

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

ВОРОТНИКОВА Наталья Андреевна

**СИНТЕЗ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Шестопалов Михаил Александрович

Новосибирск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Методы синтеза кластерных комплексов с кластерным ядром $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$	12
1.2. Методы синтеза кластерных комплексов с кластерным ядром $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$ и $\{Mo_6I_8\}^{4+}$	14
1.3. Способы модификации кластерных комплексов.....	15
1.3.1. Обмен катионов	16
1.3.2. Замещение внешних лигандов	19
1.3.2.1. Синтезы с солями серебра.....	19
1.3.2.2. Замещение легкоуходящих групп	20
1.3.2.3. Другие способы замещения лигандов.....	22
1.4. Люминесцентные свойства кластерных комплексов	23
1.5. Области применения кластерных комплексов и материалов на их основе	26
1.5.1. Кластерные комплексы	26
1.5.2. Жидкие кристаллы на основе кластерных комплексов молибдена	30
1.5.3. Материалы на основе кластерных комплексов и матриц-носителей различной природы	32
1.5.3.1. Покрытие поверхности материала-носителя неорганической природы кластерными комплексами.....	32
1.5.3.2. Включение кластерных комплексов в матрицу-носитель неорганической природы.....	34
1.5.3.3. Включение кластерных комплексов в металл-органические координационные полимеры	37
1.5.3.4. Покрытие поверхности материала-носителя органической природы кластерными комплексами.....	39
1.5.3.5. Включение кластерных комплексов в матрицу-носитель органической природы.....	40
1.6. Заключение	47
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	48
2.1. Материалы и измерительные приборы	48
2.2. Синтезы кластерных комплексов.....	49

2.3. Получение материалов на основе кластерных комплексов	53
2.4. Методы характеристики полученных комплексов и материалов.....	55
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	58
3.1. Синтез, структура и свойства кластерных комплексов	59
3.1.2. Строение и кристаллическая структура кластерных комплексов 1-9	60
3.1.3. Синтез и строение кластерного комплекса 11	62
3.1.4. Окислительно-восстановительные свойства комплексов 10 и 11	64
3.1.5. Магнитные свойства соединения 11	65
3.1.6. Эффект Яна-Теллера для соединения 11	66
3.1.7. Люминесценция кластерных комплексов 1-10	68
3.1.8. Фотосенсибилизационные свойства кластерных комплексов 1-9	71
3.2. Материалы на основе полистирола и кластерных комплексов	73
3.2.1. Получение материалов $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$	73
3.2.2. Получение материалов $\{Mo_6X_8\}@PS-COOH$, $\{Mo_6X_8\}@PS-Py$	76
3.2.4. Люминесценция материалов.....	80
3.2.5. Цитотоксические показатели полученных материалов $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$, $PS-SH$ $\{Mo_6I_8\}@PS-COOH$ и $PS-COOH$	82
3.3. Материалы на основе фторопласта Ф-32Л.....	84
3.3.1. Синтез кластерных комплексов 12-14.....	84
3.3.2. Получение материалов на основе Ф-32Л.....	87
3.3.3. Люминесценция комплексов 12-14 и материалов на их основе с Ф-32Л.....	91
3.3.3. Антибактериальная активность материалов на основе комплексов 12-14 и Ф-32Л	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	97
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	100
БЛАГОДАРНОСТИ.....	113
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	114
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	116

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВЗМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь

ДПД – 2,3-дифенил-*para*-диоксан

ДМФА – диметилформаид

ЖК – жидкие кристаллы

КВЭ – кластерные валентные электроны

МОКП – металл-органические координационные полимеры

МЭК – метилэтилкетон

ОГ – оксид графена

ПВП – поливинилпирролидон

ПММА – полиметилметакрилат

ППО – полипропиленоксид

ПФВ – поли(*para*-фенилен-винилен)

ПЭГ – полиэтиленгликоль

ТГФ – тетрагидрофуран

УФО – ультрафиолетовое облучение

ФДТ – фотодинамическая терапия

VEDT-TTF или ET – бис-(этилендитио)-тетратиафульвален,

BDT-TTP – 2,5-бис-(1,3-дителиол-2-илиден)-1,3,4,6-тетратиапентален

Pu – пиридин

Методы анализа, упоминаемые в тексте диссертационной работы

ГПХ – гелепроникающая хроматография

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ФКС – фотон-корреляционная спектроскопия

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

DFT – density functional theory, Теория функционала плотности

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Красные люминофоры и материалы на их основе перспективны с точки зрения применения в областях жизнедеятельности человека, например: оптики (солнечные ячейки, оптоволокно), сенсорики, например, на кислород, защиты окружающей среды (разложение красителей), биологии (биовизуализация) и медицины (фотодинамическая терапия) и пр. Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена проявляют ярко-красную люминесценцию с большими временами жизни люминесценции, что позволяет прогнозировать их возможное применение в указанных выше областях.

Фотофизические показатели кластерных комплексов являются устойчивыми, т.е. комплексы не склонны к фотовыгоранию, однако, они обладают низкой гидролитической устойчивостью. Так, например, в водной среде они зачастую подвергаются полному или частичному гидролизу, в присутствии следов воды способны димеризоваться. Включение комплексов в матрицу позволяет повысить их устойчивость. Однако фотофизические характеристики могут заметно уменьшиться.

Таким образом, систематическое изучение зависимости люминесценции и стабильности кластерных комплексов от таких факторов, как лигандное окружение, взаимодействие с матрицей и др. является актуальным направлением работ в данной области. Кроме того, стоит отметить, что за последние несколько лет было выполнено большое количество исследований по всему миру, посвященных данной тематике, что также подтверждает значимость представленной работы.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», номер гос.регистрации: 0300-2014-0010. Кроме того, работа была выполнена в рамках проектов РФФИ (12-03-31670, 14-03-92612, 15-33-20083), РНФ (14-14-00192) и гранта ГПРФ МК-180.2017.3.

Степень разработанности темы исследования

На момент начала выполнения диссертационной работы в литературе был собран достаточно обширный базис фундаментальных знаний. Многие авторы в своих работах

упоминали о принципиальной возможности использования комплексов в тех или иных областях, однако, реальных, подтвержденных экспериментами данных, было очень мало. С 2014 года появляется большое количество статей, в том числе и работы, вынесенные на защиту данной диссертационной работы, направленных на демонстрацию прикладных применений. Большинство исследований выполнено с использованием не самих комплексов, а кластер-содержащих материалов на основе матриц, как органической, так и неорганической природы. Этот факт связан с тем, что сами по себе кластерные комплексы зачастую обладают низкой устойчивостью, и многие из них претерпевают гидролиз в водных условиях. Использование материалов как матрицы-носителя открывает большое количество способов формирования люминесцентных материалов различной морфологии, например, микро- и наночастицы, микроволокна, а также цельный материал. Каждая из этих модификаций имеет свое актуальное применение.

Развитие синтетических подходов как к синтезу кластерных комплексов, так и к получению люминесцентных материалов на их основе является актуальной задачей ввиду большого потенциала использования полученных материалов в различных областях. При этом большой интерес представляет изучение и систематизация люминесцентных характеристик с целью дальнейшего целенаправленного развития этой области химии.

Цель работы состоит в том, чтобы синтезировать новые галогенидные кластерные комплексы молибдена и получить люминесцентные материалы на их основе. В рамках достижения данной цели решались следующие **задачи**:

1. синтез новых октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена $[\{Mo_6X_8\}L_6]^{2-}$ с терминальными лигандами L органической или неорганической природы;
2. характеристика кластерных комплексов набором физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, СНN-анализ, рентгеноструктурный анализ и др.);
3. получение люминесцентных материалов на основе кластерных комплексов молибдена и органической матрицы, а именно, полистирола или сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена (Ф-32Л);
4. изучение люминесцентных свойств (квантовый выход, времена жизни и максимум эмиссии люминесценции) полученных кластерных комплексов и люминесцентных материалов на их основе;
5. оценка эффективности генерации синглетного кислорода кластерными комплексами;

б. оценка цитотоксичности и антибактериальной активности полученных материалов.

Научная новизна работы

В ходе выполнения работы впервые получены комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или $\text{I}, \text{L} = \text{OTs}^-$; $\text{X} = \text{Br}$ или $\text{I}, \text{L} = \text{PhSO}_3^-$; $\text{X} = \text{I}, \text{L} = \text{NO}_3^-$ и $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-$. Для этих комплексов, а также для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{L} = \text{NO}_3^-$ изучены люминесцентные свойства, а именно, квантовый выход, времена жизни и максимум эмиссии люминесценции. Выявлена прямая корреляция люминесцентных свойств с эффективностью генерации синглетного кислорода кластерными комплексами.

Оригинальным методом синтеза получен кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ и изучены его люминесцентные характеристики. Химическим и электрохимическим окислением $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ получен комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$, который является первым примером выделенного в твердом виде окисленного галогенидного кластерного комплекса молибдена.

Впервые получены материалы на основе модифицированного полистирола и кластерных комплексов молибдена, имеющие морфологию сферических частиц. Кроме того, предложены методы получения материалов на основе сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена (коммерческое название Ф-32Л), содержащего, высоколюминесцентные кластерные комплексы молибдена $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$. На основе материалов с $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ были получены частицы, пленочные образцы и микрогабаритные волокна.

Продемонстрирована принципиальная возможность применения полученных материалов в качестве агентов для биовизуализации, самоочищающихся покрытий и сенсоров на кислород.

Результаты данной работы являются существенным вкладом не только в фундаментальные знания в области кластерной координационной химии, но и имеют ценность для дальнейшего развития возможностей практических применений кластерных комплексов.

Практическая значимость работы

Полученные данные о закономерностях люминесцентных свойств от внутреннего и внешнего лигандного окружения позволят целенаправленно получать кластерные комплексы с заданными фотофизическими показателями. Также оригинальные методы полу-

чения материалов позволяют варьировать морфологию материалов для конкретных применений. В зависимости от морфологии полученные материалы могут выступать в роли агентов для визуализации биологических объектов и фотодинамической терапии, могут быть использованы в качестве сенсоров на наличие кислорода в системе и самоочищающихся покрытий, обладающих антибактериальными свойствами.

Данные по кристаллическим структурам новых соединений, полученных в рамках настоящего исследования соединений, депонированы в банках структурных данных и являются общедоступными.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя этапы получения кластерных комплексов методом высокотемпературного ампульного синтеза и дальнейшей их модификации в условиях растворных синтезов с использованием солей серебра. Характеризация полученных соединений проводилась на современном оборудовании при использовании общепризнанных методов, таких как рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, элементные CHN и ЭДС анализы, спектроскопия ядерного магнитного резонанса и др.

Сферические полимерные частицы на основе матрицы полистирола и кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ получены двумя способами, а именно, пропиткой заранее полученной модифицированной матрицы (с тиольными группами) раствором кластерного комплекса, а также в условиях радикальной сополимеризации стирола с функциональными мономерами (метакриловая кислота и 4-винилпиридин) в присутствии кластерных комплексов. Полученные методом сополимеризации материалы исследованы с помощью гель-проникающей хроматографии и ядерного магнитного резонанса. Морфология всех частиц изучена методами просвечивающей и сканирующей электронных микроскопий и фотон-корреляционной спектроскопии, а также элементным анализом, а именно, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Полимерные микро- и наночастицы, микроволокна и пленочные образцы были получены при растворении кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ в этилацетате вместе с полимерным материалом Ф-32Л и дальнейшим формованием необходимой морфологии.

Эмиссионные спектры для полученных кластерных комплексов и материалов регистрировались при помощи чувствительного к красному свету датчика. Квантовые выходы определены с использованием абсолютных квантовых выходов фотолюминесценции при использовании измерительной системы Hamamatsu Photonics, C9920-03.

В ходе работы контроль достоверности результатов выполнялся проведением перекрестных анализов. Достоверность оценки цитотоксического и антибактериального эффекта полимерных материалов подтверждена тремя сходящимися данными.

