отличаются интенсивностью полосы поглощения при  $\lambda = 509$  нм ( $\epsilon = 3688$  (М·см) $^{-1}$  для **LII**;  $\epsilon = 1305$  (М·см) $^{-1}$  для **LIII**). Эти изменения должны быть связаны с присутствием иона  $[\text{CuCl}_2]^-$ . Реакции **LIII** с  $\text{Pr}_4\text{NCl}$  и  $\text{Bu}_4\text{PBr}$  показывают гораздо более медленные спектральные изменения, и они настолько малы, что удовлетворительный кинетический анализ не представляется возможным. Эти эксперименты свидетельствуют о влиянии  $[\text{CuCl}_2]^-$  на кинетику разрушения кубанового кластера. Напротив, реакция **LIII** с  $\text{Bu}_4\text{N}(\text{NCS})$  приводит к образованию трехъядерного прекурсора, что говорит об отсутствии необходимости в анионе  $[\text{CuCl}_2]^-$  для отщепления фрагмента  $\text{CuCl}$  от кластера.

Открытым остается вопрос о характере лимитирующей стадии в процессе отщепления фрагмента  $\text{CuCl}$  от кластера. Замещение координированного к меди хлорида в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$  на  $\text{X}^-$  представляется маловероятным, поскольку отщепление  $\text{CuCl}$  от кластера происходит для всех анионов  $\text{X}^-$  с примерно одинаковой скоростью. Можно предложить два возможных альтернативных механизма реакции, отличающиеся природой лимитирующей стадии (рис. 209). Лимитирующая стадия может быть связана с атакой  $\text{X}^-$  на анион  $[\text{CuCl}_2]^-$  с образованием аниона  $[\text{CuCl}_2\text{X}]^{2-}$  (путь А), который затем может атаковать фрагмент  $\text{CuCl}$  в  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ . В пользу этой гипотезы говорит также то, что хлорид меди(I) в водном растворе с ионной силой от 0.2 до 5 М находится в равновесии с анионами  $[\text{CuCl}_2]^-$  и  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$  [539]. Логично предположить, что это равновесие отвечает за отщепление  $\text{CuCl}$  от кластера с образованием аниона  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$ , который часто встречается в соединениях с относительно небольшими катионами, например  $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  [410]. Образование этого биядерного аниона в растворе приводит к появлению сигналов от различных медно-галогенидных форм в масс-спектрах, а окисление  $\text{Cu}^{\text{I/II}}$  дополнительно сдвигает равновесие в сторону разрушения кластера.

Другим возможным вариантом является ассоциативная атака  $\text{X}^-$  по фрагменту  $\text{Cu-Cl}$  в кластере на лимитирующей стадии (путь Б) без участия аниона  $[\text{CuCl}_2]^-$ . Этот механизм наблюдается для замещения хлорида в  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$  и включает разрыв одной связи  $\text{Cu-S}$  [270]. Последующая атака анионом  $[\text{CuCl}_2]^-$  фрагмента  $\text{CuClX}$  кластера приводит к удалению меди из кластера. Путь Б представляется рациональным только в случае взаимодействия с  $\text{NCS}^-$ , поскольку тиоцианат является единственным анионом,

взаимодействующим с комплексом **LIII**, который не содержит  $[\text{CuCl}_2]^-$ . В присутствии других анионов (галогенид-ионов) протекание реакции по пути А является наиболее вероятным. Способность  $\text{Cu(I)}$  образовывать биядерные формы с мостиковыми анионами должно способствовать протеканию реакции по этому маршруту [407].

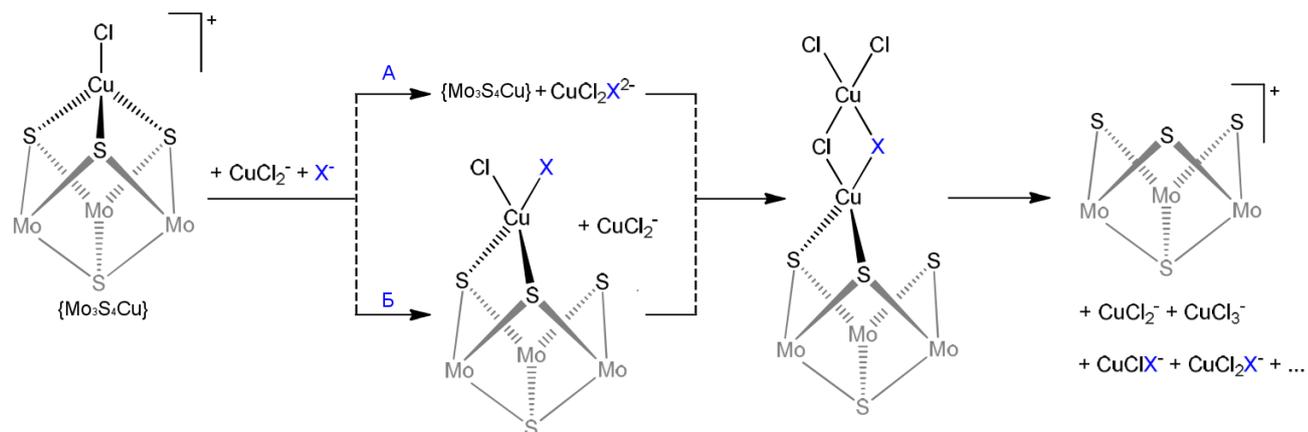


Рис. 209. Предполагаемые механизмы отщепления  $\text{CuCl}$  от кластера  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}\}$

## Основные результаты и выводы

1. Развита синтетическая химия треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама для модификации внутренней структуры кластерного ядра (путем селективного введения атомов халькогена разной природы в определенные положения) и его координационного окружения (путем координации лигандов с заданными свойствами), направленной на разработку новых функциональных материалов с люминесцентными, нелинейно-оптическими и каталитическими свойствами.
2. Методом самосборки из простых веществ в присутствии двух разных халькогенов синтезированы новые смешанно-халькогенидные трехъядерные кластерные комплексы. Установлено, что в условиях синтеза кластерное ядро собирается вокруг более легкого атома халькогена, который, занимает позицию максимальной связности ( $\mu_3$ ). Впервые получены два изомерных комплекса, отличающихся способом координации лиганда  $\mu_2$ -SSe, что является особым типом связевой изомерии. Показано, что изомер с экваториальным расположением атомов селена является более устойчивым.
3. Обнаружена высокая реакционная способность теллурсодержащих дитиофосфатных комплексов  $[M_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_2)_3(\text{dtp})_3]^+$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) по отношению к электрофильным реагентам. Реакции этих комплексов с  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{Br}_2$  приводят к замещению теллура на серу преимущественно в экваториальных положениях. Полученные комплексы являются первыми примерами структурно-охарактеризованных соединений с неорганическим лигандом  $\text{TeS}^{2-}$ .
4. Разработаны методы синтеза нового семейства гомо- и гетеролептических комплексов на основе кластеров  $\{M_3Q_7\}$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}; Q = \text{S}, \text{Se}$ ) и  $\{M_3S_4\}$  с 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и их производными. Синтезированы уникальные диимино-дитиолатные комплексы  $\{Mo_3S_7\}$ , которые сочетают в себе природу как  $\pi$ -акцепторного (диимин), так и  $\pi$ -донорного (дитиолат) лиганда. Методом ЦВА показано, что гомолептические комплексы кластеров  $\{M_3Se_7\}$  и  $\{M_3S_4\}$  способны к обратимому одно-, двух- или трехэлектронному восстановлению при умеренных потенциалах. С помощью квантово-химических расчетов установлено, что восстановление протекает как с участием металла, так и лиганда.
5. Определены фотофизические параметры (квантовый выход, время жизни, константы скорости излучательного и безызлучательного процессов) 1H-имидазо[4,5-f][1,10]-фенантролина-2-[3,4-бис(додецилокси)фенил] и гетеролептических комплексов на его основе. Установлено, что эмиссия комплексов обусловлена внутрелигандными переходами (ILCT). Обнаружено, что положение полосы эмиссии изменяется в присутствии анионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ , в то время как анионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  не влияют на положение эмиссионной полосы. Полученные соединения являются первыми примерами модификации треугольных кластеров молибдена и вольфрама с помощью координации к ним люминесцентно-активных лигандов.

6. Проведено сравнительное исследование линейных и нелинейных оптических свойств ряда гетеролептических дииминовых и диимино-дитиолатных комплексов на основе кластеров  $\{Mo_2O_2S_2\}$ ,  $\{Nb_2S_4\}$  и  $\{Mo_3S_7\}$ . Показано, что комплексы имеют широкие низкоинтенсивные полосы поглощения в видимой области электронных спектров. Установлено, что комплексы  $\{Nb_2S_4\}$  и  $\{Mo_3S_7\}$  являются оптическими ограничителями лазерного излучения. Значение  $\sigma_{eff}/\sigma_0$  варьируется в диапазоне от 3.4 до 38.3 (для комплексов ниобия) и от 1.1 до 1.8 (для комплексов молибдена). Обнаружено, что введение электронодонорных нонильных заместителей на бипиридине, а также введение  $\pi$ -донорных дитиолоновых лигандов способствует возрастанию  $\sigma_{eff}$ , в то время как электроноакцепторные группы ( $CO_2Me$  и  $CO_2H$ ) приводят к уменьшению этой величины.
7. Показано, что дииминовые комплексы  $\{Mo_3S_7\}$  способны сорбироваться и восстанавливаться на поверхности наночастиц  $TiO_2$  с образованием электрокатализатора, который уменьшает перенапряжение для реакции выделения водорода из воды. Методом РФЭС исследована природа каталитически активных центров. Установлено, что модифицированные наночастицы имеют высокую фотокаталитическую активность в процессе образования водорода из воды под действием видимого излучения в присутствии смеси  $Na_2S/Na_2SO_3$  в качестве донора электронов.
8. Экспериментально доказана высокая активность и селективность гомогенных катализаторов на основе дииминовых комплексов  $\{Mo_3S_4\}$  в реакциях прямого гидрирования функционализированных нитроаренов под действием молекулярного водорода. Найденная процедура позволяет получать производные анилина, содержащие синтетически значимые функциональные группы, с выходами до 99%. Доказана стабильность кластерного ядра во время каталитического процесса.
9. Получены оригинальные данные о кинетике реакций лигандного обмена и динамических процессов с участием диэтилдитиофосфатных комплексов  $\{M_3S_4\}$ , а также реакций образования и разрушения медьсодержащих кубановых комплексов. Определены термические параметры активационных процессов. Предложены механизмы этих реакций.
10. Проведено систематическое исследование реакций ацетилацетонатных и дииминовых комплексов  $\{M_3S_4\}$  с различными алкинами. Определены основные закономерности влияния состава и строения комплекса, а также природы растворителя и алкина на кинетику этих реакций. Установлено, что первая стадия реакций протекает по механизму [3+2] циклоприсоединения, при котором формирование двух связей C-S происходит одновременно без образования интермедиатов. Показано, что реакции комплексов вольфрама не протекают по термодинамическим причинам.

## Список литературы

1. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Халдожаниди К.А. Хлорхалькогениды молибдена // Доклады АН СССР. – 1968. – Т. 82, №. 5. – С. 1095-1097.
2. Marcoll J., Rabenau A., Mootz D., Wunderlich H. The crystal structures of  $\text{MoS}_2\text{Cl}_3$  and  $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$  // *Rev. Chim. Minerale.* – 1974. – V. 11. – P. 607-615.
3. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Соколов М.Н., Федин В.П. Халькогенидные кластеры металлов 5-7 групп // *Успехи химии.* – 2007. – Т. 76. – С. 571-595.
4. Sokolov M.N., Fedin V.P., Sykes A.G. In *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 4*; J. A. McCleverty, T. J. Meyer, Eds.; Elsevier Ltd.: Amsterdam, 2004.
5. Llusar R., Vicent C. Trinuclear molybdenum cluster sulfides coordinated to dithiolene ligands and their use in the development of molecular conductors // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254, No. 13-14. – P. 1534-1548.
6. Hernández-Molina R., Sokolov M.N., Abramov P.A. In *Molybdenum; Chemistry* ed.; A. Holders, Ed.; Nova Science Publishers: New York, 2013.
7. Sorribes I., Wienhöfer G., Vicent C., Junge K., Llusar R., Beller M. Chemoselective Transfer Hydrogenation to Nitroarenes Mediated by Cubane-Type  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  Cluster Catalysts // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2012. – V. 51, No. 31. – P. 7794-7798.
8. Wakabayashi T., Ishii Y., Ishikawa K., Hidai M. A novel catalyst with a cuboidal  $\text{PdMo}_3\text{S}_4$  core for the cyclization of alkynoic acids to enol lactones // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1996. – V. 35, No. 18. – P. 2123-2124.
9. Pedrajas E., Sorribes I., Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Junge K., Beller M., Llusar R. Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes Catalyzed by Molybdenum Sulphide Clusters // *ChemCatChem.* – 2017. – V. 9, No. 6. – P. 1128-1134.
10. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernández-Trujillo M.J., Hernández-Molina R., Safont V.S. Catalytic effect of a second  $\text{H}_3\text{PO}_2$  in the mechanism of stabilisation of the unstable pyramidal tautomer of  $\text{H}_3\text{PO}_2$  coordinated at  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}']$  clusters ( $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) // *Chem. Commun.* – 2007. – V. 85. – P. 3071-3073.
11. Seo S.W., Park S., Jeong H.Y., Kim S.H., Sim U., Lee C.W., Nam K.T., Hong K.S. Enhanced performance of  $\text{NaTaO}_3$  using molecular co-catalyst  $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$  for water splitting into  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48, No. 84. – P. 10452-10454.
12. Seino H., Hidai M. Catalytic functions of cubane-type  $\text{M}_4\text{S}_4$  clusters // *Chem. Sci.* – 2011. – V. 2, No. 5. – P. 847-857.
13. Feliz M., Guillamon E., Llusar R., Vicent C., Stiriba S.E., Perez-Prieto J., Barberis M. Unprecedented stereoselective synthesis of catalytically active chiral  $\text{Mo}_3\text{CuS}_4$  clusters // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 1486-1492.
14. Recatala D., Llusar R., Gushchin A.L., Kozlova E.A., Laricheva Y.A., Abramov P.A., Sokolov

- M.N., Gomez R., Lana-Villarreal T. Photogeneration of Hydrogen from Water by Hybrid Molybdenum Sulfide Clusters Immobilized on Titania // *ChemSusChem*. – 2015. – V. 8, No. 1. – P. 148-157.
15. Llusar R., Uriel S. Heterodimetallic chalcogen-bridged cubane-type clusters of molybdenum and tungsten containing first-row transition metals // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – No. 7. – P. 1271-1290.
  16. Herbst K., Monari M., Brorson M. Molecular metal sulfide cluster model for substrate binding to oil-refinery hydrodesulfurization catalysts // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – P. 1336-1338.
  17. Takei L., Dohki K., Kobayashi K., Suzuki T., Hidai M. Cleavage of hydrazine N-N bonds by  $\text{RuMo}_3\text{S}_4$  cubane-type clusters // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, No. 11. – P. 3768-3770.
  18. Kibsgaard J., Jaramillo T.F., Besenbacher F. Building an appropriate active-site motif into a hydrogen-evolution catalyst with thiomolybdate  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}^{2-}$  clusters // *Nat. Chem.* – 2014. – V. 6, No. 3. – P. 248-253.
  19. Hou Y., Abrams B.L., Vesborg P.C.K., Björketun M.E., Herbst K., Bech L., Setti A.M., Damsgaard C.D., Pedersen T., Hansen O., Rossmeisl J., Dahl S., Nørskov J.K., Chorkendorff I. Bioinspired molecular co-catalysts bonded to a silicon photocathode for solar hydrogen evolution // *Nat. Mater.* – 2011. – V. 10, No. 6. – P. 434-438.
  20. Beltran T.F., Feliz M., Llusar R., Mata J.A., Safont V.S. Mechanism of the Catalytic Hydrodefluorination of Pentafluoropyridine by Group Six Triangular Cluster Hydrides Containing Phosphines: A Combined Experimental and Theoretical Study // *Organometallics*. – 2011. – V. 30, No. 2. – P. 290-297.
  21. Hou Y., Abrams B.L., Vesborg P.C.K., Björketun M.E., Herbst K., Bech L., Seger B., Pedersen T., Hansen O., Rossmeisl J., Dahl S., Nørskov J.K., Chorkendorff I. Photoelectrocatalysis and electrocatalysis on silicon electrodes decorated with cubane-like clusters // *Journal of Photonics for Energy*. – 2012. – V. 2. – P. 026001.
  22. Yue D., Zhang T., Kan M., Qian X., Zhao Y. Highly photocatalytic active thiomolybdate  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  clusters/BiOBr nanocomposite with enhanced sulfur tolerance // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – V. 183. – P. 1-7.
  23. Llusar R., Uriel S., Vicent C., Clemente-Juan J.M., Coronado E., Gomez-Garcia C.J., Braidà B., Canadell E. Single-component magnetic conductors based on  $\text{Mo}_3\text{S}_7$  trinuclear clusters with outer dithiolate ligands // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126, No. 38. – P. 12076-12083.
  24. Shibahara T. Syntheses of sulphur-bridged molybdenum and tungsten coordination compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – V. 123. – P. 73-147.
  25. Sakane G., Shibahara T. In *Transition Metal Sulfur Chemistry*; E. I. Stiefel, Ed.; ACS Symposium Series: Washington, 1996.
  26. Saito T. Group 6 Metal Chalcogenide Cluster Complexes and their Relationships to Solid-

- State Cluster Compounds // *Adv. Inorg. Chem.* – 1996. – V. 44. – P. 45-91.
27. Llusar R., Vicent C. Trinuclear Molybdenum and Tungsten Cluster Chalcogenides: From Solid State to Molecular Materials // *Inorganic Chemistry in Focus III.* – 2006. – P. 105-120.
  28. *Selen* // *Gmelins Handbuch* - 1949. - T. Teil B, Sy-No 10, - C. 175-176.
  29. Kysliak O., Beck J. Zn, Mn, and Fe hexammine and hexakis(methylamine) polychalcogenides - Ionic compounds by solvothermal syntheses // *Inorg. Chem. Commun.* – 2013. – V. 38. – P. 146-151.
  30. Bjorgvinsson M., Sawyer J.F., Schrobilgen G.J. Crystal-structures of potassium cryptated salts of the  $\text{TeSe}_2^{2-}$ , pyramidal  $\text{TeSe}_3^{2-}$ , and mixed compounds containing pyramidal  $\text{TeSe}_3^{2-}$  and chain  $\text{Te}_x\text{Se}_{4-x}^{2-}$  anions and  $\text{Se}^{77}$  and  $\text{Te}^{125}$  solution nmr-studies of the pyramidal selenothiotellurite anions  $\text{TeS}_m\text{Se}_{3-m}^{2-}$  ( $M = 0-3$ ) // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30, No. 22. – P. 4238-4245.
  31. Zagler R., Eisenmann B. Selenidotellurates(IV) - Preparation and Crystal-Structure of  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  and  $\text{K}_2\text{TeSe}_3$  // *Z. Krist.* – 1988. – V. 183, No. 1-4. – P. 193-200.
  32. Zagler R., Eisenmann B.  $[\text{K}(222\text{-Crypt})]_2\text{TeSe}_{10}$  and  $[\text{Ba}(222\text{-Crypt})(\text{En})]\text{TeSe}_{10}\text{En}_{0.5}$  - Compounds with a New Spirocyclic Polychalcogenide Anion  $\text{TeSe}_{10}^{2-}$  // *Z. Naturforsch. B.* – 1991. – V. 46, No. 5. – P. 593-601.
  33. Wachhold M., Sheldrick W.S. Methanolothermal design and structure of cesium polyselenidotellurates  $\text{Cs}_4\text{Te}_x\text{Se}_{16-x}$  ( $x = 1, 4$ ) and  $\text{Cs}_4\text{Te}_{9.74}\text{Se}_{13.26}$  with ordered Se/Te rings and chains // *J. Solid State Chem.* – 1997. – V. 134, No. 2. – P. 364-375.
  34. Sekar P., Ibers J.A. Syntheses and characterization of some mixed Te/Se polychalcogenide anions  $[\text{Te}_m\text{Se}_n]^{2-}$  // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43, No. 17. – P. 5436-5441.
  35. Greiver T.N., Sal'dau E.P., Zaitseva I.G. // *J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.)* – 1971. – V. 44. – P. 1502.
  36. Huang S.P., Dhingra S., Kanatzidis M.G. Synthesis and properties of the homopolychalcogenide and heteropolychalcogenide  $\text{A}(\text{Q}_5)_2^{2-}$  family ( $\text{A} = \text{Te}, \text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{A} = \text{Se}, \text{Q} = \text{Se}$ ) - crystal-structures of  $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{Te}(\text{S}_5)_2$  and  $\beta\text{-(Ph}_4\text{P})_2\text{Se}(\text{Se}_5)_2$  // *Polyhedron.* – 1992. – V. 11, No. 15. – P. 1869-1875.
  37. Gerl H., Eisenmann B., Roth P., Schafer H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1974. – V. 407. – P. 135.
  38. Muller U., Bubenheim W. Synthesis and crystal structures of  $(\text{NEt}_4)_2\text{TeS}_3$ ,  $(\text{NEt}_4)_2\text{Te}(\text{S}_5)(\text{S}_7)$ , and  $(\text{NEt}_4)_4\text{Te}(\text{S}_5)_2\text{Te}(\text{S}_7)_2$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – V. 625, No. 9. – P. 1522-1526.
  39. Kretschmann U., Bottcher P. Preparation and Crystal-Structure of  $\text{Cs}_2\text{Se}_5$  with a Remark About  $\text{Rb}_2\text{TeSe}_4$  // *Z. Naturforsch. B.* – 1985. – V. 40, No. 7. – P. 895-899.
  40. Collins M.J., Gillespie R.J., Sawyer J.F. Preparation and Crystal-Structures of

