

УДК 546.719.23.22.13

**В.В.Субботин, О.Г.Янко, Л.Б.Харькова, А.С.Николенко, С.В.Волков****СЕМЕЙСТВО ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРНЫХ ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНИДОВ РЕНИЯ**

При взаимодействии  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ,  $\text{ReOCl}_4$ ,  $\text{ReCl}_4$  с халькогенгалогенидными средами, содержащими избыток халькогена, в температурном интервале 130—280 °С получен ряд новых молекулярных ионных трехъядерных кластерных халькогенгалогенидных комплексов рения (V) общего состава  $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ . Согласно данным РСА, эти соединения построены из ионных пар  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+ \text{Hal}^-$  (Chal — S, Se; Hal — Cl, Br,  $\text{AlCl}_4$ ). Основа комплексов — треугольное кластерное ядро  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$  — термодинамически устойчивая структура с одинарными связями Re–Re (~2.70 Å). Комплексы охарактеризованы КРС спектроскопическими данными. Тиохлорид  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$  способен формировать активные каталитические центры в реакции гидрирования органических соединений. Предложен механизм этого процесса на примере гидрирования *m*-нитробензойной кислоты.

**ВВЕДЕНИЕ.** Химия кластерных соединений переходных металлов интенсивно развивается на протяжении последних 30 лет. Интерес к кластерным соединениям обусловлен многообразием координационных возможностей входящих в их состав элементов, что приводит к широкому спектру кристаллических структур, порой с уникальными свойствами. Подобные соединения могут направленно модифицироваться и за счет замены отдельных атомов в кластерных ядрах, и посредством варьирования природы окружающих их лигандов, что позволяет рассматривать кластерные соединения как модельные объекты для изучения природы межатомных взаимодействий, выяснения роли отдельных элементов в устойчивости и свойствах веществ со сложной геометрической и электронной структурой. Развитие химии металлокластерных соединений и поиски путей синтеза новых веществ с разнообразной стехиометрией, структурой и свойствами необходимы не только для углубления теоретических представлений о природе металлокластеров, но и для выявления новых сфер их практического использования в различных областях химии и технологии.

Кластерные халькогенгалогенидные соединения переходных металлов, и рения в частности, привлекают особое внимание благодаря сверхпроводящим, каталитическим, люминесцентным и другим свойствам. Для рения известны трех-, четырех- и шестиядерные [1–5] кластерные халь-

когенгалогениды. Началом семейства трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения общего состава  $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$  (Chal — S, Se, Hal — Cl, Br) послужило соединение  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ , впервые полученное коллективом исследователей под руководством С.В.Волкова [6]. В его основе лежит кластерное треугольное ядро  $[\text{Re}_3]$ , сам кластер имеет катион-анионное строение  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3\text{Cl}_6]^+ \text{Cl}^-$ . Впоследствии и С.В.Волков, и J.Beck [7] синтезировали ряд соединений — аналогов тиохлорида  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ .

Цель настоящей работы — обсуждение условий формирования треугольного кластерного ядра  $[\text{Re}_3]$  в синтезе как известных, так и новых трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения, а также выяснение строения этих соединений и их КРС спектроскопических характеристик. Отдельно рассматриваются их каталитические свойства.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Все трехъядерные кластерные халькогенгалогениды рения получали в среде моногалогенидов халькогенов. Электронное строение молекул  $\text{Chal}_2\text{Hal}_2$  (Chal — S, Se, Hal — Cl, Br) характеризуется относительно низко лежащими (~12.5 эВ) связывающими МО с преимущественным вкладом атомов халькогена, что определяет существование в этих средах цепочечных элементов структуры со связями S–S, Se–Se, S–Se. Наличие относительно низко расположенной несвязывающей МО определяет их акцепторные свойства, то есть