Положения, выносимые на защиту:

- оригинальные данные по синтезу 11 октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена, 8 из которых были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа;
- метод синтеза окисленного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$, а также данные по изучению его парамагнитных свойств (методами магнитной восприимчивости, электронного парамагнитного резонанса, рентгено-структурного анализа и расчетов по теории функциональной плотности);
- методы получения полимерных люминесцентных материалов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{PS-SH}$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{PS-COOH}$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{PS-Py}$ на основе кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ и модифицированного полистирола (тио-, карбокси- и пиридиновыми группами, соответственно);
- метод синтеза кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$, а также методы получения материалов различной морфологии на основе представленного комплекса и матрицы сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена, коммерческое название Ф-32Л;
- результаты изучения люминесцентных свойств полученных кластерных комплексов и материалов;
- метод получения пленочных материалов на основе $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ и матрицы Ф-32Л и результаты изучения влияния наличия кислорода в системе на интенсивность люминесценции материалов;
- результаты изучения цитотоксичности и антибактериальной активности полученных материалов.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов, подготовке статей и тезисов докладов. Диссертантом были лично выполнены син-

тезы всех указанных в экспериментальной части новых соединений, а также были получены материалы на основе органических матриц и кластерных комплексов, проведены эксперименты по изучению генерации синглетного кислорода с использованием метода ЯМР и биологические исследования по определению цитотоксичности материалов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{PS-SH}$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{PS-COOH}$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{PS-Py}$ при помощи МТТ-теста.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях российского и международного уровней: VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер–2012» (Новосибирск, Россия, 2012), 2012), 50–ая, 51–ая, 52–ая и 53–ая Международные научные студенческие конференция «Студент и научно–технический прогресс» (Новосибирск, Россия, 2012-2015), международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов–2013» (Москва, Россия, 2013), VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии “Менделеев – 2014” (Санкт–Петербург, Россия, 2014), XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Казань, Россия, 2014), Международные семинары III и IV International Workshop of Transition Metal Clusters, IWTMC (Беникасим, Испания, 2012; Новосибирск, Россия, 2014), Международная экологическая студенческая конференция (Новосибирск, Россия, 2014), Конференция для молодых ученых “Current Topics in Organic Chemistry” (Шерегеш, Россия, 2015), IX Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев-2015» (Санкт-Петербург, Россия, 2015), 48–ой Международный конгресс по химии «IUPAC-2015» (Пусан, Корея, 2015), Международный семинар «CLUSPOM-Altay» (Алтай, Россия, 2015), Международный семинар «CLUSPOM-1» (Ренн, Франция, 2016), XIII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, Россия, 2016), V Молодежная конференция по молекулярной и клеточной биологии института цитологии РАН (Санкт-Петербург, Россия, 2016), Байкальская школа-конференция по химии (Иркутск, Россия, 2017), IV Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017 (Новосибирск, Россия, 2017), 27–ая Международная Чугаевская конференция по химии координационных соединений и 4–ая школа-конференция для молодых ученых «Physicochemical Methods in Coordination Chemistry» (Нижний Новгород, Россия, 2017).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 25 докладов.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах различного уровня и высокая оценка на российских и международных 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» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 113 страницах, основной текст работы содержит 62 рисунка и 14 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (134 наименований) и двух приложений, в которых приведены дополнительные данные по диссертационной работе, а также рентгеноструктурные данные.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Термин «cluster» впервые ввел американский ученый *F.A. Cotton* в работе [1], где он определил металлокластеры, как соединения, содержащие химическую связь металл-металл: «*Metal atom cluster is a finite group of metal atoms that are held together mainly, or at least to a significant extent, by bonds directly between the metal atoms, even though some nonmetal atoms may also be intimately associated with the cluster*». Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена [$\{Mo_6X_8\}L_6\]^n$ (X – Cl, Br или I; L – органический или неорганический внешний лиганд) в общем случае представляют собой октаэдр из атомов молибдена, вписанный в куб из атомов галогена таким образом, что каждый атом галогена находится над треугольной гранью октаэдра и является μ_3 -мостиковым лигандом. Такая система, а именно $\{Mo_6X_8\}^{4+}$, получила название кластерного ядра и является основой данных соединений. Также каждый атом молибдена дополнительно координирован шестью терминальными или "внешними" лигандами, которые могут быть как органической, так и неорганической природы. Внешние лиганды вносят огромный вклад в свойства кластерных комплексов, а относительная легкость их замещения позволяет достаточно свободно получать или усиливать требуемые характеристики. Кластерные комплексы известны благодаря большому количеству интересных для практики свойств, например, выдающимся люминесцентным характеристикам, высокой рентгеновской контрастности за счет наличия большого количества атомов тяжелых элементов, способностью к генерации синглетного кислорода и т.д. Данные вещества вызывают интерес ученых с начала 60-х годов XX века, и особенно в последние 10-15 лет, ввиду богатого набора потенциальных применений их разнообразных свойств. Представленный литературный обзор по смыслу разделен на два раздела, а именно, исторический аспект развития химии кластерных комплексов молибдена в целом, и освещение тех работ, где показаны практически значимые результаты для дальнейших применений.

1.1. Методы синтеза кластерных комплексов с кластерным ядром $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$

Первые примеры получения галогенидных кластерных комплексов относят к работам *W. Blomstrand* 1859 года [2], однако, в то время было чрезвычайно сложно понять строение полученных комплексов. К 1910 году была установлена только эмпирическая формула кластерных комплексов молибдена и было показано, что лишь 6 из 14 атомов галогена подвержены замещению при действии щелочи [3]. Также было выявлено, что молибден в таких соединениях находится в степени окисления +2. В работе *L. Crossman*

была детально изучена система связей в $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$ [4]. Чуть позже *F.A. Cotton* опубликовал расчеты молекулярных орбиталей в $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ [5].

В работах *C. Brosset* [6] было проведено детальное изучение строения $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$ на примере соединений $\text{H}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом рентгеноструктурного анализа. В работе *P. Vaughan* также изучена структура кластерного ядра на примере $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7]. Позже, в 1967 году было показано, что сам бинарный дихлорид молибдена MoCl_2 также является кластерным комплексом и представляет собой слоистое соединение [8], в котором четыре внешних лиганда из шести связаны с двумя соседними кластерными комплексами в экваториальной плоскости, что соответствует итоговой формуле $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}]$ [9] (Рис. 1).

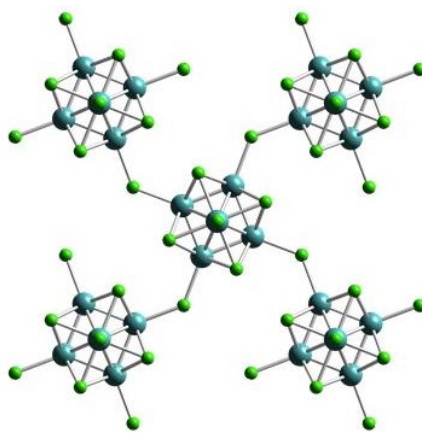
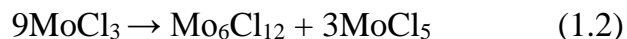


Рис. 1. Строение $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_{4/2}\text{Cl}_2]$

В 1959 году в работе *J. Sheldon* [10] было заявлено, что дихлорид молибдена устойчив вплоть до 800°C в вакууме, а при дальнейшем повышении температуры разлагается на молибден и хлориды молибдена различного состава MoCl_n , $n > 2$; он не подвергается разложению при кипячении в концентрированной серной кислоте и царской водке. В дальнейшем было показано, что MoCl_2 в спиртовом растворе представляет собой ионы, что говорит о том, что полимер $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}]$ переходит в молекулярное соединение ионного типа [10].

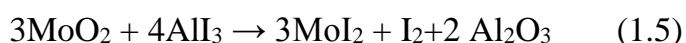
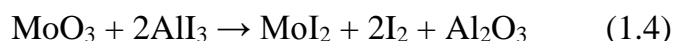
Способы получения дихлорида молибдена можно разделить на два типа, а именно, восстановление высших хлоридов молибдена металлами, например, алюминием [11] (уравнение 1.1) или их термическое разложение (уравнение 1.2). В настоящее время дихлорид молибдена получают путем взаимодействия стехиометрических количеств пентахлорида молибдена и молибдена (уравнение 1.3) в запаянной вакуумированной ампуле при температуре 800°C , в течение 72 часов. Прямое получение дихлорида молибдена из молибдена и хлора осложняется тем, что хлор находится в газообразном состоянии.



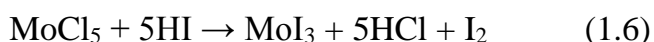
Одним из наиболее важных и хорошо изученных хлоридных кластерных соединений молибдена является, так называемая кислота состава $\text{H}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, которая получается при кипячении MoCl_2 в концентрированной соляной кислоте [12]. При последующем упаривании раствора образуются игольчатые кристаллы желтого цвета. Важность этого вещества, как отмечает *J. Sheldon*, заключается в том, что при перекристаллизации из хлороводородной кислоты получается чистый продукт $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также при прогреве кислоты в вакууме образуется чистый дихлорид молибдена MoCl_2 .

1.2. Методы синтеза кластерных комплексов с кластерным ядром $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$

Первые синтезы дибромида молибдена MoBr_2 заключались либо в разложении трибромидов MoBr_3 в инертной атмосфере при температуре 350°C [2, 13], либо в пропускании паров брома с газом-носителем над нагретым до $700\text{-}800^\circ\text{C}$ металлическим молибденом. Диiodид молибдена MoI_2 получали путем нагревания MoCl_5 в токе сухого HI . Отмечается, что нагревание в запаянной ампуле смеси молибдена и йода приводит к образованию двух продуктов – диiodида и триiodида молибдена. Однако, нагрев этой же смеси без доступа кислорода приводит к получению чистого MoI_2 . Было показано, что действие расплавленного иодида алюминия на окислы молибдена также приводит к образованию диiodидов молибдена (уравнение 1.4, 1.5) [14].



Еще одним методом синтеза является получение диiodида молибдена, который включает в себя разложение триiodида, полученного по реакции (уравнение 1.6) в вакууме (10^{-3} мм Hg) при 100°C [14].



Известен также способ получения дигалогенидов молибдена из MoCl_2 и LiX ($\text{X} = \text{Br}$ или I). Несмотря на устойчивость и инертность внутренних лигандов, все же в условиях расплавных реакций и высоких температур происходит замещение. Реакция проводится в присутствии большого избытка галогенида лития в запаянной ампуле при температуре плавления солей лития в течение нескольких минут. Затем к остывшему плаву до-

бавляют воду, и целевой дигалогенид остается в осадке. Далее полученный осадок очищают путем растворения в теплом растворе разбавленной щелочи и переосаждают раствором концентрированной галогенводородной кислоты. После чего осадок сушат при 200°C, получая на выходе целевые дигалогениды MoX_2 ($X = \text{Br}, \text{I}$). [6] Позднее было показано, что добиться полного замещения внутренних лигандов крайне сложно, зачастую получают смеси различного состава $\{\text{Mo}_6\text{X}_n\text{Y}_{8-n}\}$ ($n = 0-8$) [15, 16].

Кристаллы $\text{Mo}_6\text{Br}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путем нагревания молибдена и HBr в запаянной ампуле при температуре 700°C и давлении 3000 атм. [17] В данной работе была полностью уточнена структура и особенности химических связей $\text{Mo}_6\text{Br}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Показано, что дибромид $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$ является изоструктурным аналогом дихлорида молибдена $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$.

В настоящее время дибромид и диiodид молибдена MoX_2 получают путем высокотемпературного ампульного синтеза из стехиометрических количеств молибдена и галогена в запаянной кварцевой ампуле при высоких температурах ($X = \text{Br}$, [8, 18]) и ($X = \text{I}$, [8]) в течение 24-72 часов с количественным выходом. Такие соединения также, как и MoCl_2 [12], представляют собой полимерные материалы $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_2\text{Br}_{4/2}]$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_2\text{I}_{4/2}]$, в которых четыре из шести внешних лигандов разделены между соседними молекулами в экваториальной плоскости. В литературе отмечается, что дигалогениды слабо растворяются в распространенных органических растворителях, а также практически нерастворимы в воде. Так, дибромид $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_2\text{Br}_{4/2}]$ в смеси этанол/вода (1/1) может быть лишь незначительно растворен даже при аппарата Сокслета за три дня [19].

1.3. Способы модификации кластерных комплексов

Как упоминалось выше, внутренние лиганды в кластерных комплексах достаточно инертны и не подвергаются легкому и быстрому замещению. Однако, внешние лиганды могут быть замещены даже в условиях мягкого растворного синтеза. В данном разделе будет рассмотрено не только замещение внешних лигандов, но также и замена катионов, которая часто связана с переводом вещества из органического растворителя в воду и наоборот, а также электрокристаллизация солей кластерного комплекса в присутствии способной к окислению/восстановлению молекулы. Кластерные комплексы, в зависимости от заряда внешнего лиганда L и общего заряда кластерного иона, могут быть анионными, нейтральными и катионными.

1.3.1. Обмен катионов

К первому известному кластерному соединению этого семейства, выделенному в виде соли с катионом металла, можно отнести калиевую соль $K_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6] \cdot 6H_2O$, которая была получена при сливании растворов дихлорида молибдена в концентрированной кислоте и хлорида калия в воде. При охлаждении из раствора выпадают тонкие гексагональные пластины кластерного комплекса. Именно эту работу можно считать пионерской в данной области, поскольку впервые было показано замещение катиона H_3O^+ на катион K^+ [20]. На данный же момент, самыми распространенными и удобными в использовании кластерными комплексами с катионом металла можно считать $Cs_2[\{Mo_6X_8\}X_6]$. Получение таких соединений проводится также, как и синтез дигалогенидов молибдена, методом высокотемпературного ампульного синтеза. Соли получают либо из галогенида цезия, галогена в виде простого вещества и молибдена, либо, как в случае хлоридных кластерных комплексов, из дигалогенида молибдена и галогенида цезия. Более того, на этапах изучения поведения кластерных комплексов в различных условиях было синтезировано несколько анионных кластерных комплексов и с другими металлами в качестве катионной части состава $A[\{Mo_6X_8\}X_6]$, где $A = Fe^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$, а $X = Cl$ или I [21]. Такие кластерные комплексы получены путем высокотемпературного ампульного синтеза из MoX_2 в присутствии стехиометрического количества MX_2 ($M = Cd$ или Pb) при температуре 850-1000 °С в течение 24-48 часов. В случае с железом условия проведения реакции были теми же, в качестве источника железа использовался FeX_3 ($Mo + 11MoX_2 + FeX_3$).

Способы получения большинства анионных кластерных комплексов сводятся к замене неорганического на органический катион, зачастую сопровождающиеся переходом из одного растворителя в другой. Одним из первых примеров кластерных комплексов, полученных таким путем – это метод предложенный *J. Sheldon*, который заключается в добавлении к щелочному раствору $MoBr_2$ или MoI_2 избытка соответствующей галогеноводородной кислоты и галогенида тетраэтиламмония. В результате выпадает осадок малорастворимой соли $(Et_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}X_6]$. Однако данный метод не позволяет получить комплексы $(Et_4N)_2[\{Mo_6I_8\}X_6]$, вместо которых образуется полимерное соединение $[\{Mo_6I_8\}X_4]$, что, по-видимому, обусловлено низкой растворимостью MoI_2 в бромисто- и йодистоводородной кислотах. Однако стоит отметить, что непросушенные тетрагалогенидные производные растворяются в горячем пиридине с добавлением соответствующей кислоты и могут быть закристаллизованы из этого раствора в виде гекса-замещенных солей пиридиния $(PyH)_2[\{Mo_6X_8\}X_6]$ ($X = Br$ или I). [6] Описано замещение катионов H^+ (H_3O^+), K^+ , Na^+ или Cs^+ на NH_4^+ , Bu_4N^+ [7, 12, 22] и пр.

