

На правах рукописи

МИРОНОВА Алина Дмитриевна

**НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ
МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ С С-, N-, S-ДОНОРНЫМИ
ЛИГАНДАМИ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

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

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник
Соколов Максим Наильевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, зам. директора по научной работе
Третьяков Евгений Викторович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии
Грачева Елена Валерьевна
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва

Защита состоится 10 февраля 2021 г. в 12.00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, д. 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «17» декабря 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Кластеры выделены в отдельный класс соединений в 1964 г. Ф.А. Коттоном (*F.A. Cotton, Inorg. Chem.* – 1964. – V. 3 – P. 1217-1220), который обозначил их как соединения, содержащие остов из ковалентно связанных атомов металла (*metal atom cluster compounds*).

Переходные металлы 6 и 7 групп особенно склонны к образованию октаэдрических кластерных комплексов с галогенидными и халькогенидными мостиковыми лигандами с общей формулой $[\{M_6(\mu_3-X)_8\}L_6]^n$. Сочетание высокой стабильности кластерного металлоостова, широких возможностей для варьирования как мостиковых (X), так и терминальных лигандов (L) с рядом специфических физических свойств, проистекающих из особенностей электронного строения кластерного ядра $\{M_6(\mu_3-X)_8\}$, делает такие кластеры привлекательными объектами для изучения. В частности, кластеры рения с халькогенидными мостиками и кластеры молибдена и вольфрама с галогенидными мостиками, обладающие 24 кластерными скелетными электронами, могут существовать в возбужденном триплетном состоянии, что приводит к фосфоресценции в красной области спектра с квантовыми выходами до 80%. Наличие фосфоресценции в красной области тесно связано с генерацией синглетного кислорода, где кластер выступает в качестве фотосенсибилизатора, что может найти применение в прикладных областях, таких как разработка кислородных датчиков, антисептиков, фотодинамическая терапия, фотокатализ. Наличие элементов с высоким атомным номером в одном кластерном ядре (в случае кластерных ядер $\{Re_6Te_8\}^{2+}$, $\{W_6I_8\}^{4+}$) придаёт этим соединениям высокую рентгеноконтрастность.

Кроме того, октаэдрические кластеры способны к обратимому одно-электронному или даже постадийному двухэлектронному окислению. Это может быть использовано для создания электрохромных покрытий, ячеек памяти, переключаемых люминесцентных материалов, материалов для электро- и фотокатализа. Известно, что ядро $\{M_6X_8\}^{n+}$ проявляет свойства кислоты Льюиса, что открывает перспективы модификации координированных лигандов, а также указывает на возможность каталитической активности кластеров. Прогресс в этой области требует расширения круга доступных для исследования октаэдрических кластерных комплексов с новыми типами лигандов. Актуальной задачей является поиск синтетических решений для контролируемой модификации лигандного окружения (L) и настройки желаемых физико-химических свойств путем варьирования природы терминальных лигандов L, в связи с чем оправдан интерес к новым синтетическим подходам, наряду с традиционными реакциями лигандного обмена, которые открывали бы новые возможности для формирования нужной координационной сферы из L вокруг кластерного ядра $\{M_6(\mu_3-X)_8\}$.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на то, что становление кластерной химии произошло полвека назад, интерес к получению новых кластерных соединений остаётся стабильным и определяется как фундаментальными аспектами химии соединений со связями металл-металл, так и постоянно открывающимися новыми возможностями применения таких соединений. Несмотря на то, что халькогенидных кластеры рения $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}\text{L}_6]^n$ и галогенидные кластеры молибдена и вольфрама $[\{\text{M}_6(\mu_3\text{-X})_8\}\text{L}_6]^n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) известны достаточно давно, существует потребность в расширении как набора лигандов L, координированных к кластерным ядрам, так и набора синтетических приемов для синтеза кластерных комплексов с желаемой комбинацией кластерных ядер и лигандов.

Данная работа выполнена в области синтетической и координационной химии октаэдрических галогенидных кластеров молибдена и вольфрама и халькогенидных кластеров рения. Особое внимание уделено оригинальным методикам синтеза и контролируемой модификации лигандного окружения, изучению люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств полученных соединений, что обусловлено потенциальной возможностью их применения в прикладных отраслях науки. Такие соединения могут использоваться в качестве компонентов различных люминесцентных материалов, в качестве сенсоров и фотокатализаторов, маркеров для биовизуализации, фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии, и как контрастирующие агенты в рентгенографии. Наличие у кластерных ядер $\{\text{M}_6\text{X}_8\}^{n+}$ свойств Льюисовской кислоты указывает на потенциальную каталитическую активность соединений на их основе.

Целью диссертационной работы является разработка методов синтеза октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения с C-, N-, S-донорными лигандами и контролируемая модификация лигандного окружения, установление строения полученных соединений и изучение их физико-химических свойств (окислительно-восстановительных, фотолюминесцентных, рентгенолюминесцентных).

Для достижения поставленной цели были сформулированы **следующие задачи:**

- разработка новых методов замещения лигандов в октаэдрических иодидных кластерах молибдена и вольфрама $\{\text{M}_6(\mu_3\text{-X})_8\}^{4+}$;
- применение реакций [3 + 2]-циклоприсоединения к азидному лиганду, координированному к кластерному ядру;
- алкилирование цианидных лигандов, координированных к кластерному ядру;
- изучение люминесцентных свойств синтезированных кластерных комплексов.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза 25 новых соединений. Впервые получены катионные халькогенидные кластеры рения с изонитрильными лигандами $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), синтезирован ряд тиолатных комплексов на основе ядра $\{\text{M}_6\text{I}_8\}^{4+}$, где $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ с необычной ориентацией лигандов. Синтезирован первый металлорганический октаэдрический кластерный комплекс вольфрама, содержащий только атомы углерода в качестве донорных атомов терминальных лигандов. Разработаны методики реакций циклоприсоединения азидного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ с алкинами (DMAD, метилпропионат) и нитрилами (бензонитрил, пентафторбензонитрил), приводящие к образованию ранее неизвестных триазолатных и тетразолатных кластерных комплексов. Все новые соединения структурно охарактеризованы, для большинства изучены окислительно-восстановительные, фото- и рентген-индуцированные люминесцентные свойства.

Для получения ранее описанных в литературе соединений разработан более удобный синтетический путь, суть которого заключается в использовании триметилсилильных производных вводимого лиганда (азид, изотиоцианат) и кластера в окружении ацетатных лигандов, за счёт предпочтительного образования триметилсилилацетата в качестве второго продукта реакции лигандного обмена.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза кластерных соединений, их строении и кристаллических структурах, стабильности, окислительно-восстановительных и люминесцентных свойствах. Показана принципиальная возможность проведения различных реакций модификации лигандного окружения (алкилирование, циклоприсоединение) с сохранением кластерного ядра. На примере превращения цианидных лигандов в изонитрильные показано, что такая модификация не затрагивает геометрию кластерного ядра, но резко меняет его окислительно-восстановительные свойства, стабилизируя продукты восстановления и дестабилизируя продукты окисления. Подтверждена обратная корреляция между основностью лиганда и квантовым выходом люминесценции для октаэдрических иодидных кластеров молибдена и вольфрама.