возможность образования дополнительных связей (молекулы  $\text{Se}_2\text{Hal}_2$  являются димерами). Необходимо также учитывать протекание в среде моногалогенидов халькогенов восстановительных ( $\text{Chal}^{+1} \rightarrow \text{Chal}^0 \rightarrow \text{Chal}^{-2}$ ), а в присутствии кислорода и галогенов — окислительных ( $\text{Chal}^{+1} \rightarrow \text{Chal}^{+2} \rightarrow \text{Chal}^{+4}$ ) процессов. Термораспад молекул моногалогенидов халькогенов в интервале температур 130–227 °С происходит по схеме:  $\text{Chal}_2\text{Hal}_2 \rightarrow \text{Chal}_n + \text{ChalHal}_m$ . Потенциальными лигандами в среде моногалогенидов халькогенов могут служить галогенид- ( $\text{Hal}^-$ ) и халькогенид- ( $\text{Chal}^{2-}$ ) ионы. В образовании кластеров наиболее существенную роль играют полидентатные одноатомные ( $\mu\text{-Chal}^{2-}$ ,  $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$ ), полиатомные ( $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$ ), полимерные ( $\text{Chal}_n$ ) лиганды. Поэтому подбирать условия для синтеза кластеров необходимо с учетом этих обстоятельств.

Общим в методиках получения всех трехъядерных халькогенгалогенидов рения (табл. 1) является проведение синтезов в инертной атмосфере. Синтезы с участием оксида рения (VII)

Т а б л и ц а 1

Способы получения трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения

Соединение	Схема синтеза	t, °С
$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$	$6\text{ReOCl}_4 + 27\text{S} \rightarrow 2\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7 + 3\text{SO}_2 + 5\text{S}_2\text{Cl}_2$ * (в среде монохлорида серы)	200
	$6\text{ReCl}_4 + 2\text{S} + 6\text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7 + 11\text{Cl}_2$ **	130
	$6\text{Re}_2\text{O}_7 + 21\text{S} + 14\text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7 + 21\text{SO}_2$	200
$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$	$6\text{Re}_2\text{O}_7 + 25\text{S}_2\text{Br}_2 \rightarrow 4\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7 + 21\text{SO}_2 + \text{S} + 11\text{Br}_2$	200
	$3\text{Re}_2\text{S}_7 + 7\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7 + 7\text{S}$	200
	$6\text{ReBr}_4 + 2\text{S} + 6\text{S}_2\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7 + 11\text{Br}_2$ **	180
$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$	$6\text{ReBr}_4 + 2\text{Se} + 6\text{Se}_2\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7 + 11\text{Br}_2$ **	220
	$6\text{ReBr}_4 + 12\text{Se} + 2\text{SeBr}_4 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7 + 9\text{Br}_2$ ** (в среде тетрабромид кремния)	250
	$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$	$6\text{ReCl}_4 + 12\text{Se} + 2\text{SeCl}_4 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7 + 9\text{Cl}_2$ **
$2\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7 + 7\text{Se}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7 + 7\text{Se}_2\text{Br}_2$ **		
$6\text{Re}_2\text{O}_7 + 11\text{S}_2\text{Cl}_2 + 14\text{Se}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7 + 21\text{SO}_2 + \text{SCl}_2 + 10\text{Cl}_2$		200
$\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$	$6\text{Re}_2\text{O}_7 + 41\text{S} + 14\text{Se}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7 + 21\text{SO}_2 + 20\text{Se}$	200
$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6\text{AlCl}_4$	$6\text{Re}_2\text{O}_7 + 4\text{AlCl}_3 + 25\text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6\text{AlCl}_4 + 21\text{SO}_2 + \text{SCl}_2 + 10\text{Cl}_2$	200

\* По данным работы [6], \*\* [7].

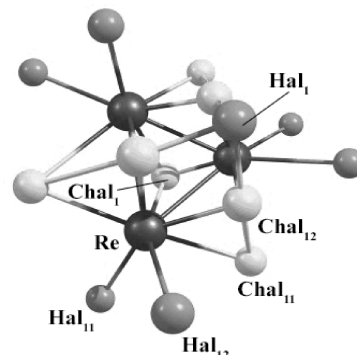


Рис. 1. Строение молекулы трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения.