Методом электрокристаллизации также было получено большое количество солей с органическими катионами, например, $(\text{ET})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\cdot\text{THF}$ (Рис. 2) [23]. Такие соединения могут выступать молекулярными проводниками за счет наличия функциональных молекул BEDT-TTF (или ET, бис-(этилендитио)-тетратиафульвален) или BDT-TTP (2,5-бис-(1,3-дителиол-2-илиден)-1,3,4,6-тетратиапентален) (Рис. 2) [24], которые при окислении приобретают заряд $1+$. Кроме того, в литературе есть данные об использовании подобных фторпроизводных молекул (Рис. 3, структуры 1, 2 и 3). Эти молекулы являются донорами электронов, что позволяет им образовывать ди- или тримеры, а также одно- или двумерные органические цепи. Возможность перекрытия ВЗМО кластерного комплекса и ВЗМО катиона создает предпосылки для электронной проводимости конечных соединений [25].

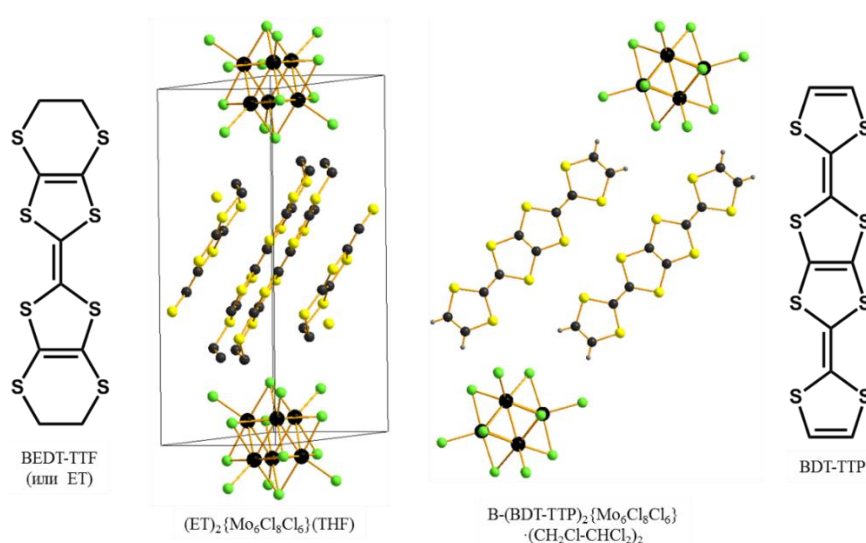


Рис. 2. Фрагменты кристаллических структур кластерных комплексов

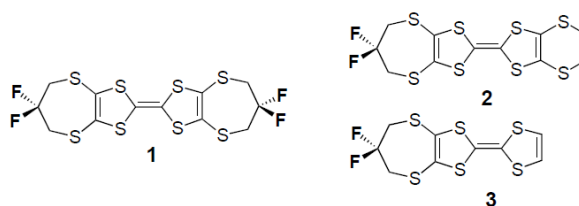


Рис. 3. Фтор-производные молекулы: бис-(2,2'-дифторпропилендитио)-тетратиафульвален (1), (этилендитио)-(2,2'-дифторпропилендитио)-тетратиафульвален (2), 2,2'-дифторпропилендитиотетратиафульвален (3)

К 2014 году в работе [26] методом электрокристаллизации были получены кристаллы кластерной соли $(\text{coronene})_3[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ (Рис. 4), содержащей в качестве катиона окисленный коронен. Коронен является полициклическим ароматическим углеводородом, который состоит из шести поликонденсированных бензольных колец. Хотя в статье

и указано, что полученный комплекс не обладает выдающимися сверхпроводниковыми свойствами, однако в дальнейшем, как ожидают авторы, при использовании двухзарядного коронена может наблюдаться появление сверхпроводимости при относительно высокой температуре.

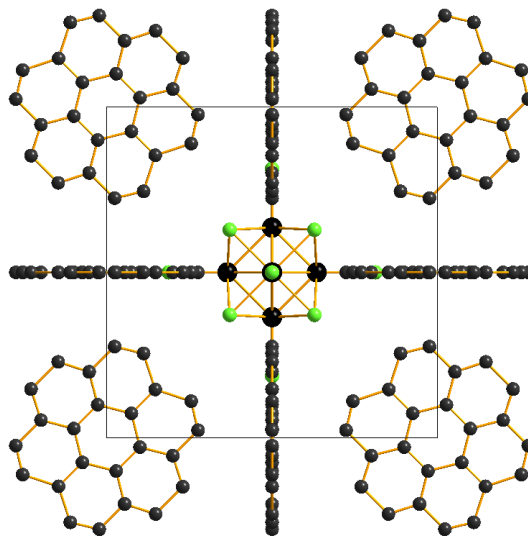


Рис. 4. Кристаллическая структура $(\text{coronene})_3[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$

В некоторых случаях при смешивании двух растворов солей металлов переходного ряда тетрабутиламмонийной соли кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{NCS})_6]$ в ДМФА, образуются соли сложного состава $[\text{M}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{NCS})_6]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ или Cd) [18]. Аналогичная по строению комплексная соль $[\text{Ca}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ (Рис. 5, а) была получена из соли кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и кластерного комплекса $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$. Если проводить аналогичную реакцию в присутствии OPPh_3 в смеси ацетонитрил/вода вместо ДМФА, то происходит образование кластерного комплекса $[\{\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]_\infty$ полимерного строения [27] (Рис. 5, б). При проведении реакции в условиях сольватермального синтеза помимо полимерного продукта образуется еще один кластерный комплекс состава $[\{\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_5\}\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot \text{OPPh}_3$ [28]. В отсутствие соли кальция образуется соединение состава $[\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3]_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ [29].

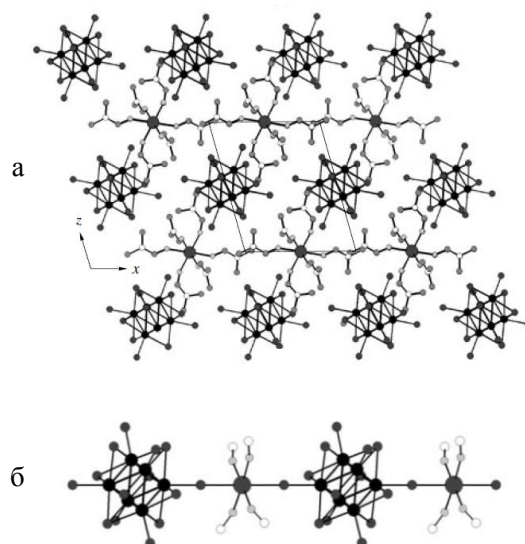


Рис. 5. Упаковка катионов и анионов в структуре $[\text{Ca}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ (а), бесконечная цепочечная структура $[\{\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]_\infty$ (б)

Получение кластерных комплексов с органическими катионами дало развитие синтезу комплексов с органическими лигандами. Удобство перехода именно на органические катионы заключается в том, что такие кластерные комплексы растворяются в органических растворителях гораздо лучше, чем с неорганическими катионами, что в свою очередь, способствует проведению большого количества реакций по замещению внешних лигандов как органической, так и неорганической природы.

1.3.2. Замещение внешних лигандов

1.3.2.1. Синтезы с солями серебра

Замещение внешних лигандов позволяет варьировать свойства кластерных комплексов и именно поэтому важным направлением является развитие синтетических подходов к получению новых кластерных соединений. Пожалуй, самым распространенным и одновременно простым является подход к замещению лигандов путем добавления к растворам кластерных комплексов солей серебра. Впервые это показал *F.A. Cotton* в 1965 году, добавляя к спиртовому раствору $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4]$ растворы солей серебра [30]. Он отметил, что происходит замещение $\frac{1}{3}$ атомов хлора с образованием осадка AgCl . Факт замещения одной трети лигандов навел на мысль о том, что в системе кластерного комплекса кластерное ядро $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ очень устойчиво, а внешние лиганды подвержены достаточно быстрому замещению. Позже было показано, что при добавлении к цезиевым или тетрабутиламмонийным солям кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$ шести эквивалентов солей с самыми различными анионами происходит полное замещение внешних

лигандов на остатки этих кислот. По данной методике было получено большое количество кластерных комплексов состава $[\{Mo_6X_8\}L_6]$, где $L = NO_3^-$ ($X = Cl, Br$) [31], NO_2^- ($X = Cl, Br$) [31], NCO^- ($X = Cl, Br$) [32], CH_3COO^- ($X = Cl$ [33]), $CH_3C_6H_4SO_3^-$ ($X = Cl$ [33, 34], $X = I$ [35]), CF_3COO^- ($X = Cl$ [33], Br [36], I [37]), $C_3F_7COO^-$ ($X = Cl, Br, I$) [38], $SC_6F_4H^-$ ($X = I$ [39]), $OC_6H_4\text{-}para\text{-}(NO_2)^-$ ($X = I$ [40]), $OC_6H_3\text{-}2,4\text{-}(NO_2)_2^-$ ($X = I$ [40]) и пр. Часто такие кластерные комплексы являются более удобными стартовыми соединениями по сравнению с исходными комплексами, где внешние лиганды – это достаточно прочно координированные Cl^- , Br^- или I^- . Так, например, в работе *D. Johnston* было показано, что в кластерном комплексе $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}(CF_3SO_3)_6]$ все шесть внешних лигандов могут быть замещены в условиях мягкой растворной химии [33]. Этот подход в дальнейшем позволяет осуществить замещение внешних лигандов на нейтральные, такие как ru , $OPPh_3$, с образованием катионных кластерных комплексов типа $[\{Mo_6X_8\}L_6]^{4+}$ [41, 42]. Эта схема значительно упрощает синтез конечных кластерных комплексов ввиду наличия лабильных внешних групп после первого этапа замещения. Кроме того, по похожей методике было получено несколько кластерных комплексов сложного состава. В качестве лигандов использовали электрон-насыщенные металлоорганические цианидные комплексы $[CrMn(CO)_2CN]^-$ и $[CrRu(PPh_3)CN]$, в результате реакции с которыми образовывались продукты состава $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}((\mu\text{-}NC)Mn(CO)_2Cr)_6]$ и $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}((\mu\text{-}NC)Ru(PPh_3)_2Cr)_6]$ [43].

В литературе встречаются также примеры получения кластерных комплексов с различными лигандами в присутствии солей серебра и необходимого лиганда *in situ*. Так например, было получено два комплекса состава $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NCSe)_6]$ ($X = Cl$ или Br) из $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}X_6]$ и $KCSe$ в присутствии $AgNO_3$. Таким образом, анион легко диссоциирующей соли может занять место лиганда, тогда как соответствующий галоген выпадет в осадок в виде AgX [32]. Подобным образом были получены $[\{Mo_6X_8\}(NCS)_6]^{2-}$ ($X = Br$ [44], I [45]), $[\{Mo_6Br_8\}(CN)_6]^{2-}$ [44], $[\{Mo_6X_8\}(N_3)_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br$) [46] и $[\{Mo_6Cl_8\}F_6]^{2-}$ [47], $[\{Mo_6I_8\}(C=CC(O)OMe)_6]^{2-}$ [48].

1.3.2.2. Замещение легкоходящих групп

Кроме синтезов с солями серебра существует еще один действенный способ получения кластерных комплексов с весьма интересными и сложно устроенными внешними лигандами. Подход заключается в получении на первом этапе кластера, содержащего сильно основные лиганды OMe^- или OEt^- и пр. Такие кластерные комплексы получают

путем взаимодействия дигалогенида молибдена с метилатом или этилатом натрия в соответствующем абсолютном спирте при кипячении в инертной атмосфере. С хорошим выходом получается шестизамещенный продукт $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OMe})_6]^{2-}$ (Рис. 6). Более того, в более жестких условиях из $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4]$ был получен кислородный кластерный комплекс состава $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6(\text{OCH}_3)_8\}(\text{OCH}_3)_6]$. Он по структуре похож на галогенидные аналоги [49]. Метокси-замещенные кластерные комплексы легко вступают в реакции замещения с более сильными кислотами. Так при взаимодействии с фенолом были получены комплексы состава $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6(\text{OMe})_8\}(\text{OPh})_6]$, $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6(\text{OMe})_4(\text{OPh})_4\}(\text{OPh})_6]$ [50], строение которых схоже со строением исходного кластерного комплекса.

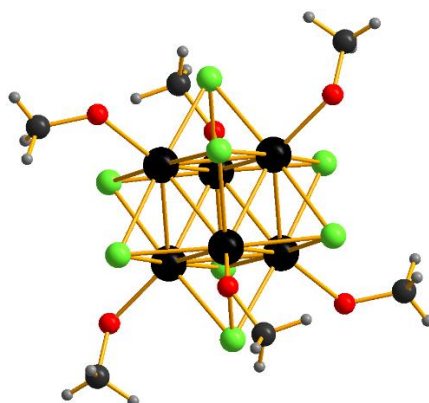


Рис. 6. Кластерный анион $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OMe})_6]^{2-}$

В присутствии мольного эквивалента пирен- или антрацен-карбоновой кислоты из $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OMe})_6]^{2-}$ комплексов были получены кластерные комплексы состава $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{pyrene-COO})_6]^{2-}$ и $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{anthracene-COO})_6]^{2-}$ (Рис. 7 а, в) [51].