- (Te<sub>2</sub>Se<sub>8</sub>)(AsF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, (Te<sub>4.5</sub>Se<sub>5.5</sub>)(AsF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, and (Te<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)(Te<sub>2</sub>Se<sub>8</sub>)(AsF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26, No. 10. – P. 1476-1481.
41. Mews R., Lork E., Watson P.G., Gortler B. Coordination chemistry in and of sulfur dioxide // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 197. – P. 277-320.
  42. Faggiani R., Gillespie R.J., Vekris J.E. X-ray-diffraction study of Te<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(AsF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>\*SO<sub>2</sub> - an electron-rich s<sub>4</sub>n<sub>4</sub>-type cage // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1988. – No. 13. – P. 902-904.
  43. Chung D.Y., Huang S.P., Kim K.W., Kanatzidis M.G. Discrete complexes incorporating heteropolychalcogenide ligands - ring and cage structures in Au<sub>2</sub>(TeS<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, Ag<sub>2</sub>Te(TeS<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, and Ag<sub>2</sub>Te(TeSe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, No. 17. – P. 4292-4293.
  44. Dibrov S.M., Ibers J.A. TeSe<sub>3</sub><sup>2-</sup> and TeSe<sub>2</sub><sup>2-</sup> as synthons // *Chem. Commun.* – 2003. – No. 17. – P. 2158-2159.
  45. Dibrov S.A., Ibers J.A. TeSe<sub>3</sub><sup>2-</sup> as a tridentate ligand: syntheses and crystal structures of PPh<sub>4</sub>(CpM(mu<sub>2</sub>-Se<sub>2</sub>))<sub>3</sub>(mu<sub>3</sub>-O)(mu<sub>3</sub>-TeSe<sub>3</sub>) (M = Zr, Hf) // *C. R. Chim.* – 2005. – V. 8, No. 6-7. – P. 993-997.
  46. Bollinger J.C., Ibers J.A. Reactions of M(Se<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> anions with TePEt<sub>3</sub> - se-77 and te-125 spectra of MTe<sub>n</sub>Se<sub>8-n</sub><sup>2-</sup> (M=Zn, Cd, Hg, n=0-4) and preparation and crystal-structure of (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Hg(Te<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub> // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, No. 7. – P. 1859-1867.
  47. Mishchenko A.V., Fedorov V.E., Kolesov B.A., Fedotov M.A. Synthesis and properties of binuclear niobium chalcothiocyanate complexes // *Koord. Khim. (in Russian)*. – 1989. – V. 15, No. 2. – P. 200-204.
  48. Virovets A.V., Sokolov M.N., Podberezskaya N.V., Fedorov V.E. Synthesis and crystal structure of [Nb<sub>2</sub>(S<sub>1.72</sub>Se<sub>2.28</sub>)(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] - A solid solution based on [Nb<sub>2</sub>(mu<sub>2</sub>,eta<sup>2</sup>-X<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], where X<sub>2</sub>=S<sub>2</sub>, SSe, and Se<sub>2</sub>. New model of structure refinement of [Nb<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] // *J. Struct. Chem.* – 1996. – V. 37, No. 3. – P. 458-463.
  49. Fedin V.P., Fedorov V.E., Imoto H., Saito T. Synthesis and structure of Nb<sub>2</sub>(mu<sub>2</sub>-Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Te<sub>2</sub>I<sub>6</sub>)<sub>2</sub> // *Polyhedron*. – 1997. – V. 16, No. 7. – P. 995-998.
  50. Sokolov M., Imoto H., Saito T., Fedorov V. Substitution of bridging S<sub>2</sub> ligands in the Nb<sub>2</sub>(mu-S<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>4+</sup> core: a simple route to Nb<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, Nb<sub>2</sub>(S)(Te<sub>2</sub>)<sup>4+</sup> and Nb<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub><sup>4+</sup> // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 1999. – No. 1. – P. 85-90.
  51. Herberhold M., Kuhnlein M., Schrepfermann M., Ziegler M.L., Nuber B. Dinuclear Pentamethylcyclopentadienyl Vanadium Complexes with Different Chalcogens in a Bridged System - V-51 NMR-Spectroscopy of Compounds and X-Ray Structural-Analysis of (Cp\*)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>S<sub>2</sub> and (Cp\*)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>O // *J. Organomet. Chem.* – 1990. – V. 398, No. 3. – P. 259-274.
  52. Goh L.Y. Chromium Chalcogen Complexes - Insertion of Elemental Sulfur into [(Cr(Eta-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Se] and [Cr(Eta-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>] // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 1989. – No.

3. – P. 431-437.
53. Evans W.J., Rabe G.W., Ziller J.W., Doedens R.J. Utility of organosamarium(II) reagents in the formation of polyatomic group-16 element anions - synthesis and structure of  $[(C_5Me_5)_2Sm]_2(E_3)(THF)$ ,  $[(C_5Me_5)_2Sm(THF)]_2(E)$ , and related species (E = S, Se, Te) // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33, No. 13. – P. 2719-2726.
  54. Klouras N. Synthesis of ring-substituted titanocene sulfidotetraselenide chelates // *Mon. Chem.* – 1991. – V. 122, No. 6-7. – P. 533-536.
  55. Raptopoulou C.P., Terzis A., Tzavellas N., Klouras N. Sulfur-selenium chelates - crystal-structure of the first titanocene derivative  $Ti(\eta^5-C_5H_5)_2SSe_4$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1995. – V. 621, No. 10. – P. 1800-1802.
  56. Hoots J.E., Lesch D.A., Rauchfuss T.B. Peracid oxidation of inorganic chalcogen ligands in transition-metal complexes // *Inorg. Chem.* – 1984. – V. 23, No. 20. – P. 3130-3136.
  57. Fedin V.P., Mironov Y.V., Sokolov M.N., Kolesov B.A., Fedorov V.Y., Yufit D.S., Struchkov Y.T. Synthesis, structure, vibrational-spectra and chemical-properties of the triangular molybdenum and tungsten complexes  $M_3(\mu_3-S)(\mu_2-SSe)_3X_6^{2-}$  (M = Mo, W, X = Cl, Br) // *Inorg. Chim. Acta.* – 1990. – V. 174, No. 2. – P. 275-282.
  58. Fedin V.P., Sokolov M.N., Fedorov V.Y., Yufit D.S., Struchkov Y.T. Reactions of triangular  $Mo_3S_7X_6^{2-}$  (X=Cl, Br, ncs) complexes with kscn and ksecn, resulting in stereoselective substitution of sulfur atom in asymmetrically coordinated  $\mu_2-S_2$  ligand - x-ray structure of  $(PPN)_2Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-SSe)_3Cl_6$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 1991. – V. 179, No. 1. – P. 35-40.
  59. Alberola A., Llusar R., Triguero S., Vicent C., Sokolov M.N., Gomez-Garcia C. Structural diversity in charge transfer salts based on  $Mo_3S_7$  and  $Mo_3S_4Se_3$  clusters complexes and bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (ET) // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17, No. 32. – P. 3440-3450.
  60. Saysell D.M., Fedin V.P., Lamprecht G.J., Sokolov M.N., Sykes A.G. Preparation and Solution Properties of Chalcogenide-Rich Clusters  $[Mo_3Y_7(H_2O)_6]^{4+}$  (Y = S, Se): Kinetics of  $PR_3^{3-}$  Abstraction of Y from  $\mu-(Y_2^{2-})$  and  $H_2O$  Substitution by  $Cl^-$  and  $Br^-$  // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36, No. 7. – P. 2982-2987.
  61. Fedin V.P., Mironov Y.V., Sokolov M.N., Virovets A.V., Podberezskaya N.V., Fedorov V.E. Synthesis and properties of molybdenum thioselenium complexes - molecular and crystalline-structure of  $Mo_3S_4Se_3(S_2CNEt_2)_3Br$  // *Zh. Neorg. Khim.* (in Russian). – 1992. – V. 37, No. 10. – P. 2205-2214.
  62. Fedin V.P., Sokolov M.N., Virovets A.V., Podberezskaya N.V., Fedorov V.Y. Synthesis and crystal structure of  $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu-SSe)(dtc)_3]SeCN$ . An example of formation of unusual polymeric chains by cation and anion chalcogen atoms // *Polyhedron.* – 1992. – V. 11. – P. 2395-2398.

63. Hernandez-Molina R., Sokolov M., Nunez P., Mederos A. Synthesis and structure of  $M_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-SeS})_3^{4+}$  core compounds (M = Mo, W): a less-common type of linkage isomerism for the  $\mu\text{-SSe}$  ligand // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 2002. – No. 6. – P. 1072-1077.
64. Hu J., Zhuang H.H., Liu S.X., Huang J.L. Syntheses and structures of chalcogen-molybdenum clusters:  $[\text{Mo}_3\text{XSe}_6\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_3]\text{Cl}$ ,  $[\text{Mo}_3\text{X}(\text{SeS})_3\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_3]\text{I}$  and  $[\text{Mo}_3\text{XSe}_3\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_4(\text{py})]$  (X=0.65S+0.35Se, py =  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) // *Transit. Metal Chem.* – 1998. – V. 23, No. 5. – P. 547-552.
65. Sokolov M.N., Abramov P.A., Gushchin A.L., Kallnina I.V., Naumov D.Y., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Vicent C., Llusar R., Fedin V.P. Synthesis and reactivity of  $\text{W}_3\text{Te}_7^{4+}$  clusters and chalcogen exchange in the  $\text{M}_3\text{Q}_7$  (M = Mo, W; Q = S, Se, Te) cluster family // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, No. 22. – P. 8116-8124.
66. Emirdag-Eanes M., Ibers J.A. Conversion of a Re(IV) tetrahedral cluster to a Re(III) octahedral cluster: Synthesis of  $[(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NH}_2)_2]_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$  by a solvothermal route // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41, No. 24. – P. 6170-6171.
67. Lin X., Chen H.Y., Chi L.S., Lu C.Z., Zhuang H.H. Syntheses and structures of two complexes with incomplete cuboidal  $\text{Mo}_3\text{Te}_4^{4+}$  and  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})\text{Te}_3^{4+}$  cluster cores // *Polyhedron.* – 2000. – V. 19, No. 8. – P. 925-929.
68. Mathur P., Chakrabarty D., Hossain M.M. Mixed chalcogen carbonyl-compounds - synthesis and characterization of  $(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-Te})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  and  $\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-Te})$  // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – V. 401, No. 1-2. – P. 167-172.
69. Mathur P., Sekar P., Satyanarayana C.V.V., Mahon M.F. Synthesis and structural characterization of the heterometallic clusters  $\text{CpCOFe}_2(\mu_3\text{-Se})_2(\text{CO})_6$  and  $\text{CpCOFe}_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Se})(\text{CO})_6$  // *Organometallics.* – 1995. – V. 14, No. 4. – P. 2115-2118.
70. Mathur P., Chakrabarty D., Hossain M.M., Rashid R.S. Mixed chalcogen carbonyl-compounds .4. reactivity of  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-STe})$  and  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Te})$  towards coordinatively unsaturated species // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – V. 420, No. 1. – P. 79-86.
71. Chakrabarty D., Hossain M.M., Kumar R.K., Mathur P. Mixed chalcogen carbonyl-compounds: synthesis and characterization of  $\text{Fe}_2\text{Ru}(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-Te})(\text{CO})_9$  and  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{COFe}_2(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-Te})(\text{CO})_6$  // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – V. 410, No. 2. – P. 143-148.
72. Mathur P., Chakrabarty D., Hossain M.M. Mixed chalcogen carbonyl-compounds .3. construction of the new unsaturated mixed metal-clusters  $\text{Fe}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-Se})(\mu_4\text{-Te})$  and  $\text{Fe}_3\text{Ru}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-Se})(\mu_4\text{-Te})$  // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – V. 418, No. 3. – P. 415-420.
73. Mathur P., Sekar P., Rheingold A.L., LiableSands L.M. Mixed Fe/Mo mixed-chalcogenide 'hour-glass' clusters,  $\text{Fe}_4\text{Mo}(\text{CO})_{14}(\mu_3\text{-E})_2(\mu_3\text{-E}')_2$  and  $\text{Fe}_3\text{Mo}(\text{CO})_{11}(\mu_3\text{-E})(\mu_3\text{-E}')-(\mu\text{-$

- E'-E') (E, E' = S, Se or Te) // J. Chem. Soc., Dalton. Trans. – 1997. – No. 17. – P. 2949-2954.
74. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Abramov P.A., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Fedin V.P. Synthesis and structures of  $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Te}_2\text{Br}_{10}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{TeI}_6$ , and  $\text{Mo}_6\text{Te}_{21}\text{I}_{22}$  containing  $\text{TeX}^{3-}$  (X = Br, I) ligands coordinated to a triangular cluster core // Inorg. Chem. – 2007. – V. 46, No. 11. – P. 4677-4682.
  75. Mironov Y.V., AlbrechtSchmitt T.E., Ibers J.A. Syntheses and characterizations of the new tetranuclear rhenium cluster compounds  $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Q})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$  (Q = S, Se, Te) // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36, No. 5. – P. 944-&.
  76. Fedorov V.E., Mironov Y.V., Fedin V.P., Imoto H., Saito T.  $\text{ReS}_4\text{Te}_4$  // Acta Crystallogr. C. – 1996. – V. 52. – P. 1065-1067.
  77. Bronger W., Miessen H.J., Neugroschel R., Schmitz D., Spangenberg M. Alkali-Metal Rhenium Sulfides and Selenides Containing  $[\text{Re}_6\text{X}_8]$  Clusters // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1985. – V. 525, No. 6. – P. 41-53.
  78. Герасько О.А. Синтез, строение и химические свойства тиогалогенидных комплексов молибдена и вольфрама // Автореф. дисс. канд. хим. наук: 02.00.01 / АН СССР. Сиб отд-ние. ИХХ - Новосибирск. – 1989. – С. 1-19.
  79. Volkov S.V., Fokina Z.A., Yanko O.G., Pekhn'o V.I., Khar'kova L.B. Synthesis and thermal behavior of trinuclear cluster rhenium and osmium chalcoclorides // Russ. J. Inorg. Chem. – 2005. – V. 50, No. 8. – P. 1150-1156.
  80. Müller A., Jostes R., Cotton F.A. Trinuclear Clusters of the Early Transition-Elements // Angew. Chem., Int. Ed. – 1980. – V. 19, No. 11. – P. 875-882.
  81. Müller A., Jostes R., Jaegermann W., Bhattacharyya R. Spectroscopic investigation on the molecular and electronic structure of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ , a discrete binary transition metal sulfur cluster // Inorg. Chim. Acta. – 1980. – V. 41. – P. 259-263.
  82. Hegetschweiler K., Keller T., Bäuml M., Rihs G., Schneider W. Electrochemical reduction of complexes containing the  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3]^{4+}$  core in aqueous media and the structure of bis(triethylammonium) tris(2-mercaptobenzoato)tris(m-disulfido)( $\mu_3$ -thio)-triangulo-trimolibdate(IV) // Inorg. Chem. – 1991. – V. 30. – P. 4342-4347.
  83. Mayor-López M.J., Weber J., Hegetschweiler K., Meienberger M.D., Joho F., Leoni S., Nesper R., Reiss G.J., Frank W., Kolesov B.A., Fedin V.P., Fedorov V.E. Structure and Reactivity of  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3]^{4+}$  Complexes. Quantum Chemical Calculations, X-ray Structural Characterization, and Raman Spectroscopic Measurements // Inorg. Chem. – 1998. – V. 37. – P. 2633-2644.
  84. Llusar R., Triguero S., Polo V., Vicent C., Gomez-Garcia C.J., Jeannin O., Fourmigue M. Trinuclear  $\text{Mo}_3\text{S}_7$  Clusters Coordinated to Dithiolate or Diselenolate Ligands and Their Use in the Preparation of Magnetic Single Component Molecular Conductors // Inorg. Chem. – 2008.

- V. 47, No. 20. – P. 9400-9409.
85. Llusar R., Triguero S., Vicent C., Sokolov M.N., Domercq B., Fourmigue M. A family of oxo-chalcogenide molybdenum and tungsten complexes,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-Q})_2(1,3\text{-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate})_2]$  (M = Mo, W; Q = S, Se): New synthetic entries, structure, and gas-phase behavior // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, No. 24. – P. 8937-8946.
  86. Wharton J.E., McCleverty J.A. Transition-metal Dithiolenes. Part VIII.1 Metal Complexes of Tris-tetra- chlorobenzene-I ,2-dithiol and Related Compounds // *J. Chem. Soc. A.* – 1969. – P. 2258.
  87. Falvello L.R., Llusar R., Triguero S., Vicent C. A three-dimensional adamantane-like nanoscopic cage built from four iodide-bridged triangular  $\text{Mo}_3\text{S}_7$  cluster units // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 3440-3442.
  88. Garriga J.M., Llusar R., Uriel S., Vicent C., Usher A.J., Lucas N.T., Humphrey M.G., Samoc M. Synthesis and third-order nonlinear optical properties of  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_2)_3^{4+}$  clusters with maleonitriledithiolate, oxalate and thiocyanate ligands // *Dalton Trans.* – 2003. – No. 23. – P. 4546-4551.
  89. Kosaka Y., Yamamoto H.M., Nakao A., Tamura M., Kato R. Coexistence of conducting and magnetic electrons based on molecular  $\pi$ -electrons in the supramolecular conductor (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit) $_2$ ] $_2$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 3054-3055.
  90. Muller A., Jostes R., Eltzner W., Nie C.S., Diemann E., Bogge H., Zimmermann M., Dartmann M., Reinschvogell U., Che S., Cyvin S.J., Cyvin B.N. Synthetic, spectroscopic, x-ray structural, and quantum-chemical studies of cyanothiomolybdates with  $\text{Mo}_2\text{S}$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Mo}_3\text{S}_4$ , and  $\text{Mo}_4\text{S}_4$  cores - a remarkable class of species existing with different electron populations and having the same central units as the ferredoxins // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24, No. 19. – P. 2872-2884.
  91. Cotton F.A., Feng X. Electronic Structure and Bonding in Trinuclear Molybdenum and Tungsten Cluster Compounds of  $\text{M}_3\text{X}_{13}$  Type // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – P. 3666-3670.
  92. Cramer R.E., Yamada K., Kawaguchi H., Tatsumi K. Synthesis and Structure of a  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  Cluster Complex with Seven Cluster Electrons // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. – P. 1743-1746.
  93. Mizutani J., Imoto H., Saito T. Synthesis and structure of a seven electron triangular cluster complex  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_2(\text{PEt}_3)]$  // *J. Cluster Sci.* – 1995. – V. 6. – P.
  94. Petrov P.A., Naumov D.Y., Llusar R., Gomez-Garcia C.J., Polo V., Konchenko S.N. Synthesis and structure of a paramagnetic  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  incomplete cuboidal cluster with seven cluster skeletal electrons // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41, No. 46. – P. 14031-14034.
  95. Weber T., Muijsers J.C., Niemantsverdriet J.W. Structure of Amorphous  $\text{MoS}_3$  // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, No. 22. – P. 9194-9200.