осуществляли в две стадии: сначала в незапаянном, но защищенном от воздушной влаги затвором из  $\text{P}_2\text{O}_5$ , реакторе при 100 °С для удаления газообразного оксида серы (IV), затем в запаянном реакторе при 200 °С.

Структура всех новых синтезированных соединений установлена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Они представляют собой молекулярные ионные трехъядерные кластерные халькогенгалогенидные комплексы рения (V)

общего состава  $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$  (рис. 1). Согласно данным РСА, эти комплексы построены из ионных пар  $[\text{Re}_3-(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+ \text{Hal}^-$  ( $\text{Chal} = \text{S, Se; Hal} = \text{Cl, Br, AlCl}_4$ ). В монохалькогенгалогенидах ионные пары находятся в частных позициях на осях симметрии 3-го порядка. Ось симметрии в каждом из комплексов проходит через  $\text{Hal}^-$ -анион, центр треугольного металлоостова  $\text{Re}_3$  (перпендикулярно его плоскости) и “шапочный” лиганд  $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$ , находящиеся, соответственно, над и под плоскостью треугольника  $\text{Re}_3$ . Остальные шесть атомов халькогенов формируют три перхалькогенидных мостика  $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$ , перпендикулярных связям  $\text{Re-Re}$ . Каждый из этих атомов халькогенов связан с обоими атомами рения. Три атома халькогена располагаются в плоскости треугольника  $\text{Re}_3$ , другие три атома — над этой пло-

Т а б л и ц а 2

## Основные межатомные расстояния в структурах трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения

$d, \text{Å}$	$[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6][\text{AlCl}_4]$	$[\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_6]\text{Br}$	$[\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]\text{Br}$
Re–Re	2.699	2.700	2.701	2.733	2.693	2.753
Re–Chal	2.33–2.42	2.34–2.45	2.39–2.55	—	2.35–2.47	—
Re– $\mu_3$ -Chal	2.340	2.334	2.325	2.458	2.353	2.473
Chal–Chal <sub>сред</sub>	2.04	2.02	2.20	—	2.09	—

костью, образуя полость для анионов (Cl, Br,  $\text{AlCl}_4$ ), вторично связанных с ними, шесть атомов галогенов — концевые.

Гетерохалькогенгалогенидный кластерный комплекс  $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$  из-за изоморфного замещения атомов серы на селен в перхалькогенидных фрагментах (что выражается в различной заселенности позиций Chal–Chal с соотношением S/Se от 30/70 до 80/20 %) в целом теряет ось симметрии 3-го порядка. С учетом этой заселенности состав соединения  $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$  в большей степени отвечает формуле  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_{1.2}\text{Se}_{0.8})_3\text{Cl}_6]^+\text{Cl}^-$ . Как и следовало ожидать, появление атомов селена с большим (1.93 Å), чем у серы (1.82 Å), атомным радиусом приводит к удлинению связей (Re–Chal) и (Chal–Chal) в структуре комплекса  $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$  по сравнению с комплексом  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$  (табл. 2). Атом серы  $\mu_3\text{-S}^{2-}$  занимает вершинно-пирамидальное положение и в этой позиции замещение серы на селен не зафиксировано.

Степень замещенности серы на селен в перхалькогенидных мостиках комплекса  $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$  также показывает, что селен легче внедряется в транс-положения по отношению к  $\mu_3\text{-S}^{2-}$ -лиганду, так как атомы серы в этих положениях более лабильны. В этом комплексе впервые зафиксирована совместная координация рения атомами серы и селена в мостиках  $\mu\text{-SSe}^{2-}$ . Среднее расстояние Re–Re в соединениях составляет от 2.693 до 2.753 Å (табл. 2), что характеризует одинарную связь металл–металл. Координационное число рения равно 9.