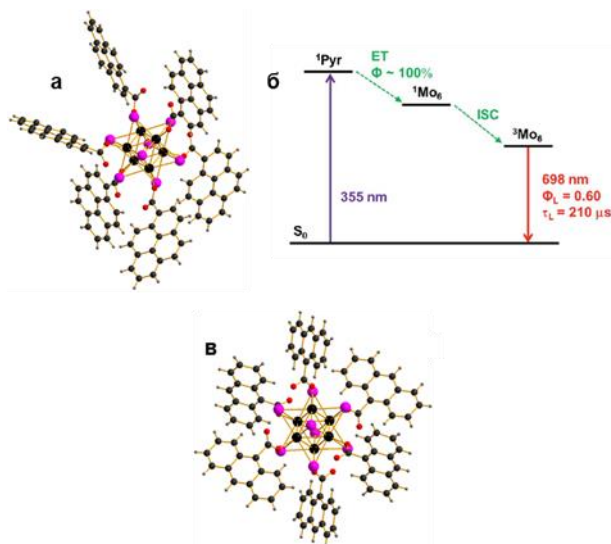


Рис. 7. Кристаллическая структура $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{pyrene-COO})_6]^{2-}$ (а), $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{anthracene-COO})_6]^{2-}$ (в), б – схема транспорта энергии в системе лиганд-кластерное ядро. ET – передача энергии, ISC – межсистемная передача энергии, NR – безызлучательный переход

Схожим образом были получены тиолатные комплексы $A_2[\{Mo_6Cl_8\}(SEt)_6]$ ($A = Bu_4N^+$ или PPN^+ , из которых далее были получены $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}(SBn)_6]$, $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}(SPh)_6]$, $(PPN)_2[\{Mo_6Cl_8\}(SBu)_6]$ [52].

1.3.2.3. Другие способы замещения лигандов

Кроме описанных выше способов существует еще несколько подходов, которые также стоит упомянуть. Интересно отметить, что кластерные комплексы в водных условиях самопроизвольно гидролизуются, меняя внешние лиганды на воду или гидроксогруппы. [53, 54] Было изучено, как именно кристаллизуется кластерный комплекс с разным количеством воды в кристаллической структуре $[\{Mo_6I_8\}(OH)_4(H_2O)_2] \cdot nH_2O$ ($n = 2, 12, 14$) [55]. Так, например, при $n = 2$ вода существует в виде димеров состава $(H_2O)_2$, а в случае $n = 12$ и 14 молекулы воды упаковываются в сети подобно классическим клатратными системам.

Достаточно типичной реакцией дигалогенидов MoX_2 является взаимодействие с галогеноводородными кислотами или галогенидами органических катионов с образованием комплексов $[(Mo_6X_8)X_6]^{2-}$ [1, 6, 56]. При этом возможно замещение всех шести терминальных галогенидных лигандов с образованием комплексов $[(Mo_6X_8)L_6]^{2-}$, где $X = Cl, Br, I$; $L = F, Cl, Br, I$. Такие комплексы были подробно изучены методом ЯМР на ядрах ^{95}Mo и ^{19}F [15, 16, 57, 58]. Циклическая вольтамперограмма раствора $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ в ацетонитриле выявляет одноэлектронные переходы при потенциалах -1.53 и -1.56 В, соответствующие образованию окисленных и восстановленных форм $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^-$ и $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{3-}$ [59].

Стоит помнить, что в растворных реакциях именно растворитель и растворимость соединений в нем часто играют главную роль. Так, например, можно использовать слабую растворимость хлорида натрия в спиртовых растворах. Авторами [60] были получены фенолятные комплексы состава $A_2[\{Mo_6Cl_8\}(OC_6H_5)_6]$ и $A_2[\{Mo_6Cl_8\}(OC_6H_5)_6]$ ($A = ((C_6H_5)_4As)^+$ или $((CH_3)_4N)^+$) по реакции взаимодействия $AsCl$ с $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_4]$ в присутствии $NaOC_6H_5$. Движущей силой реакции является выпадение нерастворимого в спирте $NaCl$.

Также встречаются примеры прямого замещения внешних галогенидов на сильные нейтральные нуклеофилы. Даже при простом растворении дихлорида молибдена в этиловом спирте в присутствии различных фосфинов происходит замещение внешних галогенид-лигандов. Так были получены кластерные комплексы $[Mo_6Cl_{12}(PEt_3)_2]$,

$[\text{Mo}_6\text{Cl}_{11}(\text{PEt}_3)_3]$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{X}_3(\text{PEt}_3)_3]$ X = Br или I [61]. С помощью хроматографии удалось также выделить в индивидуальном виде *trans*- $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_2]$ R = n-C₃H₇, n-C₄H₉, n-C₅H₁₁ и *cis*- $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4(\text{P}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3)_2]$ [62].

Таким образом, с помощью вышеперечисленных методов можно менять не только катионную часть кластерного комплекса, но также и лигандное окружение, что, как известно, может кардинально изменить свойства кластерных комплексов. Среди таких свойств особое место занимают люминесцентные свойства.

1.4. Люминесцентные свойства кластерных комплексов

Одно из основных свойств, которое проявляют галогенидные кластерные комплексы молибдена – это яркая люминесценция в видимой и ближней инфракрасной областях спектра с временами жизни до нескольких сотен микросекунд, что позволяет относить их к фосфоресцентным люминофорам. Квантовый выход люминесценции иногда достигает почти 80 %. Кластерные комплексы характеризуются достаточно широким спектром эмиссии. Долгое время химия кластерных соединений с ядром $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ была в тени, потому что для исходных кластерных соединений $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$, где X = Cl, Br или I показатели люминесценции падают при переходе вниз по группе галогенов. Однако, при замещении галогенидных лигандов, зачастую максимальные показатели люминесценции наблюдаются у кластерных комплексов молибдена именно с ядром $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$. Люминесцентные характеристики кластерных комплексов изучены достаточно полно и на сегодняшний день выявлено большое количество закономерностей. О механизме люминесценции говорить сложно ввиду наличия многоядерной системы, но исследователи сходятся во мнении, что основной вклад в люминесценцию вносит именно кластерное ядро [63-65].



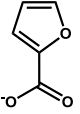

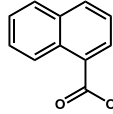
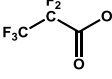

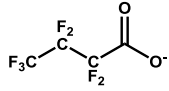
На примере кластерного аниона $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ была изучена зависимость люминесценции от растворителя, в котором производятся измерения [66]. В качестве катионов были использованы K⁺ и (C₂H₅)₄N⁺, в зависимости от растворимости в конкретном растворителе. Так, например, при съемке в ДМФА, метиловом спирте и в ДМСО интенсивность люминесценции со временем падает, причем, в ДМСО скорость падения настолько высока, что нет возможности записать спектр исходного кластерного комплекса. Как предполагают авторы, общая интенсивность люминесценции падает в связи с тем, что растворитель, взаимодействуя с кластерным комплексом, переводит его в не люминесцирующую форму за счет взаимодействия с внешними лигандами и их замещением. Однако такого эффекта в темноте не наблюдалось, что говорит об обязательной фотоактивации

процесса. Также было показано, что времена жизни люминесценции не зависят от катиона, т.к. в растворе ДМСО не было обнаружено существенных различий. Также было показано, что наличие кислорода заметно тушит люминесценцию, но в растворе соляной кислоты наличие кислорода не играло заметной роли, тогда как время жизни люминесценции увеличивалось с повышением концентрации соляной кислоты. Из общих закономерностей также выявлено, что в протонных растворителях времена жизни люминесценции и квантовый выход в среднем ниже, чем в апротонных [66, 67]. Так, например, если время жизни и квантовый выход люминесценции для кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в 6М HCl равняются 13.5 мкс и 0.017, соответственно, то в ацетонитриле показатели вырастают более, чем в 10 раз и равны они 180.0 мкс и 0.19 [66].

Однако, замена катиона все же может приводить к изменению люминесцентных свойств. Так, например, было показано, что кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ обладает более высоким квантовым выходом ($\Phi_{\text{эм}} = 0.1$), нежели аналог с 4-винилбензилтриметиламмониевым катионом (4-ViBnNMe_3^+ , $\Phi_{\text{эм}} = 0.01$). Авторы предполагают, что снижение показателей можно объяснить вовлечением сопряженной ароматической системы катиона $(4\text{-ViBnNMe}_3)^+$ в процессы переноса энергии. Ожидается, что люминесценция может существенно увеличиться при вовлечении такого кластерного комплекса в полимеризацию за счет наличия двойной связи в катионе и, соответственно, разрушении ароматической системы [68].

Пожалуй, кульминационной работой, проведенной в области изучения и систематизации данных по изменению люминесценции у кластерных комплексов можно назвать статью, посвященную синтезу и детальному изучению зависимости между остатком кислоты и фотофизическими свойствами [69]. Был получен ряд кластерных комплексов состава $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}^-$, $\alpha\text{-C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{COO}^-$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{COO}^-$) путем взаимодействия $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ с соответствующими солями серебра в хлористом метиле. Также для сравнения были взяты ранее синтезированные кластерные комплексы с $\text{L} = \text{CF}_3\text{COO}^-$, $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$. В данной статье авторы находят прямую зависимость между pK_a используемой кислоты и показателями люминесценции. Так, например, при увеличении pK_a исходной кислоты снижаются показатели люминесценции, такие как квантовый выход и время жизни люминесценции (Табл. 1). Данное наблюдение позволяет в перспективе управлять фотофизическими свойствами кластерных комплексов в зависимости от дальнейшего применения.

Фотофизические и спектроскопические показатели для кластерных комплексов $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8]L_6$

L								
pK _a	4.76	5.03	3.16	4.20	3.69	0.18	0.52	0.18
Φ _{эм}	0.48	0.51	0.58	0.62	0.59	0.73	0.67	0.60

Далее в работе *S. Akagi* данная закономерность была проверена, подтверждена и расширена как для иодидных кластерных комплексов, так и для бромидных (Приложение 1, Табл. 1.1) [70].

Очень распространено среди люминесцентных неорганических соединений использование разветвленных и полициклических молекул в качестве лигандов, выполняющих роль антенн, которые в свою очередь приводят к усилению люминесценции. Так, упомянутый выше кластерный комплекс $[Mo_6I_8(pyrene-COO)_6]^{2-}$ обладает высокими квантовыми выходами ввиду наличия у лигандного окружения разветвленных π-систем, обладающих высоким поглощением и передающим эту энергию на кластерный комплекс. Схематичный механизм представлен на рисунках 7 б. Полученное вещество является прекрасными кандидатами для кислородных датчиков и сенсбилизации синглетного кислорода [51].

Иногда при рассмотрении характеристик люминесценции оценивают константы излучательного (k_r) и безызлучательного (k_{nr}) переходов. Соответственно от их соотношения друг к другу зависят показатели люминесценции. Люминесцентные показатели известных кластерных комплексов собраны в Приложении 1, Табл. 1.1.

Кластерные комплексы $(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8](SBn)_6$, $(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8](SPh)_6$, $(PPN)_2[Mo_6Cl_8](SBu)_6$ не обладают выдающимися фотофизическими свойствами, значения квантовых выходов не превышают 0.064, а времена жизни не превышают 27 мкс.[71] Снижение показателей полученных кластерных комплексов по сравнению с исходным кластерным комплексом $[Mo_6Cl_8]Cl_6]^{2-}$ ($\Phi_{эм} = 0.19$, $\tau_{эм} = 180$ мкс), по-видимому, обусловлено большой константой k_r безызлучательного перехода (уравнения 2.1, 2.2).

$$\tau_{эм} = \frac{1}{(k_r + k_{nr})} \quad (2.1)$$

$$\Phi_{эм} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2.2)$$

Кроме лигандного окружения и катионного состава люминесцентные показатели зависят и от внешних факторов, таких как растворитель, наличие кислорода в атмосфере и

температуры. Зачастую при повышении температуры и повышении количества кислорода в растворителе или в атмосфере, люминесцентные показатели падают [40]. Стоит отметить, что кластерные комплексы способны к проявлению как фотолюминесценции (Приложение 1, Табл. 1.1), катодолюминесценции [72], так и рентгенлюминесценции [73]. Последние два способа перевода кластерного комплекса в возбужденное состояние стали применяться лишь в последние несколько лет, и они открывают еще больший потенциал применения кластерных комплексов и материалов на их основе в различных областях. Стоит упомянуть, что для кластерных комплексов с люминесценцией неразрывно связана способность генерировать активные формы кислорода [54, 73-75], о которой будет сказано ниже в литературном обзоре и в обсуждении результатов данной диссертационной работы.

1.5. Области применения кластерных комплексов и материалов на их основе

С получением все больших и больших знаний о химии кластерных комплексов мобилирована, несколько групп в разных странах всего мира стали активно работать в направлении поиска возможных областей применения этих соединений. Сегодня сложно назвать область, для которой кластерные комплексы не подходили бы. На данный момент они уступают коммерческим объектам, однако стоит отметить, что в некоторых областях имеют существенно более выгодные характеристики. Исходя из представленных выше подходов ясно, что кластерные комплексы достаточно легко переносят замещение внешних лигандов, а также обмен катионов. Функционализация кластерных комплексов за счет модификации катионов и/или лигандов позволяет найти огромное количество применений начиная от оптики, электроники, энергетики (солнечные батареи) и заканчивая медициной и биологией.