96. Muijsers J.C., Weber T., vanHardeveld R.M., Zandbergen H.W., Niemantsverdriet J.W. Sulfidation study of molybdenum oxide using MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) model catalysts and Mo<sub>3</sub>(IV)-sulfur cluster compounds // *J. Catal.* – 1995. – V. 157, No. 2. – P. 698-705.
97. Akashi H., Shibahara T. Molybdenum-copper-sulfur Mo<sub>3</sub>CuS<sub>4</sub> cubes // *Inorg. Chim. Acta.* – 2000. – V. 300. – P. 572-580.
98. Andres J., Feliz M., Fraxedas J., Hernandez V., Lopez-Navarrete J.T., Llusar R., Sauthier G., Sensato F.R., Silvi B., Bo C., Campanera J.M. Combined theoretical and experimental analysis of the bonding in the heterobimetallic cubane-type Mo<sub>3</sub>NiS<sub>4</sub> and Mo<sub>3</sub>CuS<sub>4</sub> core clusters // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, No. 6. – P. 2159-2166.
99. Feliz M., Llusar R., Andres J., Berski S., Silvi B. Topological analysis of the bonds in incomplete cuboidal Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> clusters // *New J. Chem.* – 2002. – V. 26. – P. 844.
100. Andrés J., Berski S., Feliz M., Llusar R., Sensato F., Silvi B. The nature of the chemical bond in di- and polynuclear metal cluster complexes as depicted by the analysis of the electron localization function // *C. R. Chim.* – 2005. – V. 8. – P. 1400-1412.
101. Li J., Liu C.-W., Lu J.-X. Electronic structures and d- $\pi$  bonding of some M<sub>3</sub>X<sub>4</sub><sup>4+</sup> cluster compounds // *Polyhedron.* – 1994. – V. 13. – P. 1841-1851.
102. Wen-Dan C., Guo-Cong G., Jin-Shun H., Jia-xi L. Influence of d-p pi-conjugate interaction upon electronic spectra in some cluster compounds // *Polyhedron.* – 1995. – V. 14. – P. 3649-3654.
103. Chen Z., Lu J., Liu C., Qianer Z. Localized molecular orbitals and the problem of quasi-aromaticity in trinuclear molybdenum cluster compounds with cores of the type [Mo<sub>3</sub>( $\mu_3$ -X)( $\mu$ -Y)<sub>3</sub>]<sup>n+</sup> (X, Y = O, S, n = 4; X = O, Y = Cl, n = 5) // *Polyhedron.* – 1991. – V. 10. – P. 2799-2807.
104. Wendan C., Qianer Z., Jinshun H., Jiayi L. A bonding model for m<sub>3</sub>x<sub>3</sub> cluster compounds [M<sub>3</sub>X<sub>4-n</sub>Y<sub>n</sub>L<sub>9</sub>]<sup>c</sup> (M = Mo, W; X = O, S, Cl, Br; Y = O, S; L = terminal ligand; n = 0, 1; c = charge) // *Polyhedron.* – 1990. – V. 9. – P. 1625-1631.
105. Wendan C., Qianer Z., Jinshun H., Lu J. Studies of bonding properties of incomplete metallic cubane-type cluster compounds containing the M<sub>3</sub>X<sub>4-n</sub>Y<sub>n</sub> core (M = Mo, W; X = O, S, Cl, Br; Y = O, S; n = 0, 1) // *Polyhedron.* – 1989. – V. 8. – P. 2785-2789.
106. Li J., Liu C.W., Lu J.X. Quantum chemical studies on the bonding characteristics of some M<sub>3</sub>X<sub>4</sub> transition-metal halogenide clusters // *J. Cluster Sci.* – 1994. – V. 5. – P. 505-521.
107. *Gosser D.K., Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms; VCH Publishers, Inc.: New York, 1993.*
108. Estevan F., Feliz M., Llusar R., Mata J.A., Uriel S. High yield synthesis of trinuclear M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>X<sub>3</sub>(diphos)<sub>3</sub><sup>+</sup> (M = Mo, W; X = Cl, Br and diphos = dmpe, dppe) molecular clusters from solid state materials. Synthesis and structure of W<sub>3</sub>S<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(dppe)<sub>3</sub>(BPh<sub>4</sub>) // *Polyhedron.* – 2001. –

109. Hernandez-Molina R., Sokolov M., Clegg W., Esparza P., Mederos A. Preparation and characterization of triangular clusters  $M_3Q_4(acac)_3(py)_3^+$  ( $M=Mo, W; Q=S, Se$ ) // *Inorg. Chim. Acta.* – 2002. – V. 331. – P. 52-58.
110. Feliz M., Llusar R., Uriel S., Vicent C., Humphrey M.G., Lucas N.T., Samoc M., Luther-Davies B. Solid state synthesis, structure and optical limiting properties of seleno cuboidal clusters  $[M_3Se_4X_3(diphosphine)_3]^+$  ( $M = Mo, W; X = Cl, Br$ ) // *Inorg. Chim. Acta.* – 2003. – V. 349. – P. 69-77.
111. Cotton F.A., Llusar R., Eagle C.T. Triangular Trinuclear Cluster Compounds - Molybdenum and Tungsten Complexes of the Type  $M_3S_4(Diphos)_3Cl_3^+$ ,  $M_3S_4(Diphos)_3H_3^+$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – P. 4332.
112. Herbst K., Zanello P., Corsini M., D'Amelio N., Dahlenburg L., Brorson M. A complete family of isostructural cluster compounds with cubane-like  $M_3S_4M'$  cores ( $M = Mo, W; M' = Ni, Pd, Pt$ ): Comparative crystallography and electrochemistry // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – P. 974-981.
113. Avarvari N., Kiracki K., Llusar R., Polo V., Sorribes I., Vicent C. Hybrid Organic/Inorganic Complexes Based on Electroactive Tetrathiafulvalene-Functionalized Diphosphanes Tethered to  $C_3$ -Symmetrized  $Mo_3Q_4$  ( $Q = S, Se$ ) Clusters // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, No. 4. – P. 1894-1904.
114. Lorcy D., Bellec N., Fourmigue M., Avarvari N. Tetrathiafulvalene-based group XV ligands: Synthesis, coordination chemistry and radical cation salts // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V. 253, No. 9-10. – P. 1398-1438.
115. Gouverd C., Biaso F., Cataldo L., Berclaz T., Geoffroy M., Levillain E., Avarvari N., Fourmigué M., Sauvage F.X., Wartelle C. Tetrathiafulvalene-phosphine-based iron and ruthenium carbonyl complexes: electrochemical and EPR studies. // *Physical chemistry chemical physics : PCCP.* – 2005. – V. 7. – P. 85-93.
116. Bellitto C., Bonamico M., Fares V., Federici F., Righini G. BEDT-TTF Salts with with a Keggin Polyoxometallates: Electrical, Magnetic, and Optical Properties of (BEDT-TTF) $_8$ [ $PMo_{12}O_{40}$ ] and (BEDT-TTF) $_8$ [ $SiW_{12}O_{40}$ ] and X-ray Crystal Structure of (BEDT-TTF) $_8$ [ $PMo_{12}O_{40}$ ]\* $\{(CH_3CN \cdot H_2O)_2\}$  // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7. – P. 1475-1484.
117. Coronado E., Galan-Mascaros J.R., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garcia C.J., Falvello L.R., Delhaes P. Charge Transfer Salts Based on Polyoxometalates and Seleno-Substituted Organic Donors. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of (BEST) $_3H$ [ $PMo_{12}O_{40}$ ]\* $CH_3CN \cdot CH_2Cl_2$  (BEST = Bis(ethylenediseleno)tetrathiafulvalene) // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 2183-2188.
118. Petrov P.A., Virovets A.V., Bogomyakov A.S., Llusar R., Gomez-Garcia C.J., Polo V.,

- Konchenko S.N. Synthesis, molecular and electronic structure of an incomplete cuboidal  $\text{Re}_3\text{S}_4$  cluster with an unusual quadruplet ground state // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48, No. 21. – P. 2713-2715.
119. Basallote M.G., Feliz M., Fernandez-Trujillo M.J., Llusar R., Safont V.S., Uriel S. Mechanism of the reaction of the  $\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3^+$  cluster with acids: Evidence for the acid-promoted substitution of coordinated hydrides and the effect of the attacking species on the kinetics of protonation of the metal-hydride bonds // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V. 10, No. 6. – P. 1463-1471.
120. Petrov P.A., Virovets A.V., Alberola A., Llusar R., Konchenko S.N. Unexpected transformation of a diamagnetic  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3$  to a paramagnetic  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-S})_3$  cluster core by reaction of  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{PF}_6$  with  $(\text{BuSNa})\text{-Bu-t}$  // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39, No. 38. – P. 8875-8877.
121. Saito T., Tamamoto N., Yamagata T., Hideo Synthesis of  $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]$  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. – P. 1646-1647.
122. Tsuge K., Imoto H., Saito T. Synthesis, structure, and molecular orbital calculation of the bicapped triangular molybdenum cluster complex  $[\text{Mo}_3\text{S}_5(\text{PMe}_3)_6]$  // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – P. 3404-3409.
123. Petrov P.A., Ryzhikov M.R., Virovets A.V., Konchenko S.N., Gomez-Garcia C.J., Llusar R. Synthesis, molecular and electronic structures of a paramagnetic trimetallic cluster containing an unusual  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\mu\text{-Se})_3$  core // *Polyhedron.* – 2014. – V. 81. – P. 6-10.
124. Bahn C.S., Tan A., Harris S. Bonding in  $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$  Cubane-Type Clusters: Variations in Electronic Structure When M' Is a Main Group or Transition Metal. // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 2770-2778.
125. Shibahara T., Sakane G., Naruse Y., Taya K., Akashi H., Ichimura A., Adachi H. Syntheses and Characterization of Cubane-Type Clusters with Molybdenum-Iron-Sulfur ( $\text{Mo}_3\text{FeS}_4$ ) or Molybdenum-Nickel-Sulfur ( $\text{Mo}_3\text{NiS}_4$ ) Cores. X-Ray Structures of  $(\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10})(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)\cdot 47\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_9)\text{Cl}_4$ , and Discrete Variational (DV)-X.AL // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1995. – V. 68. – P. 2769-2782.
126. Hegetschweiler K., Woerle M., Meienberger M.D., Nesper R., Schmalle H.W., Hancock R.D. Structural studies on  $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$  and  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}]^{4+}$  complexes with tripodal ligands providing various  $\text{N}_x\text{O}_y$  ( $x+y = 3$ ) donor sets // *Inorg. Chim. Acta.* – 1996. – V. 250. – P. 35-47.
127. Miyamoto R., Kawata S., Iwaizumi M., Akashi H., Shibahara T. EPR studies of the mixed-metal cubane-type complex having a  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  core // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36, No. 4. – P. 542-546.

128. Yamauchi T., Takagi H., Shibahara T., Akashi H. Syntheses and Characterization of Oxygen/Sulfur-Bridged Incomplete Cubane-Type Clusters,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Tp}_3]^+$  and  $[\text{Mo}_3\text{OS}_3\text{Tp}_3]^+$ , and a Mixed-Metal Cubane-Type Cluster,  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{ClTp}_3]$ . X-ray Structures of  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Tp}_3]\text{Cl}$ ,  $[\text{Mo}_3\text{OS}_3\text{Tp}_3]\text{PF}_6$ , and  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{ClTp}_3]$  // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 5429-5437.
129. Feliz M., Garriga J.M., Llusar R., Uriel S., Humphrey M.G., Lucas N.T., Samoc M., Luther-Davies B. Synthesis, structure, and optical-limiting properties of heterobimetallic  $\text{M}_3\text{CuS}_4$  cuboidal clusters (M = Mo or W) with terminal phosphine ligands // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, No. 24. – P. 6132-6138.
130. Llusar R., Uriel S., Vicent C. Transition metal incorporation into seleno-bridged cubane type clusters of molybdenum and tungsten. X-Ray crystal structures of the first  $\text{Mo}_3\text{CuSe}_4$  derivatives // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 2001. – No. 19. – P. 2813.
131. Llusar R., Sorribes I., Vicent C. Mixed-metal assemblies based on cyanide-bridged cubane-type  $\text{Mo}_3\text{CuS}_4/\text{Mo}_3\text{S}_4$  clusters and molybdenum carbonyls // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 4837-4846.
132. Feliz M., Llusar R., Uriel S., Vicent C., Coronado E., Gomez-Garcia C.I. Cubane-type  $\text{Mo}_3\text{CoS}_4$  molecular clusters with three different metal electron populations: Structure, reactivity and their use in the synthesis of hybrid charge-transfer salts // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V. 10, No. 17. – P. 4308.
133. Sorribes I., Lloret F., Waerenborgh J.C., Polo V., Llusar R., Vicent C. Cubane-Type  $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{(4+,5+)}$  Complexes Containing Outer Diphosphane Ligands: Ligand Substitution Reactions, Spectroscopic Studies, and Electronic Structure // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, No. 20. – P. 10512-10521.
134. Gushchin A.L., Kovalenko K.A., Sokolov M.N., Naumov D.Y., Zakharchuk N.F., Vicent C., Fedin V.P. Cuboidal oxalate cluster complexes with the  $\text{Mo}_3\text{CuQ}_4^{5+}$  cluster core (Q = S or Se): synthesis, structure, and electrochemical properties // *Russ. Chem. Bull.* – 2007. – V. 56, No. 9. – P. 1701-1706.
135. Alberola A., Llusar R., Vicent C., Andrés J., Polo V., Gómez-garcía C.J. Synthesis and Molecular and Electronic Structures of a Series of  $\text{Mo}_3\text{CoSe}_4$  Cluster Complexes with Three Different Metal Electron Populations // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 3661-3668.
136. Akashi H., Uryu N., Shibahara T. Magnetic susceptibility analysis of mixed metal cubane-type cluster complexes, [tetra-m3-thiotris{tri(aqua)molybdenum}aquairon](4q)-p-toluensulfonate heptahydrate and [tetra-m3-thiotris{tri(aqua)molybdenum}aquanickel](4q)-p-toluensulfonate heptahydrate // *Inorg. Chim. Acta.* – 1997. – V. 261. – P. 53-57.
137. Dimmock P.W., Dickson D.P.E., Sykes A.G. Solution Studies on the Cuboidal Mixed-Metal Complex  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29. – P. 5120-5125.

138. Krackl S., Alberola A., Llusar R., Meyer G., Vicent C. Use of a cubane-type  $\text{Mo}_3\text{CoS}_4$  molecular cluster as paramagnetic unit in the synthesis of hybrid charge-transfer salts // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363, No. 15. – P. 4197-4201.
139. Nova A., Mas-Ballesté R., Lledós A. Breaking C–F Bonds via Nucleophilic Attack of Coordinated Ligands: Transformations from C–F to C–X Bonds (X= H, N, O, S) // *Organometallics.* – 2011. – V. 31. – P. 1245-1256.
140. Clot E., Eisenstein O., Jasim N., Macgregor S.A., McGrady J.E., Perutz R.N. C–F and C–H Bond Activation of Fluorobenzenes and Fluoropyridines at Transition Metal Centers: How Fluorine Tips the Scales // *Acc. Chem. Res.* – 2011. – V. 44. – P. 333-348.
141. Ribas X. C-H and C-X Bond Functionalization // – 2013. – P. 001-471.
142. Kraft B.M., Lachicotte R.J., Jones W.D. Aliphatic Carbon–Fluorine Bond Activation Using  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrH}_2$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 8559-8560.
143. Kuhnel M.F., Lentz D. Titanium-catalyzed C-F activation of fluoroalkenes // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 2933-2936.
144. Yow S., Gates S.J., White A.J.P., Crimmin M.R. Zirconocene dichloride catalyzed hydrodefluorination of Csp<sup>2</sup>-F bonds // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 12559-12563.
145. Kuehnel M.F., Holstein P., Kliche M., Kruger J., Matthies S., Nitsch D., Schutt J., Sparenberg M., Lentz D. Titanium-catalyzed vinylic and allylic C-F bond activation-scope, limitations and mechanistic insight // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – P. 10701-10714.
146. Reade S.P., Mahon M.F., Whittlesey M.K. Catalytic hydrodefluorination of aromatic fluorocarbons by ruthenium N-heterocyclic carbene complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 1847-1861.
147. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernandez-Trujillo M.J., Feliz M., Guillamon E., Llusar R., Sorribes I., Vicent C. Chiral  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{diphosphine})_3]^+$  Hydrido Clusters and Study of the Effect of the Metal Atom on the Kinetics of the Acid-Assisted Substitution of the Coordinated Hydride: Mo vs W // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, No. 13. – P. 5935-5942.
148. Alfonso C., Beltrán T.F., Feliz M., Llusar R. Influence of the Diphosphine Coordinated to Molybdenum and Tungsten Triangular  $\text{M}_3\text{S}_4$  Cluster Hydrides in the Catalytic Hydrodefluorination of Pentafluoropyridine // *J. Cluster Sci.* – 2015. – V. 26. – P. 199-209.
149. Wittcoff H.A., Reuben B.G., Plotkin J.S. Industrial organic chemicals // *J. Hazard. Mater.* – 2004. – P. 1-629.
150. Lawrence S.A. In *Amines: Synthesis, Properties and Applications*; 2 ed.; The Press Syndicate of the University of Cambridge: Cambridge, 2012.
151. Farhadi S., Sepahvand S.  $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}/\text{ZrO}_2$  nanocomposite prepared via a sol-gel route: A novel, green and recoverable photocatalyst for reductive cleavage of azobenzenes to amines

- with 2-propanol // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – V. 318. – P. 75-84.
152. Jagadeesh R.V., Surkus A.-E., Junge H., Pohl M.-M., Radnik J., Rabeah J., Huan H., Schünemann V., Brückner A., Beller M. Nanoscale Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts for selective hydrogenation of nitroarenes to anilines. // *Science (New York, N.Y.)*. – 2013. – V. 342. – P. 1073-1076.
153. Ichikawa S., Tada M., Iwasawa Y., Ikariya T. The role of carbon dioxide in chemoselective hydrogenation of halonitroaromatics over supported noble metal catalysts in supercritical carbon dioxide // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 924-926.
154. Corma A., Serna P., Concepcion P., Calvino J.J. Transforming nonselective into chemoselective metal catalysts for the hydrogenation of substituted nitroaromatics // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 8748-8753.
155. Liu L.Q., Qiao B.T., Chen Z.J., Zhang J., Deng Y.Q. Novel chemoselective hydrogenation of aromatic nitro compounds over ferric hydroxide supported nanocluster gold in the presence of CO and H<sub>2</sub>O // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 653-655.
156. Cardenas-Lizana F., Gomez-Quero S., Hugon A., Delannoy L., Louis C., Keane M.A. Pd-promoted selective gas phase hydrogenation of p-chloronitrobenzene over alumina supported Au // *J. Catal.* – 2009. – V. 262. – P. 235-243.
157. Joshi R., Chudasama U. Hydrogenation and oxidation reactions involving ruthenium supported catalysts // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 2010. – V. 49. – P. 2543-2547.
158. Pedrajas E., Sorribes I., Junge K., Beller M., Llusar R. A Mild and Chemoselective Reduction of Nitro and Azo Compounds Catalyzed by a Well-Defined Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Cluster Bearing Diamine Ligands // *ChemCatChem.* – 2015. – V. 7. – P. 2675-2681.
159. Zhao B., Han Z., Ding K. The N-H functional group in organometallic catalysis // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 4744-4788.
160. Haber D., Bredig D. Über stufenweise reduktion des nitrobenzol~ mit begrenztem kathodenpotential. // *Zeitschrift for elektrochemie.* – 1898. – V. 4. – P. 506-514.
161. Corma A., Concepción P., Serna P. A different reaction pathway for the reduction of aromatic nitro compounds on gold catalysts // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 7266-7269.
162. Cotton F.A., Kibala P.A., Matusz M., McCaleb C.S., Sandor R.B.W. Synthesis and structural characterization of three new trinuclear group VI clusters // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28. – P. 2623.
163. Fernandes A.C., Romão C.C. Silane/MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as an efficient system for the reduction of esters // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – V. 253. – P. 96-98.
164. Maeda K., Domen K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges // *Journal of Physical Chemistry Letters.* – 2010. – V. 1, No. 18. – P. 2655-2661.

165. Eckenhoff W.T., Eisenberg R. Molecular systems for light driven hydrogen production // Dalton Trans. – 2012. – V. 41, No. 42. – P. 13004-13021.
166. Merki D., Hu X. Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts // Energy Environ. Sci. – 2011. – V. 4, No. 10. – P. 3878-3888.
167. Yano J., Kern J., Yachandra V.K., Nilsson H., Koroidov S., Messinger J. In *Metal Ions Life Sciences*; Springer ed., 2015; Vol. 15.
168. Vrabel H., Hu X. Growth and activation of an amorphous molybdenum sulfide hydrogen evolving catalyst // Acs Catal. – 2013. – V. 3. – P. 2002-2011.
169. Zhou W., Yin Z., Du Y., Huang X., Zeng Z., Fan Z., Liu H., Wang J., Zhang H. Synthesis of few-layer MoS<sub>2</sub> nanosheet-coated TiO<sub>2</sub> nanobelt heterostructures for enhanced photocatalytic activities // Small. – 2013. – V. 9. – P. 140-147.
170. Liu Q., Pu Z., Asiri A.M., Qusti A.H., Al-Youbi A.O., Sun X. One-step solvothermal synthesis of MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production // Journal of Nanoparticle Research. – 2013. – V. 15. – P.
171. Zong X., Wu G., Yan H., Ma G., Shi J., Wen F., Wang L., Li C. Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution on MoS<sub>2</sub>/CdS Catalysts under Visible Light Irradiation // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – P. 1963-1968.
172. Laursen A.B., Pedersen T., Malacrida P., Seger B., Hansen O., Vesborg P.C.K., Chorkendorff I. MoS<sub>2</sub> - an integrated protective and active layer on n(+)p-Si for solar H<sub>2</sub> evolution. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – V. 15. – P. 20000-20004.
173. Tran P.D., Pramana S.S., Kale V.S., Nguyen M., Chiam S.Y., Batabyal S.K., Wong L.H., Barber J., Loo J. Novel assembly of an MoS<sub>2</sub> electrocatalyst onto a silicon nanowire array electrode to construct a photocathode composed of elements abundant on the earth for hydrogen generation // Chem. Eur. J. – 2012. – V. 18. – P. 13994-13999.
174. Zhang Z., Wang P. Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – P. 2456.
175. Jaramillo T.F., Bonde J., Zhang J.D., Ooi B.L., Andersson K., Ulstrup J., Chorkendorff I. Hydrogen Evolution on Supported Incomplete Cubane-type Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub><sup>4+</sup> Electrocatalysts // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112, No. 45. – P. 17492-17498.
176. Jaramillo T.F., Jorgensen K.P., Bonde J., Nielsen J.H., Horch S., Chorkendorff I. Identification of active edge sites for electrochemical H<sub>2</sub> evolution from MoS<sub>2</sub> nanocatalysts // Science. – 2007. – V. 317, No. 5834. – P. 100-102.
177. Nørskov J.K., Bligaard T., Logadottir a., Kitchin J.R., Chen J.G., Pandelov S., Stimming U. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – V. 152. – P. J23.

