

На правах рукописи

БРЫЛЕВ Константин Александрович

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ  
МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ,  
МОДИФИКАЦИЯ, ПРИКЛАДНОЙ ПОТЕНЦИАЛ**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
доктора химических наук

Новосибирск – 2018

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

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук,  
профессор кафедры физической органической химии  
Бокач Надежда Арсеньевна  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
Фурсова Елена Юрьевна  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
«Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск

доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой неорганической химии  
Шевельков Андрей Владимирович  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Москва

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр  
Российской академии наук», г. Казань

Защита состоится «18» апреля 2018 г. в 10.00 часов  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01 в ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

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

Автореферат разослан «26» января 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Металлам 6 и 7 групп периодической системы присуща склонность к образованию октаэдрических кластерных комплексов с общей формулой  $[\{M_6(\mu_3-X)_8\}L_6]^n$ , где X и L –внутренние и внешние (апикальные) лиганды соответственно. Наибольшее развитие к настоящему моменту получила химия октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. В ведущих лабораториях мира были получены и охарактеризованы многочисленные соединения на основе таких комплексов с разнообразным лигандным окружением. Одной из важнейших задач, решаемых химиками-синтетиками, является поиск эффективных подходов к контролируемому модификации лигандного окружения, которое обуславливает совокупность физико-химических свойств комплексов. В частности, молекулярные и ионные комплексы на основе кластерных ядер  $\{Mo_6(\mu_3-X)_8\}^{4+}$  (X = Cl, Br или I) и  $\{Re_6(\mu_3-Q)_8\}^{2+}$  (Q = S или Se) как в растворе, так и в твердом теле поглощают излучение в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (до ~550 нм), ярко люминесцируя в результате в красном и в ближнем инфракрасном спектральных диапазонах с микросекундными временами жизни эмиссии (флуоресценция). Несмотря на то, что данные соединения представляют большой теоретический и практический интерес, и химия таких комплексов успешно развивается уже много лет, можно констатировать, что исследования их физических свойств, и, в частности, люминесценции, в значительной степени отстают от развития химии. Именно изучению данного свойства в последние годы уделяется особое внимание, что обусловлено, прежде всего, потенциальной применимостью октаэдрических металлокластерных люминофоров, например, в качестве компонентов различных люминесцентных органических и неорганических материалов, в качестве сенсоров, маркеров для биовизуализации, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и др.

**Цель работы:** Цель работы состоит в разработке эффективных методов синтеза ионных и молекулярных октаэдрических кластерных комплексов рения, изучении влияния лигандного окружения и экспериментальных условий на люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов и демонстрации прикладного потенциала октаэдрических металлокластерных люминофоров. Для достижения этой цели **поставлены следующие задачи:**

- поиск новых подходов к замещению апикальных лигандов в октаэдрических кластерных комплексах рения;
- разработка методов синтеза водорастворимых октаэдрических кластерных комплексов рения;
- изучение состава, строения и свойств полученных соединений;
- детальное изучение люминесцентных свойств октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения и галогенидных комплексов

молибдена как в растворах, так и в твердом теле и выявление факторов, влияющих на спектроскопические и фотофизические свойства данных комплексов;

- разработка методов получения и изучение полимерных материалов, допированных кластерными люминофорами;
- исследование поведения октаэдрических кластерных комплексов рения в биологических системах (эксперименты с клеточными линиями).

**Научная новизна.** Впервые синтезировано и исследовано 61 новое соединение на основе октаэдрических кластерных комплексов рения, строение 54 из которых установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Разработан оригинальный эффективный подход к введению органических лигандов в октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения, заключающийся во взаимодействии солей халькогалогенидных кластерных комплексов с расплавами органических веществ, способными выступать в качестве лигандов, в результате чего образуются либо ионные комплексы с гомолептическим лигандным окружением, либо нейтральные гетеролептические комплексы, что определяется природой органического лиганда.

Продемонстрировано, что ОН-лиганды в гидроксо- и цианогидроксо-комплексах в водных растворах могут быть обратимо протонированы либо замещены на различные неорганические и органические лиганды, то есть данные комплексы являются удобными прекурсорами для проведения реакций лигандного обмена.

Установлено, что взаимодействие гексагидрохлоридов с муравьиной и уксусной кислотами, а также с азидом натрия уже при комнатной температуре приводит к замещению всех шести ОН-лигандов на карбоксилат-или азид-ионы. Полученные формиатный и ацетатный комплексы являются первыми структурно охарактеризованными примерами  $Re_6$ -комплексов с апикальными карбоксилатными лигандами, а формиатный комплекс является первым структурно охарактеризованным примером какого бы то ни было комплекса рения с монодентатно координированными формиат-ионами.

Записаны спектры люминесценции и определены фотофизические характеристики для ранее неисследованных 46 халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения (получены данные для 26 комплексов в растворах и 32 комплексов в твердом теле), гетерометаллического рений-осмиевого кластерного комплекса в водном растворе и 16 галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена (получены данные для 16 комплексов в растворах и 14 комплексов в твердом теле). Впервые изучены люминесцентные свойства  $Re_6$ -комплексов со смешаннолигандным кластерным ядром и гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов.

Для гексарениевых кластеров показано: комплексы с гомолептическим кластерным ядром характеризуются существенно более высокими значениями квантовых выходов ( $\Phi_{эм}$ ) и времен жизни ( $\tau_{эм}$ ) эмиссии, чем с гетеролептическим; в трифенилфосфиновых комплексах положение максимума спектра лю-

минесценции ( $\lambda_{эм}$ ) смещается в длинноволновую область, а значения  $\Phi_{эм}$  и  $\tau_{эм}$  уменьшаются при «увеличении» апикального галогенидного лиганда (для комплексов с одинаковым кластерным ядром) или внутреннего халькогенидного лиганда (для комплексов с одинаковыми внешними лигандами).

Впервые показано, что замещение апикальных лигандов в комплексах  $[\{Mo_6X_8\}X_6]^{2-}$  ( $X = Cl, Br$  или  $I$ ) на анионы карбоновых и ароматических сульфоновых кислот приводит к сужению и гипсохромному сдвигу полосы эмиссии, сопровождаемым значительным увеличением значений  $\Phi_{эм}$  и  $\tau_{эм}$  для  $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$  и  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ , но уменьшением для  $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$ .

Обнаружено, что окислительно-восстановительные потенциалы и энергия эмиссии ( $\nu_{эм}, см^{-1}$ ) для комплексов  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$  с апикальными карбоксилатными лигандами обратно пропорциональны значениям показателей кислотности ( $pK_a$ ) соответствующих карбоновых кислот; комплексы с перфторированными алифатическими карбоксилатными лигандами характеризуются большими значениями  $\Phi_{эм}$  и  $\tau_{эм}$ , чем с углеводородными.

Разработаны подходы к созданию полимерных органических люминесцентных материалов, допированных металлокластерными люминофорами: сополимеризация кластера с органической матрицей через полимеризуемые апикальные лиганды либо растворение анионного комплекса в катионной полимерной матрице, полученной сополимеризацией выбранного мономера с катионом кластерного комплекса.

Впервые показано, что гексарениевые кластерные комплексы обладают хорошим потенциалом для использования в биологии и медицине: комплексы способны проникать через клеточную мембрану, подавление размножения клеток (цитотоксический эффект) наблюдается лишь при концентрациях, заметно превышающих используемые в практических биологических приложениях.

На примере мониторинга катализируемого ацетилхолинэстеразой гидролиза ацетилхолина продемонстрировано, что люминесцентный отклик гидроксокомплекса может быть использован в качестве сенсорного свойства.

**Методология работы.** Данная работа выполнена в области координационной химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. В рамках работы основное внимание было уделено синтезу и характеристике новых соединений на основе октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, изучению люминесцентных свойств халькогенидных гексарениевых и галогенидных гексамолибденовых кластерных комплексов, получению и изучению органических полимерных материалов, допированных октаэдрическими металлокластерными люминофорами, а также изучению поведения  $Re_6$ -кластерных комплексов в биологических системах. Для достоверной характеристики полученных соединений и материалов в работе использовалась совокупность различных физико-химических методов исследования. Детальное изучение люминесцентных свойств проводилось в лаборатории аналитической химии Хоккайдского университета (Япония). Получение и изучение до-

пированных люминесцентными кластерными комплексами полимерных материалов проводились в сотрудничестве с Университетом Ренн 1 (Франция), Университетом Астона и Университетом Халла (Англия). Эксперименты по изучению поведения гексарениевых кластерных комплексов в биологических системах проводились на модельных клеточных линиях (эксперименты *in vitro*) в сотрудничестве с Женским университетом EWha (Республика Корея), Новосибирским государственным университетом и Научно-исследовательским институтом клинической и экспериментальной лимфологии. Инкапсулированные кластерными комплексами модифицированные мальтозой полипропиленаминовые дендримеры были получены и изучены в рамках сотрудничества с Научно-исследовательским центром Дрезден-Россендорф (Германия). Эксперименты по мониторингу ферментативного гидролиза ацетилхолина через люминесцентный отклик кластерного комплекса проводили совместно с Институтом органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (г. Казань).

**Теоретическая и практическая значимость.** В работе получена фундаментальная информация о методах синтеза, особенностях строения и некоторых физико-химических свойствах октаэдрических кластерных комплексов рения, детально изучены люминесцентные свойства представительной серии галогенидных молибденовых и халькогенидных рениевых октаэдрических кластерных комплексов, а также поведение гексарениевых кластерных комплексов в биологических системах. Разработанные эффективные подходы к замещению галогенидных и гидроксидных апикальных лигандов в  $Re_6$ -кластерах, позволяющие получать гомолептические либо гетеролептические комплексы с определенным расположением лигандов вокруг кластерного ядра. Данные подходы могут быть распространены на получение других комплексов с широким набором лигандов.

При систематическом изучении люминесцентных свойств выявлены некоторые зависимости спектроскопических и фотофизических параметров от внешнего и внутреннего лигандного окружения металлокластера, что может быть использовано при планировании синтетической модификации определенного кластера, направленной на "подстройку" люминесцентных характеристик под конкретные задачи.

Впервые продемонстрированные на линиях клеток способность октаэдрических кластерных комплексов рения проникать через клеточные мембраны и отсутствие цитотоксического эффекта при традиционно используемых в практических биологических приложениях концентрациях открывают путь для детального изучения гексарениевых кластерных люминофоров в качестве маркеров для биовизуализации и фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии.

Данные по кристаллическим структурам соединений, полученные в рамках настоящей работы, депонированы соответственно в базы структурных данных неорганических (Inorganic Crystal Structure Database) и органических (Cambridge Structural Database) соединений и доступны для научной общественности.

Результаты работы расширяют объем знаний в области кластерной химии рения и молибдена. Часть полученных данных используется в авторском лекционном курсе д.х.н., профессора В.Е. Федорова "Кластерные соединения", читаемом студентам-химикам 4 курса ФЕН НГУ.

**На защиту выносятся:**

– новый эффективный подход к замещению апикальных лигандов в халькогалогенидных октаэдрических кластерных комплексах рения;

– оригинальные данные по методикам синтеза, строению и физико-химическим свойствам новых гомо- и гетеролептических  $Re_6$ -комплексов с различными неорганическими и органическими лигандами, а также гетерометаллических октаэдрических кластерных рений-осмиевых гидроксо- и аквагидроксокомплексов;

– данные по спектроскопическим и фотофизическим свойствам серии галогенидных молибденовых, халькогенидных и халькогалогенидных рениевых, а также селенидных рений-осмиевых октаэдрических кластерных комплексов;

– зависимости спектроскопических и фотофизических свойств указанных комплексов как от лигандного окружения кластера, так и от экспериментальных условий;

– методики получения и свойства полимерных органических люминесцентных материалов, допированных металлокластерными люминофорами;

– особенности поведения гексарениевых кластерных комплексов в биологических системах, выявленные в серии экспериментов на клеточных линиях;

– результаты изучения люминесцентного отклика кластерного комплекса в качестве сенсорного свойства.

**Личный вклад автора.** Цель и задачи работы, а также пути их решения определены и сформулированы соискателем с учетом советов д.х.н., профессора В.Е. Федорова и д.х.н. Ю.В. Миронова (ИНХ СО РАН). Разработка методик синтеза новых октаэдрических кластерных комплексов рения, определение их строения и изучение физико-химических свойств, получение и характеристика полимерных материалов, допированных металлокластерными люминофорами, подготовка образцов для изучения биологических свойств, анализ и обобщение полученных результатов, а также подготовка статей к публикации были осуществлены при непосредственном участии автора. Автор лично синтезировал, проводил рентгеноструктурный анализ и расшифровывал структуры значимой части обсужденных в работе соединений. Люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов рения и молибдена в растворах и в твердом теле (запись спектров люминесценции, определение квантовых выходов и времен жизни эмиссии) были изучены лично соискателем в группе профессора Нобору Китамуры (Хоккайдский университет, Япония).

**Апробация.** Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях и семинарах: 2005 Summer Symposium of the Korean Chemical Society (Каннын, 2005); 11<sup>th</sup> Asian Chemical Congress (Сеул, 2005); 96<sup>th</sup>, 97<sup>th</sup>, 98<sup>th</sup>

National Meeting of the Korean Chemical Society (Вонджу, 2005; Коян, 2006; Кванджу, 2006); 14<sup>th</sup> International Symposium on Intercalation Compounds (Сеул, 2007); 13<sup>th</sup> International Conference on Biological Inorganic Chemistry (Вена, 2007); 58<sup>th</sup>, 59<sup>th</sup>, 66<sup>th</sup> Symposium on Coordination Chemistry of Japan (Каназава, 2007; Нагасаки, 2009; Фукуока, 2016); I<sup>st</sup>, II<sup>nd</sup>, III<sup>rd</sup>, IV<sup>th</sup> International Workshop on Transition Metal Clusters (Ренн, 2008; Ростов, 2010; Беникасим, 2012; Новосибирск, 2014); 89<sup>th</sup> Annual Meeting of the Chemical Society of Japan (Чиба, 2009); 18<sup>th</sup> International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (Саппоро, 2009); XXIV Международная Чугаевская Конференция по Координационной Химии (Санкт-Петербург, 2009); IUPAC 5<sup>th</sup> International Symposium on Novel Materials and their Synthesis (Фудан, 2009); VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров (Новосибирск, 2012); VIII Международная конференция "Спектроскопия координационных соединений" (Туапсе, 2011); XXV Международная Чугаевская Конференция по Координационной Химии (Суздаль, 2011); IDEMAT: Franco-Siberian Workshop (Ренн, 2013); XXVI Международная Чугаевская Конференция по Координационной Химии (Казань, 2014); IUPAC 2015, 45<sup>th</sup> World Chemistry Congress (Пусан, 2015); "Global Nanotechnology Congress and Expo" Nanotech-2016 (Дубай, 2016); 42<sup>nd</sup> International Conference on Coordination Chemistry (Брест, 2016); CLUSPOM-1: International Workshop on Metal Atom Clusters and POM Chemistries (Ренн, 2016).