Средние длины связей Re–Chal не эквивалентны для разных типов атомов халькогенов: самые короткие из них — это связи Re– $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$ ; перхалькогенидные лиганды координированы так, что длины связей Re– $\mu\text{-Chal}^-$  (для атомов халькогенов, находящихся в плоскости класте-

ра) длиннее, чем связи Re– $\mu\text{-Chal}^-$  (для атомов халькогенов, находящихся в транс-положении по отношению к  $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$  лиганду). Это справедливо для всех комплексов (табл. 2).

Отдельно следует рассмотреть взаимодействие анионного атома галогена, находящегося в полости между тремя атомами халькогенов из перхалькогенидных мостиков, расположенных в транс-положении по отношению к “шапочному” лиганду  $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$  (рис. 1). Для всех комплексов среднее расстояние  $\text{Hal}_1\text{–Chal}_{\text{транс}}$  почти на 1 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих халькогенов и галогена. В структуре тетраалюминатной соли анион также располагается в полости напротив “шапочного” лиганда  $\mu_3\text{-S}$ . Однако, благодаря стерическому эффекту  $\text{AlCl}_4^-$ , средняя длина связи Cl–S на 0.6 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов серы и хлора, что определенно свидетельствует в пользу слабого вторичного связывания, на которое накладывается электростатическое притяжение катион–анион.

Имея доказанную РСА структуру трехъядерных кластерных комплексов рения, используя фрагментарный подход и литературные данные, можно более-менее однозначно интерпретировать их колебательные спектры (табл. 3). Для трех соединений  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ ,  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$  и  $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$  записаны спектры комбинационного рассеивания света (КРС). К валентным колебаниям связи Re–Re отнесены интенсивные линии в области 170–185  $\text{cm}^{-1}$  [8]. В спектрах тиохлорида и селенохлорида рения к валентному колебанию связи Re–Cl отнесены линии в области 300–320  $\text{cm}^{-1}$  [9]. Линии в области 101–160  $\text{cm}^{-1}$  в спектре тиохлорида рения соответствуют деформационным колебаниям связи Re–Cl [8]. К валентным колебаниям связей Re–Br в спектре комплекса  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$  отнесены линии в области 230–250  $\text{cm}^{-1}$ , а линия

Т а б л и ц а 3

Отнесение линий в спектрах КРС соединений  $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$

Вид колебания	Частота колебания		
	$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$	$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$	$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$
$\nu \text{ Re-Re}$	180 <sub>oc</sub>	170 <sub>oc</sub>	185 <sub>cp</sub>
$\nu \text{ Re-Hal}$	320 <sub>cp</sub> 314 <sub>cp</sub>	250 <sub>c</sub> 230 <sub>c</sub>	310 <sub>oc</sub> 300 <sub>oc</sub>
$\delta \text{ Re-Hal}$	160 <sub>c</sub> 145 <sub>c</sub> 127 <sub>c</sub> 115 <sub>cl</sub> 101 <sub>cp</sub>	115 <sub>c</sub>	
$\nu \text{ Chal-Chal}$	540 <sub>oc</sub> 525 <sub>пл</sub> 460 <sub>cp</sub> 403 <sub>cp</sub>	525 <sub>c</sub> 510 <sub>cp</sub> 450 <sub>cl</sub> 395 <sub>c</sub>	350 <sub>cp</sub> 240 <sub>cp</sub>
$\nu \text{ Re-Chal}$	390 <sub>cp</sub> 388 <sub>cp</sub> 354 <sub>c</sub> 345 <sub>c</sub>	335 <sub>c</sub> 320 <sub>c</sub>	290 <sub>cp</sub> 280 <sub>cp</sub>

значно относятся к валентным колебаниям связей  $\text{Re-S}$ . В спектре селенсодержащего кластера валентным колебаниям связей  $\text{Re-Se}$  соответствует область 280–290  $\text{cm}^{-1}$  (табл. 3) [9].