Методология и методы диссертационного исследования. Диссертационная работа выполнена в области синтетической химии кластерных комплексов металлов 6-7 групп с C-, N-, S-донорными лигандами. Методология исследования включает в себя разработку оптимальных условий синтеза соединений, получения монокристаллов для рентгеноструктурного анализа и установления их структур. Для достоверной характеристики полученных соединений использовался широкий набор физико-химических методов: элементный (CHN) анализ, электроспрей масс-спектрометрия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{77}Se и ^{125}Te , корреляции HSQC и HMBС, инфракрасная спектроскопия,

цикловольтамперометрия. Для ряда соединений проведён термогравиметрический и рентгенофазовый анализ. Детальное изучение люминесцентных свойств, включающее запись корректированных спектров люминесценции, определение квантовых выходов и времён жизни эмиссии при комнатной температуре, проводилось в лаборатории аналитической химии Университета Хоккайдо (Саппоро, Япония). Изучение рентген-индуцированной люминесценции, получение спектров эмиссии и др. проводилось совместно с Институтом химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН.

На защиту выносятся:

- оригинальные данные по синтезу 25 новых октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения, а также разработка альтернативных подходов к синтезу 4 известных соединений;

- результаты исследования молекулярных и кристаллических структур полученных соединений;

- данные по спектроскопическим и фотофизическим свойствам и рентген-индуцированной люминесценции серии октаэдрических галогенидно-мостиковых ($X = I$) молибденовых, вольфрамовых и халькогенидно-мостиковых ($X = S, Se, Te$) рениевых кластерных комплексов.

Личный вклад автора. Автором диссертационной работы проводилась разработка методов синтеза всех указанных соединений, выращивание монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа и подготовка проб для аналитических процедур. Интерпретация результатов ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного CHN анализа проводилась автором. Измерение спектроскопических и фотофизических свойств и их интерпретация проводились совместно с д.х.н. Брылевым К.А. (ИНХ СО РАН); результаты ЯМР-спектроскопии обсуждались совместно с к.х.н. Ельцовым И.В. (НГУ). Данные по рентген-индуцированной люминесценции предоставил к.ф.-м.н. Стась Д.В. (ИХКиГ СО РАН), совместно проведена интерпретация результатов. Обсуждение экспериментальных данных, подготовка статей и докладов проводились совместно с научным руководителем и другими соавторами.

Апробация работы. Результаты, полученные в рамках диссертации, представлены соискателем лично на 4 конференциях: 27-ой Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017); Школе-конференции для молодых ученых “Новые тенденции в неорганической химии” (Астрахань, 2018), IV Школе-конференции для молодых ученых “Неорганические соединения и функциональные материалы – ICFM-2017” (Новосибирск, 2017), V Школе-конференции молодых ученых “Неорганические соединения и функциональные материалы” ICFM-2019 (Новосибирск, 2019).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 3 статьях, из них 1 – в рецензируемом российском и 2 - в международных рецензируемых журналах. Все издания входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК РФ. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 4 докладов.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов опирается на современный теоретический и экспериментальный уровень, на котором выполнена работа, о чем свидетельствует воспроизводимость и согласованность экспериментальных данных, подтверждённых различными физико-химическими методами. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых международных и отечественных журналах и представлены на международных и российских конференциях.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п.2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п.7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 145 страницах, включая 71 рисунок и 8 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (184 источника) и приложения. Работа выполнялась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), а также при поддержке грантов РФФИ (20-03-00410, 18-33-20056) и РНФ (19-73-20196).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

Первая глава посвящена обзору химии октаэдрических кластеров на основе ядер $\{M_6X_8\}^{4+}$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br, I$) и $\{Re_6Q_8\}^{2+}$ ($Q = S, Se, Te$), с особым упором на комплексы N-, O-, S-, C-донорных лигандов. Отдельный раздел посвящен реакциям [3 + 2]-циклоприсоединения координированных к различным металлоцентрам азидов с алкинами и нитрилами.

Во *второй главе* описаны использованные в работе реактивы, методики синтеза и исследования полученных соединений.

Третья глава посвящена обсуждению результатов. Подробно обсуждаются методики синтеза полученных в диссертационной работе соединений. Они включают в себя реакции обмена с использованием серебряных солей лигандов; замещение апикальных лигандов с помощью триметилсилильных производных; замещение лигандов, основанное на разнице в рКа кислот; реакции [3 + 2]-циклоприсоединения алкинов и нитрилов к азидному кластерному комплексу. Представлены данные спектров ЯМР, ИК-, ЦВА, результаты рентгеноструктурного анализа и люминесцентные свойства порошков и ацетонитрильных растворов некоторых соединений.

1. Тиолатные комплексы. Тиолатные комплексы синтезировали, исходя из иодидных кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_{14}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) и серебряных солей ароматических полифторированных тиолов (Рис. 1).

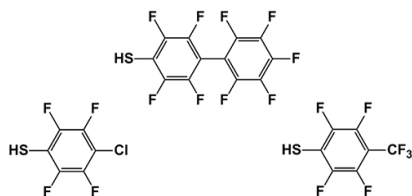
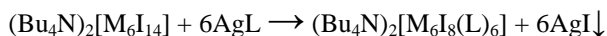


Рис. 1. Полифторированные тиолы

Синтез проводили в колбе, обёрнутой алюминиевой фольгой, во избежание попадания света и разрушения серебряных солей.

Кластерные ядра $\{\text{M}_6\text{I}_8\}^{4+}$, благодаря их жёсткой геометрии, рассматриваются как «укрупнённая» версия металлоцентров с правильной октаэдрической координацией.

Октаэдрическое расположение шести металлических атомов транслируется в соответствующее расположение лигандов L, что в конечном итоге приводит к октаэдрической форме всего кластерного комплекса. Эта закономерность практически не знает исключений и наблюдается также для тиолатных комплексов $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_6]^{2-}$ (Рис. 2) и $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SC}_2\text{H}_5)_6]^{2-}$ (Рис. 3).

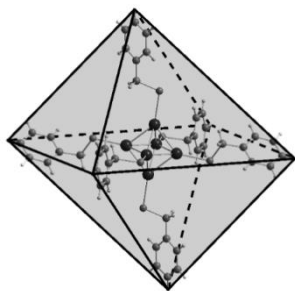


Рис. 2. $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_6]^{2-}$

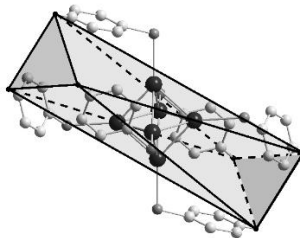


Рис. 3. $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]^{2-}$

До настоящей работы единственным исключением был комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]$ (Sokolov M.N., Mikhailov M.A. et al., *Russ Chem B+*, – 2013. – V. 62, No. 8. – P. 1764-1767).