178. Laursen A.B., Kegnaes S., Dahl S., Chorkendorff I. Molybdenum sulfides-efficient and viable materials for electro - and photoelectrocatalytic hydrogen evolution // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5, No. 2. – P. 5577-5591.
179. Karunadasa H.I., Montalvo E., Sun Y.J., Majda M., Long J.R., Chang C.J. A Molecular MoS<sub>2</sub> Edge Site Mimic for Catalytic Hydrogen Generation // *Science.* – 2012. – V. 335, No. 6069. – P. 698-702.
180. Ye L., Zan L., Tian L., Peng T., Zhang J. The {001} facets-dependent high photoactivity of BiOCl nanosheets // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 6951-6953.
181. Xiong J., Cheng G., Qin F., Wang R., Sun H., Chen R. Tunable BiOCl hierarchical nanostructures for high-efficient photocatalysis under visible light irradiation // *Chemical Engineering Journal.* – 2013. – V. 220. – P. 228-236.
182. Xia J., Di J., Yin S., Xu H., Zhang J., Xu Y., Xu L., Li H., Ji M. Facile fabrication of the visible-light-driven Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOBr composite with enhanced photocatalytic activity // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 82-90.
183. Yanfen F., Yingping H., Jing Y., Pan W., Genwei C. Unique ability of BiOBr to decarboxylate d-Glu and d-MeAsp in the photocatalytic degradation of microcystin-LR in water // *Environmental Science and Technology.* – 2011. – V. 45. – P. 1593-1600.
184. Soares A.P.V., Portela M.F., Kiennemann A. Methanol Selective Oxidation to Formaldehyde over Iron-Molybdate Catalysts // *Catalysis Reviews.* – 2005. – V. 47. – P. 125-174.
185. Ono Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes // *Catalysis Today.* – 2003. – V. 81. – P. 3-16.
186. Schlangen M., Schwarz H. Selective C-H versus O-H Bond Activation of CH<sub>3</sub>OH upon Electrospraying Methanolic Solutions of MX<sub>2</sub> (M=Fe, Co, Ni; X=Br, I): A DFT Study // *ChemCatChem.* – 2010. – V. 2. – P. 799-802.
187. Waters T., O'Hair R.A.J., Wedd A.G. Catalytic gas phase oxidation of methanol to formaldehyde // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, No. 11. – P. 3384-3396.
188. Yu K.K., Rousseau R., Kay B.D., White J.M., Dohnálek Z. Catalytic dehydration of 2-propanol on (WO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> clusters on TiO<sub>2</sub>(110) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 5059-5061.
189. Vicent C., Feliz M., Llusar R. Intrinsic Gas-Phase Reactivity toward Methanol of Trinuclear Tungsten W<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Complexes Bearing W-X (X = Br, OH) Groups // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 12550-12558.
190. Beltran T.F., Feliz M., Llusar R., Safont V.S., Vicent C. Mechanism of the catalytic gas-phase aldehyde production from trinuclear W<sub>3</sub>S<sub>4</sub> complexes bearing W-OEt groups // *Catalysis Today.* – 2011. – V. 177, No. 1. – P. 72-78.
191. Tatsumi T., Taniguchi M., Ishige H., Ishii Y., Murata T., Hidai M. Effectiveness of Mo-Ni

- sulfide clusters in the preparation of zeolite-supported hydrodesulfurization catalysts // *Appl. Surf. Sci.* – 1997. – V. 121. – P. 500-504.
192. Taniguchi M., Imamura D., Ishige H., Youichi I., Murata T., Hidai M., Tatsumi T. Hydrodesulfurization of Benzothiophene over Zeolite-Supported Catalysts Prepared from Mo and Mo–Ni Sulfide Clusters // *J. Catal.* – 1999. – V. 187. – P. 139-150.
  193. Bensch W. Hydrotreating: Removal of Sulfur from Crude Oil Fractions with Sulfide Catalysts // *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications.* – 2013. – V. 7. – P. 287-321.
  194. Chianelli R.R., Berhaut G., Raybaud P., Kasztelan S., Hafner J., Toulhoat H. Periodic trends in hydrodesulfurization: In support of the Sabatier principle // *Appl. Catal. A.* – 2002. – V. 227. – P. 83-96.
  195. Meriño L.I., Centeno A., Giraldo S.A. Influence of the activation conditions of bimetallic catalysts NM–Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NM=Pt, Pd and Ru) on the activity in HDT reactions // *Appl. Catal. A.* – 2000. – V. 197. – P. 61-68.
  196. Curtis M.D. Molybdenum / cobalt / sulfur clusters : Models and precursors for hydrodesulfurization (HDS) catalysts // *Applied Organometallic Chemistry.* – 1992. – V. 6. – P. 429-436.
  197. Puig-Molina A., Nielsen L.P., Molenbroek A.M., Herbst K. In situ EXAFS study on the chemical state of arsenic deposited on a NiMoP = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalyst // *Catalysis Letters.* – 2004. – V. 92. – P. 29-34.
  198. Herbst K., Monari M., Brorson M. Heterobimetallic, Cubane-like Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>M' Cluster Cores Containing the Noble Metals M' = Ru, Os, Rh, Ir. Unprecedented Tri( $\mu$ -carbonyl) Bridge Between Ruthenium Atoms in [ $\{(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ru}\}_2(\mu\text{-CO})_3\}^{2+}$ ] // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 2979-2985.
  199. Feliz M., Llusar R., Uriel S., Vicent C., Brorson M., Herbst K. Heterobimetallic cuboidal Mo<sub>3</sub>NiS<sub>4</sub> and W<sub>3</sub>NiS<sub>4</sub> cluster diphosphane complexes as molecular models in hydrodesulfurization catalysis // *Polyhedron.* – 2005. – V. 24, No. 10. – P. 1212.
  200. Herbst K., Brorson M., Carlsson A. Hydrotreating activities of alumina-supported bimetallic catalysts derived from noble metal containing molecular sulfide clusters Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>M' (M' = Ru, Rh, Ir, Pd, Pt) // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – V. 325. – P. 1-7.
  201. Guillamon E.M., Blasco M., Llusar R. Enantioselective synthesis of tungsten trimetallic cluster chalcogenides // *Inorg. Chim. Acta.* – 2015. – V. 424. – P. 248-253.
  202. Constable E.C. Stereogenic metal centres - from Werner to supramolecular chemistry. // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 1637-1651.
  203. Frantz R., Guillamon E., Lacour J., Llusar R., Polo V., Vicent C. C<sub>3</sub>-symmetric trinuclear molybdenum cluster sulfides: Configurational stability, supramolecular stereocontrol, and

- absolute configuration assignment // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 10717-10723.
204. Portada T., Roje M., Raza Z., Čaplar V., Žinić M., Šunjić V. Chiral macrocyclic bis(oxazoline) CuI complexes - Structure/stereoselectivity relationships in catalytic cyclopropanations // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – P. 838-856.
205. Faust R. Fascinating natural and artificial cyclopropane architectures // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 2251-2253.
206. Pellissier H. Recent developments in asymmetric cyclopropanation // *Tetrahedron.* – 2008. – V. 64. – P. 7041-7095.
207. Long J., Du H., Li K., Shi Y. Catalytic asymmetric Simmons-Smith cyclopropanation of unfunctionalized olefins // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – V. 46. – P. 2737-2740.
208. Lévesque É., Goudreau S.R., Charette A.B. Improved zinc-catalyzed Simmons-Smith reaction: Access to various 1,2,3-trisubstituted cyclopropanes // *Org. Lett.* – 2014. – V. 16. – P. 1490-1493.
209. Ciampini M., Perlmutter P., Watson K. Enantioselective synthesis of a potential key intermediate for the total synthesis of fumagillin // *Tetrahedron Asymmetry.* – 2007. – V. 18. – P. 243-250.
210. Guillamon E., Llusar R., Perez-Prieto J., Stiriba S.E. Insight into the mechanism of diazocompounds transformation catalyzed by hetero cuboidal clusters  $[\text{Mo}_3\text{CuQ}_4(\text{MeBPE})_3\text{X}_4]^+$ , (Q = S, Se; X = Cl, Br): The catalytically active species // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693, No. 8-9. – P. 1723-1727.
211. Carrillo A.I., Garcia-Martinez J., Llusar R., Serrano E., Sorribes I., Vicent C., Alejandro Vidal-Moya J. Incorporation of cubane-type  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  molybdenum cluster sulfides in the framework of mesoporous silica // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2012. – V. 151. – P. 380-389.
212. Sheldon R.a. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – P. 1437.
213. Blay G., Pedro J.R., Vila C. In *Catalytic Asymmetric Friedel–Crafts Alkylations*; M. Bandini, A. Umani-Rohcni, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
214. Zaitsev A.B., Gruber S., Pluss P.A., Pregosin P.S., Veiros L.F., Worle M. Fast and highly regioselective allylation of indole and pyrrole compounds by allyl alcohols using Ru-sulfonate catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 11604-11605.
215. Usui I., Schmidt S., Keller M., Breit B. Allylation of N-Heterocycles with allylic alcohols employing self-assembling palladium phosphane catalysts // *Org. Lett.* – 2008. – V. 10. – P. 1207-1210.
216. Takei I., Suzuki K., Enta Y., Dohki K., Suzuki T., Mizobe Y., Hidai M. Synthesis of a new family of heterobimetallic tetranuclear sulfido clusters with  $\text{Mo}_2\text{Ni}_2\text{S}_x$  (x=4 or 5) or  $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$

- (M' = Ru, Ni, Pd) cores // *Organometallics*. – 2003. – V. 22, No. 9. – P. 1790.
217. Tao Y., Zhou Y., Qu J., Hidai M. Highly efficient and regioselective allylic amination of allylic alcohols catalyzed by [Mo<sub>3</sub>PdS<sub>4</sub>] cluster // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – V. 51. – P. 1982-1984.
218. Takei I., Kobayashi K., Dohki K., Hidai M. Synthesis and reactivity of a bis(disulfide)-bridged RuMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> double-cubane cluster: A new family of nona- or decanuclear mixed-metal sulfide clusters with two RuMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> units // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 1045-1047.
219. Kimura M., Fukasaka M., Tamaru Y. Pd-catalyzed allylic alkylation of pyrroles with allyl alcohols promoted by triethylborane // *Heterocycles*. – 2006. – V. 67. – P. 535-542.
220. Tao Y., Wang B., Wang B., Qu L., Qu J. Highly efficient and regioselective allylation with allylic alcohols catalyzed by [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Pd(eta(3)-allyl)] clusters. // *Org. Lett.* – 2010. – V. 12. – P. 2726-2729.
221. Tao Y., Wang B., Zhao J., Song Y., Qu L., Qu J. Friedel-Crafts-type allylation of nitrogen-containing aromatic compounds with allylic alcohols catalyzed by a [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Pd(η<sup>3</sup>-allyl)] cluster. // *The Journal of organic chemistry*. – 2012. – V. 77. – P. 2942-2946.
222. Murata T., Mizobe Y., Gao H., Ishii Y., Wakabayashi T., Nakano F., Tanase T., Yano S., Hidai M., Echizen I., Nanikawa H., Motomura S. Syntheses of Mixed-Metal Sulfide Cubane-Type Clusters with the Novel PdMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Core and Reactivities of the Unique Tetrahedral Pd Site Surrounded by Sulfide Ligands toward Alkenes, CO, BuNC and Alkynes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – P. 3389-3398.
223. Hidai M., Kuwata S., Mizobe Y. Synthesis and Reactivity of Cubane-Type Sulfido Clusters Containing Noble Metals // *Acc. Chem. Res.* – 2000. – V. 33. – P. 46-52.
224. Burgess B.K., Lowe D.J. Mechanism of Molybdenum Nitrogenase // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96. – P. 2983-3012.
225. Dos Santos P.C., Igarashi R.Y., Lee H.I., Hoffman B.M., Seefeldt L.C., Dean D.R. Substrate interactions with the nitrogenase active site // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – V. 38. – P. 208-214.
226. Spatzal T., Schlesier J., Burger E.-M., Sippel D., Zhang L., Andrade S.L.A., Rees D.C., Einsle O. ARTICLE Nitrogenase FeMoco investigated by spatially resolved anomalous dispersion refinement // *Nat. Commun.* – 2016. – P. 1-7.
227. Wolff T.E., Berg J.M., Warrick C., Hodgson K.O., Holm R.H., Frankel R.B. The Molybdenum-Iron-Sulfur Cluster Complex [Mo<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>9</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>8</sub>]<sup>3-</sup>. A Synthetic Approach to the Molybdenum Site in Nitrogenase // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 1978. – P. 4630-4632.
228. Zhang Y., Zuo J.L., Zhou H.C., Holm R.H. Rearrangement of symmetrical dicubane clusters into topological analogues of the P cluster of nitrogenase: Nature's choice? // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 14292-14293.
229. Ohta S., Ohki Y., Hashimoto T., Cramer R.E., Tatsumi K. A nitrogenase cluster model [Fe<sub>8</sub>S<sub>6</sub>O] with an oxygen unsymmetrically bridging two proto-Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub> cubes: Relevancy to the

- substrate binding mode of the femo cofactor // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 11217-11219.
230. Mascharak P.K., Armstrong W.H., Mizobe Y., Holm R.H. Single Cubane-Type  $\text{MFe}_3\text{S}_4$  Clusters (  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$  ): Synthesis and Properties of Oxidized and Reduced Forms and the Structure of  $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{MoFe}_3\text{S}_4(\text{S-p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4(3,6-(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2)]$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – P. 475-483.
231. Coucouvanis D., Demadis K.D., Kim C.G., Dunham R.W., Kampf J.W. Single and double  $\text{MoFe}_3\text{S}_4$  cubanes with molybdenum-coordinated polycarboxylate ligands. Syntheses and structural characterization of  $(\text{Et}_4\text{N})_4\{[\text{MoFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_4]_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\}$  and  $(\text{Et}_4\text{N})_3([\text{MoFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$  clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 3344-3345.
232. Fomitchev D.V., McLauchlan C.C., Holm R.H. Heterometal cubane-type  $\text{MFe}_3\text{S}_4$  clusters ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{V}$ ) trigonally symmetrized with hydrotris(pyrazolyl)borate(1-) and tris(pyrazolyl)methanesulfonate(1-) capping ligands // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – P. 958-966.
233. Arashiba K., Miyake Y., Nishibayashi Y. A molybdenum complex bearing PNP-type pincer ligands leads to the catalytic reduction of dinitrogen into ammonia // *Nat. Chem.* – 2011. – V. 3. – P. 120-125.
234. Kuriyama S., Arashiba K., Nakajima K., Tanaka H., Kamaru N., Yoshizawa K., Nishibayashi Y. Catalytic formation of ammonia from molecular dinitrogen by use of dinitrogen-bridged dimolybdenum-dinitrogen complexes bearing pnp-pincer ligands: Remarkable effect of substituent at pnp-pincer ligand // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 9719-9731.
235. Takemoto S., Ohata J., Umetani K., Yamaguchi M., Matsuzaka H. A diruthenium carbido complex that shows singlet-carbene-like reactivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 15889-15892.
236. Borren E.S., Hill A.F., Shang R., Sharma M., Willis A.C. A golden ring: Molecular gold carbido complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 4942-4945.
237. Young R.D., Hill A.F., Cavigliasso G.E., Stranger R.  $[(\mu\text{-C})\{\text{Re}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2]$ : A surprisingly simple bimetallic carbido complex // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 3699-3702.
238. Mironov Y.V., Gayfulin Y.M., Kozlova S.G., Smolentsev A.I., Tarasenko M.S., Nizovtsev A.S., Fedorov V.E. Selective Two-Step Oxidation of  $\mu_2\text{-S}$  Ligands in Trigonal Prismatic Unit  $\{\text{Re}_3(\mu_6\text{-C})(\mu_2\text{-S})_3\text{Re}_3\}$  of the Biocubane Cluster Anion  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$  // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 4359-4367.
239. Chen X.D., Zhang W., Duncan J.S., Lee S.C. Iron-amide-sulfide and iron-imide-sulfide clusters: Heteroligated core environments relevant to the nitrogenase femo cofactor // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 12891-12904.

240. Hejl A., Trnka T.M., Day M.W., Grubbs R.H. Terminal ruthenium carbido complexes as  $\sigma$ -donor ligands. // Chem. Commun. – 2002. – V. 2. – P. 2524-2525.
241. Reinholdt A., Herbst K., Bendix J. Delivering carbide ligands to sulfide-rich clusters // Chem. Commun. – 2016. – V. 52. – P. 2015-2018.
242. Rodgers K.R., Murmann R.K., Schlemper E.O., Shelton M.E. Rates of Isotopic Oxygen-Exchange with Solvent and Oxygen Atom Transfer Involving  $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{OH}_2)_9]^{4+}$  // Inorg. Chem. – 1985. – V. 24, No. 9. – P. 1313-1322.
243. Richens D.T., Pittet P.A., Merbach A.E., Humanes M., Lamprecht G.J., Ooi B.L., Sykes A.G. Mechanism of Substitution on Trinuclear Incomplete Cuboidal  $[\text{M}_3\text{X}_4(\text{OH}_2)_9]^{4+}$  Ions - Kinetic-Studies of Water Exchange and Substitution by  $\text{Cl}^-$  on  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH}_2)_9]^{4+}$  // J. Chem. Soc., Dalton. Trans. – 1993. – No. 15. – P. 2305-2311.
244. Richens D.T. The chemistry of aqua ions : synthesis, structure, and reactivity : a tour through the periodic table of the elements // – 1997. – P. 592.
245. Varey J.E., Sykes A.G. Rate Constants for Thiocyanate Substitution at Mo and W on the Trinuclear Incomplete-Cuboidal Clusters  $[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  and  $[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  // J. Chem. Soc., Dalton. Trans. – 1993. – No. 22. – P. 3293-3297.
246. Li Y.J., Routledge C.A., Sykes A.G. Kinetic-Studies on the  $\text{NCS}^-$  Substitution of  $\text{H}_2\text{O}$  on 2 Incomplete Cuboidal  $\text{W}^{\text{IV}}$  Complexes -  $[\text{W}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  and  $[\text{W}_3\text{OS}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  // Inorg. Chem. – 1991. – V. 30, No. 26. – P. 5043-5046.
247. Saysell D.M., Fedin V.P., Lamprecht G.J., Sokolov M.N., Sykes A.G. Preparation and solution properties of chalcogenide-rich clusters  $[\text{Mo}_3\text{Y}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  ( $\text{Y}=\text{S}, \text{Se}$ ): Kinetics of  $\text{PR}_3^{3-}$  abstraction of Y from  $\mu\text{-(Y}_2^{2-})$  and  $\text{H}_2\text{O}$  substitution by  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Br}^-$  // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36, No. 14. – P. 2982-2987.
248. Hernandez-Molina R., Sykes A.G. Chalcogenide-bridged cuboidal clusters with  $\text{M}_4\text{Q}_4$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) cores // J. Chem. Soc., Dalton. Trans. – 1999. – No. 18. – P. 3137-3148.
249. Saysell D.M., Borman C.D., Kwak C.H., Sykes A.G. Ligand substitution reactions at the nickel of  $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  with two water soluble phosphines, CO,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , and  $\text{NCS}^-$  and the inertness of the 1,4,7-triazacyclononane (L) complex  $[\text{Mo}_3(\text{NiL})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35, No. 1. – P. 173-178.
250. Routledge C.A., Humanes M., Li Y.-J., Sykes A.G. Preparation and properties of the heterometallic cuboidal complex  $[\text{Mo}_3\text{CrS}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ : comparisons with  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$  // J. Chem. Soc., Dalton. Trans. – 1994. – V. 9. – P. 1275.
251. Hernandez Molina R., Kalinina I., Sokolov M.N., Clausen M., Gonzalez Platas J., Vicent C., Llusar R. Synthesis, structure and reactivity of cuboidal-type cluster aqua complexes with  $\text{W}_3\text{PdS}_4^{4+}$  core // Dalton Trans. – 2007. – V. 3. – P. 550-557.