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в профильных российских (6 статей и 1 обзор) и международных (23 статьи и 1 обзор) журналах. Все журналы входят в списки индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ. Кроме того, результаты представлены в тезисах 57 докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 325 страницах, включая 167 рисунков и 50 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (420 источников).

Диссертационная работа выполнялась в рамках планов научно-исследовательской работы ИНХ СО РАН, а также при поддержке грантов РФФИ (05-03-08090-офи\_а, 05-03-32745-а, 08-03-00267-а, 09-03-92004-ННС\_а, 09-03-92100-ЯФ\_а, 11-03-00157-а).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснованы актуальность, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, представлены научная новизна проведенных исследований, их теоретическая и практическая значимость.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы, опубликованной к началу легших в основу данной диссертационной работы исследований. В обзоре литературы рассмотрены: общие методы синтеза соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов рения (высокотемператур-



ный ампульный синтез, конденсация и перегруппировка кластерных фрагментов, реакции деполимеризации, замещение и модификация внутренних и внешних лигандов, замена катионов в солях анионных кластерных комплексов); строение соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов рения с различными типами структур; люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения; ожидаемые области применения октаэдрических кластерных люминофоров. Глава завершается заключением, в котором подытожены описанные в литературе данные и приведены соображения, на основании которых ставились задачи на разных этапах осуществления научных исследований, результаты которых являются предметом настоящей диссертационной работы.

**Вторая глава** – экспериментальная часть. В ней приведены методики синтеза, данные по использованным материалам, оборудованию, методам исследования, аналитические, спектроскопические и кристаллографические данные.

В **третьей главе** приведены экспериментальные результаты и их обсуждение. Глава состоит из четырех блоков. В первом блоке описаны синтез, особенности строения и свойства продуктов реакций халькогалогенидных гексарениевых кластерных комплексов с расплавами органических лигандов. Во втором блоке обсуждаются синтез, строение и физико-химические свойства октаэдрических кластерных гидроксокомплексов рения и их производных, в частности, описаны: соединения анионных гексагидроксокомплексов с катионами щелочных и переходных металлов; протонирование ОН-лигандов в комплексах  $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4-}$  ( $Q = S$  или  $Se$ ); ренийсодержащие гетерометаллические октаэдрические кластерные гидроксокомплексы; продукты замещения апикальных лигандов в комплексах  $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4-}$  и их производных. В третьем блоке описаны изученные в рамках работы люминесцентные свойства халькогалогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения и галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена. В четвертом блоке демонстрируются возможности использования люминесцентных октаэдрических металлокластерных комплексов в сенсорике, биологии и медицине, а также для получения люминесцентных полимерных материалов.

### **Реакции халькогалогенидных гексарениевых кластерных комплексов с расплавами органических лигандов**

С точки зрения экспериментальной реализации, модификация внешнего лигандного окружения кластерного комплекса является наиболее простым способом получения новых октаэдрических кластерных комплексов рения. На момент начала исследований, результаты которых описаны в данной диссертационной работе, главным образом американскими и японскими учеными, была получена представительная серия новых соединений путем замещения терминальных галогенидных лигандов  $X$  в халькогалогенидных

комплексах  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{X}_6]^{3-}$  (Q = S или Se; X = Cl, Br или I) на различные органические лиганды. Однако эксплуатируемый зарубежными исследователями подход имел ряд ограничений и недостатков. В частности, с целью осуществления реакций лигандного обмена требовалось предварительно окислить исходно 24-х электронные кластерные комплексы  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ , которые оказались инертными к лигандному обмену, до 23-х электронного состояния; реакции осуществлялись исключительно в органических растворителях, иногда с небольшими выходами, и зачастую приводили к смеси разноразмещенных и изомерных комплексов, что требовало разделения продуктов методом колоночной хроматографии; получаемые комплексы были растворимы исключительно в органических растворителях и нерастворимы в воде. Нами был предложен альтернативный эффективный подход к замещению апикальных лигандов в октаэдрических халькогалогенидных кластерных комплексах рения на органические лиганды, заключающийся в использовании в качестве реакционной среды расплавов органических веществ. Преимуществами данного подхода относительно ранее описанных методик являются высокие выходы, образование исключительно одного продукта (без примесей изомерных и разноразмещенных форм) и отсутствие необходимости предварительного окисления исходных кластерных комплексов: реакции одинаково эффективно проходят как 23-х, так и с 24-х электронными кластерными комплексами.

В реакциях солей  $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с расплавом взятого в избытке 3,5-диметилпиразола (**3,5-Me<sub>2</sub>PzH**) при температуре 200°C с количественным выходом были получены изоструктурные соединения состава  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2\cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})$  (Q = S (**I**) или Se (**II**)), представляющие собой упаковку катионных кластерных комплексов  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]^{2+}$  (Рис. 1), бромид-ионов и кристаллизационных молекул 3,5-Me<sub>2</sub>PzH. В ходе реакций в исходных анионных комплексах  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{4-}$  и  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6]^{3-}$  произошло замещение всех шести апикальных бромидных лигандов на молекулы 3,5-диметилпиразола. Кроме того, в реакции с селенобромидным комплексом произошло одноэлектронное восстановление кластерного ядра из  $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{3+}$  в  $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ .

Если же в реакцию с расплавом 3,5-диметилпиразола вовлечь соли  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}\text{Br}_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (Q = S или Se), то образуются изоструктурные соединения  $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-O})\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2\cdot 3,5\text{-Me}_2\text{PzH}$  (Q = S (**III**) или Se (**IV**)), которые являются продуктами замещения всех апикальных бромидных лигандов на молекулы 3,5-Me<sub>2</sub>PzH, а также  $\mu_3\text{-Br}$ -лиганда в кластерном ядре на кислород, то есть реакция сопровождается изменением как внешнего, так и внутреннего лигандного окружения металлокластера.

В реакциях солей  $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}\text{Br}_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]$  с расплавом трифенилфосфина (**PPh<sub>3</sub>**) при 200°C были получены шесть новых кластерных комплексов с общей формулой  $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_{8-n}(\mu_3\text{-Br})_n\}(\text{PPh}_3)_{4-n}\text{Br}_{2+n}]$  (Q = S,

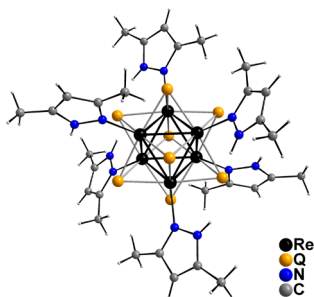


Рис. 1. Структура комплексов  $[\{Re_6Q_8\}(3,5-Me_2PzH)_6]^{2+}$  в I и II

(Рис. 2). Образование исключительно нейтральных комплексов в реакциях халькогалогенидных гексарениевых кластерных комплексов с расплавом трифенилфосфина принципиально отличает данные реакции от реакций с расплавом 3,5- $Me_2PzH$ , где происходит замещение всех шести апикальных бромидных лигандов с образованием катионных комплексов I-IV.

$n = 0$  (V), 1 (VII) или 2 (IX и X); Q = Se,  $n = 0$  (VI) или 1 (VIII)). В условиях проведения реакции происходит замещение апикальных бромидных лигандов на молекулы  $PPh_3$  с образованием нейтральных кластерных комплексов, и, соответственно, число замещаемых бромидных лигандов определяется зарядом кластерного ядра в исходном комплексе: в комплексах с ядром  $\{Re_6Q_8\}^{2+}$  на молекулы  $PPh_3$  замещаются 4 апикальных бромидов, с ядром  $\{Re_6(\mu_3-Q)_7(\mu_3-Br)\}^{3+}$  – три лиганда, с ядром  $\{Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2\}^{4+}$  – два лиганда

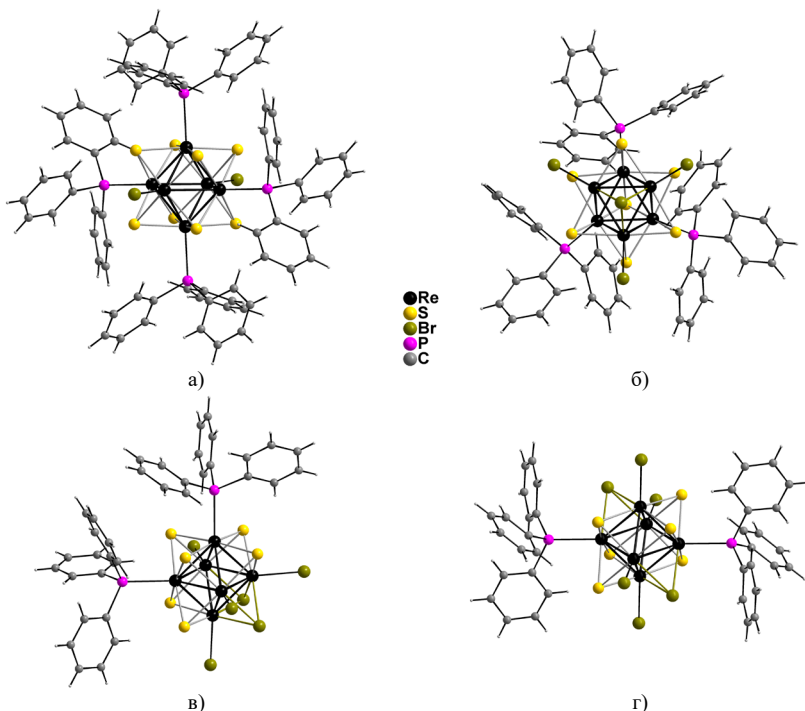


Рис. 2. Структура комплексов *транс*- $[\{Re_6S_8\}(PPh_3)_4Br_2]$  в V (а), *гран*- $[\{Re_6S_7Br\}(PPh_3)_3Br_3]$  в VII (б), *цис*- $[\{Re_6S_6Br_2\}(PPh_3)_2Br_4]$  в IX (в) и *транс*- $[\{Re_6S_6Br_2\}(PPh_3)_2Br_4]$  в X (г)

Интересной особенностью данных реакций является то, что, помимо замещения определенного числа апикальных атомов брома на трифенилфосфин с образованием нейтральных комплексов, в реакциях с комплексами с кластерными ядрами  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  и  $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}^{3+}$  происходит образование исключительно одного определенного изомера в зависимости от состава кластерного ядра: *транс*-изомер образуется в реакциях комплексов с кластерным ядром  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  (**V**, **VI**) (Рис. 2а), и *гран*-изомер образуется в реакциях комплексов с ядром  $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}^{3+}$  (**VII**, **VIII**) (Рис. 2б).

Более сложная ситуация с комплексами, содержащими кластерное ядро  $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}^{4+}$ . Данное кластерное ядро может существовать в трех изомерных формах: атомы брома находятся на ребре куба  $[\text{S}_6\text{Br}_2]$  (форма **а**); атомы брома находятся на диагонали грани куба  $[\text{S}_6\text{Br}_2]$  (форма **б**); атомы брома находятся на телесной диагонали куба  $[\text{S}_6\text{Br}_2]$  (форма **в**). Из продукта реакции  $\text{K}_2[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]$  с расплавом  $\text{PPh}_3$  были выделены только две изомерные формы кластерного ядра  $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}^{4+}$ : комплекс *цис*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4]$  (**IX**) (Рис. 2в) с кластерным ядром, строение которого соответствует изомерной форме **а** (выход 25%), и *транс*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4]$  (**X**) (Рис. 2г), строение кластерного ядра в котором соответствует изомерной форме **в** (выход 52%).

Реакции цезиевых солей халькохлоридных и халькоиодидных гексарениевых комплексов  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$  и  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{X}_6]^{3-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{I}$ ) с расплавом трифенилфосфина также приводят к замещению четырех апикальных галогенидных лигандов на молекулы  $\text{PPh}_3$  с образованием соответствующих нейтральных комплексов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$  (**XI**), *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$  (**XII**), *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2]$  (**XIII**) и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2]$  (**XIV**), изоструктурных соединениям **V** и **VI**.

Взаимодействием цезиевых солей  $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с расплавами трифениларсина (**AsPh<sub>3</sub>**) и трифенилстибина (**SbPh<sub>3</sub>**) при температуре 200°C с количественным выходом были получены соединения *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{AsPh}_3)_4\text{Br}_2]$  ( $\text{Q} = \text{S}$  в **XV** или  $\text{Se}$  в **XVI**) и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{SbPh}_3)_4\text{Br}_2]$  ( $\text{Q} = \text{S}$  в **XIX** или  $\text{Se}$  в **XX**), изоструктурные вышеописанным комплексам **V** и **VI**. В свою очередь, в результате реакции солей  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}\text{Br}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Q} = \text{S}$  или  $\text{Se}$ ) с расплавом  $\text{AsPh}_3$  при 200°C были синтезированы соединения *гран*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}(\text{AsPh}_3)_3\text{Br}_3]$  ( $\text{Q} = \text{S}$  в **XVII** или  $\text{Se}$  в **XVIII**), изоструктурные трифенилфосфиновым аналогам **VII** и **VIII**. То есть взаимодействие анионных халькобромидных гексарениевых комплексов с расплавом трифениларсина или трифенилстибина, подобно реакциям с расплавом трифенилфосфина, приводит к образованию нейтральных кластеров.

Основываясь на совокупности приведенных выше данных, а также на не вошедших в настоящую диссертационную работу опубликованных исследованиях, можно констатировать, что образование смешаннолигандных

нейтральных комплексов происходит, как правило, в реакциях анионных халькогалогенидных гексарениевых кластеров с расплавами апротонных лигандов, каковыми, в частности, являются трифенилфосфин, трифениларсин, трифенилстибин и пиразин. Напротив, реакции с расплавами протонных лигандов (например, с 3,5-диметилпиразолом и 4-аминопиридином), независимо от состава кластерного ядра, приводят к замещению всех шести апикальных галогенидных лигандов с образованием апикально-гомолептических катионных комплексов.

### Синтез и некоторые физико-химические свойства октаэдрических кластерных гидроксокомплексов рения

Вплоть до 2005 года в качестве первоначальных прекурсоров для осуществления реакций лигандного обмена в растворах органических растворителей или в расплавах органических веществ использовались исключительно халькогалогенидные гексарениевые кластерные комплексы. В 2005 году был описан разработанный в нашей лаборатории синтез калиевых солей халькогидроксидных кластерных комплексов  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  (Q = S или Se) (Рис. 3), что открыло новые перспективы в развитии химии октаэдрических кластерных комплексов рения. Комплексы  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  были получены путем «вырезания» кластерного ядра из соответствующих полимерных соединений  $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$  в расплаве гидроксида калия и закристаллизованы в виде солей  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [1]. Нами было показано, что при перекристаллизации продуктов реакции деполимеризации  $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$  в расплаве KOH из сильно щелочных водных растворов выделяются калиевые соли, содержащие меньшее количество сольватных молекул воды в пересчете на кластер ( $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (XXI) и  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (XXII)). Соединения XXI и XXII неизоструктурны друг другу либо солям  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [1]. В результате реакций полимерных соединений  $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$  с расплавом CsOH были получены и охарактеризованы соли  $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (XXIII) и  $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (XXIV).