Данные РСА показали, что расположение лигандов в виде антипризмы наблюдается и в комплексах **1-6** с различной степенью искажения. Соединения **1** и **2**, **3** и **4**, **5** и **6** попарно изоструктурны. На Рис. 4 изображены структуры кластерных анионов на примере а) $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Cl})_6]^{2-}$ (**1**), б) $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_{12}\text{F}_9)_6]^{2-}$ (**3**), в) $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_6]^{2-}$ (**5**).

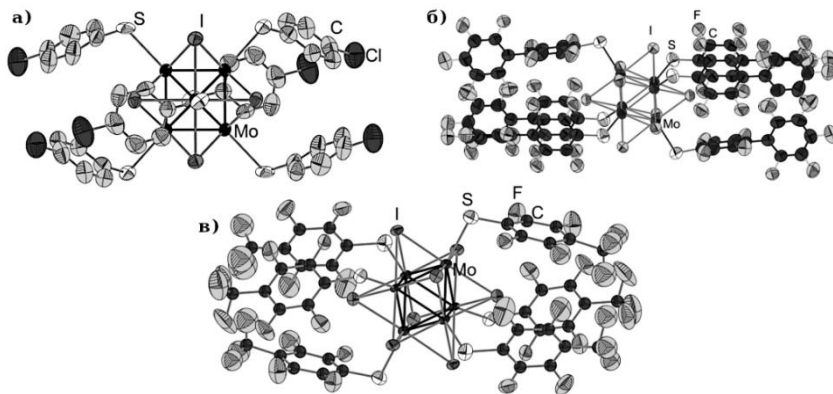


Рис. 4. Структуры кластерных анионов а) $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Cl})_6]^{2-}$ (**1**), б) $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_{12}\text{F}_9)_6]^{2-}$ (**3**), в) $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_6]^{2-}$ (**5**)

Внутримолекулярные расстояния $\text{C}\cdots\text{I}$ внутри кластера составляют 3,4 Å, что значительно меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3,68 Å). Мы предполагаем, что специфическую конформацию полифтортиолатов комплексов определяет электростатическое взаимодействие между отрицательно заряженными атомами иода в кластерном ядре и положительно заряженными атомами углерода ароматических колец, электронная плотность которых смещена к электроотрицательным атомам фтора. В результате образуются анионы цилиндрической формы, с размерами до 2,3 нм (в случае бифенильного производного), что можно использовать для создания люминесцентных жидких кристаллов.

2. Ацетиленидный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$ (7**).** Кластерный ацетиленидный комплекс $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]^{2-}$ (**7**) получен реакцией обмена между $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ и серебряной солью метилпропиолата $\text{AgC}\equiv\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ в хлористом метиле при комнатной температуре. Образование нерастворимого осадка AgI является движущей силой реакции. Получение $\text{AgC}\equiv\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ *in situ* в реакции обмена не имеет каких-либо преимуществ. Выход продукта не превышает 15%, вне зависимости от стехиометрического количества (6 экв.) или избытка серебряной соли, и причины этого не ясны. Вероятно, низкий выход продукта связан с

образованием нерастворимых побочных продуктов в результате связывания частиц серебра с кластерными анионами, которые остаются в осадке вместе с AgI. В самом деле, в электроспреей масс-спектрах были обнаружены пики, относящиеся к

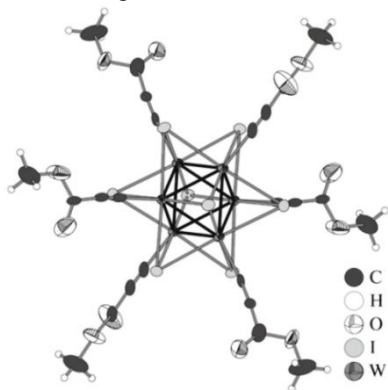


Рис. 5. Структура кластерного аниона $[W_6I_8(C\equiv C-C(O)OCH_3)_6]^{2-}$ (7) (эллипсоиды с 50% вероятностью)

молекулярным ионам $\{Ag[W_6I_8(C\equiv C-C(O)OCH_3)_6]\}^-$. Избыток серебряной соли относительно стехиометрического количества (10 эквивалентов против 6) приводит к более полному и быстрому протеканию реакции, степень полноты её протекания контролировали с помощью электроспреей масс-спектрометрии. На сегодняшний день это первый пример металлорганического соединения, в котором все 6 лигандов L являются С-донорами, для октаэдрических вольфрамовых галогенидных кластеров (Рис. 5).

3. Фосфинатный комплекс (Bu₄N)(H₅O₂)[{Mo₆I₈}(O₂P(C₆F₅)₂)₆] (8). Данный комплекс (Рис.6) получен реакцией лигандного обмена между

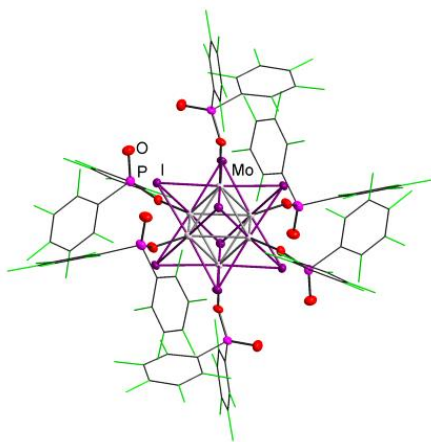


Рис. 6. Кластерный анион $\{Mo_6I_8\}(O_2P(C_6F_5)_2)_6]^{2-}$ (8)

$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](CH_3COO)_6$ и свободной кислотой $HO(O)P(C_6F_5)_2$ при комнатной температуре. Движущей силой реакции является замещение более слабой и летучей кислоты (CH_3COOH) на сильную, нелетучую (расчетное значение pK_a для $P(C_6F_5)_2(O)(OH) \approx 0$). Для достижения полного замещения использовали небольшой избыток $P(C_6F_5)_2(O)(OH)$ (8 эквивалентов кислоты на один моль кластера).

В кристаллической структуре обнаружен лишь один катион Bu_4N^+ на кластерную единицу. В структуре также обнаружены пары атомов кислорода во внешней сфере (одна пара на каждую молекулу кластера) с очень коротким расстоянием $O \cdots O - 2,44 \text{ \AA}$, что отвечает катиону $H_5O_2^+$, который дополнительно взаимодействует с атомами кислорода фосфинатных лигандов посредством достаточно коротких водородных связей ($O_{(H_5O_2)} \cdots O_{(фосфинат)} 2,58$ и $2,66 \text{ \AA}$, Рис. 7).