252. Sokolov M.N., Virovets A.V., Dybtsev D.N., Chubarova E.V., Fedin V.P., Fenske D. Phosphorous acid and arsenious acid as ligands // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 4816+.
253. Sokolov M.N., Chubarova E.V., Virovets A.V., Llusar R., Fedin V.P. Reactivity of  $\text{Mo}_3\text{PdS}_4^{4+}$  Cluster: Evidence for New Ligands  $\text{PhP}(\text{OH})_2$  and  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})$  and Structural Characterization of  $[\text{Mo}_3(\text{Pd}(\text{PPh}_3))\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_4] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // *J. Cluster Sci.* – 2003. – V. 14. – P. 227-234.
254. Sokolov M.N., Chubarova E.V., Kovalenko K.A., Mironov I.V., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Fedin V.P. Stabilization of tautomeric forms  $\text{P}(\text{OH})_3$  and  $\text{HP}(\text{OH})_2$  and their derivatives by coordination to palladium and nickel atoms in heterometallic clusters with the  $\text{Mo}_3\text{MQ}_4^{4+}$  core (M = Ni, Pd; Q = S, Se) // *Russ. Chem. Bull.* – 2005. – V. 54. – P. 615-622.
255. Hernández-Molina R., Sokolov M.N., Clausen M., Clegg W. Synthesis and structure of nickel-containing cuboidal clusters derived from  $[\text{W}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ . Site-differentiated substitution at the nickel site in the series  $[\text{W}_3\text{NiQ}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  (Q = S, Se) // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 10567-10575.
256. Algarra A.G., Fernández-Trujillo M.J., Safont V.S., Hernández-Molina R., Basallote M.G. Combined kinetic and DFT studies on the stabilization of the pyramidal form of  $\text{H}_3\text{PO}_2$  at the heterometal site of  $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  clusters (M' = Pd, Ni) // *Dalton Trans.* – 2009. – V. 44. – P. 1579-1586.
257. Shibahara T., Akashi H., Kuroya H. Cubane-Type  $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$  Aqua Ion and X-ray Structure of  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{NH}_3)_9(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – P. 1342-1343.
258. Dimmock P.W., Sykes A.G. Mechanism of the reaction of cuboidal  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  with dioxygen // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 1990. – V. 18. – P. 3101.
259. Nasreldin M., Routledge C.A., Sykes A.G. Preparation and aqueous solution properties of the heterometallic cuboidal complex  $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$  // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 1994. – V. 37. – P. 2809-2814.
260. Hernandez-Molina R., Sokolov M.N., Sykes A.G. Behavioral patterns of heterometallic cuboidal derivatives of  $\text{M}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}$  (M = Mo, W; Q = S, Se) // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – V. 34, No. 3. – P. 223-230.
261. Hernandez-molina R., Dybtsev D.N., Fedin V.P., Elsegood M.R.J., Clegg W., Sykes A.G. Preparation, Structure, and Reactivity of Heterometallic Sn-Containing Single- and Double-Cube Derivatives of  $[\text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  and  $[\text{W}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 4. – P. 2995-3001.
262. Ooi B.L., Sharp C., Sykes A.G. Solution chemistry of the cuboidal mixed-valence (3.25) molybdenum/sulfido cluster  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – P. 125-130.
263. Algarra A.G., Basallote M.G., Feliz M., Fernandez-Trujillo M.J., Llusar R., Safont V.S. New

- insights into the mechanism of proton transfer to hydride complexes: Kinetic and theoretical evidence showing the existence of competitive pathways for protonation of the cluster  $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$  with acids // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12, No. 5. – P. 1413-1426.
264. Algarra A.G., Basallote M.G., Feliz M., Jesús Fernández-Trujillo M., Llusar R., Safont V.S. The role of solvent on the mechanism of proton transfer to hydride complexes: The case of the  $[\text{W}_3\text{PdS}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3(\text{CO})]^+$  cubane cluster // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – P. 1613-1623.
265. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernandez-Trujillo M.J., Guillamon E., Llusar R., Segarra M.D., Vicent C. Synthesis, crystal structure, aqueous speciation, and kinetics of substitution reactions in a water-soluble  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  cluster bearing hydroxymethyl diphosphine ligands // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, No. 18. – P. 7668-7677.
266. Basallote M.G., Jesus Fernandez-Trujillo M., Angel Pino-Charnorro J., Beltran T.F., Corao C., Llusar R., Sokolov M., Vicent C. Water-Soluble  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  Clusters Bearing Hydroxypropyl Diphosphine Ligands: Synthesis, Crystal Structure, Aqueous Speciation, and Kinetics of Substitution Reactions // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, No. 12. – P. 6794-6802.
267. Beltrán T.F., Llusar R., Sokolov M.N., Basallote M.G., Fernández-Trujillo M.J., Pino-Chamorro J.Á. Influence of the ligand alkyl chain length on the solubility, aqueous speciation, and kinetics of substitution reactions of water-soluble  $\text{M}_3\text{S}_4$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) clusters bearing hydroxyalkyl diphosphines // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 8713-8722.
268. Beltran T.F., Pino-Chamorro J.A., Fernandez-Trujillo M.J., Safont V.S., Basallote M.G., Llusar R. Synthesis and Structure of Trinuclear  $\text{W}_3\text{S}_4$  Clusters Bearing Aminophosphine Ligands and Their Reactivity toward Halides and Pseudohalides // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, No. 2. – P. 607-618.
269. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernandez-Trujillo M.J., Llusar R., Pino-Chamorro J.A., Sorribes I., Vicent C. Site specific ligand substitution in cubane-type  $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$  clusters: kinetics and mechanism of reaction and isolation of mixed ligand Cl/SPh complexes. // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 3725-3735.
270. Algarra A.G., Feliz M., Fernández-Trujillo M.J., Llusar R., Safont V.S., Vicent C., Basallote M.G. Unprecedented Solvent-assisted reactivity of hydrido  $\text{W}_3\text{CuS}_4$  cubane clusters: The Non-innocent behaviour of the Cluster-core unit // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 4582-4594.
271. Privalov T., Samec J.S.M., Bäckvall J.-E. DFT Study of an Inner-Sphere Mechanism in the Hydrogen Transfer from a Hydroxycyclopentadienyl Ruthenium Hydride to Imines // *Organometallics.* – 2007. – V. 26. – P. 2840-2848.
272. Fan H.-J., Hall M.B. Theoretical Studies of Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms. 19. Substitution Reaction in Cyclopentadienyl Metal Dicarboxyls // *Organometallics.* – 2001. – V. 20. – P. 5724-5730.

273. Simanko W., Tesch W., Sapunov V.N., Mereiter K., Schmid R., Kirchner K., Coddington J., Wherland S. Kinetics and Mechanism of Nucleophilic Substitutions on Coordinated Polyenes and Polyenylys. 3. 1 Activation of  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl Ligands toward Nucleophilic Attack through  $\eta^5 \rightarrow \eta^3$  Ring Slippage and a Comparison with Reaction at  $C_5H_4O$  in  $[Ru(\eta^5-C_5H_5)(\eta^4-C_5H_4O)(L)]^+$  (L=  $CH_3CN$ , Pyridine, Thiourea) // *Organometallics*. – 1998. – V. 17. – P. 5674-5688.
274. Mizuta T., Imamura Y., Miyoshi K. Ring-Opening Reaction of Phosphorus-Bridged [1]Ferrocenophane via Ring Slippage from  $\eta^5$ - to  $\eta^1$ -Cp // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 2068-2069.
275. Adams R.D., Captain B., Zhu L. Facile Activation of Hydrogen by an Unsaturated Platinum - Osmium Cluster Complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 2454-2455.
276. Adams R.D., Chi Y., DesMarteau D.D., Lentz D., Marschall R., Scherrmann A. Ligand Substitution Reactions in Metal Cluster Complexes. Evidence for Unusually Facile Metal-Metal Bond Cleavages in the Reactions of  $Os_3(CO)_{11}(NCMe)$  and  $Os_3(CO)_{10}(NCMe)_2$  with  $CNCF_3$  Including the Isolation and Structural Characterization of Intermediates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – P. 10822-10826.
277. Coucouvanis D., Hadjikyriacou A., Toupadakis A., Koo S.-M., Ileperuma O., Draganjac M., Salifoglou A. Studies of the Reactivity of Binary Thio- and Tertiary Oxothiomolybdates toward Electrophiles . Reactions with Dicarbomethoxyacetylene and the Synthesis and Structures of the  $[Et_4N]_2[MoO(L)_2]$ ,  $anti-[Et_4N]_2[Mo_2O_2S_2(L)_2]$ ,  $syn-[Ph_4P]_2[Mo_2O_2S_2(L)_2]*2DMF$ ,  $[Ph_4P]_2[Mo(L)_3]*DMF*C_6H_6$ , and  $[Ph_4P]_2[Mo_2S_2(L)_4]*2CH_2Cl_2$  Complexes (L = 1,2-Dicarbomethoxy- 1,2-ethylenedithiolate) // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – P. 754-767.
278. Mckenna M., Wright L.L., Miller D.J., Tanner L., Haltiwanger R.C., Dubois M.R. Synthesis of Inequivalently Bridged Cyclopentadienyl Dimers of Molybdenum and a Comparison of Their Reactivities with Unsaturated Molecules and with Hydrogen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105, No. 16. – P. 5329-5337.
279. Maeyama M., Sakane G., Pierattelli R., Bertini I., Shibahara T. Adduct of acetylene at sulfur in an oxygen- and sulfur-bridged open cubane cluster complex of tungsten // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, No. 9. – P. 2111-2119.
280. Ide Y., Sasaki M., Maeyama M., Shibahara T. Adducts of acetylene and dimethylacetylenedicarboxylate at sulfurs in sulfur-bridged incomplete cubane-type tungsten clusters // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43, No. 2. – P. 602-612.
281. Ide Y., Shibahara T. Reaction of the  $Mo_3S_4$  cluster with dimethylacetylenedicarboxylate: An ESR-active cluster and an organometallic cluster formed by alpha,beta-conjugate addition // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, No. 2. – P. 357-359.

282. Shibahara T., Sakane G., Mochida S.i. Carbon-Sulfur Bond Formation through the Reaction of Sulfur-Bridged Molybdenum Clusters with Acetylene. X-ray Structures of  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-O})(\mu\text{-S}_2\text{C}_2\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 10408-10409.
283. Takagi H., Ide Y., Shibahara T. Synthesis and electrochemistry of adducts of acetylene and acetylenedicarboxylic acid at sulfurs in sulfur-bridged nitrilotriacetato molybdenum clusters // *C. R. Chim.* – 2005. – V. 8, No. 6-7. – P. 985-992.
284. Shibahara T., Yamasaki M., Sakane G., Minami K., Yabuki T., Ichimura A. Syntheses and Electrochemistry of Incomplete Cubane-Type Clusters with  $\text{M}_3\text{S}_4$  Cores (M = Mo, W) - X-Ray Structures of  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2[\text{W}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , and  $(\text{BpyH})_5[\text{W}_3\text{S}_4(\text{NCS})_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31, No. 4. – P. 640-647.
285. Ide Y., Shibahara T. A cage cluster with nine vertices composed of three molybdenum, four sulfur and two carbon atoms // *Inorg. Chem. Commun.* – 2004. – V. 7, No. 10. – P. 1132-1134.
286. Pino-Chamorro J.A., Algarra A.G., Fernandez-Trujillo M.J., Hernandez-Molina R., Basallote M.G. Kinetic and DFT Studies on the Mechanism of C-S Bond Formation by Alkyne Addition to the  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  Cluster // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, No. 24. – P. 14334-14342.
287. Shibahara T., Kawamoto K., Matsuura A., Takagi H., Nishioka T., Kinoshita I., Akashi H. Removal of Two Hydrogen Atoms from Ketones or Aldehyde: Reaction of a Sulfur-Bridged Incomplete Cubane-Type Molybdenum Cluster with Acetone, Acetaldehyde, Acetylacetone, Ethyl Acetoacetate, and Acetophenone // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2014. – V. 87. – P. 459-469.
288. Oki A.R., Morgan R.J. An Efficient Preparation of 4,4'-Dicarboxy-2,2'-Bipyridine // *Syn. Commun.* – 1995. – V. 25, No. 24. – P. 4093-4097.
289. Wiederholt K., McLaughlin L.W. A 2,2'-bipyridine ligand for incorporation into oligodeoxynucleotides: synthesis, stability and fluorescence properties of ruthenium-DNA complexes // *Nucleic Acids Res.* – 1999. – V. 27, No. 12. – P. 2487-2493.
290. Ларионов С.В., Кириченко В.Н. // *Изв. АН СССР. Сиб. отд.* . – 1979. – №. 7. – С. 87.
291. Virovets A.V., Gushchin A.L., Abramov P.A., Alferova N.I., Sokolov M.N., Fedin V.P. Triangular telluride complexes containing a cluster fragment  $\text{M}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_2)_3^{4+}$  (M = Mo, W): Study of specific non-valence interactions // *J. Struct. Chem.* – 2006. – V. 47, No. 2. – P. 326-338.
292. Steimecke G., Sieler H.J., Kirmse R., Hoyer E. 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate from carbon-disulfide and alkaline metal // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 1979. – V. 7, No. 1. – P. 49-55.
293. Poleschner H., Radeaglia R., Fuchs J. New selenium 1,3-dichalcogenol-2-selones via 4,5-dilithio-1,3-dichalcogenol-2-selones // *J. Organomet. Chem.* – 1992. – V. 427, No. 2. – P. 213-

- 230.
294. Müller A., Sarkar S., Bhattacharyya R.G., Pohl S., Dartmann M. Directed Synthesis of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ , an Isolated Cluster Containing Sulfur Atoms in Three Different States of Bonding // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1978. – V. 17. – P. 535.
295. Fedin V.P., Sokolov M.N., Mironov Y.V., Kolesov B.A., Tkachev S.V., Fedorov V.Y. Triangular thiocomplexes of molybdenum: Reactions with halogens, hydrohalogen acids and phosphines // *Inorg. Chim. Acta.* – 1990. – V. 167. – P. 39-45.
296. Fedin V.P., Sokolov M.N., Sheer M., Mironov A.V. New Synthetic Route to  $\{\text{W}_3\text{S}_4\}^{4+}$  Clusters: Preparation and Structure of  $[\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3(\text{S}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 1989. – V. 165. – P. 25-26.
297. Sokolov M.N., Coichev N., Moya H.D., HernandezMolina R., Borman C.D., Sykes A.G. New procedures for the preparation of  $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}^{5+}$  and  $\text{Mo}_7\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_{18}^{8+}$  and their Se analogues: Redox and substitution studies on the double cube  $\text{Mo}_7\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_{18}^{8+}$  // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 1997. – No. 11. – P. 1863-1869.
298. Hernandez-Molina R., Elsegood M.R.J., Clegg W., Sykes A.G. Formation of Group 14 and 15 heteroatom derivatives of trinuclear  $[\text{M}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (M = Mo, W) and the decreased reactivity of  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 2001. – No. 14. – P. 2173-2178.
299. Coucouvanis D., Toupadakis A., Hadjikyriacou A. Synthesis of Thiomolybdenyl Complexes with  $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2]^{2+}$  Cores and Substitutionally Labile Ligands - Crystal and Molecular-Structure of the  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_4(\text{DMF})_3]$  Complex // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27, No. 19. – P. 3272-3273.
300. Liu W., Wang R., Zhou X.H., Zuo J.L., You X.Z. Syntheses, structures, and properties of tricarbonyl rhenium(I) heteronuclear complexes with a new bridging ligand containing coupled bis(2-pyridyl) and 1,2-dithiolene units // *Organometallics.* – 2008. – V. 27, No. 1. – P. 126-134.
301. Fedin V.P., Sokolov M.N., Myakishev K.G., Gerasko O.A., Fedorov V.Y., Macicek J. Mechanochemical synthesis of soluble complexes containing  $\text{M}_3\text{S}_7^{4+}$  and  $\text{M}_3\text{Se}_7^{4+}$  fragments from polymeric  $\text{M}_3\text{Y}_7\text{Br}_4$  (M = Mo, W, Y = S, Se) - the crystal-structure of  $(\text{PPN})_2\text{W}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$  // *Polyhedron.* – 1991. – V. 10, No. 12. – P. 1311-1317.
302. Fedin V.P., Sykes A.G. Molybdenum and tungsten clusters as aqua ions  $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (M=Mo,W; Q=S,Se) and related chalcogen-rich trinuclear clusters // *Inorg Syn.* – 2002. – V. 33. – P. 162-170.
303. Fedin V.P., Imoto H., Saito T., Mcfarlane W., Sykes A.G. The First Complex with an  $\text{M}_3\text{Te}_7$  Cluster Core - Synthesis and Molecular and Crystal-Structure of  $\text{Cs}_{4.5}[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te})_3(\text{CN})_6]\text{I}_{2.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, No. 21. – P. 5097.

304. Volkov V.V., Myakishev K.G. Mechanochemical reactions in the chemistry of boranes // *Inorg. Chim. Acta.* – 1999. – V. 289, No. 1-2. – P. 51-57.
305. Brouwer A.M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – V. 83, No. 12. – P. 2213-2228.
306. Suzuki K., Kobayashi A., Kaneko S., Takehira K., Yoshihara T., Ishida H., Shiina Y., Oishic S., Tobita S. Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11, No. 42. – P. 9850-9860.
307. Ishida H., Tobita S., Hasegawa Y., Katoh R., Nozaki K. Recent advances in instrumentation for absolute emission quantum yield measurements // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254, No. 21-22. – P. 2449-2458.
308. Scholz F., Meyer B., *Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces* // *Electroanalytical Chemistry* - 1998. - T. 20, - C. 1-86.
309. Scholz F., Meyer B. Electrochemical solid-state analysis - state-of-the-art // *Chem. Soc. Rev.* – 1994. – V. 23, No. 5. – P. 341-347.
310. Zakharchuk N.F., Meyer B., Henning H., Scholz F., Jaworksi A., Stojek Z. A comparative study of Prussian-Blue-modified graphite paste electrodes and solid graphite electrodes with mechanically immobilized Prussian Blue // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – V. 398. – P. 23-35.
311. Recatala D., Llusar R., Barlow A., Wang G.M., Samoc M., Humphrey M.G., Guschin A.L. Synthesis and optical power limiting properties of heteroleptic  $\text{Mo}_3\text{S}_7$  clusters // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44, No. 29. – P. 13163-13172.
312. Rogachev A.V., Gushchin A.L., Abramov P.A., Kozlova E.A., Vicent C., Piryazev D., Barlow A., Samoc M., Humphrey M.G., Llusar R., Fedin V.P., Sokolov M.N. Binuclear Sulfide Niobium Clusters Coordinated by Diimine Ligands: Synthesis, Structure, Photocatalytic Activity and Optical Limiting Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – No. 17. – P. 2865-2874.
313. Kozlova E.A., Vorontsov A.V. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of organophosphorous compounds // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2010. – V. 35, No. 14. – P. 7337-7343.
314. Fedin V.P., Sokolov M.N., Gerasko O.A., Virovets A.V., Podberezskaya N.V., Fedorov V.Y. Triangular  $\text{M}_3\text{Se}_7^{4+}$  and  $\text{M}_3\text{Se}_4^{4+}$  Complexes (M = Mo, W) - an X-Ray Study of  $\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4$  and  $\text{W}_3\text{Se}_7(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 1991. – V. 187, No. 1. – P. 81-90.
315. Chakrabarty P.K., Bhattacharya S., Pierpont C.G., Bhattacharyya R. Formation of the  $\{\text{MO}(\text{S}_2)_2\}$  (M = Mo, W) Moiety by a  $\text{MO}_4^{2-}$ -Polysulfide Reaction - Synthesis and Structure of  $\text{MO}(\text{S}_2)_2(\text{Bpy})$  // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31, No. 17. – P. 3573-3577.