**Протонирование OH-лигандов в комплексах  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ .** Нами были изучены превращения комплексов  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  (Q = S или Se) в водных растворах. Было установлено, что взаимодействие гексагидроксокомплексов с водой приводит к образованию малорастворимых аквагидроксокомплексов  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$  и  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$  (Q = S или Se), которые можно рассматривать как продукты реакций ступенчатого протонирования OH-лигандов в соответствующих гексагидроксокомплексах  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ . Были выделены и охарактеризованы новые кластерные

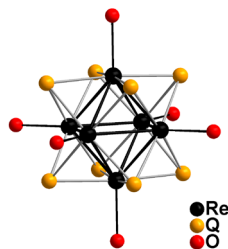


Рис. 3. Строение комплексов  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  (Q = S, Se) в XXI–XXIV (атомы H не показаны)

соединения состава:  $K_2[\{Re_6S_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 2H_2O$  (XXV),  $[\{Re_6S_8\}(H_2O)_4(OH)_2] \cdot 12H_2O$  (XXVI) и  $[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_4(OH)_2]$  (XXVIII). Установлено, что при добавлении к водному раствору гексагидросокомплекса  $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$  сильной кислоты до pH ~ 1 происходит протонирование всех шести апикальных лигандов, и образуется катионный комплекс  $[\{Re_6S_8\}(H_2O)_6]^{2+}$ , который был закристаллизован с комплексом  $[\{Re_6S_6Br_2\}Br_8]^{2-}$  в качестве противоиона в виде соединения  $[\{Re_6S_8\}(H_2O)_6][\{Re_6S_6Br_2\}Br_6] \cdot 10H_2O$  (XXVII). В кристаллических структурах XXV–XXVIII реализуется развитая система сильных водородных связей между апикальными лигандами кластерных комплексов и сольватными молекулами воды (при их наличии).

**Взаимодействие гексагидросокомплексов  $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4-}$  с катионными комплексами переходных металлов.** Было исследовано взаимодействие анионных гидрокомплексов  $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4-}$  с катионами  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ , в которых четыре координационных места заблокированы этилендиамином. В реакциях  $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4-}$  (Q = S или Se) с  $Ni(en)_2Cl_2$  и  $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$  с  $Cu(en)_2Cl_2$  были получены и охарактеризованы кристаллические продукты. В качестве анионов в структурах  $[Ni(H_2O)_2(en)_2][\{Ni(en)_2\}\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 7H_2O$  (XXIX),  $[(Cu(en)_2)\{Re_6S_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$  (XXX) и  $[Ni(H_2O)_2(en)_2]_{0,5}[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_3(OH)_3] \cdot 10H_2O$  (XXXI) выступают комплексы  $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$ ,  $[\{Re_6S_8\}(H_2O)_2(OH)_4]^{2-}$  и  $[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_3(OH)_3]^{-}$  соответственно. В структуре XXIX присутствуют два кристаллографически независимых атома никеля, имеющие в своем лигандном окружении две молекулы этилендиамина, которые лежат в экваториальной плоскости. В *транс*-положениях Ni1 через атомы кислорода координированы OH-группы, принадлежащие кластерным комплексам, в результате чего образуются анионные полимерные цепочки  $\{\dots OH-[\{Re_6S_8\}(OH)_4]-OH-[Ni(en)_2]-OH-[\{Re_6S_8\}(OH)_4]-OH\dots\}$  (Рис. 4а). Координационная сфера Ni2 достраивается молекулами воды, и образованные таким образом катионные комплексы  $[Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}$  компенсируют заряд отрицательно заряженных полимерных цепочек  $\{\{Ni(en)_2\}\{Re_6S_8\}(OH)_6\}^{2-\infty}$ . Анионные цепочки, катионные комплексы и сольватные молекулы воды объединяет протяженная система  $O-H \cdots O$  водородных связей.

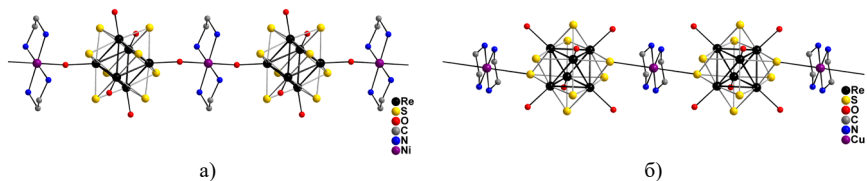


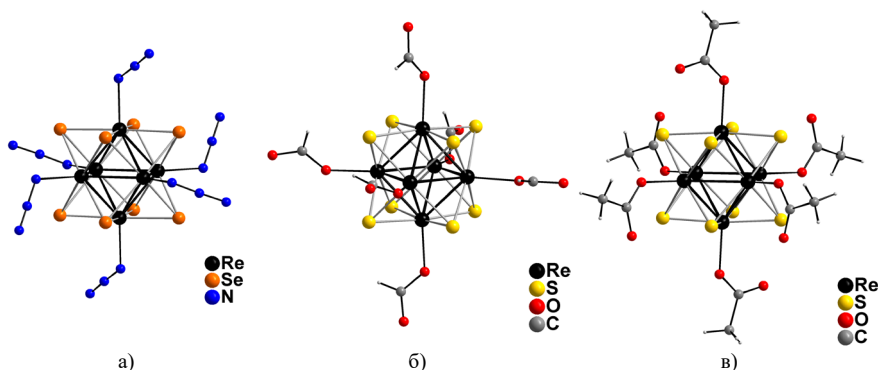
Рис. 4. Фрагменты полимерных цепочек  $\{\{Ni(en)_2\}\{Re_6S_8\}(OH)_6\}^{2-\infty}$  (а) в структуре XXIX и  $\{(Cu(en)_2)\{Re_6S_8\}(H_2O)_2(OH)_4\}^{\infty}$  (б) в структуре XXX (атомы водорода не показаны)

В структуре **XXX** присутствует один кристаллографически независимый атом меди, имеющий типичное для  $\text{Cu}^{2+}$  искаженное октаэдрическое лигандное окружение (4+2): экваториальная плоскость октаэдра образована атомами азота молекул этилендиамина; достраивают координационную сферу до октаэдра два атома серы, входящие в состав кластерных комплексов. Отметим, что такой тип связывания катиона переходного металла с кластерным анионом в подобных соединениях наблюдается впервые. Следствием координации кластерных комплексов  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$  через серу к атомам меди является образование нейтральных полимерных цепочек  $\{(\text{Cu}(\text{en})_2)\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4\}_\infty$  (Рис. 4б), которые связываются друг с другом посредством сильных водородных связей между апикальными  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ -лигандами. Соединение **XXXI** имеет ионную структуру, представляющую собой упаковку кластерных анионов  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^-$ , катионных комплексов  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$  и сольватных молекул воды.

**Ренийсодержащие гетерометаллические октаэдрические кластерные гидроксокомплексы.** Ранее была продемонстрирована возможность синтеза галогенидных комплексов  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{4-}$  и  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$  посредством замещения терминальных гидроксидных лигандов в  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  на соответствующие галогенид-ионы [1]. На примере гетерометаллических рений-осмиевых селенохлоридных октаэдрических кластерных комплексов  $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$  и  $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$  была изучена возможность осуществления обратной реакции, а именно, замещение терминальных галогенидных лигандов на гидроксид-ионы. Оказалось, что такая реакция также проходит, однако требует заметно большего времени. Если для синтеза комплексов  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{4-}$  и  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$  из соответствующих гексагидроксокластеров достаточно 10 минут кипячения их водных растворов с избытком  $\text{CsBr}$  и  $\text{HBr}$  или  $\text{CsCl}$  и  $\text{HCl}$  соответственно, то для превращения хлоридных комплексов  $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$  и  $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$  в гидроксидные потребовалось греть их водные растворы с большим избытком щелочи в течение десятков часов: соли  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (**XXXII**),  $\text{K}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**XXXIII**) и  $\text{K}_2[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**XXXIV**) были синтезированы выдерживанием водных растворов соответственно  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]$  с избытком  $\text{CsOH}$  или  $\text{KOH}$  при  $100^\circ\text{C}$  в течение 60 часов. Подобно гексарениевым гидроксокомплексам  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  рений-осмиевые гидроксокомплексы в водных растворах в отсутствие избытка щелочи проявляют склонность к протонированию: комплекс  $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (**XXXV**) спонтанно выделяется в виде кристаллического осадка при стоянии водного раствора  $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (**XXXII**) или  $\text{K}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**XXXIII**) на воздухе. Интересно отметить, что, несмотря на наличие гетерометаллического рений-осмиевого ядра  $\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}^{3+}$ , отличающегося зарядом

от гексарениевого  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  ( $\text{Q} = \text{S}$  или  $\text{Se}$ ), комплекс **XXXV** является изоструктурным соединением  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

**Замещение апикальных лигандов в комплексах  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  в водных растворах при комнатной температуре.** Было изучено взаимодействие  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с избытком азидата натрия в водном растворе при комнатной температуре. После того, как вода из открытого стакана упарилась естественным образом (без нагрева) досуха, продукт реакции был экстрагирован в ацетон. Соль состава  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{N}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**XXXVI**) была закристаллизована упариванием полученного ацетонового раствора. Строение кластерного аниона  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{N}_3)_6]^{4-}$  показано на (Рис. 5а).



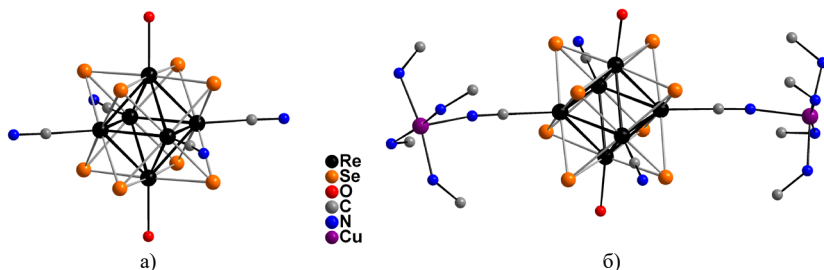
**Рис. 5.** Строение кластерных анионов  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{N}_3)_6]^{4-}$  в **XXXVI** (а),  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]^{4-}$  в **XXXVII** и **XXXVIII** (б) и  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH}_3)_6]^{4-}$  в **XXXIX** (в)

Было найдено, что реакция  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с муравьиной кислотой в водном растворе при комнатной температуре приводит к замещению апикальных  $\text{OH}$ -лигандов в исходном комплексе  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  на анионы кислоты. Соли составов  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]$  (**XXXVII**) и  $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]$  (**XXXVIII**) были закристаллизованы медленным упариванием соответствующих водных растворов без нагрева и охарактеризованы. Обе соли хорошо растворимы в воде, но нерастворимы в традиционных органических растворителях. Из определенного посредством рентгеноструктурного анализа (РСА) строения комплекса следует, что формиат-анион в кластерном комплексе  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]^{4-}$  (Рис. 5б) координирован к атому рения монодентатно. Соединения **XXXVII** и **XXXVIII** являются первыми структурно охарактеризованными примерами шестиядерных кластерных комплексов рения с апикальными карбоксилатными лигандами. Более того, это первый структурно охарактеризованный пример какого бы то ни было (мономерного или кластерного) комплекса рения или любого октаэдрического кластерного комплекса переходного металла с монодентатно координированными формиат-ионами. По аналогии, была проведена реакция



между  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  и уксусной кислотой в водном растворе при комнатной температуре. В результате при медленном естественном упаривании раствора была закристаллизована соль состава  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**XXXIX**). Строение кластерного аниона  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6]^{4-}$  показано на Рис. 5в. Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии было показано, что в водном растворе апикальные лиганды в формиатном и ацетатном кластерных комплексах в отсутствии избытка соответствующих карбоксилат-ионов постепенно замещаются молекулами воды, то есть являются лабильными.

**Химия цианогидроксикомплексов  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_n(\text{OH})_{6-n}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}$ ,  $n = 2$  или  $4$ ;  $\text{Q} = \text{Se}$ ,  $n = 4$ ).** При изучении реакционной способности халькогидроксикомплексов было обнаружено, что кипячение водного раствора  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с избытком KCN в течение 2 часов приводит к замещению четырех гидроксо-лигандов на цианид-ионы с образованием кластерного комплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$  (Рис. 6а), который имеет два типа апикальных лигандов: кинетически инертные циано-лиганды и лабильные гидроксо-группы. Комплекс был закристаллизован в виде соли  $\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**XL**). Были проведены реакции комплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$  с  $\text{Cu}^{2+}$  в водных растворах аммиака и метиламина. В результате было получено два новых кластерных соединения: ионное  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]_2$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**XLI**) и циано-мостиковый молекулярный комплекс  $[(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4)_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$  (**XLII**). Строение молекулярного комплекса  $[(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4)_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$  в **XLII** показано на Рис. 6б: атомы азота двух CN-лигандов аниона *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ , расположенных в *транс*-положениях относительно друг друга, координируются к атомам меди в комплексном образовании  $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4)_2$ , завершая квадратно-пирамидальное окружение атома меди.



**Рис. 6.** Строение кластерного аниона *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$  в **XL** и **XLI** (а) и молекулярного комплекса  $[(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4)_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$  в **XLII** (б) (атомы водорода не показаны)

В отличие от селенидного комплекса  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ , реакция  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  с избытком KCN в водном растворе (кипячение в течение 2 часов), приводит к замещению только двух OH-лигандов на цианид-ионы с образованием комплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$  (Рис. 7а), закристаллизованного в виде соли  $\text{Cs}_{2,67}\text{K}_{1,33}$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**XLIII**).

В результате реакции *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4\}^{4-}$  с  $\text{Cu}^{2+}$  в водном растворе аммиака было получено соединение  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2\text{-транс-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XLIV) с ионной структурой. Была изучена реакция XLIII с расплавом 3,5-диметилпиразола, направленная на замещение OH-лигандов на молекулы 3,5- $\text{Me}_2\text{PzH}$ . Было найдено, что прямого замещения OH-лигандов в расплаве 3,5- $\text{Me}_2\text{PzH}$  не происходит. Однако осадок, полученный путем подкисления водного раствора XLIII, который согласно данным элементного анализа соответствует составу  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , реагирует с расплавом 3,5- $\text{Me}_2\text{PzH}$  с образованием молекулярного комплекса *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2\}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XLV) (Рис. 76).