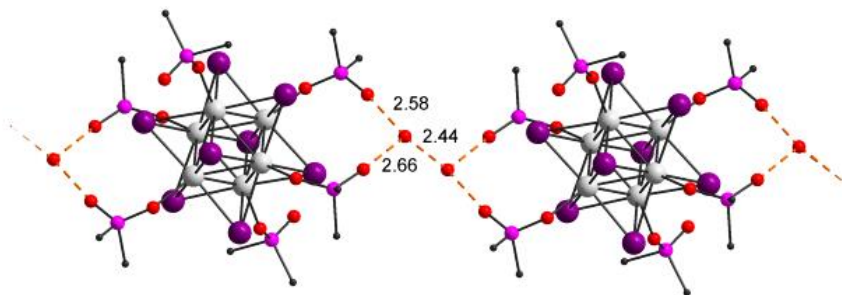


Рис. 7. Фрагмент структуры, короткие водородные связи между кластерным анионом и катионом H_3O_2^+ обозначены пунктиром, ароматические кольца показаны схематично

Циклическая вольтамперограмма (ЦВА), записанная в растворе CH_3CN , показала процесс химически обратимого одноэлектронного окисления при +1.40 В ($\Delta E_{1/2} = 0.07$ В) и восстановления и необратимого восстановления при -1.5 В относительно Ag/AgCl электрода (Рис. 8).

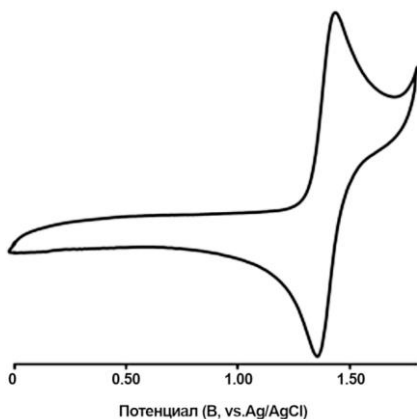


Рис. 8. Циклическая вольтамперограмма $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{H}_5\text{O}_2)[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_6]$ (**8**) в CH_3CN в диапазоне от 0 до 1.8 В при скорости сканирования 100 мВ/с

Потенциал полуволны для процесса окисления достаточно высок и близок к значениям, наблюдаемым в комплексах с ароматическими сульфонатными лигандами $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{X}_6]$, X = п-толуолсульфонат, бензолсульфонат ($E_{1/2} = 1.4 \div 1.5$ В в CH_3CN). Для сравнения, приведены значения потенциалов полуволны для комплексов с перфторированными карбоксилатными лигандами $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{X})_6]$, X = CF_3COO^- , $\text{C}_2\text{F}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ ($E_{1/2} = 1.05 \div 1.08$ В) в том же растворителе, и он заметно ниже, из чего можно

сделать вывод, что потенциал чувствителен к природе лиганда.

4. Кластерные комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{L})_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{L} = \text{N}_3^-, \text{NCS}^-$) (9-12). Нами разработан альтернативный способ синтеза тетрабутиламмонийных солей азидного и изотиоцианатного комплексов с использованием силильных реагентов (Me_3SiN_3 , Me_3SiNCS) и ацетатного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$. Движущей силой является образование триметилсилилацетата, содержащего сильно экзотермичные связи Si–O. Пре-

имущество этого метода состоит в том, единственным твердым продуктом реакции являются соответствующие соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, $\text{L} = \text{N}_3^-, \text{NCS}^-$ (**9**, **10**, **11**, **12**)), поскольку вторым продуктом реакции является $\text{CH}_3\text{COOSiMe}_3$ - летучая жидкость (т. кип. $107,5^\circ\text{C}$). Реакция протекает в CH_2Cl_2 в мягких условиях, при этом аналитически чистый продукт $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ (**9**) был выделен с выходом 84% после 24 часов перемешивания. Реакция между $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{CH}_3\text{COO})_6$ и Me_3SiNCS проводилась в ДМФА при небольшом нагревании (60°C); спустя 24 часа продукт отфильтровали от небольшого количества нерастворимых примесей. Аналитически чистый $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$ (**9**) был получен с выходом 44% диффузией паров диэтилового эфира в маточный раствор. Данный способ применим и к вольфрамовым аналогам: проведены реакции $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8](\text{CH}_3\text{COO})_6$ с Me_3SiN_3 и Me_3SiNCS , в результате чего были получены $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ (**10**) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$ (**12**) с выходами 60% и 40%, соответственно.

5. Азид-алкиновое циклоприсоединение. Азидные комплексы

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ (**9**, **10**) ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) вступают в реакцию с диметилацетилендикарбоксилатом, $\text{MeOOC}\equiv\text{CCOOMe}$ (DMAD), с образованием гексакис(триазолатных) комплексов

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]$ (**13**, **14**) (Рис. 9) с выходами 65 и 75% ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), соответственно.

По результатам рентгеноструктурного анализа можно сделать вывод о симметричной координации триазолатного лиганда в виде монодентатного 4,5-ди(карбометокси)триазол-2-ила. Симметричное расположение триазолатного лиганда означает, что при циклизации происходит 1,2-сдвиг, поскольку связывание азидного лиганда с Mo происходит именно через центральный атом азота N2. Изучение литературы показало, что образование N2-координированного продукта наиболее предпочтительно. Считается, что N1-связанный изомер является кинетическим продуктом реакции [3 + 2]-циклоприсоединения, который изомеризуется в термодинамически стабильный N2-изомер.

Спектральные особенности полученных триазолатных комплексов рассмотрены на примере $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]$ (**13**). Соотноше-

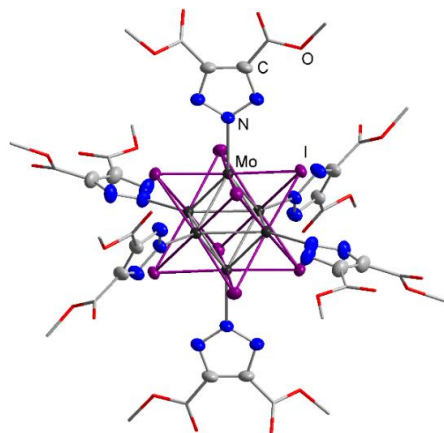


Рис. 9. Структура кластерного аниона $[\text{M}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]^{2-}$ (**13**). Сложноэфирные группы упрощены, разупорядоченные части не указаны, эллипсоиды с 30% вероятностью

ние интенсивностей между протонами триазолатного лиганда и протонами катионов тетрабутиламмония Bu_4N^+ в спектрах ^1H ЯМР соответствует гексазамещённому триазолатному комплексу, что можно использовать для мониторинга полноты протекания реакции и контроля чистоты образцов. Синглетный сигнал от протонов метильных групп лиганда наблюдается при $\delta = 3,89$ м.д., а в углеродном спектре ^{13}C ЯМР наблюдаются три сигнала с $\delta = 161.97, 140.19$ и 52.00 м.д. (Рис. 10) (подтверждено корреляционными 2D ЯМР спектрами $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ НМВС). Такая простая картина свидетельствует об отсутствии динамических процессов и сохранении симметричной N2-координации триазолатного лиганда в растворе. Аналогично для вольфрамового комплекса, с небольшим отклонением хим. сдвигов.