Исходя из известной склонности соединений рения катализировать процессы гидрирования органических веществ, мы исследовали каталитические свойства трехъядерного тиохлорида  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$  в реакции гидрирования *m*-нитробензойной кислоты

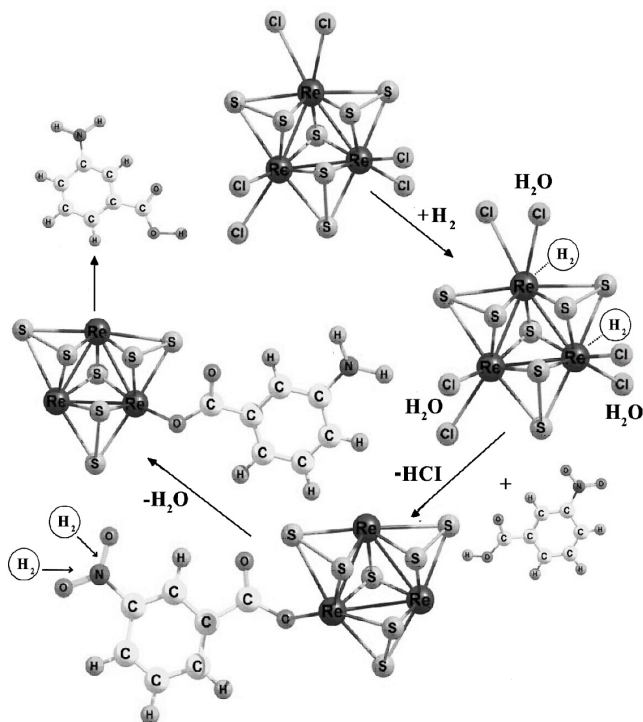


Рис. 2. Схема гидрирования *m*-НБК в *m*-АБК в водном растворе с участием в качестве катализатора трехъядерного тиохлорида  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ .

115  $\text{cm}^{-1}$  — к деформационным колебаниям этих же связей. Области валентных колебаний связей  $\text{S-S}$  фрагментов  $\mu\text{-S}_2^{2-}$  в спектрах КРС тиогалогенидов рения четко прослеживаются при 395–540  $\text{cm}^{-1}$  [9, 10]. Валентным колебаниям связей  $\text{Se-Se}$  в спектре комплекса  $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$  соответствует область 240–250  $\text{cm}^{-1}$  [9, 11]. Спектры обоих серусодержащих кластеров содержат линии в области 320–390  $\text{cm}^{-1}$ , которые одно-

(*m*-НБК) в *m*-аминобензойную (*m*-АБК) в водных и диметилформамидных растворах. Самый высокий выход *m*-АБК 96 % за 2 ч проведения реакции при температуре 70 °С, давлении водорода 0.1 МПа, концентрациях  $[\text{Re}] = 4.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $[\text{m-НБК}] = 2.6 \cdot 10^{-2}$  моль/л зафиксирован в случае применения  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$  в водном растворе. Каталитический процесс может происходить по схеме, представленной на рис. 2. Водная суспензия тиохлорида имеет кислую реакцию, что свидетельствует о его гидролизе. Освободившиеся за счет гидролиза места в окружении рения занимают  $\text{OH}^-$ -группы и молекулы *m*-НБК, после чего происходит непосредственное гидрирование нитрогруппы за счет сорбированного на кластере водорода и получение продукта катализа — *m*-АБК.

Таким образом, независимо от исходного соединения рения ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ,  $\text{ReOCl}_4$ ,  $\text{ReCl}_4$ ) в средах моногалогенидов халькогенов с избытком халькогена и в температурном интервале 130–280 °С образуются трехъядерные кластерные халькогенгалогенидные комплексы рения (V) общего состава  $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$  ( $\text{Chal} = \text{S, Se, Hal} = \text{Cl, Br}$ ). В их основе лежит треугольное кластерное ядро  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$  — термодинамически устойчивая структура с одинарными связями  $\text{Re-Re}$  (~2.70 Å). Трехъядерный кластер рения  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$  может формировать активные каталитические центры в реакции гидрирования органических соединений.