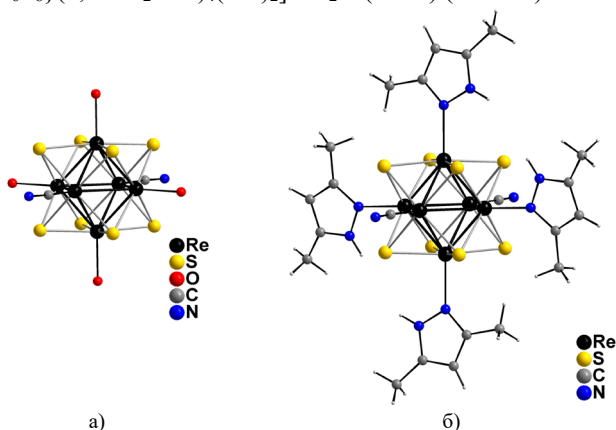
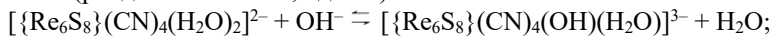


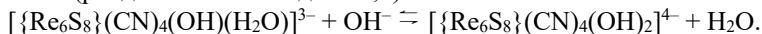
Рис. 7. Строение аниона *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4\}^{4-}$  в XLIII и XLIV (атомы H не показаны) (а) и молекулярного комплекса *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2\}$ ] в соединении XLV (б)

Растворение соли  $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2] в деаэрированной воде приводит к образованию раствора с  $\text{pH} \sim 10,9$ , что указывает на гидролиз кластерного комплекса, связанный с протонированием OH-лигандов. С целью оценки поведения комплекса в водном растворе и определения его констант диссоциации было проведено кислотно-основное титрование: сначала водный раствор  $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  подкисляли 0,1М раствором соляной кислоты, после чего полученный кислый раствор титровали 0,05М водным раствором KOH. На экспериментально полученной кривой титрования наблюдались два отчетливых перегиба в диапазонах  $\text{pH}$  от  $\sim 3,5$  до  $\sim 6$  и от  $\sim 7$  до  $\sim 10,5$ , что означает, что депротонирование комплекса протекает в две ступени, которые могут быть интерпретированы следующими уравнениями:

Ступень 1 ( $\text{pH}$  диапазон от  $\sim 3,5$  до  $\sim 6$ ):



Ступень 2 ( $\text{pH}$  диапазон от  $\sim 7$  до  $\sim 10,5$ ):



На основании данных титрования были определены константы диссоциации кислоты для *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$  аниона, которым соответствуют  $pK_{a1} = 3,3$  и  $pK_{a2} = 6,6$ . Таким образом, аква-лиганды в *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$  являются гораздо более кислыми по сравнению с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  в чистой воде ( $pK_a = 15,7$ ). В то же время, по первой ступени анион *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$  обладает кислотностью, аналогичной азотистой и фтороводородной кислотам ( $pK_a(\text{HNO}_2) = 3,25$  и  $pK_a(\text{HF}) = 3,20$ ). Определенные значения констант кислотной диссоциации хорошо коррелируют с литературными данными для аква-комплексов переходных металлов.

Из данных титрования очевидно, что дигидроксиокомплекс *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2\}^{4-}$  и диаквакомплекс *транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$  являются основными анионными формами при  $\text{pH} > 10$  и  $\text{pH} < 3,5$  соответственно. Действительно, из щелочного и кислого водных растворов  $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в присутствии катионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , были выделены соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_4$ -*транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2\} \cdot \text{Bu}_4\text{NOH}$  (**XLVI**) и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2$ -*транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$  (**L**), состав которых был установлен аналитически. Из нейтральных водных растворов  $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в присутствии крупных органических катионов, были закристаллизованы, структурно и аналитически охарактеризованы соли  $(\text{Ph}_4\text{P})_3$ -*транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  (**XLVII**),  $(\text{Bu}_4\text{N})_3$ -*транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**XLVIII**) и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{K}$ -*транс*-[ $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**XLIX**).

**Замещение лигандов в комплексах  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-4}$  при повышенной температуре.** Кипячение водных растворов, содержащих малорастворимые нейтральные кластерные комплексы  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Q} = \text{S}$  или  $\text{Se}$ ) (суспензия) и избыток  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , приводит к переходу кластерных комплексов в растворимую форму вследствие замещения всех апикальных  $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -лигандов на сульфит-ионы. Упаривание образующихся растворов приводит к кристаллизации изоструктурных друг другу натриевых солей  $\text{Na}_{10}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{SO}_3)_6] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$  (**LI**) и  $\text{Na}_{10}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{SO}_3)_6] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$  (**LI**). Определенный из ПСА гидратный состав был подтвержден посредством термогравиметрического анализа. Отметим, что полученные комплексы  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{SO}_3)_6]^{10-}$  (Рис. 8) имеют самый высокий заряд из известных на сегодняшний день октаэдрических кластерных комплексов рения. Более того, насколько нам известно, до сих пор в литературе не описано ни одного структурно охарактеризованного растворимого гексарениевого кластерного комплекса с двухзарядным апикальным лигандом. Описаны исключительно комплексы с нейтральными либо однозарядными анионными лигандами.

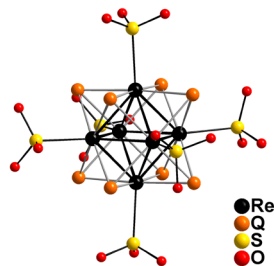
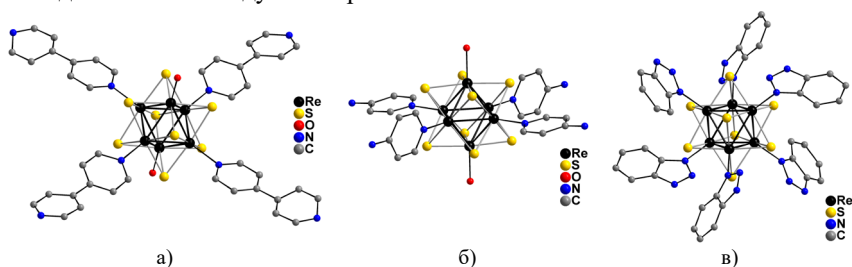


Рис. 8. Структура кластерного аниона  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{SO}_3)_6]^{10-}$  в соединениях **LI** и **LI**

При взаимодействии  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  с 4,4-бипиридином (**4,4'-bpy**) или 4-аминопиридином (**apy**) в горячем водном растворе в течение 7 дней образуются кристаллические осадки. Методом РСА было установлено, что осадки соответствуют соединениям *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(4,4'\text{-bpy})_4]\cdot 4,4'\text{-bpy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**LIII**) и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{apy})_4]\cdot 2\text{apy}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**LIV**). Кристаллические структуры **LIII** и **LIV** построены из нейтральных гетеролептических комплексов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2\text{L}_4]$ , являющихся продуктом замещения четырех ОН-лигандов в исходном гексагидрооксокомплексе, в которых апикальные органические лиганды координированы к атомам рения в экваториальной плоскости октаэдра  $\text{Re}_6$  через атом азота пиридинового кольца (Рис. 9а,б). Соединения **LIII** и **LIV** не растворяются в воде и традиционных органических растворителях, что объясняется сильными супрамолекулярными взаимодействиями между кластерными комплексами.



**Рис. 9.** Строение кластерных комплексов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(4,4'\text{-bpy})_4]$  в **LIII** (а), *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{apy})_4]$  в **LIV** (б) и  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$  в **LV** и **LVI** (в) (атомы H опущены)

Нами были синтезированы  $\text{Re}_6$ -комплексы с псевдоамфифильным гетероциклическим органическим лигандом – бензотриазолат-ионом (**ВТА**). *1H*-бензотриазол (**1H-ВТА**) представляет собой устойчивое в биологических системах вещество, растворимое как в воде, так и в органических растворителях, демонстрируя свойства, которые важны для потенциальных медицинских применений: одновременно и гидрофильность, и липофильность. Реакции калиевых солей гексагидрооксокомплексов  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}$  или  $\text{Se}$ ) с расплавом *1H*-ВТА приводят к замещению всех ОН-лигандов бензотриазолат-ионами. Полученные комплексы  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$  (Рис. 9в) были закристаллизованы в виде солей  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]\cdot 3,5\text{EtOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**LV**) и  $\text{K}_{2,75}\text{H}_{1,25}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]\cdot 3\text{EtOH}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**LVI**). Соединение **LV** является средней солью кластерного аниона  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ , тогда как соединение **LVI** является кислой солью аниона  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ . Структуры соединений представляют собой упаковки кластерных анионов, катионов калия и молекул этанола и воды. Наличие псевдоамфифильного внешнего лигандного окружения в кластерных комплексах  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$  обеспечивает им растворимость как в воде, так и в полярных органических растворителях. Комплексы хорошо растворимы в основных водных растворах, но растворимость

уменьшается с понижением pH: уменьшение pH ниже ~8 приводит к образованию малорастворимых аморфных осадков, которые согласно элементным анализам соответствуют формуле  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(1\text{-H-ВТА})_4(\text{ВТА})_2]$  (Q = S (LVII) или Se (LVIII)).

Введение метакрилат-иона в координационную сферу кластерного ядра  $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$  осуществлялось в соответствии со схемой, приведенной на Рис. 10: сначала, посредством реакции между анионным кластерным комплексом  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  с 4-(*трет*-бутил)пиридином (ТВР) в кипящей воде, был получен нейтральный комплекс *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$  [3]; затем данный комплекс был вовлечен в реакцию с избытком метакриловой кислоты

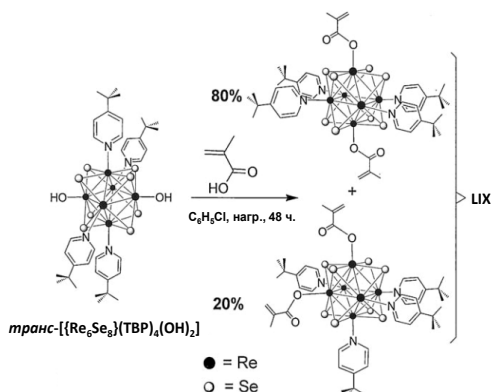


Рис. 10. Схема синтеза  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$  (LIX) из *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$

(HMAC) в кипящем хлорбензоле, что привело к образованию комплекса  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$  (LIX), который осаждался при охлаждении реакционной смеси. Элементный анализ соединения LIX хорошо согласовался с составом  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ , который также подтверждался  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопией.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр, записанный с раствора LIX в  $\text{CDCl}_3$ , показал присутствие в образце как *транс*-, так и *цис*-изомера в соотношении 80/20. Из колебательного спектра следует, что метакрилатные лиганды монодентатно координируются к кластерному ядру через депротонированный кислород гидроксила.

По аналогии с метакрилатным комплексом, посредством реакций между *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$  [3] и 4-винилбензойной кислотой (HVB) в горячем хлорбензоле были синтезированы комплексы  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$  (Q = S в LX или Se в LXI) (Рис. 11).

Состав и строение комплексов были подтверждены элементными анализами, масс-спектрометрией, колебательной и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопиями.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр показал, что во время реакции лигандного обмена также происходила частичная трансформация *транс*-изомера в *цис*-форму.

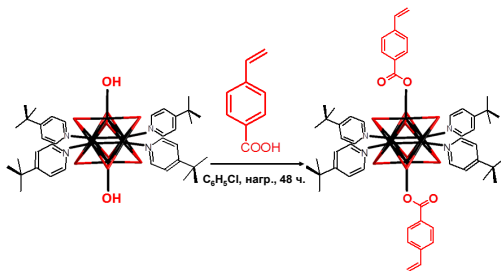


Рис. 11. Схема синтеза  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$  (Q = S в LX, Se в LXI) из  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$

## Люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов

В данном разделе при описании люминесцентных свойств будут фигурировать следующие количественные характеристики: положение максимума ( $\lambda_{эм}$ ) и полная ширина на половине высоты (**fwhm**) спектра люминесценции; энергия максимума эмиссии ( $\nu_{эм} = 1/\lambda_{эм}$ ); квантовый выход эмиссии ( $\Phi_{эм}$ ); время жизни эмиссии ( $\tau_{эм}$ ) и амплитуды, соответствующие временам жизни эмиссии образцов, кинетика затухания люминесценции которых описывается би- либо трехэкспоненциальной функцией; рассчитанные константы скорости излучательного ( $k_r$ ) и безызлучательного ( $k_{nr}$ ) переходов.

**Люминесцентные свойства халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения.** Для серии синтезированных посредством реакций лигандного обмена между халькогалогенидными гексарениевыми

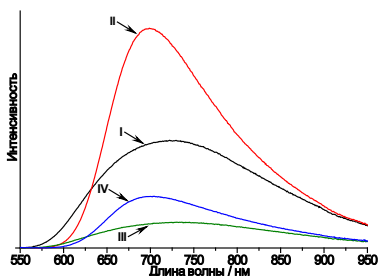


Рис. 12. Спектры люминесценции метанольных растворов комплексов I–IV

комплексами и расплавом 3,5-диметилпиразола, трифенилфосфина, трифениларсина или трифенилстибина соединений были изучены люминесцентные свойства. Все комплексы проявляют характерную для халькогенидных гексарениевых ионных и молекулярных кластеров затухающую с микросекундными временами жизни фотолюминесценцию, полоса которой в спектре эмиссии простирается от 550 до более чем 950 нм (см., например, Рис. 12). В частности, для комплексов  $[\{Re_6Q_8\}(3,5-Me_2PzH)_6]^{2+}$  (I, II),  $[\{Re_6Q_7O\}(3,5-Me_2PzH)_6]^{2+}$  (III, IV), *транс*- $[\{Re_6Q_8\}(PPh_3)_4Br_2]$  (V, VI) и *гран*- $[\{Re_6Q_7Br\}(PPh_3)_3Br_3]$  (VII, VIII) (Q = S или Se), люминесцентные свойства которых изучались в растворах, было показано, что люминесценция комплексов с гетеролептическими кластерными ядрами  $\{Re_6Q_7O\}^{2+}$  или  $\{Re_6Q_7Br\}^{3+}$  относительно гомолептических  $\{Re_6Q_8\}^{2+}$  характеризуется меньшими значениями  $\Phi_{эм}$  и  $\tau_{эм}$ , что согласно расчетам электронного строения обусловлено различием в симметрии: понижению симметрии при переходе от комплексов с гомолептическими кластерными ядрами к комплексам с гетеролептическими ядрами влечет за собой снятие запретов на электронные переходы между граничными орбиталями. Для комплексов *транс*- $[\{Re_6Q_8\}(PnPh_3)_4Br_2]$  (V, VI, XV, XVI, XIX, XX) (Pn = P, As или Sb) и *гран*- $[\{Re_6Se_7Br\}(PnPh_3)_3Br_3]$  (VII, VIII, XVII, XVIII) (Pn = P или As) было показано, что величина  $\lambda_{эм}$  порошковых образцов для селенидных кластеров имеет большие значения, чем для сульфидных аналогов, и имеет тенденцию к увеличению в ряду  $SbPh_3 < AsPh_3 < PPh_3$  (для комплексов с одинаковым ядром). Кроме того, для комплексов *транс*- $[\{Re_6Q_8\}(PPh_3)_4X_2]$  (V, VI, XI, XII, XIII, XIV) (Q = S или Se; X = Cl, Br или I), было отмечено, что  $\lambda_{эм}$  сме-

щается в длинноволновую область, а значения  $\Phi_{эм}$  и  $\tau_{эм}$  имеют тенденцию к уменьшению при увеличении апикального галогенидного лиганда (для комплексов с одинаковым ядром) или внутреннего халькогенидного лиганда (для комплексов с одинаковым внешним лигандным окружением).