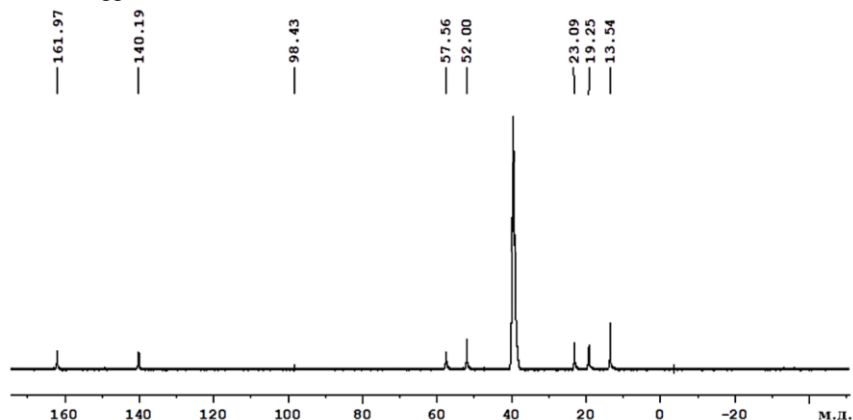


Рис. 10. Спектр ^{13}C ЯМР триазолатного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]$ (**13**)

Реакция молибденового азидного комплекса с несимметричным ацетиленом – метилпропиолатом, также даёт продукт циклизации, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}(\text{COOCH}_3)_6)]$ (**15**), что подтверждается электроспрей

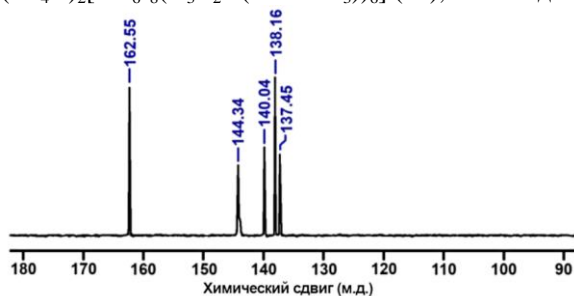


Рис. 11. Спектр ^{13}C ЯМР комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}(\text{COOCH}_3)_6)]$ (**15**) в области 90-180 м.д.

масс-спектрометрией и элементарным анализом. В спектре ^{13}C ЯМР наблюдаются отдельные сигналы при 52.00 (COOCH_3) и 162.67 ($\text{C}=\text{O}$) м.д., и четыре сигнала от атомов углерода триазолатного лиганда при 137.56, 138.30, 140.16 и 144.24 м.д. (Рис. 11).

Такое количество сигналов можно объяснить образованием двух изомеров (Рис. 12), возникающих в результате N1-координации, поскольку

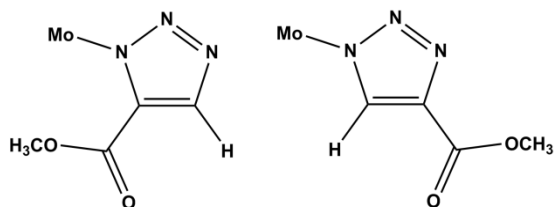


Рис. 12. Образование смеси изомеров 1,4- и 1,5- триазолатного комплекса

поэтому N2-координация должна приводить к единственному продукту. Различия локального магнитного поля вокруг карбоксиметильных углеродов слишком малы, чтобы отразиться в виде экспериментально детектируемых

отличий в химических сдвигах. Сигналы ацетиленовых углеродов свободного метилпропиолата в ^{13}C ЯМР спектре находятся при 79.14 и 74.93 м.д.

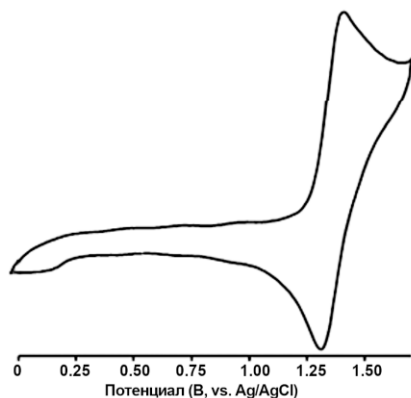


Рис. 13. Циклическая вольтамперограмма $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]$ (**13**) (показана в диапазоне от 0 до 1.7 В) при скорости сканирования 100 мВ/с

Образование продукта циклизации в этой реакции оказалось несколько неожиданным, поскольку терминальные алкины $\text{HC}\equiv\text{CR}$, как правило, не проявляют себя как 1,3-диполярофилы, и чаще вступают в реакции лигандного обмена с азидными комплексами с образованием ацетиленидных комплексов. В ИК-спектре соединения наблюдается исчезновение интенсивной характеристической полосы асимметричных колебаний азидной группы при 2046 см^{-1} , что также является косвенным признаком образования триазолатного цикла.

Циклическая вольтамперограмма для симметричного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]$ (**13**), записанная в растворе образца в CH_3CN , показала химически обратимый процесс одноэлектронного окисления при +1,36 В ($\Delta E_{1/2} = 0.07\text{ В}$) и необратимый процесс восстановления (Рис. 13).

6. Тетразолатные комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{tetrazl})_6]$ (16**, **17**).** В настоящее время известен единственный пример монозамещённого тетразолатного комплекса, полученный в виде двух изомеров из ацетонитрильного рениевого кластера и азид натрия (*Szczepura L.F., Oh M.K., Knott S.A., Chem Commun.* – 2007. – No. 44. – P. 4617-4619; *Durham J.L.,*

Tirado J.N., Szczepura L.F. et al., *Inorg Chem.* – 2012. – V. 51, No. 14. – P. 7825-7836.) (Рис. 14).

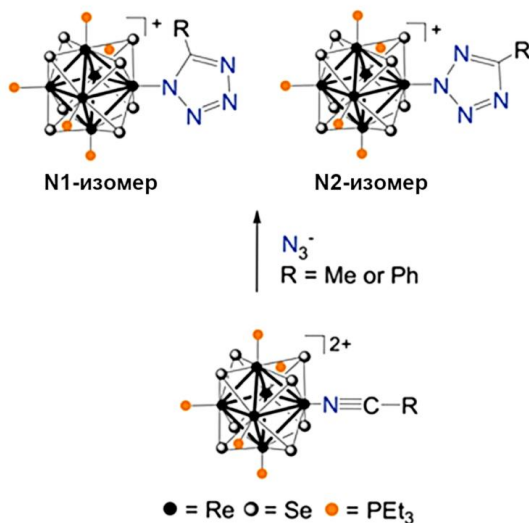


Рис. 14. Образование двух изомеров тетразолатных комплексов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-methyltetrazolate})]^+$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(2,5\text{-methyltetrazolate})]^+$

Кроме того, 5-замещённые органические тетразолы могут быть селективно получены из различных органических нитрилов с азидом натрия (*Fehlhammer W.P., Beck W. Z Anorg Allg Chem.* – 2015. – V. 641, No. 10. – P. 1599-1678) с применением катализаторов, один из которых мы использовали в своей работе (Рис. 15).