1.5.1. Кластерные комплексы

Одним из важных и активно развивающихся направлений применения кластерных комплексов являются фотокаталитические процессы. Так на примере некоторых систем была успешно продемонстрирована фотокаталитическая способность кластерных комплексов к разложению красителя Родамина Б, что, соответственно, приводит к обесцвечиванию раствора. Разложение красителя в присутствии комплекса $[\{Mo_6Br_8\}(N_3)_6]^{2-}$ происходит за 150 минут. Реакция, как предполагают авторы, происходит по механизму, приведенному на рис. 8. При облучении кластерный комплекс переходит в возбужденное состояние, генерируя активную форму, которая при взаимодействии с водой приводит к об-

разованию OH^\bullet . Гидроксильный радикал способен окислять краситель, тем самым переводя его в итоге в углекислый газ и воду [76]. Данное исследование наглядно продемонстрировало перспективы применения кластерных комплексов выступать в качестве окислителя для различных загрязнений в условиях облучения солнечным или искусственным светом.



Рис. 8. Схема взаимодействия кластерного комплекса с родамином Б

Большое количество углекислого газа становится все большей проблемой современного человечества. В случае получения из CO_2 углеводородов можно с одной стороны уменьшить его содержание в атмосфере, а с другой стороны, это может быть полезным в вопросах энергетики. В работе [77] показана активность кластерных комплексов $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ в реакции восстановления углекислого газа до метанола в воде (Рис. 9 а, б). В качестве источника дополнительных протонов использовали триэтиламин. За 24 часа проведения реакции (облучение видимым светом) с первым комплексом образовалось 6679.45 ммоль/Г_{катализатора} спирта, а в реакции со вторым образовалось 5550.53 ммоль/Г_{катализатора} спирта.

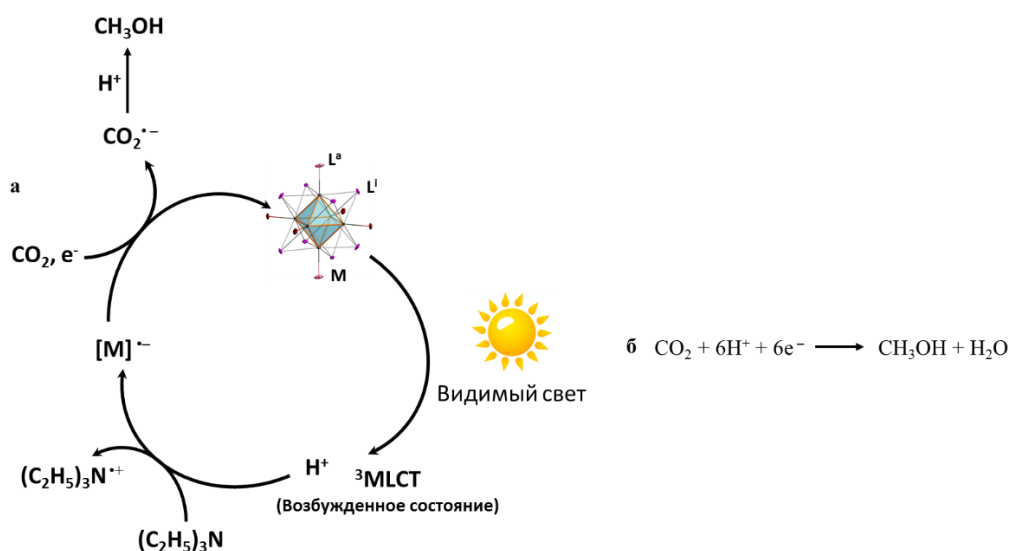


Рис. 9. Возможная схема превращения углекислого газа в метанол (а) и уравнение реакции (б)

Покрытие поверхностей тонкими пленками из кластерных комплексов может найти применение в области оптических технологий. Так на основе кластерных комплексов методом электрофоретического осаждения были получены пленочные материалы. Авторы в качестве исходного кластерного комплекса взяли $Cs_2[Mo_6Br_8]Br_6$ и проверили его растворимость в таких растворителях, как вода, этанол, пропан-1-ол, ацетилацетон, ацетон и метилэтилкетон (МЭК). Два последних растворителя показали достаточную растворимость комплекса и устойчивость раствора. Для каждого растворителя были подобраны условия, в которых дисперсия или раствор были бы устойчивы в течение хотя бы 10 минут для проведения электрофоретического осаждения. Интересно отметить, что в случае этанола для приготовления прозрачного раствора необходимо добавить немного воды. Далее полученный раствор был помещен в межэлектродное пространство. Роль катода играет стальная пластинка, а роль анода – полупроводниковая подложка из оксида индия-олова (Рис. 10 а). Под действием напряжения кластерные анионы осаждаются на аноде, образуя пленку. Пленочные материалы под УФО, выращенные из различных растворителей представлены на рис. 10 б. Важно отметить, что по данным сканирующей электронной микроскопии в случае воды и пропанола на поверхности пленок образуются кристаллы и частицы $Cs_2[Mo_6Br_8]Br_6$, тогда как в случае других растворителей пленочные материалы имеют более мелко-зернистую и однородную поверхность. Люминесцентные свойства полученных материалов были измерены как функция от времени облучения и было показано, что со временем интенсивность люминесценции падает, однако, наибольшей интенсивностью обладают образцы, полученные из МЭК (М10, М20, М30) [78].

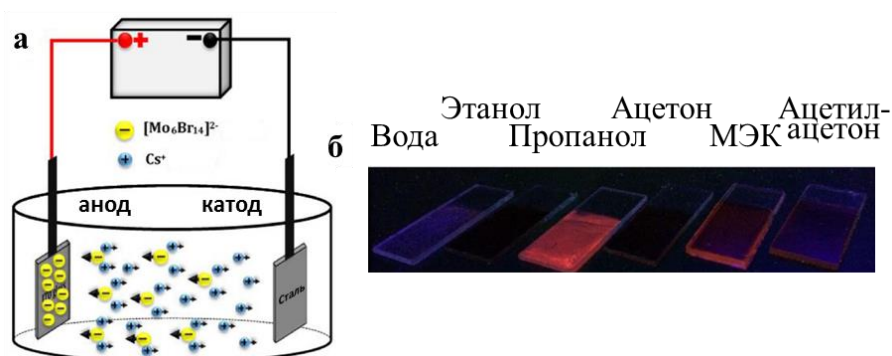


Рис. 10. Схема электрофоретической ячейки (а); пленки, полученные из разных растворителей под УФ облучением (б)

Дальнейшая работа показала, что при осаждении формируется два вида комплексов: $[Mo_6Br_8]Br_4(H_2O)_2$ и $[Mo_6Br_8]Br_4(OH)_2^{2-}$, для которого противоионом выступает H_3O^+ [79].

Для кластерных комплексов неразрывно связаны люминесцентные свойства и способность к генерации синглетного кислорода. Активные формы кислорода могут быть использованы в качестве агентов для фотодинамической терапии (ФДТ). Под этим термином подразумевается системное или локальное введение нетоксичных фото-активных препаратов, способных передавать энергию триплетной форме молекулярного кислорода (или другим молекулам), переводя его в синглетное состояние, то есть, в этом случае введенный агент выступает в качестве фотосенсибилизатора. Ввиду того, что часто агенты, попадая в организм, распространяются по всему телу, необходимо иметь высокоэффективные нетоксичные вещества, имеющие адресность доставки. Более того, в случае, когда есть возможность отслеживать локализацию в конкретных участках тела – это уже переходит в область тераностики – диагностики с возможностью терапии. Однако, на первом этапе необходимо определиться с оптимальной концентрацией агента, которая является одновременно нетоксичной и достаточной. Таким образом, одной из важных задач по изучению кластерных комплексов различного состава и строения является, прежде всего, изучение их токсикологических свойств по отношению к различным биообъектам.

На данный момент известно весьма ограниченное количество кластерных комплексов, растворимых и устойчивых в водных средах. Одними из таких примеров являются азидный и роданидный кластерные комплексы состава $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$, где $\text{L} = \text{N}_3^-$, NCS^- . При растворении в воде, как упоминалось ранее, со временем комплексы претерпевают гидролиз, с образованием моно-гидроксо производных без выпадения в осадок. На культурах клеток рака матки и эмбриональных клеток почки человека было показано, что ингибирующая концентрация таких комплексов достигает 200 мкМ [53].

Кроме того, была также показана и достаточно высокая токсичность некоторых кластерных комплексов. Данный эффект был проверен на корнях рапса и растения, выросшие в среде раствора кластерного комплекса, имели более нечеткую, разрушенную клеточную структуру. Также, внешний вид через 5 дней прорастания в 1 мМ растворе кластерного комплекса $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ существенно отличается в худшую сторону от контрольного образца, выдержанного в чистой воде [80].

Также была показана противовирусная активность по отношению к ротавирусу SA 11 для одного из кластерных комплексов. Так, на линии клеток MA 104, зараженных ротавирусом SA 11, было продемонстрировано, что после их взаимодействия с кластерным комплексом $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в концентрации 300 мкМ достигается полное прекращение

образования инфекционных единиц (бляшек), что свидетельствует о полном ингибировании вирусной активности [81]. Авторы полагают, что такие кластерные комплексы в будущем могут стать перспективными противовирусными агентами.

1.5.2. Жидкие кристаллы на основе кластерных комплексов молибдена

Отдельно стоит выделить целое направление исследований, в основном проводимое французской группой под руководством *Y. Molard*, связанное с получением жидкокристаллических фаз. Исследования показывают большой потенциал использования кластерных комплексов в областях оптики, телекоммуникаций и электроники.

Жидкие кристаллы (ЖК) – это фазовое состояние, в которое переходят некоторые вещества при определенных условиях (температура, давление, концентрация в растворе). Жидкие кристаллы обладают одновременно свойствами как жидкостей (текучесть), так и кристаллов (анизотропия). По структуре ЖК представляют собой вязкие жидкости, состоящие из молекул вытянутой или дискообразной формы, определенным образом упорядоченных во всем объеме этой жидкости. Наиболее характерным свойством ЖК является их способность изменять ориентацию молекул под воздействием электрических полей, что открывает широкие возможности для применения их в промышленности. По типу ЖК обычно разделяют на две большие группы: нематики и смектики. Нематики состоят из вытянутых блоков, а смектики из дискообразных. Разнообразие ориентации блоков в пространстве представлено на рис. 11.

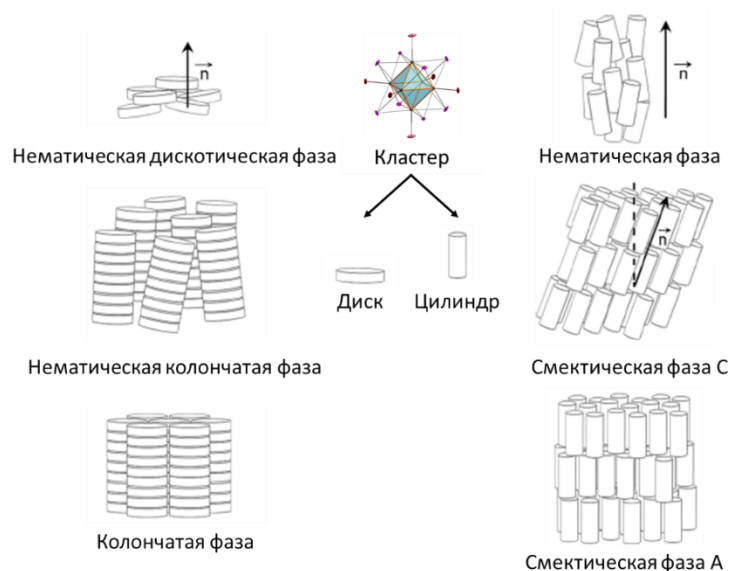


Рис. 11. Разнообразие ЖК с учетом ориентаций в пространстве

Так, например, используя подход, который заключается в замене катионов (Рис. 12), были получены ионные жидкие кристаллы. Кристаллы в зависимости от условия проявляют себя как смектики или нематики [82, 83].

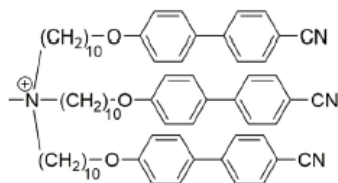


Рис. 12. Строение катиона (Kat)

Кроме ионных ЖК на основе кластерных комплексов можно получать ЖК на основе ковалентных взаимодействий, например, используя длинные группировки, содержащие функциональные группы, например, карбоксильную [84]. Как упоминалось ранее, кластерные комплексы, содержащие в своем составе лабильные лиганды, способны участвовать в реакциях их замещения. Так, например, были получены ЖК образцы из $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{F}_6]$ и карбоновой кислоты (HL), которая выступает в роли источника карбоксильного лиганда (Рис. 13).

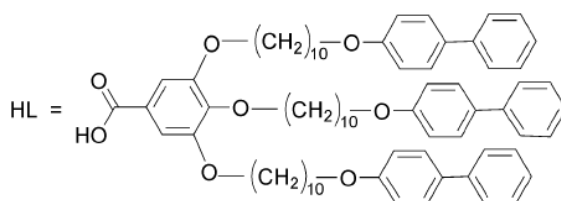


Рис. 13. Строение кислоты (HL)

Третий основной подход получения ЖК на основе кластерных комплексов состоит во взаимодействии катионов щелочных металлов с производными краун-эфиров. Авторами были получены ЖК на основе кластерных комплексов $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ и макромолекул, представленных на рис. 14 [85].

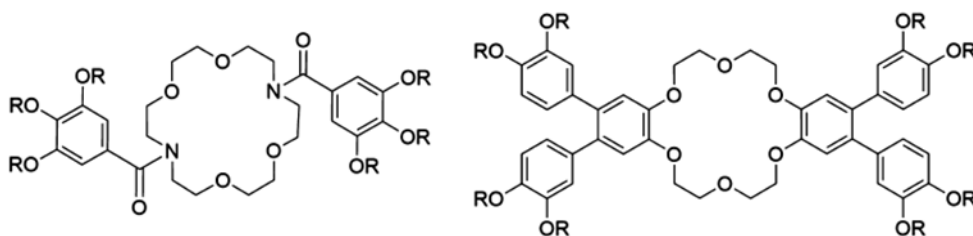


Рис. 14. Схематическое представление макромолекул

Полученные ЖК обладают высокими фотофизическими показателями, как и их предшественники – кластерные комплексы. Авторы полагают, что за счет высокой устойчивости получаемых образцов, они могут стать новым поколением источников света, а также могут найти применение в областях, связанных с фотоэлектроникой.