Поскольку OH-лиганды в комплексах  $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4-}$  ( $Q = S$  или  $Se$ ) в водных растворах легко могут быть протонированы вплоть до аквакомплексов  $[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6]^{2+}$ , было предположено, что происходящие при протонировании изменения лигандного окружения кластерного ядра и заряда всего комплекса, должны сопровождаться изменением электронного строения комплексов и, как следствие, изменениями в спектрах поглощения и в люминесцентных свойствах. Действительно, при уменьшении pH раствора  $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$  с  $\sim 13$  до  $\sim 2$ , в электронных спектрах поглощение на 420 нм увеличивается, а на 350 нм уменьшается, что приводит к появлению изобестической точки на 392 нм, что ясно показывает, что для комплекса  $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$  в основном состоянии устанавливается кислотно-основное равновесие. Поглощение на 420 нм почти постоянно в областях pH от  $\sim 1$  до  $\sim 5$  (область А) и от  $\sim 11$  до  $\sim 14$  (область В), но постепенно уменьшается с увеличением pH от  $\sim 5$  до  $\sim 11$  (область Б), из чего следует, что кислотно-основное равновесие комплекса  $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$  описывается по меньшей мере тремя химическими формами.

Зависимости интенсивности эмиссии водных растворов солей  $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$  ( $Q = S$  или  $Se$ ) от pH представлены на Рис. 13: интенсивность эмиссии  $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$  незначительно зависит от pH в диапазонах от  $\sim 1$  до  $\sim 5$  (область А) и от  $\sim 11$  до  $\sim 14$  (область В), в то время как в области Б увеличение pH раствора приводит к резкому снижению (диапазон pH  $\sim 5-8$ ) и последующему резкому увеличению (диапазон pH  $\sim 8-11$ ) интенсивности люминесценции кластерного комплекса (Рис. 14а). Положение максимума эмиссии также зависит от pH. Подобно влиянию pH на интенсивность излучения, зависимость  $\lambda_{эм}$  от pH также может быть разбита на три области pH. Закономерности изменений интенсивности эмиссии (Рис. 13б) и  $\lambda_{эм}$  водного раствора  $[\{Re_6Se_8\}(OH)_6]^{4-}$  отличаются от сульфидного кластера.

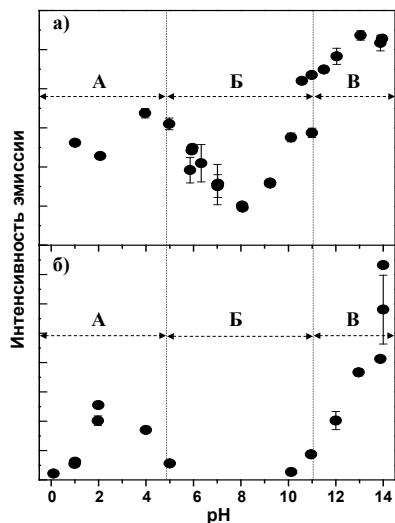


Рис. 13. pH-зависимости интенсивности спектров эмиссии водных растворов  $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$  ( $Q = S$  (а),  $Se$  (б))

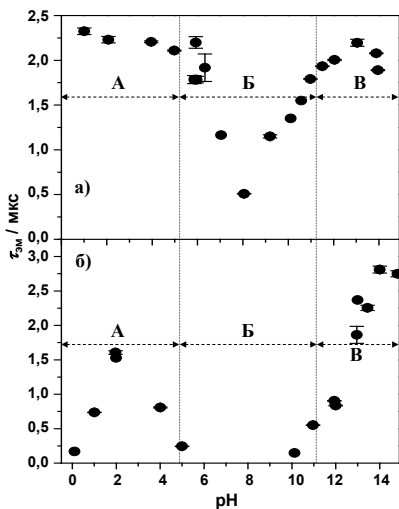
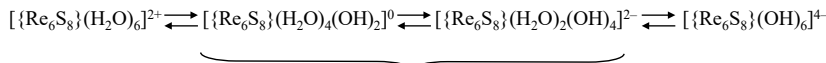


Рис. 14. рН-зависимости времени жизни эмиссии водных растворов  $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$  ( $Q = S$  (а),  $Se$  (б))

$[ \{Re_6S_8\}(H_2O)_4(OH)_2 ]$  и  $[ \{Re_6S_8\}(H_2O)_2(OH)_4 ]^{2-}$ , что отражено на схеме:



Область рН: рН < 2

2 < рН < 11

рН > 11

Поскольку изменения спектроскопических и фотофизических характеристик водного раствора  $K_4[\{Re_6Se_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$  от рН подобны наблюдаемым для раствора  $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ , то данные зависимости также могут быть объяснены равновесием между гексагидрокси-, аквагидрокси- и гексааква-формами.

При изучении люминесцентных свойств солей  $CS_{1,68}K_{3,32}$ -*транс*- $[ \{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_2 ] \cdot 2H_2O$  [2],  $CS_{2,75}K_{1,25}$ -*транс*- $[ \{Re_6Se_8\}(CN)_4(OH)_2 ] \cdot H_2O$  (XL),  $CS_{2,67}K_{1,33}$ -*транс*- $[ \{Re_6S_8\}(CN)_2(OH)_4 ] \cdot 4H_2O$  (XLIII) было найдено, что  $\lambda_{эм}$  водных растворов комплексов *транс*- $[ \{Re_6Q_8\}(CN)_4(OH)_2 ]^{4-}$  не зависит от рН, в то время как  $\lambda_{эм}$  водного раствора *транс*- $[ \{Re_6S_8\}(CN)_2(OH)_4 ]^{4-}$  постепенно смещается в длинноволновую область спектра при понижении рН. Поскольку значения  $\lambda_{эм}$  водных растворов цианогидроксикомплексов близки к  $\lambda_{эм}$  растворов  $[ \{Re_6Q_8\}(CN)_6 ]^{4-}$  и значительно отличаются от  $\lambda_{эм}$  растворов  $[ \{Re_6Q_8\}(OH)_6 ]^{4-}$ , было сделано заключение, что их люминесцентные свойства определяются главным образом CN-лигандами и не подвержены заметному влиянию ОН-лигандов.

Были изучены люминесцентные свойства водных растворов  $CS_3[\{Re_5OsSe_8\}(OH)_6] \cdot 11H_2O$  (XXXII) и  $K_2[\{Re_4Os_2Se_8\}(OH)_6] \cdot 3H_2O$  (XXXIV).

На Рис. 14 приведены рН-зависимости  $\tau_{эм}$  водных растворов  $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ , в которых можно условно выделить три области рН: А, Б и В, подобно рН-зависимостям  $\lambda_{эм}$ , интенсивностей поглощения и эмиссии.

Таким образом, рН-зависимости спектров поглощения и эмиссионных характеристик (Рис. 13 и 14) водных растворов  $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$  могут быть разделены на три области рН (А, Б и В). Спектроскопические и фотофизические характеристики растворов  $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$  при рН ~ 1 или ~14 отвечают формам  $[ \{Re_6S_8\}(H_2O)_6 ]^{2+}$  и  $[ \{Re_6S_8\}(OH)_6 ]^{4-}$  соответственно. Немоноэкспоненциальное затухание эмиссии в диапазоне рН от ~2 до ~11 может быть объяснено сосуществованием форм



Раствор комплекса  $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$  не проявляет эмиссии, а раствор комплекса  $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$  проявляет чрезвычайно слабую люминесценцию ( $\lambda_{\text{эм}} = 717$  нм), квантовый выход которой более чем на 2 порядка меньше, чем  $\Phi_{\text{эм}}$  водного раствора  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ . В соответствии с расчетами электронной структуры, в ряду  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-} > [\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-} > [\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$  щель НСМО+1/НСМО, от величины которой зависит вероятность безызлучательного перехода возбужденного электрона с изменением спина и с последующим испусканием кванта, увеличивается с 0,152 эВ в комплексе  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  до 0,525 эВ в  $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ , что объясняет тушение эмиссии, наблюдаемое в рений-осмиевых комплексах.

Кроме того, были записаны спектры люминесценции и определены значения  $\lambda_{\text{эм}}$ ,  $\Phi_{\text{эм}}$  и  $\tau_{\text{эм}}$  для порошковых образцов и растворов (для растворимых соединений) полученных и охарактеризованных нами продуктов замещения  $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -лигандов: *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XLV),  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{N}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (XXXVI),  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6]$  (XXXVII),  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (XXXIX),  $\text{Na}_{10}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{SO}_3)_6] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$  (LI),  $\text{Na}_{10}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{SO}_3)_6] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$  (LII), *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(4,4'\text{-bpy})_4] \cdot 4,4'\text{-bpy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (LIII), *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{apy})_4] \cdot 2\text{apy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (LIV),  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3,5\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (LV),  $\text{K}_{2,75}\text{H}_{1,25}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (LVI),  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$  (LIX),  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$  (LX),  $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$  (LXI), а также для порошковых образцов комплексов  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{apy})_6]\text{Br}_2$  (Q = S или Se) (табл. 1 и 4).

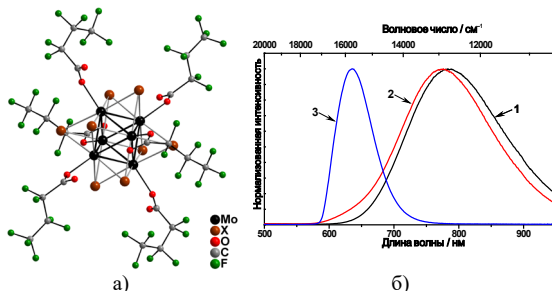
Т а б л и ц а 1

Спектроскопические и фотофизические характеристики дезаэрированных растворов и порошковых образцов комплексов

Образец	$\lambda_{\text{эм}}$ , нм	$\Phi_{\text{эм}}$	$\tau_{\text{эм}}$ , мкс (амплитуда)
XLV в ДМФА / порошок	725 / 730	0,016 / 0,013	5,9 / $\tau_1 = 3,9$ (0,7) и $\tau_2 = 1,3$ (0,3)
XXXVI в MeCN / порошок	690 / 680	0,04 / 0,02	14,3 / $\tau_1 = 1,88$ (0,03), $\tau_2 = 0,79$ (0,19) и $\tau_3 = 0,24$ (0,78)
XXXVII в воде / порошок	672 / 655	0,028 / 0,091	$\tau_1 = 3,1$ (0,90) и $\tau_2 = 0,30$ (0,10) / $\tau_1 = 6,3$ (0,78) и $\tau_2 = 1,4$ (0,22)
XXXIX в воде / порошок	690 / 670	0,019 / 0,074	$\tau_1 = 1,8$ (0,90) и $\tau_2 = 0,20$ (0,10) / –
LI в воде / порошок	735 / 715	0,010 / 0,02	1,6 / $\tau_1 = 5,9$ (0,08) и $\tau_2 = 3,1$ (0,92)
LII в воде / порошок	725 / 715	0,034 / 0,06	2,1 / $\tau_1 = 10,0$ (0,08) и $\tau_2 = 3,8$ (0,92)
Порошок LIII	665	0,03	$\tau_1 = 2,22$ (0,44) и $\tau_2 = 0,46$ (0,56)
Порошок LIV	695	0,06	$\tau_1 = 4,50$ (0,80) и $\tau_2 = 1,62$ (0,20)
Порошок $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{apy})_6]\text{Br}_2$	710	0,13	$\tau_1 = 6,11$ и $\tau_2 = 1,74$
Порошок $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{apy})_6]\text{Br}_2$	700	0,04	$\tau_1 = 3,19$ и $\tau_2 = 0,76$
LV в воде при pH > 6 / в MeCN / порошок	705 / 715 / 700	0,014 / 0,072 / 0,075	2,6 / 18,1 / $\tau_1 = 7,6$ (0,65) и $\tau_2 = 2,9$ (0,35)
LVI в воде при pH > 6 / в MeCN / порошок	700 / 700 / 700	0,018 / 0,081 / 0,083	3,4 / 19,6 / $\tau_1 = 7,7$ (0,50) и $\tau_2 = 1,8$ (0,50)

**Люминесцентные свойства галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена.** Помимо исследований, направленных на синтез новых октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, изучение их строения и свойств, также были детально изучены люминесцентные свойства серии гексамолибденовых галогенидных кластерных комплексов. Интерес к данным объектам обусловлен тем, что гексамолибденовые галогенидные кластерные комплексы имеют схожие спектры люминесценции с халькогенидными  $Re_6$ -комплексами, но по сравнению с последними характеризуются, как правило, принципиально большими значениями квантовых выходов и времен жизни эмиссии. На момент начала наших исследований, люминесцентные свойства каких-либо других кластерных комплексов  $[\{Mo_6I_8\}L_6]^{2-}$  ( $L \neq I$ ) изучены не были. Кроме того, до 2011 года квантовый выход эмиссии порошкового образца не был описан ни для одного из гексамолибденовых кластерных комплексов.

Нами были изучены люминесцентные свойства тетрабутиламмониевых солей перфторбутиратных комплексов с общей формулой  $[(\{Mo_6X_8\})(OOC_3F_7)_6]^{2-}$  ( $X = Cl, Br$  или  $I$ ) (Рис. 15а). На Рис. 15б приведены спектры люминесценции растворов указанных солей в ацетонитриле, спектроскопические и фотофизические характеристики растворов и порошковых образцов сведены в табл. 2.