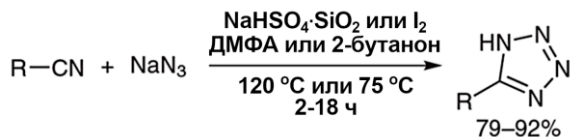


Рис. 15. Синтез тетразолов из нитрилов и азид натрия

В настоящей работе осуществлён синтез тетразолатных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{tetrzl})_6]$ (**16**, **17**) из гексазамещённого азидного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ (**9**) и нитрилов (бензонитрил, пентафторбензонитрил). Реакция циклоприсоединения наблюдалась и с ацетонитрилом, но контроль с помощью ESI-MS показал наличие смеси продуктов состава $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_{6-n}(\text{N}_4\text{C}_2\text{H}_3)_n]$, и выделить гексазамещённый продукт в индивидуальном виде не удалось. В реакции с трихлороацетонитрилом получился весьма неожиданный результат – известный хлоридный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Cl})_6]$. Реакции могут протекать и без использова-

ния катализатора, но при этом образуются смеси частично замещенных продуктов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{tetrzI})_{6-n}(\text{N}_3)_n]$ (контроль ESI-MS) даже при значительных временах реакции. В настоящей работе в качестве катализатора использован I_2 ввиду удобства и хорошей растворимости в большинстве органических растворителей, что обеспечивает гомогенный катализ. I_2 является слабой кислотой Льюиса и поляризует $\text{C}\equiv\text{N}$ связь органических нитрилов, тем самым облегчая [3 + 2]-циклоприсоединение с азидным

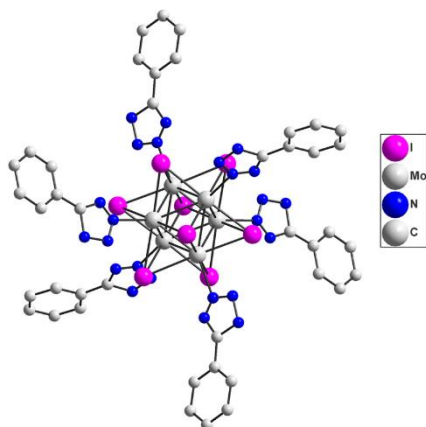


Рис. 16. Кластерный анион фенилтетразолатного комплекса $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4)_6]^{2-}$ (16). Атомы водорода не указаны

фрагментом. Для успешного катализа достаточно 6 мольных процентов I_2 на 1 моль соответствующего нитрила. В реакции $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ (9) с бензонитрилом (Рис. 16) последний выступает в роли реагента и растворителя одновременно. Для получения тетразолатного комплекса (17) из $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ (9) и пентафторбензонитрила необходим дополнительный некоординирующий и высококипящий растворитель, так как исходный азидный комплекс нерастворим в пентафторбензонитриле. В качестве такого растворителя был выбран нитробензол. Экспериментально было установлено, что для полного

протекания реакции необходима закрытая система и постоянное перемешивание с нагревом. Запаянные ампулы с магнитным якорьком помещали на масляную баню ($T_{\text{бани}} = 60\text{ }^\circ\text{C}$) и перемешивали в течение 7-10 суток.

7. Изонитрильные комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{MeNC})_6]^{2+}$ (18-23). Алкилирование цианидных групп халькогенидных комплексов $(\text{PPh}_4)_4[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ или Te) осуществили с помощью триметиллоксония тетрафторбората $(\text{Me}_3\text{O})\text{BF}_4$ и метилтрифлата $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$, которые представляют собой сильные метилирующие агенты, которые необходимы для того, чтобы избежать образования смеси частично алкилированных продуктов, которые получают при использовании CH_3I в качестве метилирующего агента. Изонитрильные комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{MeNC})_6]\text{A}_2$ в первом случае были выделены с умеренным выходом в виде слабо растворимых тетрафторборатных солей ($\text{A} = \text{BF}_4$) из хлористого метилена (18, 20, 22). Использование метилтрифлата позволяет получить гораздо более высокие выходы хорошо растворимых в органических растворителях трифлатных солей ($\text{A} = \text{CF}_3\text{SO}_3$) (19, 21, 23). Проведённые реакции являются первым примером функционализации цианидного лиганда в кластерном

комплексе. Соединения охарактеризованы набором физико-химических методов, в том числе ЯМР-спектроскопией на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{77}Se , ^{125}Te .

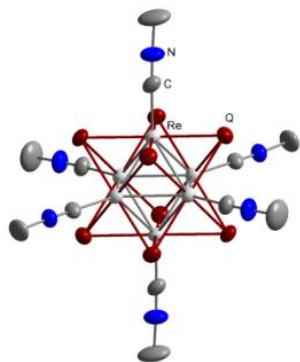


Рис. 17. Структура катионного комплекса $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNCH}_3)_6]^{2+}$. Атомы водорода не указаны

Структура кластерных фрагментов $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ типична для октаэдрических кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^n$: октаэдр Re_6 вписан в куб из восьми μ_3 -мостиковых («внутренних», «шапочных») лигандов Q (Рис. 17). Кластерные ядра представляют собой жёсткую конструкцию, где разница длин связей $\text{Re}-\text{Re}$ и $\text{Re}-\text{Q}$ не превышает 0,1-0,2 Å. Более того, расстояния $\text{Re}-\text{Re}$ и $\text{Re}-\text{Q}$ практически не меняются при переходе от $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ к $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$. Длины связей $\text{Re}-\text{C}$ колеблются в более широких пределах: 2,08–2,14 Å для $\text{Q} = \text{S}$, 2,08–2,13 Å для $\text{Q} = \text{Se}$ и 2,03–2,09 Å для $\text{Q} = \text{Te}$; однако все эти значения соответствуют средним длинам связей $\text{Re}-\text{C}$ в цианидных комплексах (2,10–2,12 Å). Таким образом, различия между лигандами CN^- и CH_3NC не влияют на геометрию ядра кластера, но сильно влияют на электронную структуру, что отражается в электрохимии.

Диметилсульфат является более дешёвым метилирующим агентом, соответственно, его использование более предпочтительно для наработки больших количеств изоцианидных комплексов. Нагревания до 80 °С оказалось достаточно для полного протекания процесса. Подобно вышеописанным экспериментам, добавляли 24 эквивалента метилирующего агента на 1 молекулу кластера. Использование нитробензола в качестве растворителя оказалось более предпочтительным, так как побочный продукт (Ph_4PBF_4) оставался в маточном растворе при кристаллизации, что позволило получить продукты с выходами, близкими к количественным. Растворимость в воде полученных солей ($\text{A} = \text{SO}_4$, $n = 1$) (или системе вода/этанол/нитробензол) понижается в ряду $\text{Q} = \text{S}$, Se , Te (**24**, **25**, **26**).