316. Alberola A., Fourmigué M., Gómez-García C.J., Llusar R., Triguero S. Halogen bonding interactions with the  $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$  cluster anion in the mixed valence salt  $[\text{EDT-TTF-I}_2]_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  // *New J. Chem.* – 2008. – V. 32. – P. 1103-1109.
317. Fedin V.P., Sokolov M.N., Geras'ko O.A., Kolesov B.A., Fedorov V.Y., Mironov A.V., Yufit D.S., Slovohtov Y.L., Struchkov Y.T. Triangular  $\text{W}_3\text{S}_7^{4+}$  and  $\text{W}_3\text{S}_4^{4+}$  complexes // *Inorg. Chim. Acta.* – 1990. – V. 175. – P. 217-229.
318. Gushchin A.L., Ooi B.L., Harris P., Vicent C., Sokolov M.N. Synthesis and Characterization of Mixed Chalcogen Triangular Complexes with New  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3^{4+}$  and  $\text{M}_3(\mu_3\text{-S})\mu_2\text{-Se}_3^{4+}$  (M = Mo, W) Cluster Cores // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, No. 8. – P. 3832-3839.
319. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Naumov D.Y., Gerasko O.A., Fedin V.P. Cluster oxalate complexes  $\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Q}_2)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$  and  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_2\text{-Q})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3^{2-}$  (M = Mo, W; Q = S, Se): Mechanochemical synthesis and crystal structure // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, No. 7. – P. 2431-2436.
320. Fedin V.P., Lamprecht G.J., Sykes A.G. Synthesis and Reactivity of New Chalcogen-Rich Aqua Ions  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  and  $[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – No. 23. – P. 2685-2686.
321. Sokolov M.N., Esparza P., Hernandez-Molina R., Platas J.G., Mederos A., Gavin J.A., Llusar R., Vicent C. Preparation and Properties of the Full Series of Cuboidal Clusters  $[\text{Mo}_x\text{W}_{4-x}\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$  (n = 4–6) and Their Derivatives // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – P. 1132-1141.
322. Gerasko O.A., Sokolov M.N., Fedin V.R. Mono- and polynuclear aqua complexes and cucurbit[6]uril: Versatile building blocks for supramolecular chemistry // *Pure Appl. Chem.* – 2004. – V. 76, No. 9. – P. 1633-1646.
323. Fedin V.P., Sokolov M.N., Virovets A.V., Podberezskaya N.V., Fedorov V.E. New efficient synthesis of the triangular cluster  $[\text{W}_3\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  and X-ray structure of the first mixed-metal seleno-bridged cubane-type tungsten-tin cluster  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[(\text{SCN})_9\text{W}_3\text{Se}_4\text{SnCl}_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 1998. – V. 269, No. 2. – P. 292-296.
324. Abramov P.A., Gushchin A.L., Sokolov M.N., Fedin V.P. New supramolecular adducts of chloroaquacomplexes  $[\text{M}_3(\mu_3\text{-S})\text{S}_{3-x}\text{Se}_x\text{Cl}_y(\text{H}_2\text{O})_{9-y}]^{(4-y)+}$  (M = Mo, W) with cucurbit[6]uril // *J. Struct. Chem.* – 2010. – V. 51. – P. 378-381.
325. Shibahara T., Yamada T., Kuroya H., Hills E.F., Kathirgamanathan P., Sykes A.G. Preparation of the Incomplete Cubane-Type Sulfur-Capped  $\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2^{4+}$  Aqua Ion and X-Ray Structure of  $(\text{PyH})_5[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{NCS})_9]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 1986. – V. 113, No. 2. – P. L19-L21.
326. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Peresyphkina E.V., Virovets A.V., Kozlova S.G., Zakharchuk

- N.F., Fedin V.P. Crystal structure, electronic structure, and solid-state electrochemistry of cluster complexes of  $M_3Se_7^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) with noninnocent o-phenanthroline and  $Se_2^{2-}$  Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – No. 25. – P. 3964-3969.
327. Samsonenko D.G., Virovets A.V., Sharonova A.A., Fedin V.P., Fenske D. Synthesis and the crystal structure of a supramolecular adduct of the  $[Mo_3O_4(H_2O)_6Cl_3]^+$  cluster complex with macrocyclic cavitand cucurbituril // *Russ. Chem. Bull.* – 2001. – V. 50, No. 3. – P. 494-496.
328. Abramov P.A., Sokolov M.N., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Fedin V.P. Synthesis and crystal structure of cucurbit[6]uril adduct of hydrogen-bonded cluster complex  $[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-O)_3(H_2O)_6Cl_3]^+$  // *J. Cluster Sci.* – 2007. – V. 18, No. 3. – P. 597-605.
329. Sokolov M.N., Hernandez-Molina R., Dybtsev D.N., Chubarova E.V., Solodovnikov S.F., Pervukhina N.V., Vicent C., Llusar R., Fedin V. Coordination of phenylsulfinate  $PhSO_2^-$  to  $Mo_3MS_4^{4+}$  clusters ( $M = Ni, Pd$ ) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – V. 628, No. 11. – P. 2335-2339.
330. Fedin V.P., Sokolov M.N., Dybtsev D.N., Gerasko O.A., Virovets A.V., Fenske D. Supramolecular assemblies of  $[Mo_3Se_4Cl_x(H_2O)_{9-x}]^{(4-x)+}$  with cucurbituril; complementarity control through the variation of  $x$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 2002. – V. 331. – P. 31-38.
331. Sokolov M.N., Gerasko O.A., Dybtsev D.N., Chubarova E.V., Virovets A.V., Vicent C., Llusar R., Fenske D., Fedin V.P. Supramolecular chemistry based on  $[W_3S_4(H_2O)_6Cl_3]^+$  - A versatile building block // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – No. 1. – P. 63-68.
332. Gerasko O.A., Virovets A.V., Sokolov M.N., Dybtsev D.N., Gerasimenko A.V., Fenske D., Fedin V.P. Synthesis and crystal structures of supramolecular adducts of molybdenum and tungsten selenide aqua complexes with macrocyclic cavitand cucurbituril // *Russ. Chem. Bull.* – 2002. – V. 51, No. 10. – P. 1800-1805.
333. Fedin V.P., Virovets A.V., Sokolov M.N., Dybtsev D.N., Gerasko O.A., Clegg W. Supramolecular assemblies based on cucurbituril adducts of hydrogen-bonded molybdenum and tungsten incomplete cuboidal aqua complexes // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, No. 10. – P. 2227-2230.
334. Gushchin A.L., Abramov P.A., Peresyphkina E.V., Sokolov M.N. Mechanochemical reactions of molybdenum and tungsten chalcogenides with  $(Bu_4N)_2[Zn(Dmit)_2]$ . Crystal structure of  $(Bu_4N)_2[Mo_3Se_{5.88}S_{1.12}(Dmit)_3] \cdot 1.15CH_2Cl_2$  // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2013. – V. 39. – P. 6-10.
335. Fedin V.P., Sokolov M.N., Gerasko O.A., Virovets A.V., Podberezskaya N.V., Fedorov V.Y. Synthesis and structure of a new selenium-bridged tungsten cluster,  $[W_3Se_7(S_2P(OEt)_2)_3]Br$  // *Polyhedron.* – 1992. – V. 11. – P. 3159-3164.
336. Meyer B., Wunderlich H. Crystal-Structures of 2 Modifications of the Mo(IV) Complex Salt  $[(Et_2PS_2)_3Mo_3S(S_2)_3]^+(Et_2PS_2)^-$  // *Z. Naturforsch. B.* – 1982. – V. 37, No. 11. – P. 1437-1441.

337. Zhu H.P., Chen C., Liu Q. A triangular  $[\text{Mo}_3\text{S}_7]^{4+}$  complex: Tris-(diethyldithiocarbamato-S,S')tris(mu(2)-eta(2-)disulfido)(mu(3)-sulfido)trimolybdenum(IV)-(3Mo-Mo) diethyldithiocarbamate // *Acta Crystallogr. C.* – 1998. – V. 54. – P. 1273-1275.
338. Gushchin A.L., Ryzhikov M.R., Kompan'kov N.B., Moroz N.K., Sokolov M.N. Cation-anion interactions in  $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{dtc})_3](\text{Et}_2\text{dtc})$  solutions // *J. Struct. Chem.* – 2016. – V. 57, No. 2. – P. 376-381.
339. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Abramov P.A., Virovets A.V., Peresyphina E.V., Kozlova S.G., Kolesov B.A., Vicent C., Fedin V.P. Synthesis and structure of  $\text{Ta}_4\text{S}_9\text{Br}_8$ . An emergent family of early transition metal chalcogenide clusters // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, No. 24. – P. 8756-8761.
340. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Virovets A.V., Peresyphina E.V., Kozlova S.G., Fedin V.P. Synthesis and characterization of a novel tantalum chalcogen-rich molecular cluster with square planar metal core // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43, No. 25. – P. 7966-7968.
341. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Abramov P.A., Zakharchuk N.F., Fedin V.P. A Novel Tantalum Cluster Chalcohalide  $\text{Ta}_4\text{S}_{1.5}\text{Se}_{7.5}\text{I}_8$  // *J. Cluster Sci.* – 2008. – V. 19, No. 4. – P. 659-666.
342. Hernandez-Molina R., Gushchin A., Vicent C., Gili P. Linkage Isomerism in  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-SSe})_3(\text{dtp})_3\text{Cl}$ : Preparation and Characterization of Two Isomers with Different Coordination Mode of the  $\mu_2\text{-SSe}$  Ligand // *J. Cluster Sci.* – 2015. – V. 26, No. 1. – P. 83-91.
343. Lippman A.E. // *J. Org. Chem.* – 1966. – V. 31. – P. 471.
344. Hegetschweiler K., Caravatti P., Fedin V., Sokolov M.N. Collision-induced decomposition (CID) of triangular  $[\text{Mo}_3\text{S}_{7-x}\text{Se}_x]$  complexes ( $x = 0, 3, 7$ ). A liquid SIMS and FTMS/MS study of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{7-x}\text{Se}_x(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]^+$  // *Helv. Chim. Acta.* – 1992. – V. 75. – P. 1659-1665.
345. Llusar R., Polo V., Velez E., Vicent C. Sulfur-Based Redox Reactions in  $\text{Mo}_3\text{S}_7^{4+}$  and  $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$  Clusters Bearing Halide and 1,2-Dithiolene Ligands: a Mass Spectrometric and Density Functional Theory Study // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, No. 17. – P. 8045-8055.
346. Bereau V., Ibers J.A. Synthesis and characterization by diffraction and  $^{31}\text{P}$  and  $^{77}\text{Se}$ -NMR spectroscopy of  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_3\}_3]\text{Br}$  and  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\{\text{Se}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\}_3]\text{Br}$  // *Cr Acad Sci II C.* – 2000. – V. 3, No. 2. – P. 123-129.
347. Fenske D., Corrigan J.F., *Metal Clusters in Chemistry* // - 1990. - T. 3, - C. 1303.
348. Kolis J.W. Coordination Chemistry of Polychalcogen Anions and Transition-Metal Carbonyls // *Coord. Chem. Rev.* – 1990. – V. 105. – P. 195-219.
349. Roof L.C., Kolis J.W. New Developments in the Coordination Chemistry of Inorganic Selenide and Telluride Ligands // *Chem. Rev.* – 1993. – V. 93, No. 3. – P. 1037-1080.
350. Kalinina I.V., Fedin V.P. Cubane chalcogenide complexes of group IV-VI metals: Synthesis, structure, and properties // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2003. – V. 29, No. 9. – P. 597-615.
351. Wachter J. Metal telluride clusters - From small molecules to polyhedral structures // *Eur. J.*

- Inorg. Chem. – 2004. – No. 7. – P. 1367-1378.
352. Smith D.M., Ibers J.A. Syntheses and solid-state structural chemistry of polytelluride anions // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 200. – P. 187-205.
353. Chen H.Y., Lin X., Chi L.S., Lu C.Z., Zhuang H.H., Huang J.S. Synthesis and crystal structures of new triangle tungsten telluride compounds containing a  $[W_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{Te}_2)_3]^{4+}$  cluster core:  $\{W_3Te_7[(RO)_2PS_2]_3\}I$  (R = Et, Pr-i) // *Inorg. Chem. Commun.* – 2000. – V. 3, No. 6. – P. 331-336.
354. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Vicent C., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Fedin V.P. Reactions of  $M_3Te_7^{4+}$  (M = Mo, W) clusters with electrophilic reagents: Chalcogen exchange in the  $Te_2$  ligand and the first complexes of  $(TeS)^{2-}$  // *Polyhedron.* – 2009. – V. 28, No. 16. – P. 3479-3484.
355. Kato R. Conducting metal dithiolene complexes: Structural and electronic properties // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104, No. 11. – P. 5319-5346.
356. Gushchin A.L., Llusar R., Vicent C., Abramov P.A., Gomez-Garcia C.J.  $Mo_3Q_7$  (Q = S, Se) Clusters Containing Dithiolate/Diselenolate Ligands: Synthesis, Structures, and Their Use as Precursors of Magnetic Single-Component Molecular Conductors // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – No. 14. – P. 2615-2622.
357. Zimmermann H., Hegetschweiler K., Keller T., Gramlich V., Schmalte H., Petter W., Schneider W. Preparation of complexes containing the  $[Mo_3S(S_2)_3]^{4+}$  core and structure of tris(diethyldithiocarbamato)tris( $\mu$ -disulfido)( $m$ -thio)-triangulo-trimolibdenum(IV) iodide // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – P. 4336-4341.
358. McLean I.J., Hernandez-Molina R., Sokolov M.N., Seo M.S., Virovets A.V., Elsegood M.R.J., Clegg W., Sykes A.G. Preparation, structure and properties of three  $[Mo_xW_{4-x}S_4(H_2O)_{12}]^{5+}$  ( $x=1-3$ ) and  $[MoW_3Se_4(H_2O)_{12}]^{5+}$  cuboidal complexes alongside  $[Mo_4S_4(H_2O)_{12}]^{5+}$  and  $[Mo_4Se_4(H_2O)_{12}]^{5+}$  // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 1998. – P. 2557-2562.
359. Armaroli N. Photoactive mono- and polynuclear Cu(I)-phenanthrolines. A viable alternative to Ru(II)-polypyridines? // *Chem. Soc. Rev.* – 2001. – V. 30, No. 2. – P. 113-124.
360. Scarborough C.C., Sproules S., Weyhermuller T., DeBeer S., Wieghardt K. Electronic and Molecular Structures of the Members of the Electron Transfer Series  $Cr(t\text{-bpy})_3^n$  ( $n = 3+, 2+, 1+, 0$ ): An X-ray Absorption Spectroscopic and Density Functional Theoretical Study // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50, No. 24. – P. 12446-12462.
361. Scarborough C.C., Lancaster K.M., DeBeer S., Weyhermueller T., Sproules S., Wieghardt K. Experimental Fingerprints for Redox-Active Terpyridine in  $Cr(tpy)_2(PF_6)_n$  ( $n = 3-0$ ), and the Remarkable Electronic Structure of  $Cr(tpy)_2^-$  // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, No. 6. – P. 3718-3732.
362. Wang M., Weyhermüller T., England J., Wieghardt K. Molecular and electronic structures of

- six-coordinate "low-valent"  $[M((Me) bpy)_3]^0$  (M = Ti, V, Cr, Mo) and  $[M(tpy)_2]^0$  (M = Ti, V, Cr), and seven-coordinate  $[MoF((Me) bpy)_3](PF_6)$  and  $[MX(tpy)_2](PF_6)$  (M = Mo, X = Cl and M = W, X = F). // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 12763-12776.
363. Liu C.W., Fang C.S., Chuang C.W., Lobana T.S., Liaw B.J., Wang J.C. Oxidative decarbonylation of  $Mo(CO)_6$  with  $[-Se(Se)P(Oi-Pr)_2]_2$  generates the mixed-valent tetranuclear cluster  $Mo_4(\mu_3-Se)_4[Se_2P(Oi-Pr)_2]_6$  and a cationic trinuclear cluster  $[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-Se_2)(\mu_2-Se_2)_3\{Se_2P(Oi-Pr)_2\}_3]^+$  // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – V. 692, No. 8. – P. 1726-1734.
364. *Brainina K.Z.*, Stripping voltammetry in chemical analysis; Wiley, 1974.
365. Hegetschweiler K., Keller T., Amrein W., Schneider W. Identification and characterization of trinuclear molybdenum-sulfur clusters by fast atom bombardement (FAB) mass spectrometry // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – P. 873-876.
366. *Bader R.F.*, Atoms in Molecules: A Quantum Theory; Clarendon: New York, 1990.
367. Slepko V., Kozlova S., Gabuda S., Fedorov V. Halogen-chalcogen interactions in  $[Mo_3X_7Y_7]^{3-}$  clusters (X = S, Se, Te; Y=Cl, Br, I) // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* – 2008. – V. 849, No. 1-3. – P. 112-115.
368. Fedin V.P., Mironov Y.V., Virovets A.V., Podberezskaya N.V., Fedorov V.Y. Synthesis and x-ray structure of the triangular Cluster  $(Et_4N)\{[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3(NH_2Ph)_3Br_3]Br\}Br$  // *Polyhedron.* – 1992. – V. 11. – P. 2083-2088.
369. Sokolov M.N., Gerasko O.A., Solodovnikov S.F., Fedin V.P. Synthesis and crystal structure of  $[Th_2(\mu-SO_4)_2(DMSO)_{12}]\{[Mo_3S_7Br_5(DMSO)]Br\}_2 \cdot 2DMSO \cdot PhCN$  // *J. Struct. Chem.* – 2004. – V. 45, No. 3. – P. 490-495.
370. Adonin S.A., Virovets A.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Ligand Substitution in the Cluster Complex  $[Mo_3S_7Cl_6]^{2-}$ : Synthesis and Crystal Structure of  $(Et_4N)[Mo_3S_7Cl_5(CH_3CN)]$  // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2010. – V. 36, No. 12. – P. 871-875.
371. Gushchin A.L., Llusar R., Recatala D., Abramov P.A. First Heteroleptic  $Mo_3S_7$  Clusters Containing Noninnocent // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2012. – V. 38. – P. 177-181.
372. Recatala D., Llusar R., Galindo F., Brylev K.A., Gushchin A.L. Heteroleptic Phenanthroline Complexes of Trinuclear Molybdenum Clusters with Luminescent Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – No. 11. – P. 1877-1885.
373. *Nakamoto K.*, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6th Edition; Wiley, 2009.
374. Zhang Q.W., Starke K., Schulzke C., Hofmeister A., Magull J. Different reaction behaviour of molybdenum and tungsten - Reactions of the dichloro dioxo dimethyl-bispyridine complexes with thiophenolate // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – V. 360, No. 10. – P. 3400-3407.

375. Aguado R., Escribano J., Pedrosa M.R., De Cian A., Sanz R., Arnaiz F.J. Binuclear oxomolybdenum(V) chlorides: Molecular structure of  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$  and  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{bipy})_2 \cdot \text{DMF}$  // *Polyhedron*. – 2007. – V. 26, No. 14. – P. 3842-3848.
376. Mizutani J., Imoto H., Saito T. A dinuclear molybdenum complex:  $[\{\text{MoClO}(\text{pyridine})_2\}_2(\mu\text{-S})_2] \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  // *Acta Crystallogr. C*. – 1997. – V. 53. – P. 47-50.
377. Drake J.E., Mislankar A.G., Ratnani R. Synthesis, spectroscopic characterization, and structural studies of bis( $\mu$ -sulfido)bis{O,O-dialkyl(alkylene)dithiophosphato}oxomolybdenum(V) complexes. Crystal structures of  $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ , and  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_4$  // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35, No. 9. – P. 2665-2673.
378. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // *Acta Crystallogr. B*. – 2002. – V. 58. – P. 380-388.
379. Arzoumanian H., Bakhtchadjian R., Atencio R., Briceno A., Verde G., Agrifoglio G. Characterization of a reduced molybdenum-oxo compound derived from an oxo-transfer process under stoichiometric conditions // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – V. 260, No. 1-2. – P. 197-201.
380. Rabaca S., Almeida M. Dithiolene complexes containing N coordinating groups and corresponding tetrathiafulvalene donors // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254, No. 13-14. – P. 1493-1508.
381. Recatala D., Gushchin A.L., Llusar R., Galindo F., Brylev K.A., Ryzhikov M.R., Kitamura N. Dithiolene dimetallic molybdenum(V) complexes displaying intraligand charge transfer (ILCT) emission // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, No. 36. – P. 12947-12955.
382. Wrighton M., Morse D.L. Nature of the lowest excited state in tricarbonylchloro-1,10-phenanthroline-rhenium(I) and related complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – V. 96, No. 4. – P. 998-1003.
383. Gelder J.I., Enemark J.H. Crystal and molecular-structure of tetra-normal-butylammonium di- $\mu$ -sulfido-bis(oxo-1,1-dicyanoethylene-2,2-dithiolato)molybdate(V),  $((\text{normal-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2$  // *Inorg. Chem.* – 1976. – V. 15, No. 8. – P. 1839-1843.
384. Howlader N.C., Haight G.P., Hambley T.W., Snow M.R., Lawrance G.A. Synthesis, structure, electrochemistry, and ligand activity of the dioxobis( $\mu$ -sulfido)bis(dithiocarbamate)dimolybdenum(V) complex // *Inorg. Chem.* – 1984. – V. 23, No. 13. – P. 1811-1815.
385. Wardle R.W.M., Bhaduri S., Chau C.N., Ibers J.A. New oligomeric tungsten chalcogenide anions // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27, No. 10. – P. 1747-1755.
386. Dessapt R., Simonnet-Jegat C., Marrot J., Secheresse F. Addition of diphenylacetylene to  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  in  $\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{OH}$  medium // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, No. 16. – P. 4072-4074.