**Рис. 15.** Строение комплекса  $[(\{Mo_6X_8\})(OOC_3F_7)_6]^{2-}$  (а). Спектры эмиссии  $[(\{Mo_6Cl_8\})(OOC_3F_7)_6]^{2-}$  (линия 1),  $[(\{Mo_6Br_8\})(OOC_3F_7)_6]^{2-}$  (линия 2) и  $[(\{Mo_6I_8\})(OOC_3F_7)_6]^{2-}$  (линия 3) в ацетонитриле (б)

Т а б л и ц а 2

**Спектроскопические и фотофизические характеристики соединений  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\})(OOC_3F_7)_6]$  ( $X = Cl, Br$  или  $I$ )**

	$\lambda_{эм}$ , нм (fwhm, $cm^{-1}$ )	$\Phi_{эм}$	$\tau_{эм}$ , мкс	$k_t$ , $10^3 c^{-1}$	$k_{nr}$ , $10^3 c^{-1}$
Раствор $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\})(OOC_3F_7)_6]$ в дезаэрированном ацетонитриле					
X = Cl	745 (3980)	<0,01	1,7 и 0,4	—	—
X = Br	715 (4160)	0,36	370	0,97	1,73
X = I	668 (2390)	0,59	303	1,95	1,35
Порошковые образцы $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\})(OOC_3F_7)_6]$ при 298K <sup>a</sup> и при 80K <sup>b</sup>					
X = Cl	730 (4090) <sup>a</sup> / 785 (2850) <sup>b</sup>	0,08 <sup>a</sup>	124 и 36 <sup>a</sup> / 399 <sup>b</sup>	—	—
X = Br	700 (4120) <sup>a</sup> / 775 (2780) <sup>b</sup>	0,23 <sup>a</sup>	206 <sup>a</sup> / 356 <sup>b</sup>	1,11 <sup>a</sup>	3,73 <sup>a</sup>
X = I	659 (2170) <sup>a</sup> / 636 (1680) <sup>b</sup>	0,36 <sup>a</sup>	150 <sup>a</sup> / 266 <sup>b</sup>	2,40 <sup>a</sup>	4,27 <sup>a</sup>









Бромидный и иодидный комплексы характеризовались самыми высокими значениями квантовых выходов и времен жизни эмиссии среди всех описанных в научной литературе на момент осуществления данного исследова-

ния люминесцентных шестиядерных металлокластерных комплексов. Комплекс  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$  является первым примером какого бы то ни было шестиядерного кластерного комплекса с иодидным лигандом в кластерном ядре, который проявляет очень интенсивную и долгоживущую люминесценцию. Необычной особенностью данного комплекса является то, что его спектр эмиссии имеет существенно более узкий профиль и сильно смещен в коротковолновую область по сравнению с  $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$  и  $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$  (Рис. 156, табл. 2).

Было проведено комплексное исследование электрохимических, спектроскопических и фотофизических свойств серии карбоксилатных кластерных комплексов, описываемых общей формулой  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$  ( $\text{L} = \text{CH}_3\text{COO}$  (1),  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COO}$  (2),  $\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOCO}$  (3),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$  (4),  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{COO}$  (5),  $\text{C}_2\text{F}_5\text{COO}$  (6),  $\text{CF}_3\text{COO}$  (7) или  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}$  (8)), направленное на выявление возможных зависимостей указанных свойств от природы апикального лиганда. Электрохимические, спектроскопические и фотофизические характеристики комплексов в деаэрированном ацетонитриле приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Электрохимические, спектроскопические и фотофизические характеристики комплексов  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$  ( $\text{L} = \text{CH}_3\text{COO}$  (1),  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COO}$  (2),  $\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOCO}$  (3),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$  (4),  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{COO}$  (5),  $\text{C}_2\text{F}_5\text{COO}$  (6),  $\text{CF}_3\text{COO}$  (7) или  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}$  (8)) в деаэрированном ацетонитриле

Комплекс	1	2	3	4	5	6	7	8
Терминальный лиганд (L)								
$pK_a(\text{HL})$	4,76	5,03	3,16	4,20	3,68	0,18	0,67	0,18
$E_{\text{ox}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , В	0,572	0,528	0,716	0,736	0,860	1,080	1,054	1,064
$E_{\text{red}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , В	-1,864	-1,936	-1,800	-1,756	-1,656	-1,512	-1,524	-1,544
$(E_{\text{ox}} - E_{\text{red}})$ , В	2,436	2,464	2,516	2,492	2,516	2,592	2,578	2,608
$\nu_{\text{эм}}$ , $10^3 \text{ см}^{-1}$	14,18	14,06	14,37	14,25	14,27	14,97	14,97	14,97
$\text{fwhm}$ , $\text{см}^{-1}$	2400	2440	2430	2340	2350	2390	2390	2390
$\Phi_{\text{эм}}$	0,48	0,51	0,58	0,62	0,59	0,73	0,67	0,60
$\tau_{\text{эм}}$ , нс	288	285	283	299	297	353	333	359
$k_r$ , $10^3 \text{ с}^{-1}$	1,67	1,79	2,05	2,07	1,99	2,07	2,01	1,67
$k_{\text{нр}}$ , $10^3 \text{ с}^{-1}$	1,81	1,72	1,48	1,27	1,38	0,765	0,991	1,11

Было найдено, что электрохимические и люминесцентные свойства карбоксилатного комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$  напрямую зависят от значения показателя кислотности ( $pK_a$ ) соответствующей карбоновой кислоты HL, уменьшение которого отражает уменьшение  $\sigma$ -донорной способности лиганда L (см. например, Рис. 16). Следовательно, опираясь на знание значений  $pK_a$  карбоновых кислот, можно целенаправленно «подстраивать» физические свойства гексамолибденовых кластерных комплексов, вводя анионы выбранной кислоты во внешнее лигандное окружение кластера.

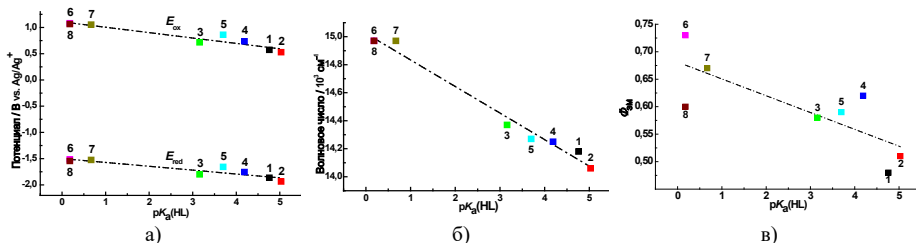


Рис. 16. Зависимости окислительного и восстановительного потенциалов (а), энергии эмиссии (б) и квантового выхода эмиссии (в) комплексов  $[\{Mo_6I_8\}L_6]^{2-}$  ( $L = CH_3COO$  (1),  $C(CH_3)_3COO$  (2),  $\alpha-C_4H_9OCOO$  (3),  $C_6H_5COO$  (4),  $\alpha-C_{10}H_7COO$  (5),  $C_2F_5COO$  (6),  $CF_3COO$  (7) или  $n-C_3F_7COO$  (8)) в деаэрированном ацетонитриле от  $pK_a(HL)$

### Прикладной потенциал люминесцентных октаэдрических металлокластерных комплексов

**Полимерные материалы, допированные октаэдрическими металлокластерными люминофорами.** Октаэдрические металлокластерные комплексы, характеризующиеся высокой устойчивостью и яркой фосфоресценцией, широкий спектр которой простирается от ~550 до более чем 950 нм, могут быть рассмотрены в качестве альтернативных люминофоров для получения полимерных люминесцентных материалов. Из большого количества методов внедрения неорганических частиц в полимерные матрицы была выбрана концепция, заключающаяся в сополимеризации органических мономеров с неорганическими соединениями, функционализированными полимеризуемыми лигандами. Для реализации данного подхода нами были получены комплексы  $[\{Re_6Se_8\}(TBP)_4(MAC)_2]$  (**LIX**) и  $[\{Re_6Q_8\}(TBP)_4(VB)_2]$  ( $Q = S$  в **LX** или  $Q = Se$  в **LXI**).

С целью изучения физико-химических и оптических свойств, путем радикальной сополимеризации метилметакрилата (**MMA**) с различными количествами гексарениевыми кластерных комплексов, были получены несколько полимерных образцов, допированных комплексами **LIX**, **LX** и **LXI**. Полиметилметакрилат (**PMMA**) был выбран из-за его превосходных оптических свойств (прозрачности от ближнего ультрафиолетового до ближнего инфракрасного диапазона), хороших механических свойств, термической стабильности, водостойкости и легкого формования. Кроме того, были получены и изучены несколько отличающихся содержанием  $Re_6$  образцов сополимеров **LX** и **LXI** со стиролом (полистирол = **PS**) и N-винилкарбазолом (поли-N-винилкарбазол = **PVK**). Полученные сополимеры хорошо растворимы в различных органических растворителях, в том числе в тех, в которых исходные кластерные комплексы нерастворимы. Это является косвенным доказательством как успешной сополимеризации кластерных комплексов с соответствующими мономерами, так и того факта, что степень сшивания молекул полимера, которое неизбежно реализуется из-за наличия двух полимеризуе-

мых лигандов в апикальном окружении кластерных комплексов, недостаточна для получения нерастворимых шитых полимеров.

Порошкообразные образцы получали сополимеризацией **LIX**, **LX** и **LXI** с MMA, стиролом или N-винилкарбазолом в присутствии инициатора полимеризации в хлористом метиле или в хлорбензоле (растворный метод). Также, для сравнения, аналогичным образом были синтезированы чистые PMMA, PS и PVK. Кроме того, для иллюстрации синергии между технологичностью и прозрачностью PMMA и яркой люминесценцией  $Re_6$ -кластерного комплекса нагреванием смеси MMA, **LIX** и инициатора полимеризации без какого-либо растворителя (прямой метод) были получены несколько объемных полимерных образцов, сформованных в виде таблеток. Полученные материалы были охарактеризованы комплексом методов. В частности, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ и гель-проникающая хроматография, выполненные для всех образцов, показали, что, независимо от способа синтеза, введение кластерного комплекса в полимер, несмотря на его сшивающую способность, привело лишь к незначительному изменению физико-химических и термомеханических свойств полимерной матрицы. В табл. 4 приведены спектроскопические и фотофизические характеристики комплексов **LIX**, **LX** и **LXI**, а также некоторых из изученных кластерсодержащих сополимеров, а именно: таблеток **LIX**<sup>0,25</sup>@PMMA и **LIX**<sup>1</sup>@PMMA; порошков **LIX**<sup>10</sup>@PMMA, **LX**<sup>10</sup>@PMMA, **LXI**<sup>10</sup>@PMMA, **LXI**<sup>100</sup>@PMMA, **LX**<sup>25</sup>@PS, **LX**<sup>100</sup>@PS, **LXI**<sup>25</sup>@PS и **LXI**<sup>100</sup>@PS (числовое значение, приведенное над соответствующим кластерному комплексу номером, означает загрузку данного комплекса (в мг) на 1 мл метилметакрилата или стирола).

Т а б л и ц а 4

Спектроскопические и фотофизические характеристики комплексов **LIX**, **LX**, **LXI** и их сополимеров метилметакрилатом и стиролом

Образец	$\lambda_{эм}$ , нм	$\Phi_{эм}$	$\tau_{эм}$ , мкс (амплитуда)
<b>LIX</b> в деаэрированном $CH_2Cl_2$ / порошок	715 / 710	0,12 / 0,06	$\tau_1 = 17,0$ (0,81) и $\tau_2 = 0,8$ (0,19) / $\tau_1 = 7,9$ (0,17), $\tau_2 = 1,8$ (0,36) и $\tau_3 = 0,30$ (0,47)
<b>LX</b> в аэрированном $CH_2Cl_2$ / в деаэрированном $CH_2Cl_2$ / порошок	710 / 710 / 705	0,02 / 0,08 / 0,05	4,4 / 15,4 / $\tau_1 = 9,7$ (0,3) и $\tau_2 = 2,5$ (0,7)
<b>LXI</b> в аэрированном $CH_2Cl_2$ / в деаэрированном $CH_2Cl_2$ / порошок	710 / 710 / 705	0,05 / 0,10 / 0,07	8,1 / 15,9 / $\tau_1 = 9,7$ (0,6) и $\tau_2 = 2,9$ (0,4)
<b>LIX</b> <sup>0,25</sup> @PMMA (таблетка)	715	0,07	$\tau_1 = 13,3$ (0,22), $\tau_2 = 4,2$ (0,30) и $\tau_3 = 0,25$ (0,48)
<b>LIX</b> <sup>10</sup> @PMMA (таблетка)	710	0,08	$\tau_1 = 11,6$ (0,20), $\tau_2 = 3,7$ (0,30) и $\tau_3 = 0,17$ (0,50)
<b>LIX</b> <sup>10</sup> @PMMA (порошок)	710	0,07	$\tau_1 = 13,0$ (0,25), $\tau_2 = 3,9$ (0,40) и $\tau_3 = 0,60$ (0,35)
<b>LX</b> <sup>10</sup> @PMMA (порошок)	710	0,06	$\tau_1 = 16,4$ (0,5) и $\tau_2 = 8,8$ (0,5)
<b>LXI</b> <sup>10</sup> @PMMA (порошок)	710	0,07	$\tau_1 = 14,4$ (0,7) и $\tau_2 = 5,0$ (0,3)
<b>LXI</b> <sup>100</sup> @PMMA (порошок)	710	0,07	$\tau_1 = 14,3$ (0,6) и $\tau_2 = 5,6$ (0,4)
<b>LX</b> <sup>25</sup> @PS (порошок)	710	0,07	$\tau_1 = 16,5$ (0,3) и $\tau_2 = 8,1$ (0,7)
<b>LX</b> <sup>100</sup> @PS (порошок)	710	0,07	$\tau_1 = 14,7$ (0,3) и $\tau_2 = 7,1$ (0,7)
<b>LXI</b> <sup>25</sup> @PS (порошок)	710	0,09	$\tau_1 = 12,6$ (0,4) и $\tau_2 = 5,8$ (0,6)
<b>LXI</b> <sup>100</sup> @PS (порошок)	710	0,07	$\tau_1 = 11,2$ (0,4) и $\tau_2 = 4,8$ (0,6)

Несмотря на низкое содержание, люминесцентные свойства кластера хорошо сохраняются в полимерной матрице. Все образцы излучают ярко-красную фосфоресценцию при возбуждении в любой точке полосы поглощения кластера (300–550 нм) с квантовым выходом эмиссии до 0,08. Стоит отметить, что это значение сохраняется в течение длительного времени и является одним из самых высоких квантовых выходов фотолюминесценции, о которых сообщалось для допированных неорганическими соединениями полимеров, люминесцирующих в красной и ближней инфракрасной областях спектра, до данной работы.

Для получения образцов РММА, допированных высоколюминесцентным кластерным комплексом  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ , и как следствие характеризующихся существенно большими значениями  $\Phi_{\text{эм}}$ , чем вышеописанные материалы **LIX@PMMA**, **LX@PMMA** и **LXI@PMMA**, был использован альтернативный подход, который заключался в проведении реакций сополимеризации между ММА и солью  $(d\text{MDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ , содержащей полимеризуемый катион [2-(метакрилоилокси)этил]диметилдодециламмоний ( $d\text{MDAEMA}^+$ ). При использовании такого подхода окружение кластера не требует специфической функционализации, поскольку кластерный комплекс по сути растворяется в образующейся катионной полимерной матрице, не связываясь с ней ковалентно, что позволяет получать растворимые полимерные материалы с более высоким содержанием кластера. Было получено несколько образцов полимерных материалов в виде прозрачных таблеток с содержанием кластерного комплекса до 0,4 мас.% (прямым методом) и в виде порошков до 10 мас.% (растворным методом). Прозрачность таблетированных образцов согласуется со спектром поглощения соединения  $(d\text{MDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ : с увеличением содержания кластера прозрачность таблеток постепенно уменьшается в области поглощения кластерного комплекса от ~270 до ~500 нм, где таблетка чистого РММА практически полностью прозрачна, однако в более длинноволновой области прозрачность таблеток практически не зависит от содержания кластера и сопоставима с чистым РММА. Все гибридные полимерные материалы, полученные путем сополимеризации  $(d\text{MDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  с ММА, демонстрируют долгоживущую эмиссию, связанную с фосфоресценцией гексамолибденового кластерного комплекса, со спектрами, простирающимися от ~580 до ~900 нм, профили которых (fwhm) и  $\lambda_{\text{эм}}$  подобны  $(d\text{MDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$  (табл. 5).