Циклическая вольтамперометрия $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ ($\text{Q} = \text{S}$, Se , Te) (**19**, **21**, **23**) в CH_3CN (Рис. 18) показала химически обратимый процесс одноэлектронного окисления со значениями $E_{1/2} = +1,71$, $+1,43$ и $+1,05$ В относительно Ag/AgCl для $\text{Q} = \text{S}$, Se и Te , соответственно. Таким образом, способность кластера к окислению возрастает с увеличением атомного номера Q. Исходные цианидные комплексы претерпевают обратимый процесс одноэлектронного окисления в тех же условиях при существенно меньших потенциалах с $E_{1/2} = +0,60$ ($\text{Q} = \text{S}$) $>$ $+0,37$ (Se) $>$ $+0,11$ (Te) В. Это свидетельствует о том, что метилирование цианидных лигандов, приводящее к превращению отрицательно заряженного комплекса

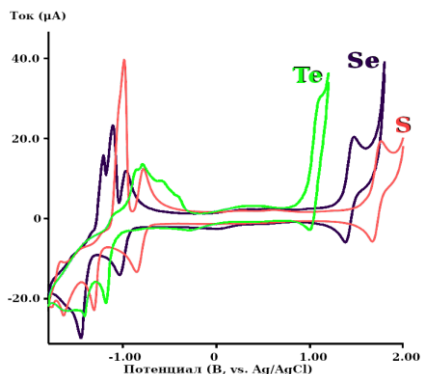


Рис. 18. Циклическая вольтамперограмма $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ (**19**, **21**, **23**) в CH_3CN в диапазоне от +2 до -1.8 В и скорости сканирования 100 мВ/с

Интересно, что для $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ зафиксирован обратимый процесс восстановления ($E_{1/2} = -0.83$ (0.07) Q = S, $E_{1/2} = -1.08$ (0.07) Q = Se), в то время как $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ необратимо восстанавливается при более отрицательных потенциалах ($E = -1.14$ В, -1.43 В).

8. Изонитрильные комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{EtNC})_6]^{2+}$ (27**, **28**, **29**).** Синтез изонитрильных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{EtNC})_6]^{2+}$ (Q = S, Se, Te) (**27**, **28**, **29**) проводили по методикам, аналогичным вышеописанным для метилизоцианидных комплексов. Растворитель – нитрометан – в качестве алкилирующего агента использовали триэтилоксония тетрафторборат. ESI-MS спектрометрия показала наличие однозарядных катионов, отвечающих составу $\{[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNC}_2\text{H}_5)_6]\text{BF}_4\}^+$ (Q = S, Se, Te). В ИК-спектрах наблюдаются характеристичные полосы асимметричных колебаний изонитрильной группы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNC}_2\text{H}_5)_6]\text{SO}_4 \nu_{\text{as}}(\text{NC}) = 2238, 2223, 2184 \text{ см}^{-1}$ для Q = S, Se, Te, соответственно. ЯМР спектр соединения **27** на ядрах ^1H показал наличие двух сигналов этильной группы – δ 1.36 (триплетный сигнал) и δ 4.45 м.д. (квартетный сигнал), что согласуется с данными ЯМР для метилированных комплексов (~4 м.д. характерно для изонитрильных комплексов), то же можно сказать и о ^{13}C ЯМР – наблюдается сигнал δ 109.9 м.д. ($-\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). По совокупности с данными других физико-химических исследований, проведённых в экспериментальной части работы, можно судить об однозначности состава и строения полученных изонитрильных комплексов.

9. Люминесценция. Для ряда комплексов записаны спектры флуоресценции. В растворе наиболее яркую люминесценцию проявил фосфинатный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{H}_5\text{O}_2)[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_6]$ (**8**) ($\lambda_{em} = 675$ нм, $\Phi_{em} = 0.56$, $\tau_{em} = 249$ мкс для деаэрированного раствора) (Рис. 19).

$[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4+}$ в положительно заряженный $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNCH}_3)_6]^{2+}$, приводит к очень большому анодному сдвигу потенциала полуволны, почти на 1 В. Фактически, изоцианидные кластерные комплексы наименее склонны к окислению из всего семейства комплексов, образуемых кластерами $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^n$. При этом склонность к окислению зависит от природы лиганда в координационной сфере и уменьшается в последовательности $\text{L} = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{CN} > \text{PR}_3 > \text{RNC}$, что примерно сопоставимо со спектрохимическим рядом лигандов.

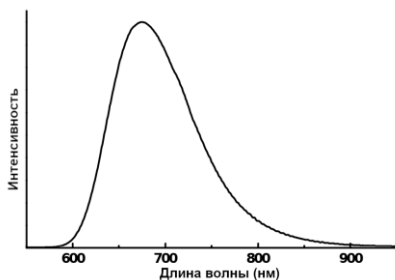


Рис. 19. Спектр эмиссии в CH_3CN $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{H}_5\text{O}_2)[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_6]$ (**8**)

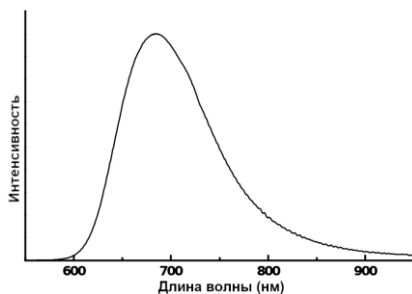


Рис. 20. Спектр эмиссии в твёрдой фазе $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$ (**11**)

сравнению с порошковыми образцами. Для деаэрированных растворов удастся получить относительно высокие значения квантовых выходов – до 42% в случае $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{SC}_4\text{F}_4\text{CF}_3)_6]$ (**6**). Кластерный комплекс **13** демонстрирует умеренный квантовый выход, который несколько ниже в твёрдом теле ($\Phi_{em} = 0.34$ в деаэрированном CH_3CN , $\Phi_{em} = 0.21$ (абс) твёрдая фаза).

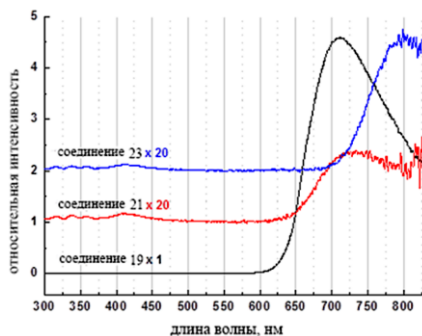


Рис. 21. Рентген-индуцированные спектры люминесценции для **19**, **21** и **23** в твёрдой фазе, увеличенные и смещённые для удобства восприятия

Комплексы **11** и **12** обладают выраженной эмиссией, как в растворе, так и в порошке, причём времена эмиссии и квантовые выходы для молибденового комплекса **11** выше, чем для вольфрамового, что отражает общую тенденцию. В твёрдой фазе изотиоцианатный кластер $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$ (**11**) (Рис. 20) проявил рекордные результаты ($\lambda_{em} = 685$ нм, $\Phi_{em} = 0.56$, $\tau_1 = 139$ (0.35) $\tau_2 = 100$ (0.65) мкс). Комплексы **1-6** проявляют люминесценцию в красной области, что характерно для кластеров $\{\text{M}_6\text{I}_8\}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Вид спектров эмиссии в твёрдой фазе и в CH_3CN практически идентичен. Времена эмиссии и квантовые выходы в деаэрированных ацетонитрильных растворах значительно выше по сравнению с порошковыми образцами.

Соединения **19**, **21** проявляют люминесценцию как в растворе, так и в твёрдом теле. Для соединения **23** эмиссия обнаружена только в растворе. Значения характерны для халькогенидных кластеров рения и не превышают $\Phi_{em} = 0.092$ в деаэрированном CH_3CN (**21**).