**РЕЗЮМЕ.** При взаємодії  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ,  $\text{ReOCl}_4$ ,  $\text{ReCl}_4$  з халькогенгалогенідами середовищами, що містять надлишок халькогену, у температурному інтервалі 130–280 °С отримано ряд нових молекуляр-

них іонних триядерних кластерних халькогенгалогенідних комплексів ренію(V) загального складу  $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ . Згідно з даними РСА, ці сполуки побудовані з іонних пар  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$  (Chal – S, Se; Hal – Cl, Br,  $\text{AlCl}_4$ ). Основа комплексів — трикутне кластерне ядро  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$  — термодинамічно стійка структура з одинарними зв'язками Re–Re (~2.70 Å). Комплекси охарактеризовано КРС спектроскопічними даними. Тіохлорид  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$  здатен формувати активні каталітичні центри у реакції гідрування органічних сполук. Запропоновано механізм цього процесу на прикладі гідрування *m*-нітробензойної кислоти.

**SUMMARY.** A number of molecular ionic trinuclear cluster chalcogen halide complexes of rhenium(V) of the general composition  $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$  have been obtained by the interaction of  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ,  $\text{ReOCl}_4$ ,  $\text{ReCl}_4$  with chalcogen halide media containing excess chalcogen in a temperature range of 130–280 °C. According to the data of an X-ray structural analysis, these compounds are made up of  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$  ion pairs (Chal – S, Se; Hal – Cl, Br,  $\text{AlCl}_4$ ). The basis of the complexes is a triangular cluster  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$ , a thermodynamically stable structure with single Re–Re bonds (~2.70 Å). The structure of the complexes has been confirmed by Raman spectroscopic studies. The  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$  thiochloride is able to form active catalytic centers in the hydrogenation reaction of organic compounds. A mecha-

nism of this process is proposed for *m*-nitrobenzoic acid hydrogenation as an example.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Миронов Ю.В., Федоров В.Е.* // Изв. Академии наук. Сер. хим. -2002. -№ 4. -С. 1—11.
2. *Федоров В.Е., Мищенко А.В., Федин В.П.* // Успехи химии. -1985. -**54**, № 4. -С. 694—719.
3. *Миронов Ю.В., Федоров В.Е.* // Журн. структур. химии. -1999. -**40**, № 6. -С. 1183—1201.
4. *Schulz Lang E., Abram U., Struhle J.* // Z. anorg. und allg. Chem. -1996. -**622**, № 2. -S. 251—253.
5. *Gabriel J.-C., Boubekeur K., Batail P.* // Inorg. Chem. -1993. -**32**, № 13. -P. 2894—2900.
6. *Тимошенко Н.И., Колесниченко В.Л., Волков С.В. и др.* // Координац. химия. -1990. -**16**, № 8. -С. 1062—1066.
7. *Beck J., Muller-Buschbaum K.* // Z. allg. Chem. -1999. -**625**. -P. 1212—1216.
8. *Hajba L., Mink J., Kuhn F.E., Goncalves I.S.* // Inorg. Chim. Acta. -2006. -**359**. -P. 4741—4756.
9. *Янко О.Г., Фокина З.А., Пехньо В.И., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -1999. -**65**, № 7. -С. 3—7.
10. *Колесов Б.А., Федин В.П., Кузьмина О.А., Федоров В.Е.* // Координац. химия. -1987. -**13**, № 6. -С. 771—777.
11. *Баранец С.А., Фокина З.А., Демченко П.Ю. и др.* // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 9. -С. 3—9.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев  
Институт физики полупроводников  
им. В.Е.Лашкарёва НАН Украины, Киев

Поступила 22.12.2014