Отметим, что значения  $\Phi_{\text{эм}}$  кластерсодержащих сополимеров ниже значений  $\Phi_{\text{эм}}$  соответствующих комплексов в деаэрированных растворах и в твердом теле, но существенно выше, чем в аэрированных растворах (табл. 4 и 5), что свидетельствует об эффективном предотвращении полимерными матрицами тушения кластер-центрированной фосфоресценции кислородом воздуха.

Люминесцентные свойства соли  $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$  и ее сополимеров с MMA

Образец	$\lambda_{эм}$ , нм (fwhm, $cm^{-1}$ )	$\Phi_{эм}$	$\tau_{эм}$ , мкс (амплитуда)
$(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ в азрированном MeCN / в деазрированном MeCN / порошок	667 (2400) / 667 (2400) / 664 (2290)	< 0,01 0,65 0,37	5,1 / 305 / $\tau_1 = 149$ (0,56) и $\tau_2 = 40$ (0,44)
$Mo_6^{0,25}@PMMA$ (таблетка)	669 (2460)	0,09	$\tau_1 = 140$ (0,39) и $\tau_2 = 67$ (0,61)
$Mo_6^{4,0}@PMMA$ (таблетка)	669 (2530)	0,22	$\tau_1 = 135$ (0,37) и $\tau_2 = 63$ (0,63)
$Mo_6^{5,0}@PMMA$ (порошок)	661 (2400)	0,20	$\tau_1 = 192$ (0,18) и $\tau_2 = 104$ (0,82)
$Mo_6^{100}@PMMA$ (порошок)	661 (2420)	0,21	$\tau_1 = 193$ (0,13) и $\tau_2 = 108$ (0,87)

### Гексарениевые кластерные комплексы для биологии и медицины.

Октаэдрические кластерные комплексы рения с высокой локальной концентрацией металла в металлокластере могут представлять большой интерес для использования в лучевой терапии. Другим интересным аспектом  $Re_6$ -кластерных комплексов, фосфоресцирующих в красной области спектра и, следовательно, способных генерировать синглетный кислород, является их потенциал для фотодинамической терапии. Кроме того, строение кластерного ядра (шесть ковалентно связанных атомов тяжелого металла, окруженные восемью халькогенидными лигандами) предопределяет высокую рентгеновскую контрастность гексарениевых кластеров. Следовательно, такие комплексы могут быть использованы в качестве рентгеноконтрастных веществ для томографии и ангиографии.

Очевидно, для применения октаэдрических кластерных комплексов рения в биологии и медицине необходимо иметь информацию об их взаимодействии с клетками, о факторах, влияющих на клеточное поглощение комплексов, поскольку для медицинских применений комплексы должны проникать через мембрану внутрь клетки, и иметь представления о цитотоксичности. Однако, до проведения осуществленного нами нижеописанного исследования информация о взаимодействии октаэдрических металлокластерных комплексов с клетками отсутствовала.

Было изучено взаимодействие опухолевых клеток человека с водными растворами кластерных комплексов  $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4+}$  ( $Q = S$  или  $Se$ ), с водным раствором комплекса  $[\{Re_6S_8\}(OH)_5L]^{4+}$  ( $L$  – амфифильный диблок-сополимер  $MPEG550-CH_2CONH-GlyPheLeuGlyPheLeu-COO^-$ ), который был получен реакцией  $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4+}$  с сополимером  $MPEG550-CH_2CONH-GlyPheLeuGlyPheLeu-COOH$  и выделен в виде калиевой соли  $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_5L]$  (**LXX**), а также с водными растворами солей  $K_4[\{Re_6S_8\}(BTA)_6] \cdot 3,5EtOH \cdot 4H_2O$  (**LV**) и  $K_{2,75}H_{1,25}[\{Re_6Se_8\}(BTA)_6] \cdot 3EtOH \cdot 7H_2O$  (**LVI**). В частности, посредством конфокальной микроскопии было изучено поглощение кластерных комплексов клетками аденокарциномы шейки матки (HeLa), легочных эпителиальных раковых образований (A549), остеосаркомы

(HOS) и аденокарциномы гортани (Her2) человека, и методом МТТ была оценена их токсичность. Отметим, что поведение октаэдрических кластерных комплексов в биологических системах было изучено впервые. В результате была продемонстрирована способность кластеров проникать через клеточную мембрану, и было показано, что изученные кластерные комплексы не проявляли острых цитотоксических эффектов на уровне концентраций, обычно используемых в практических биологических приложениях, что свидетельствует о том, что октаэдрические кластерные комплексы рения имеют хороший потенциал для применения в биологии и медицине.

**Инкапсуляция гексарениевого кластерного комплекса (потенциального препарата) в дендримеры (наноконтейнеры для адресной доставки препарата).** Если рассматривать возможное терапевтическое применение, например, в фотодинамической терапии, то возникают вопросы по поводу адресной доставки препарата. Одним из возможных способов адресной доставки препаратов является использование так называемых наноконтейнеров, в которые иммобилизуется препарат. В качестве таких контейнеров хорошо зарекомендовали себя дендримеры – высокомолекулярные соединения с сильно разветвленной древообразной структурой. Мы изучили включение тиогидроксиокомплекса  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  в модифицированные мальтозой полипропиленаминовые дендримеры четвертой и пятой генераций. В результате было показано, что покрытые мальтозной оболочкой полипропиленаминовые дендримеры хорошо подходят для инкапсуляции и пролонгированного высвобождения наноразмерных анионных октаэдрических кластерных комплексов рения. Поверхность дендримеров может быть синтетически модифицирована специфическими биологически активными молекулами, что может позволить использовать такие дендритные наноконтейнеры для адресной доставки *in vivo*.

**Люминесцентный отклик  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$  как сенсорное свойство.** Нами был продемонстрирован новый метод мониторинга катализируемого ацетилхолинэстеразой гидролиза ацетилхолина через люминесцентный отклик кластерного комплекса  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ , основанный на сенсбилизации интенсивности кластер-центрированной люминесценции вследствие протонирования ОН-лигандов, обусловленного понижением рН раствора продуцируемой в процессе гидролиза ацетилхолина уксусной кислотой: интенсивность люминесценции линейно возрастает с ростом концентрации кислоты. Были предложены конкретные условия для адекватного детектирования уксусной кислоты, продуцируемой при катализируемом ацетилхолинэстеразой гидролизе ацетилхолина. Насколько нам известно, применимость кластер-центрированной люминесценции для мониторинга ферментативной активности показана впервые.



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Развита синтетическая химия октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, изучено влияние лигандного окружения и экспериментальных условий на фотолюминесцентные свойства представительной серии обладающих яркой фосфоресценцией в красной области спектра гексарениевых халькогенидных и гексамолибденовых галогенидных кластерных комплексов, продемонстрирован потенциал использования октаэдрических металлокластерных люминофоров в биологии, медицине, сенсорике, а также в качестве компонентов новых люминесцентных материалов.
2. Разработан эффективный подход к синтезу октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими апикальными лигандами, заключающийся во взаимодействии солей халькогалогенидных или халькогидроксидных кластерных комплексов с расплавами органических веществ, способными выступать в качестве лигандов. На примере синтеза 22 новых соединений показано, что в таких реакциях с протонными лигандами образуются комплексы с гомолептическим лигандным окружением, в то время как в реакциях с апротонными лигандами образуются нейтральные смешаннолигандные комплексы.
3. Продемонстрировано, что гексагидроксо- и аквагидроксокомплексы с кластерным ядром  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  (Q = S или Se) являются удобными прекурсорами для проведения реакций лигандного обмена, поскольку OH/H<sub>2</sub>O-лиганды легко замещаются на различные неорганические и органические ионы в водных растворах при комнатной температуре либо при умеренном нагреве.
4. Показано, что взаимодействие солей  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с избытком цианида калия в горячем водном растворе приводит к селективному замещению двух (для Q = S) или четырех (для Q = Se) OH-лигандов на цианид-ионы. Полученные цианогидроксокомплексы *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4+}$  и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4+}$  сочетают в себе две функциональности: лабильные OH-лиганды, что позволяет рассматривать данные комплексы в качестве удобных прекурсоров для реакций лигандного обмена, и инертные амбидентатные CN-лиганды, атом азота которых может координировать катионы переходных металлов.
5. Детально изучены люминесцентные свойства представительной серии халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения (получены данные для 26 комплексов в растворах и 32 комплексов в твердом теле) и галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена (получены данные для 16 комплексов в растворах и 14 комплексов в твердом теле):
  - а) впервые показано, что гексарениевые комплексы со смешаннолигандными кластерными ядрами  $\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}\}^{2+}$  и  $\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}\}^{3+}$  (Q = S или Se), а также гетерометаллический октаэдрический кластерный комплекс  $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$  являются люминесцентными;

б) показано, что протонирование гидроксо-лигандов в комплексах  $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4+}$  ( $Q = S$  или  $Se$ ), приводящее к изменению лигандного окружения кластерного ядра, заряда и, как следствие, электронного строения комплекса, сопровождается смещением максимума спектра люминесценции, а также значительным изменением интенсивности и времени жизни эмиссии, что может быть использовано в качестве сенсорного свойства;

в) для октаэдрических кластеров рения показано, что комплексы с гомолептическими кластерными ядрами  $\{Re_6Q_8\}^{2+}$  ( $Q = S$  или  $Se$ ) характеризуются существенно более высокими значениями  $\Phi_{эм}$  и  $\tau_{эм}$ , чем имеющие аналогичное апикальное лигандное окружение комплексы с гетеролептическими ядрами  $\{Re_6Q_7O\}^{2+}$  и  $\{Re_6Q_7Br\}^{3+}$ , что согласно расчетам электронного строения обусловлено различной симметрией кластерных ядер;

г) в трифенилфосфиновых комплексах *транс*- $[\{Re_6Q_8\}(PPh_3)_4L_2]$  ( $Q = S$  или  $Se$ ;  $L = Cl, Br$  или  $I$ )  $\lambda_{эм}$  смещается в длинноволновую область спектра, а значения  $\Phi_{эм}$  и  $\tau_{эм}$  уменьшаются при «увеличении» апикального галогенидного лиганда  $L$  (для комплексов с одинаковым кластерным ядром) или внутреннего халькогенидного лиганда  $Q$  (для комплексов с одинаковыми внешними лигандами);

д) найдено, что замещение апикальных лигандов в комплексах  $[\{Mo_6X_8\}X_6]^{2-}$  ( $X = Cl, Br$  или  $I$ ) на анионы карбоновых и ароматических сульфоновых кислот приводит к сужению и гипсохромному сдвигу полосы эмиссии, сопровождаемым значительным увеличением  $\Phi_{эм}$  и  $\tau_{эм}$  для  $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$  и  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ , но уменьшением для  $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$ , что обусловлено перераспределением вкладов излучательных переходов с различающихся по энергии подуровней. Люминесцентные свойства комплексов  $[\{Mo_6I_8\}L_6]^{2-}$  ( $L \neq I$ ), имеющих рекордные значения квантовых выходов эмиссии (до 0,73), изучены впервые.

6. Разработаны подходы к созданию полимерных органических люминесцентных материалов, допированных металлокластерными люминофорами: сополимеризация кластера с органической матрицей через полимеризуемые апикальные лиганды либо растворение анионного комплекса в катионной полимерной матрице. Кластерные комплексы, заключенные в полимерные матрицы, оказываются экранированы от взаимодействия с молекулярным кислородом, следствием чего являются высокие значения  $\Phi_{эм}$  и  $\tau_{эм}$  кластерсодержащих материалов, а низкое содержание кластера в полимере обеспечивает сохранность технологических свойств чистого полимера.

7. Впервые показано, что гексарениевые кластерные комплексы обладают хорошим потенциалом для использования в биологии и медицине: комплексы способны проникать через клеточную мембрану, подавление размножения клеток (цитотоксический эффект) наблюдается лишь при концентрациях, заметного превышающих традиционно используемые в практических биологических приложениях.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Yarovoi S.S., Romanenko G.V., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.-J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Kraus W.  $[\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 3,5\text{-Me}_2\text{PzH}$  (Q = S, Se) – new octahedral rhenium cluster complexes with organic ligands: original synthetic approach and unexpected ligand exchange in the cluster core // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 2005, No. 4. – P. 657-661.
2. Mironov Y.V., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Yarovoi S.S., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.-J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Kraus W. Octahedral rhenium cluster complexes with inner organic ligands: synthesis, structure and properties of  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})$  (Q = S, Se) // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – V. 359, No. 4. – P. 1129-1134.
3. Brylev K.A., Mironov Y.V., Yarovoi S.S., Naumov N.G., Fedorov V.E., Kim S.-J., Kitamura N., Kuwahara Y., Yamada K., Ishizaka S., Sasaki Y. A family of octahedral rhenium cluster complexes  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-4}$  (Q = S, Se;  $n = 0\text{--}6$ ): structural and pH-dependent spectroscopic studies // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, No. 18. – P. 7414-7422.
4. Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Brylev K.A., Kozlova S.G., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.-J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G. Cluster core controlled reactions of substitution of terminal bromide ligands by triphenylphosphine in octahedral rhenium chalcobromide complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, No. 12. – P. 3714-3721.
5. Брылев К.А., Миронов Ю.В., Ким С.-Д., Федоров В.Е. Кристаллические структуры октаэдрических кластерных комплексов рения  $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  // *Журн. структ. химии.* – 2007. – V. 48, No. 6. – P. 1183-1188.
6. Choi S.-J., Brylev K.A., Xu J.-Z., Mironov Y.V., Fedorov V.E., Sohn Y.S., Kim S.-J., Choy J.-H. Cellular uptake and cytotoxicity of octahedral rhenium cluster complexes // *J. Inorg. Biochem.* – 2008. – T. 102, № 11. – С. 1991-1996.
7. Шестопалов М.А., Миронов Ю.В., Брылев К.А., Федоров В.Е. Первые примеры молекулярных октаэдрических кластерных комплексов рения с терминальными As- и Sb-донорными лигандами // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2008. – № 8. – С. 1614-1619.
8. Brylev K.A., Mironov Y.V., Kozlova S.G., Fedorov V.E., Kim S.-J., Pietzsch H.-J., Stephan H., Ito A., Ishizaka S., Kitamura N. The first octahedral cluster complexes with terminal formate ligands: synthesis, structure, and properties of  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]$  and  $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]$  // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, No. 5. – P. 2309-2315.
9. Brylev K.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E., Kim S.-J., Pietzsch H.-J., Stephan H., Ito A., Kitamura N. A new hexanuclear rhenium cluster complex with six terminal acetate ligands: synthesis, structure, and properties of