387. Dessapt R., Simonnet-Jegat C., Mallard A., Lavanant H., Marrot J., Secheresse F. Novel Mo(V)-dithiolene compounds: Characterization of nonsymmetric dithiolene complexes by electrospray ionization mass spectrometry // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, No. 20. – P. 6425-6431.
388. Huang J.Q., Huang J.L., Shang M.Y., Lu S.F., Lin X.T., Lin Y.H., Huang M.D., Zhuang H.H., Lu J.X. Structure and reactivity of molybdenum clusters with loose coordination site,  $\text{Mo}_3[\text{S}_4\text{P}(\text{OEt})_2]_4\text{L}$  // *Pure Appl. Chem.* – 1988. – V. 60. – P. 1185-1192.
389. Hernandez-Molina R., Gushchin A., Gonzalez-Platas J., Martinez M., Rodriguez C., Vicent C. Tungsten and molybdenum incomplete cuboidal clusters; kinetic-mechanistic studies and association in dimers // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, No. 42. – P. 15016-15027.
390. Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Piryazev D.A., Sokolov M.N. Mixed-ligand cluster  $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Dtp})_2(\mu\text{-AcO})\text{Cl}(\text{Me}_2\text{Bipy})$  : Synthesis and structure // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2014. – V. 40, No. 1. – P. 5-9.
391. Tang Y.H., Qin Y.Y., Wu L., Li Z.J., Kang Y., Yao Y.G. Synthesis and X-ray crystal structures of two trinuclear molybdenum clusters coordinated by p-nitrobenzoate:  $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})(\text{L})$  // *Polyhedron.* – 2001. – V. 20, No. 24-25. – P. 2911-2916.
392. Mizutani J., Yajima S., Imoto H., Saito T. Syntheses and structures of trinuclear molybdenum cluster complexes  $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_5$  and  $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6\text{I}$  // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1998. – V. 71, No. 3. – P. 631.
393. Wu L., Xia J.B., Chen C.N., Huang X.Y., Yao Y.G., Lu J.X. X-ray crystal structures of  $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\text{salicylate})(\text{CH}_3\text{CN})$  and  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\text{phthalate})(\text{Py})]_2 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : intramolecular H-bonds and S-S interactions in trinuclear molybdenum cluster compounds // *Polyhedron.* – 1998. – V. 17, No. 23-24. – P. 4203-4212.
394. Qin Y.Y., Tang Y.H., Kang Y., Li Z.H., Hu R.F., Cheng H.K., Wen Y.H., Yao Y.G. Crystal structures and P-31 NMR spectra of two trinuclear molybdenum clusters coordinated by p-chlorobenzoate:  $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})(\text{Py}) \cdot \text{EtOH}$  and  $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\text{P-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})(\text{DMF})$  // *J. Mol. Struct.* – 2004. – V. 707, No. 1-3. – P. 235-239.
395. Krishnan C.V., Creutz C., Schwarz H.A., Sutin N. Reduction Potentials for 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline Couples in Aqueous-Solutions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105, No. 17. – P. 5617-5623.
396. Pommerene J., Vestweber H., Guss W., Mahrt R.F., Bassler H., Porsch M., Daub J. Efficient Two Layer LEDs on a Polymer Blend Basis // *Adv. Mater.* – 1995. – V. 7. – P. 551-554.
397. Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Abramov P.A., Virovets A.V., Vicent C., Sokolov M.N., Llusar R. Homoleptic Molybdenum Cluster Sulfides Functionalized with Noninnocent Diimine Ligands: Synthesis, Structure, and Redox Behavior // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – No. 25. – P. 4093-4100.

398. Laricheva Y.A., Gushchin A.L., Abramov P.A., Sokolov M.N. Structure and thermal properties of a tungsten sulfide cluster with thiourea ligands // *J. Struct. Chem.* – 2016. – V. 57, No. 5. – P. 962-969.
399. Cotton F.A., Llusar R. A New Synthetic Entry to Tungsten-Sulfur Cluster Chemistry: Preparation and Structure of  $[W_3S_4Cl_3(dmpe)_3]^+$  // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27. – P. 1303-1305.
400. Xianti L., Jianquan H., Jinling H., Yuhui L. Research in trinuclear molybdenum cluster with a loose coordination of  $\{Mo_3(\mu_3-X)(\mu-S)_3[S_2P(OEt)_2SC(NH_2)_4]\}$  // *Acta Chim. Sin.* – 1986. – V. 44. – P. 1062-1066.
401. Shupp J.P., Kinne A.S., Arman H.D., Tonzetich Z.J. Synthesis and characterization of molybdenum(0) and tungsten(0) complexes of tetramethylthiourea: Single-source precursors for  $MoS_2$  and  $WS_2$  // *Organometallics.* – 2014. – V. 33. – P. 5238-5245.
402. Chen J., Li S.L., Gao F., Tao Z.L. Synthesis and Characterization of  $WS_2$  Nanotubes // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 1012-1019.
403. Jeffrey G.A., *An Introduction to Hydrogen Bonding* // *Topics in Physical Chemistry* - 1997. - C. 320.
404. Kathirgamanathan P., Martinez M., Sykes A.G. A novel electrochemical method for the preparation of triangular and cubic molybdenum clusters as aqua ions // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1985. – No. 14. – P. 953-954.
405. Pino-Chamorro J.A., Laricheva Y.A., Guillamon E., Fernandez-Trujillo M.J., Bustelo E., Gushchin A.L., Shmelev N.Y., Abramov P.A., Sokolov M.N., Llusar R., Basallote M.G., Algarra A.G. Cycloaddition of alkynes to diimino  $Mo_3S_4$  cubane-type clusters: a combined experimental and theoretical approach // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40, No. 9. – P. 7872-7880.
406. Wu X.T., Lu S.F., Zu L.Y., Wu Q.J., Lu J.X. The Synthesis and Crystal-Structure of a Novel Cubane-Like Molybdenum Copper Sulfur Cluster  $[Mo_3CuS_4(S_2P(OC_2H_5)_2)_3(I)(CH_3CO_2)(HCON(CH_3)_2)]$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 1987. – V. 133, No. 1. – P. 39-42.
407. Pino-Chamorro J.A., Laricheva Y.A., Guillamon E., Fernandez-Trujillo M.J., Algarra A.G., Gushchin A.L., Abramov P.A., Bustelo E., Llusar R., Sokolov M.N., Basallotet M.G. Kinetics Aspects of the Reversible Assembly of Copper in Heterometallic  $Mo_3CuS_4$  Clusters with 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridine // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, No. 19. – P. 9912-9922.
408. Chen P., Chen Y., Zhou Y., Peng Y., Hidai M. Heterometallic cubane-type clusters  $[M'Mo_3S_4]$  ( $M' = Au, Ag$  and  $Cu$ ): synthesis, structures and electrochemical properties // *Dalton Trans.* – 2010. – P. 5658-5663.
409. Herbst K., Monari M., Brorson M. Facile formation of a heterobimetallic cluster with a cubane-like  $[Mo_3S_4Cu]^{5+}$  core // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – V. 357. – P. 895-899.

410. Jagner S., Helgesson G. on the coordination-number of the metal in crystalline halogenocuprates(I) and halogenoargentates(I) // *Adv. Inorg. Chem.* – 1991. – V. 37. – P. 1-45.
411. Wang J.-G., Kang H.-X., Zheng X.-Y. Crystal structure of bis(1,10-phenanthroline)copper(I) dichlorocuprate(I),  $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{CuCl}_2]$  // *Z. Kristallogr. NCS.* – 2005. – V. 220. – P. 597-598.
412. Burg A., Meyerstein D. In *Inorganic/Bioinorganic Reaction Mechanisms*; R. v. Eldik, Ed.; Elsevier Science, 2012.
413. Cardinaels T., Ramaekers J., Driesen K., Nockemann P., Van Hecke K., Van Meervelt L., Goderis B., Binnemans K. Thermotropic Ruthenium(II)-Containing Metallomesogens Based on Substituted 1,10-Phenanthroline Ligands // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, No. 6. – P. 2490-2499.
414. Zapata F., Caballero A., Espinosa A., Tarraga A., Molina P. Cation coordination induced modulation of the anion sensing properties of a ferrocene-imidazophenanthroline dyad: Multichannel recognition from phosphate-related to chloride anions // *J. Org. Chem.* – 2008. – V. 73, No. 11. – P. 4034-4044.
415. Zapata F., Caballero A., Espinosa A., Tarraga A., Molina P. A redox-fluorescent molecular switch based on a heterobimetallic Ir(III) complex with a ferrocenyl azaheterocycle as ancillary ligand // *Dalton Trans.* – 2009. – No. 20. – P. 3900-3902.
416. Zheng Y.H., Tan C.L., Drummen G.P.C., Wang Q.M. A luminescent lanthanide complex-based anion sensor with electron-donating methoxy groups for monitoring multiple anions in environmental and biological processes // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2012. – V. 96. – P. 387-394.
417. Yang Z.H., Xiong X.F., Hu H.M., Luo Y., Zhang L.H., Bao Q.H., Shang-Guan Y.Q., Xue G.L. Two novel Zn(II) coordination polymers based on a carboxylate functionalized imidazophenanthroline derivative ligand // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – V. 14, No. 9. – P. 1406-1409.
418. Wang R.Y., Jia W.L., Aziz H., Vamvounis G., Wang S.I., Hu N.X., Popovic Z.D., Coggan J.A. 1-Methyl-2-(anthryl)-imidazo[4,5-f][1,10]-phenanthroline: A highly efficient electron-transport compound and a bright blue-light emitter for electroluminescent devices // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – V. 15, No. 9. – P. 1483-1487.
419. Mondal J.A., Ramakrishna G., Singh A.K., Ghosh H.N., Mariappan M., Maiya B.G., Mukherjee T., Palit D.K. Ultrafast intramolecular electronic energy-transfer dynamics in a bichromophoric molecule // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108, No. 39. – P. 7843-7852.
420. Lee J.F., Chen Y.C., Lin J.T., Wu C.C., Chen C.Y., Dai C.A., Chao C.Y., Chen H.L., Liao W.B. Blue light-emitting and electron-transporting materials based on dialkyl-functionized anthracene imidazophenanthrolines // *Tetrahedron.* – 2011. – V. 67, No. 9. – P. 1696-1702.

421. Gan G.L., Chao H., Ji S.B., Chen L.L., Li H. Preparation of a DNA-bound  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpibH}_2)]^{2+}$  film and its two-mode luminescence tuning by copper(II) ions and EDTA // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2012. – V. 97. – P. 297-305.
422. Chen H., Lee J.F., Tseng S., Lin M.S., Liao W.B. Photosensitized growth of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles improved the charge transfer dynamics of a bichromophoric dye // *J. Lumin.* – 2012. – V. 132, No. 8. – P. 2182-2187.
423. Bao Q.H., Chen Q., Hu H.M., Ren Y.L., Xu B., Dong F.X., Yang M.L., Xue G.L. Hydrothermal synthesis and crystal structure of four lead(II) coordination polymers with a carboxylate functionalized imidazophenanthroline derivative ligand // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V. 405. – P. 51-57.
424. Banik B., Somyajit K., Hussain A., Nagaraju G., Chakravarty A.R. Carbohydrate-appended photocytotoxic (imidazophenanthroline)-oxovanadium(IV) complexes for cellular targeting and imaging // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43, No. 3. – P. 1321-1331.
425. Andersson J., Lincoln P. Stereoselectivity for DNA Threading Intercalation of Short Binuclear Ruthenium Complexes // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115, No. 49. – P. 14768-14775.
426. Lal R.A., Basumatary D., Adhikari S., Kumar A. Synthesis and properties of mononuclear and binuclear molybdenum complexes derived from bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)oxaloyldihydrazone // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2008. – V. 69, No. 3. – P. 706-714.
427. Mayoh B., Day P. Excited-States of Bipyridyl and Phenanthroline Complexes of Fe(III), Ru(II) and Ru(III) Molecular-Orbital Study // *Theor. Chim. Acta.* – 1978. – V. 49, No. 3. – P. 259-275.
428. Wang X.L., Chen Y.Q., Liu G.C., Zhang J.X., Lin H.Y., Chen B.K. Extended structures of three new coordination polymers based on 1,10-phenanthroline derivatives and 1,4-benzenedicarboxylate mixed ligands: Preparation, structural characterization and properties // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363, No. 4. – P. 773-778.
429. Mo H.J., Shen Y., Ye B.H. Selective Recognition of Cyanide Anion via Formation of Multipoint NH and Phenyl CH Hydrogen Bonding with Acyclic Ruthenium Bipyridine Imidazole Receptors in Water // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, No. 13. – P. 7174-7184.
430. Das A., Agarwala H., Kundu T., Ghosh P., Mondal S., Mobin S.M., Lahiri G.K. Electronic structures and selective fluoride sensing features of  $\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{HL}_2^-)$  and  $[\{\text{Os}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-HL}_2^-)]^{2+}$  ( $\text{H}_3\text{L}$ : 5-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-1H-imidazole-4-carboxylic acid) // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43, No. 37. – P. 13932-13947.
431. Das S., Saha D., Karmakar S., Baitalik S. Effect of pH on the Photophysical and Redox Properties of a Ruthenium(II) Mixed Chelate Derived from Imidazole-4,5-dicarboxylic Acid and 2,2'-Bipyridine: An Experimental and Theoretical Investigation // *J. Phys. Chem. A.* –

2012. – V. 116, No. 21. – P. 5216-5226.
432. Saha D., Das S., Karmakar S., Dutta S., Baitalik S. Synthesis, structural characterization and anion-, cation- and solvent-induced tuning of photophysical properties of a bimetallic Ru(II) complex: combined experimental and DFT/TDDFT investigation // *RSC Adv.* – 2013. – V. 3, No. 38. – P. 17314-17334.
433. Satheskumar A., Manivannan R., Elango K.P. Spectroscopic, electrochemical and theoretical studies on anion recognition by receptors with redox active ferrocene and quinone centers bridged by imidazole // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – V. 750. – P. 98-106.
434. Maity D., Bhaumik C., Mondal D., Baitalik S. Ru(II) and Os(II) Complexes Based on Terpyridyl-Imidazole Ligand Rigidly Linked to Pyrene: Synthesis, Structure, Photophysics, Electrochemistry, and Anion-Sensing Studies // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, No. 24. – P. 13941-13955.
435. Liu W., Chen Y., Wang R., Zhou X.H., Zuo J.L., You X.Z. Rhenium(I) tricarbonyl complexes with new pyridine ligands containing crown ether-annelated or anthracene-functionalized 1,3-dithiole-2-ylidene // *Organometallics.* – 2008. – V. 27, No. 13. – P. 2990-2997.
436. Vogler A., Kunkely H. Ligand-to-ligand and intraligand charge transfer and their relation to charge transfer interactions in organic zwitterions // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – V. 251, No. 3-4. – P. 577-583.
437. Singh B., Drew M.G.B., Kociok-Kohn G., Molloy K.C., Singh N. Unprecedented coordination of dithiocarbamate in multinuclear and heteroleptic complexes // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40, No. 3. – P. 623-631.
438. Sakamoto R., Kume S., Sugimoto M., Nishihara H. trans-cis Photoisomerization of Azobenzene-Conjugated Dithiolato-Bipyridine Platinum(II) Complexes: Extension of Photoresponse to Longer Wavelengths and Photocontrollable Tristability // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15, No. 6. – P. 1429-1439.
439. Michalec J.F., Bejune S.A., Cuttell D.G., Summerton G.C., Gertenbach J.A., Field J.S., Haines R.J., McMillin D.R. Long-lived emissions from 4'-substituted Pt(trpy)Cl<sup>+</sup> complexes bearing aryl groups. Influence of orbital parentage // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, No. 9. – P. 2193-2200.
440. Le Bozec H., Renouard T. Dipolar and non-dipolar pyridine and bipyridine metal complexes for nonlinear optics // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – No. 2. – P. 229-239.
441. Kaiwar S.P., Vodacek A., Blough N.V., Pilato R.S. Excited state properties of quinoxaline-substituted platinum 1,2-enedithiolates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119, No. 14. – P. 3311-3316.
442. Kaiwar S.P., Hsu J.K., Vodacek A., Yap G., LiableSands L.M., Rheingold A.L., Pilato R.S. Metallo 2,3-disulfidothienoquinoxaline, 2,3-disulfidothienopyridine, and 2-sulfido-3-

- oxidothienoquinoxaline complexes: Synthesis and characterization // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36, No. 11. – P. 2406-2412.
443. Kaiwar S.P., Vodacek A., Blough N.V., Pilato R.S. Protonation-state-dependent luminescence and excited-state electron-transfer reactions of 2- and 4-pyridine (-ium)-substituted metallo-1,2-enedithiolates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119, No. 39. – P. 9211-9214.
444. Van Houten K.A., Heath D.C., Barringer C.A., Rheingold A.L., Pilato R.S. Functionalized 2-pyridyl-substituted metallo-1,2-enedithiolates. Synthesis, characterization, and photophysical properties of  $(dppe)M\{S_2C_2(2\text{-pyridine(ium)})(CH_2CH_2OR)\}$  and  $(dppe)M[\{S_2C_2(CH_2CH_2-N-2\text{-pyridinium})\}]^+$  (R = H, acetyl, lauroyl; M = Pd, Pt; dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane) // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37, No. 18. – P. 4647-4653.
445. Van Houten K.A., Walters K.A., Schanze K.S., Pilato R.S. Study of the heterocyclic-substituted platinum-1,2-enedithiolate (ILCT)-I-3 excited states by transient absorption spectroscopy // *J Fluoresc.* – 2000. – V. 10, No. 1. – P. 35-40.
446. Gabrielsson A., Hartl F., Zhang H., Lindsay Smith J.R., Towrie M., Vlček A., Perutz R.N. Ultrafast Charge Separation in a Photoreactive Rhenium-Appended Porphyrin Assembly Monitored by Picosecond Transient Infrared Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, No. 13. – P. 4253-4266.
447. Shih C., Museth A.K., Abrahamsson M., Blanco-Rodriguez A.M., Di Bilio A.J., Sudhamsu J., Crane B.R., Ronayne K.L., Towrie M., Vlček A., Richards J.H., Winkler J.R., Gray H.B. Tryptophan-accelerated electron flow through proteins // *Science.* – 2008. – V. 320, No. 5884. – P. 1760-1762.
448. Miller A., Welford K.R., Daino B., *Nonlinear Optical Materials and Devices for Applications in Information Technology* // - 1995. - C. 367.
449. Innocenzi P., Lebeau B. Organic-inorganic hybrid materials for non-linear optics // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15, No. 35-36. – P. 3821-3831.
450. Haurylau M., Zhang J., Weiss S.M., Fauchet P.M., Martyshkin D.V., Rupasov V.I., Krivoshlykov S.G. Nonlinear optical response of photonic bandgap structures containing PbSe quantum dots // *J Photoch Photobio A.* – 2006. – V. 183, No. 3. – P. 329-333.
451. *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds* D. M. Roundhill, J. P. Fackler; Springer US: Boston, 1999.
452. Zhang W., Jiao W.Y., Shi G., Song Y.L., Wang Y.X., Liu D.J., Chang Q., Zhang C., Xin X.Q. The non-linear optical properties of the planar metal cluster  $[MoS_4Cu_4I_2(py)_6]$  doped in PMMA // *Opt Mater.* – 2008. – V. 31, No. 2. – P. 218-222.
453. Zhang Q.F., Xiong Y.N., Lai T.S., Ji W., Xin X.Q. Solid state synthesis and optical limiting effect of two heteroselenometallic cubane-like clusters  $(\mu_3\text{-}MoSe_4)M_3(PPh_3)_3Cl$  (M = Cu and Ag) // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, No. 15. – P. 3446-3449.