В дополнение к спектрам фотолюминесценции для ряда комплексов проведены эксперименты по рентген-индуцированной люминесценции порошков, представленные в автореферате (Рис. 21) на примере изонитрил-

ных кластеров рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6](\text{A})_2$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{A} = \text{SO}_3\text{CF}_3^-, \text{BF}_4^-$) (**18-23**). В настоящее время данные эксперименты набирают популярность в контексте рентгеновской люминесцентной компьютерной томографии или рентгеновской оптической люминесценции (XEOL). Другим возможным применением может стать рентгеновская фотодинамическая терапия для производства высоко цитотоксического синглетного кислорода в живой ткани на произвольной глубине, которая решает проблему обычной фотодинамической терапии, ограниченной поверхностными слоями тканей, глубже которых активное УФ/видимое излучение не проникает. Все соединения проявляют люминесценцию под воздействием рентгеновского излучения с максимумами длин волн в хорошем соответствии с фотоиндуцированной люминесценцией, при значениях 715, 730 и 800 нм для $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ соответственно. Интересно отметить, что Te -содержащие комплексы **22** и **23**, которые не проявили фотоиндуцированной люминесценции в твердой фазе, проявили эти свойства в эксперименте по рентген-индуцированной люминесценции, по-видимому, благодаря присутствию более тяжелого халькогена (Te) с высокой электронной плотностью, что обеспечивает большее объемное поглощение рентгеновского излучения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые эффективные методы направленного синтеза октаэдрических кластерных комплексов $\{\text{M}_6\text{I}_8\}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) и $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) с C -, N - и S -донорными лигандами, как путём лигандного обмена с использованием серебряных и триметилсилильных производных, так и с помощью модификации лигандов в координационной сфере в реакциях с электрофильными реагентами и в реакциях $[3 + 2]$ -циклоприсоединения.

2. Тиолатные комплексы обладают уникальным геометрическим строением с ориентацией полигалогензамещённых ароматических групп в виде антипризмы. Данный эффект предположительно связан с электростатическим взаимодействием между отрицательно заряженными атомами иода в кластерных ядрах и положительно заряженными атомами углерода ароматических колец, электронная плотность на которых смещена к электроотрицательным атомам фтора. Фотофизические параметры тиолатных комплексов с полифторароматическими лигандами существенно превосходят описанные в литературе для незамещённых тиолатных комплексов.

3. Разработана методика синтеза азидных и изотиоцианатных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с использованием ацетатного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{OAc})_6]$ и триметилсилильных производных $(\text{CH}_3)_3\text{Si-L}$ ($\text{L} = \text{N}_3^-, \text{NCS}^-$) путём лигандного обмена. Движущей силой реакции является образование триметилсилацетата $(\text{CH}_3)_3\text{SiOOCCH}_3$.

4. Показано наличие яркой фото- и рентген-индуцированной люминесценции изотиоцианатных $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) и фосфинатного $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_6]$ комплексов, что подтверждает предположение о том, что для достижения яркой и продолжительной фотолюминесценции октаэдрических кластеров необходимо присутствие таких терминальных лигандов как анионы сильных кислот.
5. Разработан способ модификации координированных азидных лигандов реакцией $[3 + 2]$ -циклоприсоединения с образованием триазолатных и тетразолатных лигандов. Показано, что для протекания азид-алкинового циклоприсоединения необходимо наличие электроноакцепторных заместителей у алкина. Присутствие катализатора (I_2), проявляющего свойства Льюисовской кислоты, для поляризации CN-связи значительно ускоряет реакцию циклоприсоединения ароматических нитрилов к координированному азиду.
6. Разработаны методики модификации цианидных лигандов в рениевых кластерах $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) путём их алкилирования с образованием стабильных изонитрильных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{RNC})_6]^{2+}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$). Различия между CN⁻ и RNC лигандами не влияют на геометрию кластерного ядра, но оказывают значительное влияние на электронную структуру и окислительно-восстановительные свойства.
7. Соединения, содержащие катион $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), проявляют фотофизические свойства, характерные для халькогенидных кластеров рения. Данные изонитрильные комплексы показали также наличие рентген-индуцированной люминесценции, при этом комплекс $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$ демонстрирует значительное красное смещение полосы эмиссии по сравнению со спектрами фотолюминесценции в растворе.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Mikhailov M.A., Abramov P.A., Mironova A.D., Gallyamov M.R., Sheven' D.G., Pervukhin V.V., Sokolov M.N. Methyl Propiolate Cluster Complex $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$ // Russ. J. Coord. Chem. – 2019. – V. 45. – N. 1. – P. 56-61.
2. Mikhailov M.A., Mironova A.D., Brylev K.A., Sukhikh T.S., Eltsov I.V., Stass D.V., Gushchin A.L., Kitamura N., Sokolov M.N. Functionalization of $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ clusters by methylation of cyanide ligands activity // New J. Chem. – 2019. – V. 43. – N. 41. –P. 16338-16348.
3. Mironova A.D., Mikhailov M.A., Gushchin A.L., Sukhikh T.S., Brylev K.A., Gushchin A.L., Eltsov I.V., Gogyunov E.I., Brel V.K., Sokolov M.N. Synthesis, Structure and Luminescence Properties of a $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ Complex with $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PO}_2$ Ligands // Z Anorg Allg Chem. – 2019. – V. 645. – N. 18-19. – P. 1135-1140.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Mironova A.D., Mikhaylov M.A. Coordination of isonitril and polyfluoro-substituted thiolate ligands to octahedral clusters of molibdenum, tungsten and rhenium, IV School-conference of young scientists "Inorganic compound and functional material" ICFM-2017, Novosibirsk (Russia), 2017, P. 110.
2. Mironova A.D., Mikhaylov M.A., Sokolov M.N. Coordination of isonitril and polyfluoro-substituted thiolate ligands to octahedral clusters of molibdenum, tungsten and rhenium, 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, 4th Conference-School for Young Researchers "Physicochemical Methods in Coordination Chemistry", N. Novgorod (Russia), 2017, P. Y10.
3. Mironova A.D., Mikhaylov M.A., Sokolov M.N. Synthesis and properties of cluster isonitrile complexes $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$, The Russian National Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry. «InorgChem 2018». The School-Conference for Young Scientists "Novel Trends in Inorganic Chemistry" InorgChem-2018, Astrakhan (Russia), 2018, P. 263.
4. Mironova A.D. Ligands modification in clusters of molibdenum, tungsten and rhenium. V School-conference of young scientists "Inorganic compound and functional material" ICFM-2019, Novosibirsk (Russia), 2019, P. 54.

Миронова Алина Дмитриевна

**НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ
МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ С С-, N-, S-ДОНОРНЫМИ
ЛИГАНДАМИ**

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата
химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 03.12.2020.

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

Печать оперативная. Печ. Л1,5. Уч.-изд. л. 1,25 Тираж 120. Заказ № 149

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090