- $K_4[Re_6S_8(CH_3COO)_6] \cdot 8H_2O$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363, No. 11. – P. 2686-2691.
10. Kubeil M., Stephan H., Pietzsch H.-J., Geipel G., Appelhans D., Voit B., Hoffmann J., Brutschy B., Mironov Y.V., Brylev K.A., Fedorov V.E. Sugar-decorated dendritic nanocarriers: Encapsulation and release of the octahedral rhenium cluster complex  $[Re_6S_8(OH)_6]^{4-}$  // *Chem. Asian J.* – 2010. – V. 5, No. 12. – P. 2507-2514.
11. Molard Y., Dorson F., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Le Gal Y., Cordier S., Mironov Y.V., Kitamura N., Perrin C. Red-NIR luminescent hybrid poly(methyl methacrylate) containing covalently linked octahedral rhenium metallic clusters // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16, No. 19. – P. 5613-5619.
12. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.-J., Kozlova S.G., Kitamura N., Fedorov V.E. Octahedral cyanohydroxo cluster complex *trans*- $[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2]^{4-}$ : Synthesis, crystal structure, and properties // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V. 370, No. 1. – P. 363-368.
13. Sokolov M.N., Mihailov M.A., Peresyphkina E.V., Brylev K.A., Kitamura N., Fedin V.P. Highly luminescent complexes  $[Mo_6X_8(n-C_3F_7COO)_6]^{2-}$  (X = Br, I) // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40, No. 24. – P. 6375-6377.
14. Brylev K.A., Naumov N.G., Kozlova S.G., Ryzhikov M.R., Kim S.-J., Kitamura N. Synthesis and structures of new octahedral heterometal rhenium-osmium cluster complexes // *Коорд. химия.* – 2012. – V. 38, No. 3. – P. 194-201.
15. Брылев К.А. Новые кристаллические структуры калиевых солей халькогидроксидных кластерных комплексов  $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$  (Q = S или Se) // *Журн. структ. химии.* – 2012. – Т. 53, № 6. – С. 1154-1158.
16. Миронов Ю.В., Яровой С.С., Ермолаев А.В., Брылев К.А. Комплексы на основе анионных халькогенидных октаэдрических кластеров рения и катионов  $[M(En)_2]^{2+}$  (M = Ni, Cu) // *Коорд. химия.* – 2012. – Т. 38, № 4. – С. 276-284.
17. Gandubert A., Brylev K.A., Nguyen T.T., Naumov N.G., Kitamura N., Molard Y., Gautier R., Cordier S. Synthesis and crystal structure of the azide  $K_4[Re_6Se^i_8(N_3)^a_6] \cdot 4H_2O$ ; luminescence, redox and DFT investigations of the  $[Re_6Se^i_8(N_3)^a_6]^{4-}$  cluster unit // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2013. – V. 639, No. 10. – P. 1756-1762.
18. Соколов М.Н., Михайлов М.А., Вировец А.В., Брылев К.А., Бредихин Р.А., Максимов А.М., Платонов В.Е., Федин В.П. Синтез, строение и люминесцентные свойства октаэдрического кластерного комплекса молибдена  $[Mo_6I_8(SC_6F_4H)_6]^{2-}$  // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2013. – № 8. – С. 1764-1767.
19. Efremova O.A., Brylev K.A., Kozlova O., White M.S., Shestopalov M.A., Kitamura N., Mironov Y.V., Bauer S., Sutherland A.J. Polymerisable octahedral rhenium cluster complexes as precursors for photo/electroluminescent polymers // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V. 2, No. 40. – P. 8630-8638.

20. Ivanov A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Khlestkin V.K., Mironov Y.V. A family of octahedral rhenium cluster complexes *trans*-[ $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{X}_2$ ] (Q = S or Se, X = Cl, Br or I): Preparation and halide-dependent luminescence properties // *Polyhedron*. – 2014. – V. 81. – P. 634-638.
21. Ledneva A.Y., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Molard Y., Cordier S., Kitamura N., Naumov N.G. Controlled synthesis and luminescent properties of *trans*-[ $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_{2-n}(\text{H}_2\text{O})_n$ ] $^{n-4}$  octahedral rhenium (III) cluster units ( $n = 0, 1$  or  $2$ ) // *Polyhedron*. – 2014. – V. 67. – P. 351-359.
22. Mironov Y.V., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Kitamura N., Fedorov V.E. New mixed-ligand cyanohydroxo octahedral cluster complex *trans*-[ $\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4$ ] $^{4+}$ , its luminescence properties and chemical reactivity // *RSC Adv*. – 2014. – V. 4, No. 105. – P. 60808-60815.
23. Naumov N.G., Brylev K.A., Mironov Y.V., Cordier S., Fedorov V.E. Octahedral clusters with mixed inner ligand environment: Self-assembly, modification and isomerism // *Журн. структ. химии*. – 2014. – Т. 55, Приложение 2. – С. S201-S218.
24. Shestopalov M.A., Zubareva K.E., Khripko O.P., Khripko Y.I., Solovieva A.O., Kuratieva N.V., Mironov Y.V., Kitamura N., Fedorov V.E., Brylev K.A. The first water-soluble hexarhenium cluster complexes with a heterocyclic ligand environment: Synthesis, luminescence and biological properties // *Inorg. Chem*. – 2014. – V. 53, No. 17. – P. 9006-9013.
25. Cordier S., Molard Y., Brylev K.A., Mironov Y.V., Grasset F., Fabre B., Naumov N.G. Advances in the engineering of near infrared emitting liquid crystals and copolymers, Extended porous frameworks, theranostic tools and molecular junctions using tailored  $\text{Re}_6$  cluster building blocks // *J. Cluster Sci*. – 2015. – V. 26, No. 1. – P. 53-81.
26. El Osta R., Demont A., Audebrand N., Molard Y., Nguyen T.T., Gautier R., Brylev K.A., Mironov Y.V., Naumov N.G., Kitamura N., Cordier S. Supramolecular frameworks built up from red-phosphorescent *trans*- $\text{Re}_6$  cluster building blocks: One pot synthesis, crystal structures, and DFT investigations // *Z. Anorg. Allg. Chem*. – 2015. – V. 641, No. 6. – P. 1156-1163.
27. Efremova O.A., Brylev K.A., Vorotnikov Y.A., Vejsadova L., Shestopalov M.A., Chimonides G.F., Mikes P., Topham P.D., Kim S.-J., Kitamura N., Sutherland A.J. Photoluminescent materials based on PMMA and a highly-emissive octahedral molybdenum metal cluster complex // *J. Mater. Chem. C*. – 2016. – V. 4, No. 3. – P. 497-503.
28. Efremova O.A., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A., Vorotnikova N.A., Novozhilov I.N., Kuratieva N.V., Edeleva M.V., Benoit D.M., Kitamura N., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Sutherland A.J. Octahedral molybdenum cluster complexes with aromatic sulfonate ligands // *Dalton Trans*. – 2016. – V. 45, No. 39. – P. 15427-15435.

29. Elistratova J.G., Mustafina A.R., Brylev K.A., Petrov K.A., Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Babaev V.M., Rizvanov I.K., Masson P., Sinyashin O.G. Sensing activity of cholinesterases through a luminescence response of the hexarhenium cluster complex  $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4+}$  // *Analyst.* – 2016. – V. 141, No. 13. – P. 4204-4210.
30. Ivanov A.A., Khlestkin V.K., Brylev K.A., Eltsov I.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Shestopalov M.A. Synthesis, structure and luminescence properties of new chalcogenide octahedral rhenium cluster complexes with 4-aminopyridine  $[\{Re_6Q_8\}(4-NH_2-py)_6]^{2+}$  // *J. Coord. Chem.* – 2016. – V. 69, No. 5. – P. 841-850.
31. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A., Sakuda E., Akagi S., Ito A., Kitamura N., Sokolov M.N. Synthetic tuning of redox, spectroscopic, and photophysical properties of  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ -core cluster complexes by terminal carboxylate ligands // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, No. 17. – P. 8437-8445.
32. Brylev K.A. Hexarhenium (III) chalcogenide cluster complexes as an original class of luminophores // 89<sup>th</sup> Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Chiba, Japan, March 27-30, 2009, P. 3F5- 49 (*invited lecture*).
33. Brylev K.A., Kitamura N. Hexanuclear rhenium (III) cluster complexes: creation, modification and investigation // 59<sup>th</sup> Symposium on Coordination Chemistry of Japan, Nagasaki, Japan, September 25-27, 2009, P. 75 (*oral presentation*).
34. Brylev K.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E., Kitamura N. Syntheses, properties and possible applications of hexanuclear rhenium cluster complexes and materials based on them // IUPAC 5<sup>th</sup> International Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Shanghai, China, October 18-22, 2009, P. A10 (*invited lecture*).
35. Брылев К.А., Шестопалов М.А., Миронов Ю.В. Люминесцентные шестиядерные металлокластерные комплексы: синтез, модификация, прикладные перспективы // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Казань, Россия, 6-10 октября, 2014, С. 103 (*устный доклад*).
36. Brylev K.A., Kim S.-J. Luminescent hexanuclear metal cluster complexes: Synthesis, properties and possible applications // "Global Nanotechnology Congress and Expo" Nanotech-2016, Dubai, UAE, April 21-23, 2016, P. 80 (*invited lecture*).
- 37 Brylev K.A., Shestopalov M.A., Vorotnikov Y.A., Solovieva A.O., Kim, S.-J. Hexamolybdenum and hexarhenium cluster luminophores: On the way from synthesis to biomedical applications // CLUSPOM-1: International Workshop on Metal Atom Clusters and POM Chemistries, Rennes, France, June 29 – July 2, 2016, P. 80 (*oral presentation*).
38. Brylev K.A., Shestopalov M.A., Efremova O.A., Kim S.-J. Octahedral cluster complexes of molybdenum and rhenium: From the synthesis to the possible applications // 42<sup>nd</sup> International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2016), Brest, France, July 3-8, 2016 P. O109 (*oral presentation*).
39. Brylev K.A., Kim S.-J., Kitamura N. Hexamolybdenum and hexarhenium cluster luminophores: On the way from synthesis to applications // 66<sup>th</sup> Symposium of Japan Society of Coordination Chemistry, Fukuoka, Japan, September 10-12, 2016, P. S2-04 (*invited lecture*).

### Список цитируемой литературы:

- [1]. Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Naumov D.Y., Gatilov Y.V., Kozlova S.G., Kim S.-J., Fedorov V.E. Octahedral hexahydroxo rhenium cluster complexes  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4+}$  (Q = S, Se): Synthesis, structure, and properties // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – No. 19. – P. 3945-3949.
- [2]. Naumov N.G., Ledneva A.Y., Kim S.-J., Fedorov V.E. New *trans*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4\text{L}_2]^{n-}$  rhenium cluster complexes: Syntheses, crystal structures and properties // J. Cluster Sci. – 2009. – V. 20, No. 1. – P. 225-239.
- [3]. Dorson F., Molard Y., Cordier S., Fabre B., Efremova O., Rondeau D., Mironov Y., Cîrcu V., Naumov N., Perrin C. Selective functionalisation of  $\text{Re}_6$  cluster anionic units: from hexa-hydroxo  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4+}$  (Q = S, Se) to neutral *trans*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_4\text{L}'_2]$  hybrid building blocks // Dalton Trans. – 2009. – No. 8. – P. 1297-1299.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность бывшим и действующим сотрудникам лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИХХ СО РАН, с соучастием которых вызревала данная работа: д.х.н., проф. В.Е. Федорову, зав. лаб., д.х.н. Ю.В. Миронову, д.х.н. Н.Г. Наумову (в настоящее время зав. лабораторией синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ), к.х.н. С.С. Яровому, к.х.н. М.А. Шестопалову, к.х.н. О.А. Ефремовой (в настоящее время Lecturer in Inorganic Chemistry в Университете Халла, Англия), к.х.н. А.Ю. Ледневой, к.х.н. А.В. Ермолаеву, аспирантам Ю.А. Воротникову, Н.А. Воротниковой (Чирцовой) и А.А. Иванову; зав. лаборатории синтеза комплексных соединений д.х.н., проф. М.Н. Соколову и его ученику к.х.н. М.А. Михайлову за синтез новых гексамолибденовых кластерных комплексов, которые были предоставлены мне для изучения люминесцентных свойств; сотрудникам лаборатории кристаллохимии к.х.н. Н.В. Куратьевой и к.х.н. А.И. Смоленцеву за рентгеноструктурный анализ некоторых из синтезированных в рамках работы соединений; зав. лаб. физической химии конденсированных сред д.ф.-м.н. С.Г. Козловой за проведение квантово-химических расчетов, а также многим другим сотрудникам ИХХ СО РАН, которые на протяжении многих лет оказывали мне профессиональную и товарищескую поддержку.

Помимо сотрудников ИХХ СО РАН, выражаю благодарность сотрудникам Научно-исследовательского института клинической и экспериментальной лимфологии к.б.н. А.О. Соловьевой и к.б.н. К.Э. Трифионовой (Зубаревой) за изучение взаимодействия кластерных комплексов с раковыми клетками, а также зав. лаб. физико-химии супрамолекулярных систем ФГБУН Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (г. Казань) д.х.н. А.Р. Мустафиной и ее коллегам, в сотрудничестве с которыми изучались сенсорные свойства кластерных комплексов.

Значительная часть работы была выполнена совместно с иностранными коллегами. Хотелось бы поблагодарить сотрудников Научно-исследовательского центра Дрезден-Россендорф (Германия) [Dr. H. Spies](#), Dr. H.-J. Pietzsch и Dr. H. Stephan; сотрудников Женского университета ЕВНА (Республика Корея) Prof. S.-J. Kim, Prof. J.-H. Chou и Dr. S.-J. Choi; сотрудников Хоккайдского университета (Япония) Prof. N. Kitamura, Dr. S. Ishizaka, Dr. A. Ito, Dr. E. Sakuda и S. Akagi; сотрудников Университета Рен 1 (Франция) Dr. C. Perrin, Dr. S. Cordier и Dr. Y. Molard; а также Dr. A. Sutherland из Университета Астон (Англия).

БРЫЛЕВ Константин Александрович

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ  
МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ,  
МОДИФИКАЦИЯ, ПРИКЛАДНОЙ ПОТЕНЦИАЛ**

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

---

Подписано к печати и в свет 17.01.2018.

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

---

Печать оперативная. Печ. л.2,5. Уч.-изд. л. 2,25 Тираж 120. Заказ № 4  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической  
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090