454. Shi S., Ji W., Tang S.H., Lang J.P., Xin X.Q. Synthesis and Optical Limiting Capability of Cubane-Like Mixed-Metal Clusters  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{MoAg}_3\text{BrX}_3\text{S}_4]$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  and  $\text{I}$ ) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116, No. 8. – P. 3615-3616.
455. Shi S., Hou H.W., Xin X.Q. Solid-State Synthesis and Self-Focusing and Nonlinear Absorptive Properties of 2 Butterfly-Shaped Clusters  $\text{WCu}_2\text{OS}_3(\text{PPh}_3)_4$  and  $\text{MoCu}_2\text{OS}_3(\text{PPh}_3)_3$  // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, No. 12. – P. 4050-4053.
456. Shi S., Chen Z.R., Hou H.W., Xin X.Q., Yu K.B. Solid-State Synthesis, Crystal-Structure, and Effective 3rd-Order Nonlinear-Optical Properties of  $(\text{NEt}_4)_3[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3\text{Br}_3(\text{Mu}_2\text{-Br})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7, No. 8. – P. 1519-1524.
457. Sakane G., Shibahare T., Hou H.W., Xin X.Q., Shi S. The Hexagonal Prism Shaped Cluster  $\text{W}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{AsPh}_3)_4$  - Synthesis, Crystal-Structure, and Nonlinear-Optical Properties // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, No. 19. – P. 4785-4789.
458. Philip R., Chantharasupawong P., Qian H.F., Jin R.C., Thomas J. Evolution of Nonlinear Optical Properties: From Gold Atomic Clusters to Plasmonic Nanocrystals // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12, No. 9. – P. 4661-4667.
459. Khan S.A., Senapati D., Senapati T., Bonifassi P., Fan Z., Singh A.K., Neeley A., Hill G., Ray P.C. Size dependent nonlinear optical properties of silver quantum clusters // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V. 512, No. 1-3. – P. 92-95.
460. Ji W., Shi S., Du H.J., Ge P., Tang S.H., Xin X.Q. Optical Power Limiting with Solutions of Hexagonal Prism Cage-Shaped Transition-Metal Cluster  $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8(\text{PPh}_3)_4$  // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, No. 48. – P. 17297-17301.
461. Ge P., Tang S.H., Ji W., Shi S., Hou H.W., Long D.L., Xin X.Q., Lu S.F., Wu Q.J. Alteration of nonlinear refraction by mixing clusters  $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{py})_5]$  and  $[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{py})_5]$  // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101, No. 1. – P. 27-31.
462. Dai J., Bian C.Q., Wang X., Xu Q.F., Zhou M.Y., Munakata M., Maekawa M., Tong M.H., Sun Z.R., Zeng H.P. A new method to synthesize unsymmetrical dithiolene metal complexes of 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate for third-order nonlinear optical applications // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122, No. 44. – P. 11007-11008.
463. Chatzikyriakos G., Papagiannouli I., Couris S., Anyfantis G.C., Papavassiliou G.C. Nonlinear optical response of a symmetrical Au dithiolene complex under ps and ns laser excitation in the infrared and in the visible // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V. 513, No. 4-6. – P. 229-235.
464. Sutherland R.L., // *Handbook of Nonlinear Optics* - 1996. - C. 532-533.
465. Berger T., Monllor-Satoca D., Jankulovska M., Lana-Villarreal T., Gomez R. The Electrochemistry of Nanostructured Titanium Dioxide Electrodes // *ChemPhysChem.* – 2012. – V. 13, No. 12. – P. 2824-2875.
466. Bonde J., Moses P.G., Jaramillo T.F., Norskov J.K., Chorkendorff I. Hydrogen evolution on

- nano-particulate transition metal sulfides // *Faraday Discuss.* – 2008. – V. 140. – P. 219-231.
467. Wang D.Z., Pan Z., Wu Z.Z., Wang Z.P., Liu Z.H. Hydrothermal synthesis of MoS<sub>2</sub> nanoflowers as highly efficient hydrogen evolution reaction catalysts // *J Power Sources.* – 2014. – V. 264. – P. 229-234.
468. Chen Z.B., Cummins D., Reinecke B.N., Clark E., Sunkara M.K., Jaramillo T.F. Core-shell MoO<sub>3</sub>-MoS<sub>2</sub> Nanowires for Hydrogen Evolution: A Functional Design for Electrocatalytic Materials // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11, No. 10. – P. 4168-4175.
469. Benck J.D., Chen Z.B., Kuritzky L.Y., Forman A.J., Jaramillo T.F. Amorphous Molybdenum Sulfide Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production: Insights into the Origin of their Catalytic Activity // *Acs Catal.* – 2012. – V. 2, No. 9. – P. 1916-1923.
470. Li D.J., Maiti U.N., Lim J., Choi D.S., Lee W.J., Oh Y., Lee G.Y., Kim S.O. Molybdenum Sulfide/N-Doped CNT Forest Hybrid Catalysts for High-Performance Hydrogen Evolution Reaction // *Nano Lett.* – 2014. – V. 14, No. 3. – P. 1228-1233.
471. Tributsch H., Bennett J.C. Electrochemistry and Photochemistry of MoS<sub>2</sub> Layer Crystals .1. // *J. Electroanal. Chem.* – 1977. – V. 81, No. 1. – P. 97-111.
472. Castner D.G., Hinds K., Grainger D.W. X-ray photoelectron spectroscopy sulfur 2p study of organic thiol and disulfide binding interactions with gold surfaces // *Langmuir.* – 1996. – V. 12, No. 21. – P. 5083-5086.
473. Lindberg B.J., Hamrin K., Johansson G., Gelius U., Fahlman A., Nordling C., Siegbahn K. Molecular Spectroscopy by Means of ESCA II. Sulfur compounds. Correlation of electron binding energy with structure // *Phys. Scr.* – 1970. – P. 286-298.
474. Bagshaw S.A., Cooney R.P. Ftir and Raman-Spectroscopic Investigation of 2,2'-Bipyridine Adsorption on Silica, Alumina, Zirconia and Titania // *J. Mater. Chem.* – 1994. – V. 4, No. 4. – P. 557-563.
475. Kiesewetter T., Tomm Y., Turrion M., Tributsch H. Composite materials for photovoltaics: A realistic aim? // *Sol Energ Mat Sol C.* – 1999. – V. 59, No. 4. – P. 309-323.
476. Xu X.Y., Hu J.G., Yin Z.Y., Xu C.X. Photoanode Current of Large-Area MoS<sub>2</sub> Ultrathin Nanosheets with Vertically Mesh-Shaped Structure on Indium Tin Oxide // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – V. 6, No. 8. – P. 5983-5987.
477. Ho W.K., Yu J.C., Lin J., Yu J.G., Li P.S. Preparation and photocatalytic behavior of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> nanocluster sensitized TiO<sub>2</sub> // *Langmuir.* – 2004. – V. 20, No. 14. – P. 5865-5869.
478. Wang G.M., Ling Y.C., Wang H.Y., Lu X.H., Li Y. Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting // *J Photoch Photobio C.* – 2014. – V. 19. – P. 35-51.
479. Zhou H.L., Qu Y.Q., Zeid T., Duan X.F. Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5, No. 5. – P. 6732-6743.

480. Osterloh F.E. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42, No. 6. – P. 2294-2320.
481. Li Z.S., Luo W.J., Zhang M.L., Feng J.Y., Zou Z.G. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – V. 6, No. 2. – P. 347-370.
482. Joya K.S., Joya Y.F., Ocakoglu K., van de Krol R. Water-Splitting Catalysis and Solar Fuel Devices: Artificial Leaves on the Move // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2013. – V. 52, No. 40. – P. 10426-10437.
483. Jankulovska M., Berger T., Lana-Villarreal T., Gomez R. A comparison of quantum-sized anatase and rutile nanowire thin films: Devising differences in the electronic structure from photoelectrochemical measurements // *Electrochim Acta.* – 2012. – V. 62. – P. 172-180.
484. Oliveira L.C.A., Oliveira H.S., Mayrink G., Mansur H.S., Mansur A.A.P., Moreira R.L. One-pot synthesis of CdS@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> core shell nanostructures with enhanced photocatalytic activity // *Appl. Catal. B.* – 2014. – V. 152. – P. 403-412.
485. Casewit C.J., Coons D.E., Wright L.L., Miller W.K., Dubois M.R. Homogeneous Reductions of Nitrogen-Containing Substrates Catalyzed by Molybdenum(Iv) Complexes with Mu-Sulfido Ligands // *Organometallics.* – 1986. – V. 5, No. 5. – P. 951-955.
486. Wienhofer G., Baseda-Kruger M., Ziebart C., Westerhaus F.A., Baumann W., Jackstell R., Junge K., Beller M. Hydrogenation of nitroarenes using defined iron-phosphine catalysts // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49, No. 80. – P. 9089-9091.
487. Zheng Y.F., Zhan H.Q., Wu X.T. Structure of 1,3-Mu<sub>2</sub>-Acetato-2-(Pyridine)-Mu<sub>3</sub>-Sulfido-Tris[(Diethyl Dithiophosphato-S,S')-Mu<sub>2</sub>-Sulfido-Tungsten(IV)](3-W-W) // *Acta Crystallogr. C.* – 1989. – V. 45. – P. 1424-1426.
488. Goh C., Weigel J.A., Holm R.H. The [2/2]-Site Differentiated Clusters [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>L<sub>2</sub>(RNC)<sub>6</sub>] Containing 2 Low-Spin Iron(Ii) Sites // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33, No. 22. – P. 4861-4868.
489. Holm R.H. [1 : 3] Site-differentiated and sulfide-bridged cubane clusters in chemistry and biology // *Pure Appl. Chem.* – 1998. – V. 70, No. 4. – P. 931-938.
490. Evans D.J., Garcia G., Leigh G.J., Newton M.S., Santana M.D. Triazacyclane-Based Trithiols and Their Use in the Preparation of Site-Differentiated Iron Sulfur Clusters // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 1992. – No. 22. – P. 3229-3234.
491. Algarra A.G., Fernandez-Trujillo M.J., Basallote M.G. A DFT and TD-DFT Approach to the Understanding of Statistical Kinetics in Substitution Reactions of M<sub>3</sub>Q<sub>4</sub> (M=Mo, W; Q=S, Se) Cuboidal Clusters // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18, No. 16. – P. 5036-5046.
492. Creutz C. Mixed-Valence Complexes of D<sub>5</sub>-D<sub>6</sub> Metal Centers // *Prog Inorg Chem.* – 1983. – V. 30. – P. 1-73.
493. Bernhardt P.V., Martinez M., Rodriguez C. Outer-Sphere Redox Reactions Leading to the

- Formation of Discrete Co-III/Fe-II Pyrazine-Bridged Mixed-Valence Compounds // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – No. 4. – P. 562-569.
494. Hornung F.M., Baumann F., Kaim W., Olabe J.A., Slep L.D., Fiedler J. Spectroelectrochemical characterization of the two-step redox system  $\{(\mu\text{-pz})[\text{Os}(\text{CN})_5]_2\}^{n-}$  ( $n = 4, 5, 6$ ; pz = pyrazine). Similarities and differences in relation to the Creutz-Taube system // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37, No. 2. – P. 311-316.
495. Yeh A., Haim A. Aqueous-Solution Chemistry of  $\mu$ -Pyrazinepentaammineruthenium(I,II) Pentacyanoferrate(I,II) - Formation, Redox Reactions, and Intervalence Properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107, No. 2. – P. 369-376.
496. Lamprecht G.J., Martinez M., Nasreldin M., Routledge C.A., Alshatti N., Sykes A.G. Kinetics of Substitution of  $\text{H}_2\text{O}$  by  $\text{NCS}^-$  on  $\mu$ -Selenido Incomplete Cuboidal  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3$  Clusters  $[\text{Mo}_3\text{O}_x\text{Se}_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  and on  $[\text{Mo}_4\text{Se}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$  // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 1993. – No. 5. – P. 747-754.
497. Hernandez-Molina R., Gonzalez-Platas J., Kovalenko K.A., Sokolov M.N., Virovets A.V., Llusar R., Vicent C. Cuboidal  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  and  $\text{Mo}_3\text{NiS}_4$  Complexes Bearing Dithiophosphates and Chiral Carboxylate Ligands: Synthesis, Crystal Structure and Fluxionality // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – No. 5. – P. 683-693.
498. Gushchin A.L., Hernandez-Molina R., Anyushin A.V., Gallyamov M.R., Gonzalez-Platas J., Moroz N.K., Sokolov M.N. Synthesis, structure and NMR studies of trinuclear  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  clusters coordinated with dithiophosphate and chiral carboxylate ligands // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40, No. 9. – P. 7612-7619.
499. Yao Y.G., Akashi H., Sakane G., Shibahara T., Ohtaki H. P-31 NMR-Studies on Sulfur/Oxygen-Bridged Incomplete Cubane-Type Molybdenum Cluster Compounds - X-Ray Structures of  $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{Dtp})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$  and  $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{OAc})(\text{Dtp})_2(\text{Py})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)]$  // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, No. 1. – P. 42-48.
500. Tang Y.H., Yao Y.G., Wu L., Qin Y.Y., Kang Y., Li Z.J. Dimerization of incomplete cuboidal  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  units via  $\alpha,\omega$ -dicarboxylates, and their supramolecular architectures through intermolecular S center dot center dot center dot S and C-H center dot center dot center dot S interactions // *Chem. Lett.* – 2001. – No. 6. – P. 542-543.
501. Tang Y.H., Qin Y.Y., Li Z.J., Zhang J., Kang Y., Hu R.F., Wen Y.H., Cheng J.K., Yao Y.G. Syntheses, crystal structures of Mo-S clusters  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3(\text{L})]_2[\mu\text{-OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO-}\mu]$  ( $\text{L} = \text{dmf}, \text{dmsO}$ ;  $n = 3, 4$ ) and their supramolecular architectures // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2005. – V. 78, No. 4. – P. 626-632.
502. Cotton F.A., Llusar R., Schwotzer W. A Novel Compound Containing Coupled  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  Clusters,  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hbpz}_3)_2]_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 1989. – V. 155, No. 2. – P. 231-236.

503. Manwani N., Ratnani R., Prasad R.N., Drake J.E., Hursthouse M.B., Light M.E. Synthesis, spectroscopic characterization and structural studies of dimethylsulfoxide and dimethylformamide adducts of bis(mu-sulfido)bis[O,O-dialkyldithiophosphato]oxomolybdenum(V) complexes. Crystal structures of  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{S}_2)[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2 \cdot \text{Me}_2\text{SO}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{S}_2)[\text{S}_2\text{P}\{\text{O}(\text{i-Pr})\}_2]_2 \cdot \text{Me}_2\text{SO}$  and  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{S}_2)[\text{S}_2\text{P}\{\text{O}(\text{i-Pr})\}_2]_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 2003. – V. 351. – P. 49-58.
504. Тоуб М., Берджесс Д. Механизмы неорганических реакций // – 2012. – P. 678.
505. Martinez M., Pitarque M.A., vanEldik R. Outer-sphere redox reactions of  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_x\text{P}_y\text{O}_z)]^{(m-3)-}$  complexes. A temperature- and pressure-dependence kinetic study on the influence of the phosphorus oxoanions // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 1996. – No. 13. – P. 2665-2671.
506. Reichardt C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley-VCH, 2003.
507. Wilkins R.G., *Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes*; VCH, 1991.
508. Hernandez-Molina R., Gonzalez-Platas J., Vicent C. Isolation of a New  $C_s$ -Symmetrized  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_2$  Structural Type Through Complementary Association with a Cubane-Type  $\text{Mo}_3\text{NiS}_4$  Cluster // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V. 2012. – P. 1278-1284.
509. Hernández-Molina R., Sokolov M.N., Clegg W., Esparza P., Mederos A. Effect of Alkyl Group on  $\text{M} \times \text{O} \text{y} - + \text{ROH}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) Reaction Rates // *Inorg. Chim. Acta.* – 2002. – V. 331. – P. 52-58.
510. Abramov P.A., Sokolov M.N., Hernandez-Molina R., Vicent C., Virovets A.V., Naumov D.Y., Gili P., Gonzalez-Platas J., Fedin V.P. Selective synthesis of triangular cluster oxido-sulfidocomplexes of Mo and W: High yield preparations of  $[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ,  $[\text{W}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ,  $[\text{W}_2\text{MoO}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  and their derivatization // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363, No. 13. – P. 3330-3337.
511. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernández-Trujillo M.J., Llusar R., Safont V.S., Vicent C. The structure of  $([\text{W}_3\text{Q}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+, \text{Y})$  ion pairs ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{X} = \text{H}, \text{OH}, \text{Br}$ ;  $\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ ,  $\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ ) in dichloromethane solution and the effect of ion-pairing on the kinetics of proton transfer to the hydride cluster... // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 5774-5784.
512. Alfonso C., Feliz M., Safont V.S., Llusar R.  $C_3$ -symmetry  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  aminophosphino clusters combining three sources of stereogenicity: stereocontrol directed by hydrogen bond interactions and ligand configuration // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45, No. 18. – P. 7829-7835.
513. Sokolov M.N., Adonin S.A., Virovets A.V., Abramov P.A., Vicent C., Llusar R., Fedin V.P. Complexes of  $\text{M}_3\text{S}_4^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) with chiral alpha-hydroxy and aminoacids: Synthesis, structure and solution studies // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V. 395. – P. 11-18.

514. Lu S.F., Huang M.D., Huang J.Q., Huang J.L., Lu J.X. Substitution-Reaction of Ligands in Trinuclear Mo Clusters with Loose Coordination Site as Well as Synthesis and Crystal-Structure of  $[\text{Mo}_3(\text{Mu}_3\text{-S})(\text{Mu-S})_3(\text{Dtp})_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3](\text{Dtp})^*(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  // *Sci China Ser B.* – 1989. – V. 32, No. 2. – P. 139-147.
515. Chen Z.F., Wannere C.S., Corminboeuf C., Puchta R., Schleyer P.V. Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105, No. 10. – P. 3842-3888.
516. Bustelo E., Gushchin A.L., Fernandez-Trujillo M.J., Basallote M.G., Algarra A.G. On the Critical Effect of the Metal (Mo vs. W) on the 3+2 Cycloaddition Reaction of  $\text{M}_3\text{S}_4$  Clusters with Alkynes: Insights from Experiment and Theory // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21, No. 42. – P. 14823-14833.
517. Pino-Chamorro J.A., Gushchin A.L., Fernandez-Trujillo M.J., Hernandez-Molina R., Vicent C., Algarra A.G., Basallote M.G. Mechanism of 3+2 Cycloaddition of Alkynes to the  $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3\text{PF}_6$  Cluster // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21, No. 7. – P. 2835-2844.
518. *Izutsu K.*, Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents; Blackwell: Oxford, 1990.
519. Lan Y., Zou L.F., Cao Y., Houk K.N. Computational Methods To Calculate Accurate Activation and Reaction Energies of 1,3-Dipolar Cycloadditions of 24 1,3-Dipoles // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 115, No. 47. – P. 13906-13920.
520. Ess D.H., Houk K.N. Distortion/Interaction energy control of 1,3-dipolar cycloaddition reactivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, No. 35. – P. 10646-+.
521. Ess D.H., Houk K.N. Theory of 1,3-dipolar cycloadditions: Distortion/interaction and frontier molecular orbital models // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, No. 31. – P. 10187-10198.
522. Ess D.H., Jones G.O., Houk K.N. Conceptual, qualitative, and quantitative theories of 1,3-dipolar and Diels-Alder cycloadditions used in synthesis // *Adv. Synth. Catal.* – 2006. – V. 348, No. 16-17. – P. 2337-2361.
523. Fernandez I., Bickelhaupt F.M. The activation strain model and molecular orbital theory: understanding and designing chemical reactions // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43, No. 14. – P. 4953-4967.
524. Gold B., Dudley G.B., Alabugin I.V. Moderating Strain without Sacrificing Reactivity: Design of Fast and Tunable Noncatalyzed Alkyne-Azide Cycloadditions via Stereoelectronically Controlled Transition State Stabilization // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135, No. 4. – P. 1558-1569.
525. Lopez S.A., Houk K.N. Alkene Distortion Energies and Torsional Effects Control Reactivities, and Stereoselectivities of Azide Cycloadditions to Norbornene and Substituted Norbornenes // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78, No. 5. – P. 1778-1783.

526. Melen R.L., Stephan D.W. Cycloaddition reactions of  $(C_6F_5)_2BN_3$  with dialkyl acetylenedicarboxylates // Dalton Trans. – 2015. – V. 44, No. 11. – P. 5045-5048.
527. Nair V., Menon R.S., Beneesh P.B., Sreekumar V., Bindu S. A novel multicomponent reaction involving isocyanide, dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD), and electrophilic styrenes: Facile synthesis of highly substituted cyclopentadienes // Org. Lett. – 2004. – V. 6, No. 5. – P. 767-769.
528. Knott S.A., Templeton J.N., Durham J.L., Howard A.M., McDonald R., Szczepura L.F. Azide alkyne cycloaddition facilitated by hexanuclear rhenium chalcogenide cluster complexes // Dalton Trans. – 2013. – V. 42, No. 22. – P. 8132-8139.
529. Henry L., Schneider C., Mutzel B., Simpson P.V., Nagel C., Fucke K., Schatzschneider U. Amino acid bioconjugation via iClick reaction of an oxanorbornadiene-masked alkyne with a Mn-I(bpy)(CO)<sub>3</sub>-coordinated azide // Chem. Commun. – 2014. – V. 50, No. 99. – P. 15692-15695.
530. Berger R., Wagner M., Feng X.L., Mullen K. Polycyclic aromatic azomethine ylides: a unique entry to extended polycyclic heteroaromatics // Chem. Sci. – 2015. – V. 6, No. 1. – P. 436-441.
531. Connors K.A., Binding Constants, the measurement of molecular complex stability; Wiley & Sons: New York, 1987.
532. Borden W.T., Loncharich R.J., Houk K.N. Synchronicity in Multibond Reactions // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1988. – V. 39. – P. 213-236.
533. Dewar M.J.S. Multibond Reactions Cannot Normally Be Synchronous // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – V. 106, No. 1. – P. 209-219.
534. Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Nibbering N.M.M., Ziegler T. Theoretical Investigation on Base-Induced 1,2-Eliminations in the Model System  $F+CH_3CH_2F$  - the Role of the Base as a Catalyst // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115, No. 20. – P. 9160-9173.
535. Bickelhaupt F.M. Understanding reactivity with Kohn-Sham molecular orbital theory: E2-S(N)2 mechanistic spectrum and other concepts // J. Comput. Chem. – 1999. – V. 20, No. 1. – P. 114-128.
536. Wolters L.P., Bickelhaupt F.M. The activation strain model and molecular orbital theory // Wires Comput Mol Sci. – 2015. – V. 5, No. 4. – P. 324-343.
537. Su P.F., Li H. Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions // J. Chem. Phys. – 2009. – V. 131, No. 1. – P.
538. Mironov Y.V., Yarovoi S.S., Solodovnikov S.F., Fedorov V.E. Coordinated bifluoride ions in the first thiofluoride molybdenum triangular cluster complex: synthesis and crystal structure of  $K_5[Mo_3S_4F_7(THF)_2] \cdot 2H_2O$  // J. Mol. Struct. – 2003. – V. 656, No. 1-3. – P. 195-199.
539. Kurtz K.S., Stevenson K.L. Spectra and Photochemistry of the Chloro Complex of Copper (I) // Proceedings of the Indiana Academy of Science. – 1984. – V. 94. – P. 187-192.