1.5.3. Материалы на основе кластерных комплексов и матриц-носителей различной природы

Кластерные комплексы сами по себе имеют ряд недостатков, таких как низкая растворимость в воде или ее отсутствие (в т.ч. физиологических жидкостях), склонность к гидролизу, а также сложность в формовании. Таким образом, уже достаточно давно начало развиваться направление, в котором кластерные комплексы каким-либо образом присоединяют к поверхности матрицы носителя, либо включают внутрь. В данном случае часто имеет место синергия свойств матрицы, которая может быть как органической, так и неорганической природы, и кластерного комплекса.

1.5.3.1. Покрытие поверхности материала-носителя неорганической природы кластерными комплексами

В области катализа кроме обычных кластерных комплексов исследовали и функциональные частицы, полученные из $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, кластерного комплекса $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{N}_3)_6]$ и оксида графена (ОГ). Компоненты реакции смешивают и облучают при $\lambda = 365$ нм. Полученные частицы проявляют заметную фотокаталитическую активность при окислении родамина Б. Авторы дополнили каталитическую схему реакции (Рис. 8) и, помимо OH^\bullet , указывают, что в системе существует еще две активные частицы, которые обладают высокой окислительной способностью (Рис. 15) [86].

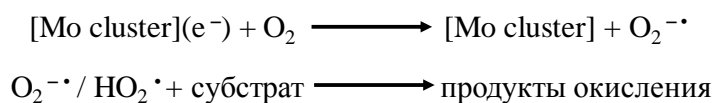


Рис. 15. Схема образования активных частиц

Кроме фоторазложения красителей, была продемонстрирована фотокаталитическая активность материала на основе оксида графена и кластерных комплексов, использованных в предыдущей работе, в процессе восстановления CO_2 . Авторы успешно продемонстрировали, что выход метилового спирта существенно выше, чем для чистого ОГ (439 ммоль/г катализатора). Количество продуцируемого спирта в случае $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]@\text{ОГ}$ составило 1644 ммоль/г_{катализатора}, а в случае $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]@\text{ОГ}$ – 1294 ммоль/г_{катализатора} [87].

Впервые было показано, что система $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]@\text{ОГ}$ способна катализировать реакцию образования диметилкарбоната из метанола и углекислого газа. Выход диметилкарбоната при использовании $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ составляет 8.1 %, а при использовании модифицированного оксида графена увеличивается до 9.8 %. Интересно отметить, что селективность процесса достигает 98 %, причем не требуются дополнительные дегидрирующие агенты [88].

Оксид графена, модифицированный кластерным комплексом, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}@\text{ОГ}]$, также катализирует фоторазложение воды с образованием молекулярного водорода. Каталитические характеристики целевого материала выше, чем у немодифицированного оксида графена, однако, они хуже, чем в условиях гомогенного катализа [89].

Помимо фотокаталитических процессов, материалы на основе матриц неорганической природы, покрытых кластерными комплексами, являются отличными кандидатами на роль составной части диодов и солнечных батарей. Так, были получены пленки на основе кластерного комплекса $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ и ZnO . Модифицированный ZnO затем диспергировали в матрице поливинилпирролидона (ПВП). Далее методом погружения были получены пленочные образцы с различным содержанием кластерного комплекса. Такие пленки являются прозрачными и люминесцентными. Цвет люминесценции сменяется с голубо-зеленого (ПВП), через желтый к красному при увеличении концентрации кластерного комплекса [90].

Кластерные комплексы молибдена могут выступать в роли сенситизаторов для проводников n- и p- типов в отдельности. Так, в качестве основы были выбраны TiO_2 (фотоанод) и NiO (фотокатод). Изначально были изучены электронные спектры поглощения и выявлено, что кластерный комплекс $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ поглощает гораздо сильнее, чем его аналоги с другими галогенами $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ и $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$. Кластерный комплекс $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ методом пропитки был помещен на заранее подготовленные подложки TiO_2 и NiO и через 48 часов цвет итоговых материалов был красным и коричневым, соответственно. Цвет материала становится более насыщенным с увеличением времени выдержки подложки в растворе кластерного комплекса. Окраска устойчива даже при промывке ацетоном и спиртом, что говорит об успешной хемосорбции. Авторы создали прототип ячейки на основе $\text{TiO}_2/\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]/\text{комплекс кобальта}$. Полученный прототип проявляет многообещающие характеристики [91].

Интересной работой является модификация поверхности кремния кластерными комплексами. В качестве исходного кластерного комплекса был взят

(Bu₄N)₂[{Mo₆I₈}(CF₃SO₃)₆], благодаря лабильным внешним лигандам, способным замещаться на пиридиновые группы [43, 92]. Согласно представленной схеме (Рис. 16) был получен материал, содержащий на поверхности пиридиновые группы, к которым в последствии был присоединен кластерный комплекс. Итоговый материал обратимо окисляется из 24-е кластерного комплекса в 23-е комплекс [93].

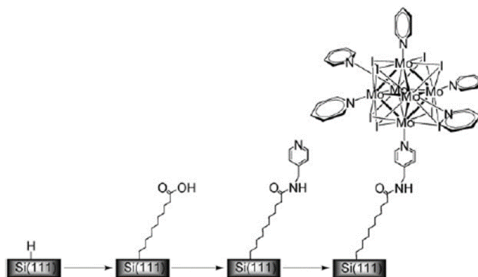


Рис. 16. Схематичное представление модификации кремниевой подложки кластерными комплексами молибдена

1.5.3.2. Включение кластерных комплексов в матрицу-носитель неорганической природы

Помимо модификации поверхности различных подложек кластерными комплексами, о которой говорилось в предыдущей главе, возможно проводить включение комплексов непосредственно внутрь неорганической матрицы.

Диоксид кремния является наиболее часто используемой неорганической матрицей для подобного включения. Это связано с тем, что он имеет ряд преимуществ по сравнению с большинством неорганических материалов. В частности, наночастицы на основе диоксида кремния являются стойкими к внешним воздействиям, устойчивыми в различных средах, а также являются нетоксичными, что важно при использовании практически во всех областях. Кроме того, размер получаемых частиц достаточно легко регулировать, как в лабораторных, так и в промышленных масштабах, что возможно не для всех матриц. Все эти особенности делают данные наночастицы привлекательными для практики, начиная от электроники и заканчивая биомедицинскими областями. В случае использования в биологических системах, поверхность диоксида кремния можно достаточно легко модифицировать и добавить всей системе биосовместимость. Более того, наночастицы диоксида кремния могут быть легко включены в различные биомолекулы за счет специфических взаимодействий и высокого сродства, что, как правило, требуется для применения в биомедицинских целях. Было проведено большое количество работ, где кластерные комплексы включали в матрицу SiO₂, при этом часто происходила фиксация или улучшение

каких-либо свойств кластерных комплексов, более того, кластерные комплексы, закрепленные на матрице-носителе зачастую гораздо легче формируются, например, в пленочные материалы, при этом сохраняя свои свойства в различных условиях.

Так, например, были получены частицы диоксида кремния, модифицированные кластерным комплексом, с хорошим распределением по размеру. Более того, в качестве исходных кластерных комплексов можно использовать достаточно устойчивые $Cs_2[\{Mo_6X_8\}X_6]$ ($X = Cl, Br$ или I). Частицы получают неэкотемпературным микроэмульсионным методом W/O, где в качестве масляной фазы используется гептан, а в качестве поверхностно-активного компонента (ПАВ) Brij 30. Гидролиз тетраэтоксисилана (TEOS) происходит в водных мицеллах, где находится и кластерный комплекс, рН которых понемногу повышают добавлением аммиака. Несмотря на то, что растворимость TEOS в органическом растворителе выше, чем в воде, движущим фактором является наличие подкисленного золя, присутствующего в водных мицеллах. Образуются частицы со средним диаметром 45 нм и с хорошим распределением кластерного комплекса по всему объему частицы. Размер каждого отдельного кластерного комплекса порядка 1 нм [94]. Такой подход позволяет получить равномерное распределение люминофора по объему, а также препятствует вымыванию кластерного комплекса, что позволяет материалу сохранять свои свойства неизменными в различных средах.

Более того, частицы также можно получать не только люминесцентными, но и магнитными, добавляя оксид железа $\alpha-Fe_2O_3$ [95], придающий наночастицам диоксида кремния присущие ему магнитные свойства. Так, например, в одну стадию были получены частицы тем же микроэмульсионным способом при добавлении коллоидного раствора Fe_2O_3 . Средний диаметр частиц с нанокристаллом оксида железа в центре составляет 50 нм. Кластерный комплекс равномерно распределен по объему частиц. Полученные материалы проявляют как люминесцентные, так и магнитные свойства.

Авторы изучили люминесцентные характеристики в зависимости от концентрации частиц в растворе. Частицы диоксида кремния известны тем, что легко упорядочиваются за счет хорошего распределения по размерам. Так были получены частицы со средним диаметром 330 нм, которые с легкостью могут быть упорядочены в слои [96]. Такой факт и наличие фотофизических свойств приводит к тому, что эти материалы являются прекрасными кандидатами для фотоэлектронных структур.

Как упоминалось выше, материалы на основе диоксида кремния и кластерных комплексов являются перспективными объектами для использования в различных отраслях биологии и медицины. За счет наличия люминесцентных свойств они могут быть использованы как агенты для клеточной биовизуализации. Авторы работы [97] продемонстрировали это. Они получили наночастицы диоксида кремния, допированные $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$, затем, полученные наночастицы были конъюгированы с трансферрином, наличие которого придало свойство адресной доставки. Также авторы использовали специально подобранные условия детектирования, а именно, «time-gated» люминесцентный микроскоп. Этот подход позволяет отделить люминесценцию кластерного комплекса от автофлуоресценции клеточных структур [97].

При синтезе частиц диоксида кремния, решающую роль играет концентрация кластерного комплекса в SiO_2 . Так, при увеличении концентрации комплекса от 0 до 1 % наблюдается рост фотофизических показателей, а при дальнейшем увеличении концентрации наблюдается их постепенный спад [75]. Такой эффект связан с тем, что увеличение концентрации кластерного комплекса в матрице SiO_2 приводит к образованию слаболюминесцентных кристаллитов аквагидроксикомплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В качестве основного объекта исследований был выбран материал $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0.01}@\text{SiO}_2$ (массовое содержание кластера 1 % по отношению к итоговому количеству SiO_2 , при условии, что реакция идет количественно) [98]. Детальное изучение биологических свойств на клеточных культурах показало проникновение и равномерное распределение препарата по клетке (Рис.17 а). На клеточных культурах Нер-2 (клетки рака гортани человека) кластерные комплексы были сравнены с коммерческим препаратом «Радахлорин» (Рис.17 б). Стоит отметить, что наблюдается аналогичное поведение кривых для живых и мертвых клеток, причем наличие четкого пересечения этих кривых свидетельствует о высокой эффективности препарата. Гибель клеток обусловлена генерацией синглетного кислорода полученными частицами. Более того, была показана зависимость эффективности генерации синглетного кислорода от размера частиц. Так, например, были получены частицы со средним диаметром 500 нм, у которых эффективность генерации синглетного кислорода в несколько раз ниже, чем у частиц с диаметром 50 нм [75], что напрямую коррелирует с удельной площадью поверхности частиц. Таким образом, материалы на основе диоксида кремния и кластерных комплексов являются перспективными агентами для фотодинамической терапии, однако, необходимо добавить адресности доставки при помощи различных биологических маркеров.

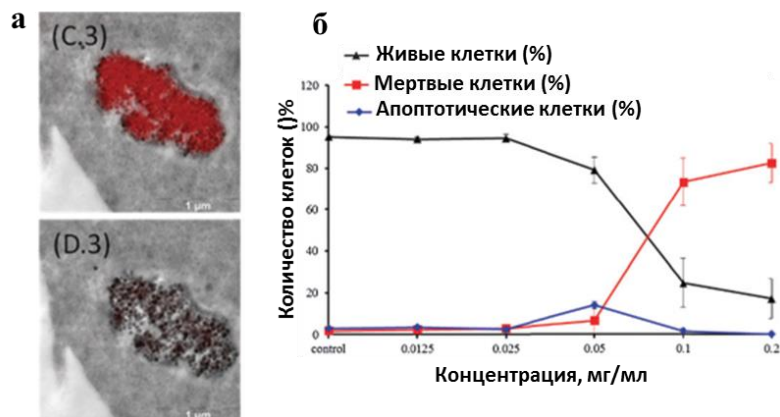


Рис. 17. Внутриклеточное распределение частиц $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0.01}@\text{SiO}_2$ (а), изменение количества живых, мертвых и апоптотических клеток от концентрации $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0.01}@\text{SiO}_2$ при облучении (б)

1.5.3.3. Включение кластерных комплексов в металл-органические координационные полимеры

Помимо неорганических материалов, с включенными или нанесенными кластерными комплексами, одним из исследуемых направлений является получение материалов на основе металл-органических координационных полимеров (МОКП) содержащих кластерные комплексы. При этом кластерные комплексы можно как включать в заранее синтезированный МОКП, так и использовать их в качестве одного из строительных блоков при синтезе таких полимеров. При этом, финальный материал приобретает фотофизические свойства, присущие включенному в их состав кластерному комплексу, включая фотокаталитическую активность.

Например, металл-органический полимер, полученный путем взаимодействия ацетилацетоната палладия и кластерного комплекса $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6]$ достаточно успешно проявляет себя в условиях реакции кросс-сочетания фенил-борной кислоты и разноразмещенных арил-галогенов (реакция Suzuki-Miyaura) (рис. 18). Итоговый полимер имеет структуру, состоящую из двух типов атомов палладия (Pd^{II} и Pd^0), выполняющих роль активного центра, и кластеров, имеющих концевые фосфиновые группы [99].

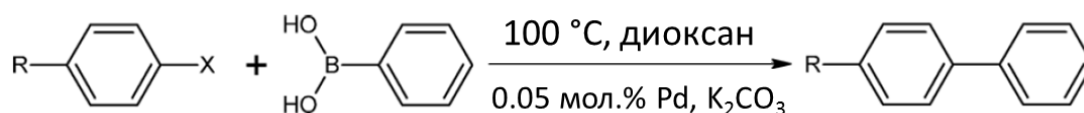


Рис. 18. Реакция Suzuki-Miyaura, R = OMe, Me, COMe, NO₂, X = Br или Cl

Среди множества МОКП достаточно существенную роль играют мезопористый терефталат хрома – MIL-101. Сам полимер обладает небольшими показателями люминесценции, интенсивность которой увеличивается примерно в 100 раз при охлаждении до 50

К [100]. В одной из работ было показано влияние наличия включенного в поры МОКП кластерного комплекса $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{F}_6]$ на сорбцию H_2 . Материалы, содержащие кластерный комплекс, проявляют более высокие показатели сорбции водорода, чем для чистого MIL-101. Авторы полагают, что увеличение сорбционных свойств связано не только с тем, что молекулы кластерного комплекса занимают пространство в порах, но также вероятно присутствует еще дополнительное специфическое взаимодействие между водородом и фтором. Но ввиду высокой молекулярной массы исследованного кластерного комплекса общие показатели сорбции ухудшаются. Авторы надеются, что при использовании более легких кластерных комплексов им удастся увеличить сорбцию газов [101].

Как было показано в работе [54], материалы на основе MIL-101, пропитанные раствором $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$, проявляют заметную способность к генерации синглетного кислорода под действием облучения с длиной волны > 400 нм (видимый свет). Стоит отметить, что без облучения токсичность материалов невысока, что показано при помощи МТТ-теста. Методом конфокальной микроскопии было показано проникновение кластерного комплекса в клетки, причем важно отметить, что в данном случае матрица MIL-101 выступает в роли доставщика комплекса к клеткам. Кластерный комплекс высвобождается из пор и поступает непосредственно в клетку (Рис. 19). Под ультрафиолетовым облучением видна красная люминесценция в клеточных структурах. В статье, кроме пропитки немодифицированного Cr-MIL-101, были получены материалы, содержащие пирозин в качестве линкера между MIL-101 и кластерным комплексом, в результате чего, модифицированная матрица способна связывать больше кластерного комплекса, однако, увеличения фотофизических и биологических свойств не наблюдалось.

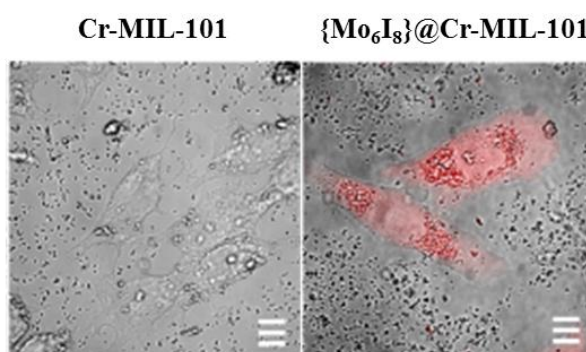


Рис. 19. Снимки конфокального флуоресцентного микроскопа клеточных культур Нер-2, инкубированных с Cr-MIL-101 и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@Cr\text{-MIL-101}$

1.5.3.4. Покрытие поверхности материала-носителя органической природы кластерными комплексами

Помимо неорганических матриц, а также МОКП, большое внимание уделяется получению кластерсодержащих материалов на основе органических матриц-носителей. Однако лишь небольшая серия работ посвящена иммобилизации кластерных комплексов на поверхность органической полимерной матрицы. Для этого авторы использовали коммерчески доступные модифицированные микрочастицы полистирола, поверхность которого покрыта триметиламмонийными группами. Данные микрочастицы участвуют в реакции обмена катиона и, соответственно, выполняют роль катиона в кластерном комплексе (Рис. 20 а). Авторы работы исследовали две возможных области применения полученных материалов, в первую очередь – в роли фотокатализатора в реакциях фотоокисления различных органических молекул синглетной формой кислорода (Рис. 20 б). По сравнению с известным эффективным фотосенсибилизатором Бенгальским Розовым, полученные материалы проявляют более слабые фотокаталитические свойства, однако, ввиду того, что реакция проходит в условиях гетерогенного катализа, носитель с комплексом может быть с легкостью отфильтрован и использован еще несколько раз. Воспроизводимость фотокаталитических свойств была подтверждена в течение по меньшей мере 7 циклов. Вторая область, на которой авторы обращают внимание, связана с высокой фотоактивностью материала. Материалы добавляли к колониям бактерий золотистого стафилококка (*Staphylococcus Aureus*) в питательной среде, которые, как известно, является одной из основных нозокомиальных (внутрибольничных) инфекций. Было замечено, что антибактериальная активность наблюдается только в присутствии кластер-модифицированного полистирола и только при облучении синим светом. Данный факт подтверждает именно фотоиндуцируемую антибактериальную активность. Авторы полагают, что такой материал подойдет в тех условиях, где стерильность изделия играет решающую роль. Например, это может быть стерилизующийся катетер для введения инъекций [74].

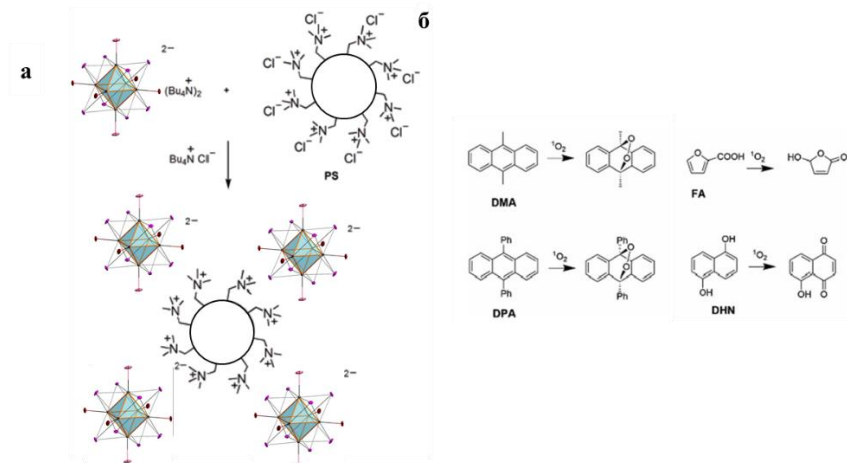


Рис. 20. Схема синтеза модифицированного кластерным комплексом $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ полистирола $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]@\text{PS}$ (а), схемы взаимодействия синглетного кислорода с различными органическими молекулами (б)

В дальнейшем эта работа получила расширение в сторону получения гелеобразных форм кластер-содержащего модифицированного полистирола, а также изучения его антибактериальных свойств на золотистом стафилококке и синегнойной палочке (*Pseudomonas aeruginosa*) [102].

1.5.3.5. Включение кластерных комплексов в матрицу-носитель органической природы

подавляющее большинство работ, посвященных включению кластерных комплексов молибдена в органические матрицы (водонерастворимые), можно разделить на две основные группы по типу используемого органического полимера: кислород непроницаемые и кислород проницаемые полимеры.

Способы включения кластерных комплексов в материалы сводится к двум подходам. Первый заключается в полимеризации или сополимеризации, в случае наличия в катионной или лигандной части комплекса функциональных групп, способных к сополимеризации, соответствующих мономеров с растворенным в нём (или растворителе при его использовании) кластерным комплексом. Вторым – пропитывание набухшего (от растворителя) полимера раствором кластерного комплекса или соосаждение растворенного полимера в присутствии кластерного комплекса с последующим высушиванием полученного материала. Такой подход зарекомендовал себя в случае наличия у полимерной матрицы функциональных групп, способных связывать кластерный комплекс, или пористой структуры, раскрывающей себя при набухании и способной включить в себя кластерный комплекс.

Кислород-непроницаемые органические полимерные матрицы

Использование кислород-непроницаемых материалов позволяет сохранить люминесцентные свойства, за счет препятствия доступа кислорода воздуха к люминесцентному кластерному комплексу, тем самым предотвращая тушение, что может быть использовано в оптике и электронике.

Рассматриваемые ниже кластерные комплексы содержат в своем составе легко уходящие группы, которые при добавлении, например, метакриловой кислоты способны замещаться на метакрилат, образуя связь Mo–O. Метакриловая кислота содержит двойную связь, которая вовлекается в процесс сополимеризации, тем самым встраивая кластерный комплекс в растущую полимерную цепь.

Было показано, что при добавлении акриловой кислоты к кластерному комплексу, содержащему трифторацетатные терминальные лиганды, происходит частичное замещение внешних лигандов с образованием $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{CF}_3\text{COO})_{6-n}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_n]$. В условиях полимеризации авторы получили цепочечные и разветвленные по трем направлениям полимерные материалы [103, 104].

Этим методом были получены материалы с хорошими оптическими и люминесцентными свойствами. В частности, получены материалы на основе комплексов эрбия и кластеров молибдена в матрице полиметилметакрилата (ПММА). Данная матрица является оптически прозрачной в диапазоне от ближнего УФ до ближнего ИК, прочной, термически стабильной, и с хорошими механическими свойствами. Более того, данный полимер прост в формовании необходимых изделий. Был получен целый ряд материалов из $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{F}_6]$ и ПММА (Рис. 21). Стоит отметить, что кластерный комплекс даже в небольших концентрациях существенно увеличивает люминесцентные свойства материала [105].



Рис. 21. Фотографии таблетированных образцов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{F}_6]$ @ПММА, с массовой концентрацией кластерного комплекса до 0.36 под ультрафиолетовым облучением

Благодаря легкости формования ПММА, были получены коаксиальные волокна, где сердцевина волокна состоит из полимера $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{F}_6]$ @ПММА, обладающего ярко-красной люминесценцией, и поли(*para*-фенилен-)винилена (ПФВ) на периферии, который обладает зеленой люминесценцией и электропроводящими свойствами. Итоговый материал, объединяя люминесцентные свойства обоих компонентов, проявляет

желтую люминесценцию с широким пиком эмиссии [106]. Авторы полагают, что такой подход позволяет контролировать цвет люминесценции и, соответственно, материалы могут найти применение в областях нанофотоники, сенсорных систем, а также лазерных и световых разработках.

Один из способов включения кластерных комплексов в материал заключается в использовании кластерного комплекса, содержащего катион с функциональными группами. В качестве таких групп, могут быть как двойные связи, способные принимать участие в сополимеризации, амино- и гидроксо-группы, также способные делать из кластерного соединения функциональный мономер.

Так, например, французской группой был специально синтезирован тетраалкил замещенный бромид аммония. Один из алкилов представляет собой длинный алифатический остаток, содержащий на конце сложноэфирную группу акриловой кислоты. Такая группа содержит двойную связь, которая позволяет катиону участвовать в реакции сополимеризации подобно акриловой кислоте. Как и ожидалось, кластерный комплекс, содержащий катион подобного типа, а именно, $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{11})(\text{CH}_3)_2((\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3)\text{N}^+ = \text{A}^1$ (Рис. 22 а), в условиях реакции полимеризации равномерно внедряется в растущую цепь полимера (Рис. 22 а). Более того, кластерный комплекс из такого полимера не вымывается растворителями. Авторам удалось получить материал на основе ПММА, содержащий 10 массовых процентов $(\text{A}^1)_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$. На рис. 20 представлены фотографии образцов с массовым содержанием кластерного комплекса 0, 1 и 10 % под ультрафиолетовым облучением (Рис. 22 б). Авторы отмечают, что при включении кластерного комплекса в матрицу ПММА фотофизические показатели в целом остаются неизменными, а иногда даже превосходят исходные характеристики. Проведено сравнение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ с матрицей ПММА, содержащей 10 % $(\text{A}^1)_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$. Квантовый выход первого составил 0.22, а второго – 0.25. Люминесцентные характеристики также были изучены в зависимости от температуры и в среднем материал на основе ПММА показал времена жизни на 20 мкс превышающие времена жизни свободного кластера. Такое повышение объясняется экранированием кластерных люминесцентных центров от взаимодействия с кислородом, тогда как в порошковый образец свободного кластерного комплекса кислород легко проникает [107]. Эта же группа авторов заменила кластерный комплекс $(\text{A}^1)_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ на $(\text{A}^1)_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ и получила на его основе прозрачные материалы с содержанием комплекса до 50 массовых процентов (Рис. 22 в), также проявляющие ярко-красную люминесценцию под дневным и ультрафиолетовым облучением [108].

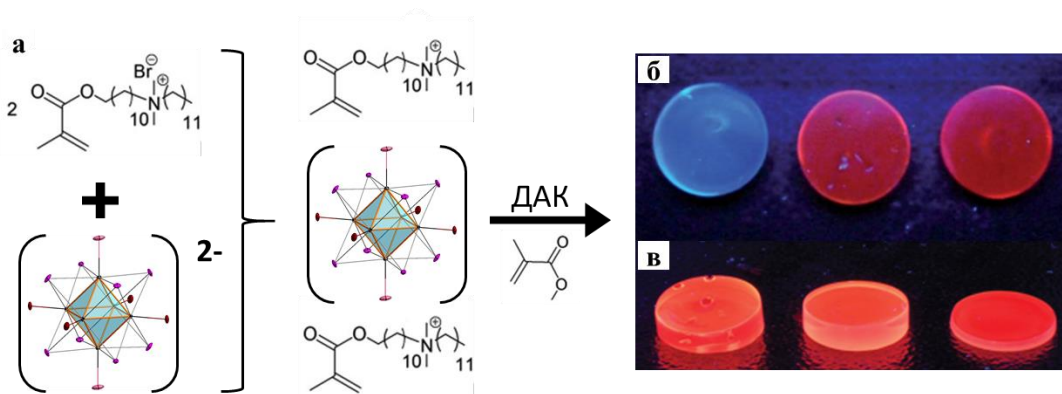


Рис. 22. Схема получения материалов (а); Материалы {Mo₆Br₈}@ПММА (б) и [{Mo₆I₈}]@ПММА (в) под ультрафиолетовым излучением

Кластерные комплексы уже нашли применение в люминесцентной печати [109]. Были получены люминесцентные краски на основе фоторезистивного полимерного материала Su-8, который полимеризуется под УФО.

Кислород-проницаемые органические полимерные матрицы

Использование кислород-проницаемых материалов позволяет использовать склонность люминесценции кластерных комплексов к затуханию в присутствии кислорода, а также способность кластерных комплексов генерировать синглетную форму кислорода.

Одной из первых работ, в которых упоминается генерация синглетного кислорода под действием кластерного комплекса, включенного в полимерную матрицу, является работа *J. Jackson* [110]. Авторы получили материалы на основе матриц поли-(4-винилпиридина) и модифицированного группами PPh₃ стирола, и кластерного комплекса Mo₆Cl₁₂. Методом пропитки кластерный комплекс был ковалентно связан с матрицами. С помощью селективной реакции с ловушкой (2,3-дифенил-*пара*-диоксан) авторы показали высокую эффективность генерации синглетного кислорода полученными материалами. Тушение возбужденных молекул в случае полимерного материала происходит медленнее, чем для кластерного комплекса в растворе. Этот факт связан, по-видимому, с затрудненной диффузией кислорода в полимер.

К кислород-проницаемым матрицам можно отнести матрицу полиуретана. Включение кластерного комплекса осуществляется за счет гидроксильных групп катиона, способных вступать в реакцию полимеризации с образованием полиуретана с включенным кластерным комплексом. Полиуретаны получают из двух компонентов, а именно, O=C=N-R¹-N=C=O и H-O-R²-O-H, где R¹ и R² –алкильные или арильные группы. Роль фрагмента R² может играть кластерные соединения, так как в составе есть две катионные группы, которые позволяют встраиваться комплексам равномерно по полимерной цепи

(Рис. 23 а). Авторам удалось получить образцы с высоким содержанием кластерного комплекса, которые проявляют ярко-выраженные люминесцентные свойства (Рис. 23 б). Стоит отметить, что получающийся полимерный материал является кислород-проницаемым, соответственно, чувствительным к наличию кислорода в атмосфере из-за ослабления люминесцентных свойств при взаимодействии кластерного комплекса с кислородом. Авторы показали зависимость квантового выхода образца от кислорода. Так, в атмосфере азота квантовый выход составляет 0.7, тогда как в присутствии кислорода он снижается до 0.1 [111].

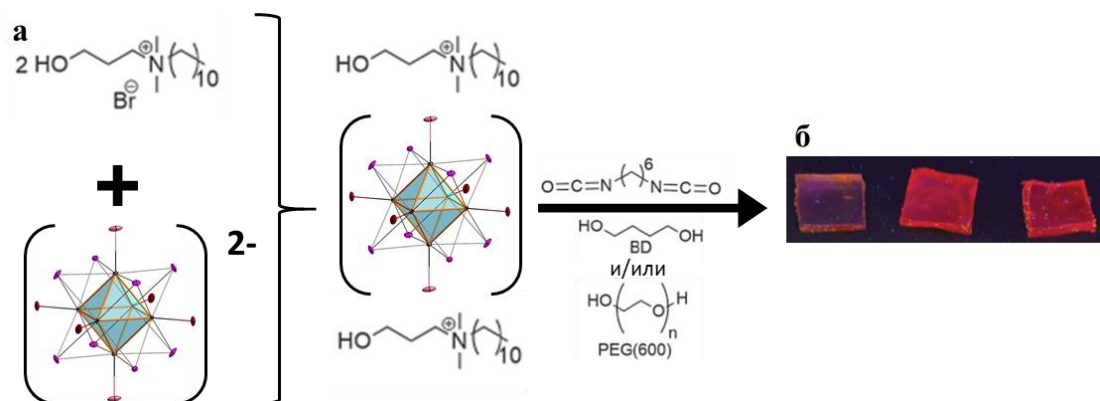


Рис. 23. Схема синтеза полимерного материала (а), фотографии образцов под ультрафиолетовым облучением (б)

Данная работа получила продолжение в статье [112], где авторы вместо синтетических мономеров использовали натуральный продукт, а именно масло брокколи. Полученное масло в несколько стадий было модифицировано и на конечном этапе в нем присутствовали карбонатные группы, по которым могут встраиваться в цепь аминокетаны. Авторами был получен кластерный комплекс, у которого каждый из пиридиниевых катионов содержит по одной аминокетане и, соответственно, взаимодействуя с цепочкой по обеим группам, кластерный комплекс выступает в роли кросс-линкера. Полученный материал проявляет достаточно сильную выраженную люминесценцию (Рис. 24). Интенсивность люминесценции сильно зависит от температуры и с повышением температуры от $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ она существенно падает [112].



Рис. 24. Образец модифицированного полиуретана под ультрафиолетовым облучением

Другой метод получения материалов на основе кластерных комплексов, заключается в соосаждении растворенного полимерного материала и кластерного комплекса. Данным методом были получены материалы на основе полистирола и сульфонат-модифицированного полистирола, и кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_{10}\text{H}_{15})_6]$, где $\text{OOC}\text{C}_{10}\text{H}_{15}^-$ – остаток 1-адамantanкарбоновой кислоты (Рис. 25) [73]. Полученные материалы были использованы для последующего получения наночастиц со средним диаметром 50 нм, а также тонких пленок. Ввиду того, что материал является кислород-проницаемым, кривые затухания люминесценции становятся более резкими при наличии кислорода в атмосфере. Из диаграммы Штерна-Фольмера видно, что материал откликается увеличением константы скорости тушения люминесценции на увеличение концентрации кислорода в атмосфере. В данной работе впервые было показано, что кластерные комплексы проявляют рентгенолюминесценцию, что крайне благотворно влияет на возможно использование материалов в качестве агентов для фотодинамической терапии с использованием в качестве источника возбуждения рентгеновского излучения.

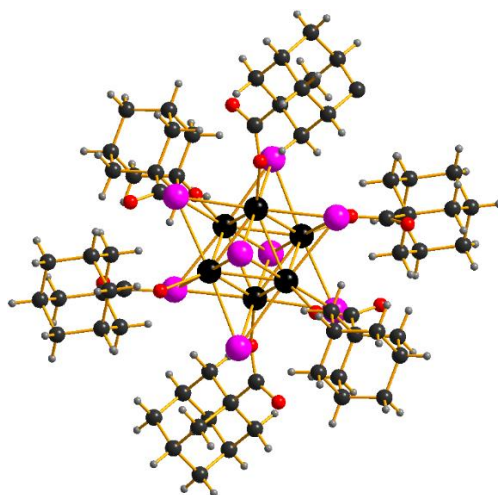


Рис. 25. Структура аниона кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_{10}\text{H}_{15})_6]^{2-}$

Водорастворимые органические полимерные матрицы

Отдельно от остальных органических полимерных матриц стоит выделить водорастворимые полимеры. На сегодняшний день известно всего несколько работ, посвященных синтезу и исследованию водорастворимых матриц, содержащих кластерный комплекс. В качестве такой матрицы был синтезирован водорастворимый полистиролсульфонат натрия. При пропитке раствором кластерного комплекса он способен связываться с ним, замещая внешние лиганды на сульфо-группы. Получена вся серия материалов $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{100}\text{@PSS}$ (100 – 100 мг кластерного комплекса на 100 мг исходного полимера, X = Cl, Br, I). По данным МТТ-теста на клеточных культурах Нер-2 и HeLa, полученные материалы обладают низкой цитотоксичностью. На обоих культурах для образцов

$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{100}\text{@PSS}$ и PSS не была достигнута полулетальная доза IC_{50} , тогда как более тяжелые аналоги оказались чуть более токсичными. После инкубации материалов с клеточными культурами, методом конфокальной микроскопии не было подтверждено проникновение комплекса в клетки, однако, метод проточной цитофлуорометрии показывает значительное проникновение $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{100}\text{@PSS}$ на культурах Нер-2. Более того, не наблюдалось заметного фотоиндуцированного эффекта гибели клеток в нетоксичной концентрации. Авторы полагают, что такие невысокие показатели биологических эффектов полученных материалов связаны с невысокими фотофизическими показателями, поскольку квантовый выход материалов в твердой фазе не превышает 0.03, а в водном растворе, содержащем кислород, они еще ниже [113].

В последнее время все чаще стали использовать метод включения различных комплексов в циклодекстрин, который зачастую придает растворимость и устойчивость включенным агентам. Сам он считается нетоксичным, что позволяет использовать его в областях медицины и биологии. На примере кластерных комплексов молибдена была показана возможность включения комплекса в β -циклодекстрин. Авторы получили однородный гель, состоящий из частиц на основе β -циклодекстрина и $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(1\text{-OOC-1,7-клого-C}_2\text{В}_{10}\text{Н}_{11})_6]$ со средним диаметром 200 нм. Материал устойчив в воде и не проявляет изменений в фотофизических свойствах в течение 14 дней, тогда как исходный кластерный комплекс склонен к достаточно быстрой агрегации и к гидролизу, что видно по смещению максимума эмиссии [114].

Здесь же можно упомянуть исследования по взаимодействию кластерного комплекса $[\text{K}(\text{diglyme})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ с триблок сополимерами. Важно отметить, что подобная система может выступать в роли сенсора на различные молекулы. Например, в присутствии дифлоксацина (Рис. 26) – антибиотика второго поколения, применяемого в ветеринарии, наблюдается тушение люминесценции, по-видимому, обусловленное ионными взаимодействиями комплекса с молекулой дифлоксацина [115, 116].

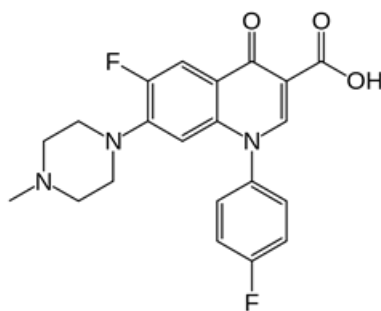


Рис. 26. Структура молекулы дифлоксацина

1.6. Заключение

В данном обзоре систематизированы достижения в области химии галогенидных кластерных комплексов молибдена, начиная с первых синтезов и заканчивая развитой синтетической базой с предложением актуальных областей применения комплексов. Из приведенных данных видны реальные предпосылки применения кластерных комплексов в повседневной жизни. Комплексы являются хорошими конкурентами коммерческих аналогов и за счет высоких фотофизических показателей в будущем могут занять их место. Более того, в этом случае стоимость и зачастую невысокая сложность синтеза также играют немаловажную роль в данном вопросе.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы и измерительные приборы

$\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ получен по методике [117], $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) были получены по методике описанной в [31]. $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ получен согласно методике [58]. Стирол фирмы Sigma Aldrich дестабилизированный путем экстракции 1 М водным раствором NaOH, высушили над MgSO_4 . Тиол-модифицированные сферические частицы полистирола были синтезированы по ранее известной методике [118]. Полимерный материал Ф-32Л приобретен в фирме «СПб Краски», г. Санкт-Петербург. Все неупомянутые реактивы относятся к классу чда и выше и приобретены в Sigma Aldrich либо в Alfa Aesar. Реакции с использованием солей серебра выполнялись без доступа света.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов был выполнен на Bruker X8APEX; Рентгенофазовый анализ выполнен на Philips APD 1700 с длиной волны возбуждения $\lambda_{\text{Cu}}(\text{K}_{\alpha 1}, \text{K}_{\alpha 2}) = 1.54059, 1.54439 \text{ \AA}$; элементный CHN-анализ был проведен на CHN-анализаторе Eurovector 600; ИК-спектры записаны с помощью ИК Фурье спектрометра VERTEX 80; Спектры диффузного отражения записаны с помощью UV-Vis-NIR 3101 PC spectrophotometer (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan); Исследование ИСП-АЭС выполнено на спектрографе PGS-2 (Carl Zeiss Jena, Germany); энергодисперсионный анализ проведен на Hitachi TM3000 TableTop SEM с приставкой Bruker QUANTAX 70 EDS; ^1H ЯМР спектры записаны на приборе Bruker Avance 200; молекулярно-массовые характеристики получены на гельпроникающем хроматографе Agilent LC 1200 с хроматографической колонкой PL-gel-Mixed B; поверхность образцов изучена при использовании сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6700F; морфология образцов изучена при использовании просвечивающей электронной микроскопии на Libra 120 (Zeiss), распределение элементов по образцу выполнено при помощи спектроскопии характеристических потерь энергии электрона (Bios Scientific Publishers Ltd, 2001); Масс-спектры получены на масс-спектрометре высокого разрешения Maxis 4G (Bruker Daltonics, Germany).

Спектры люминесценции были записаны при комнатной температуре с помощью многоканального фотодетектора Hamamatsu Photonics PMA*12. Абсолютный квантовый выход люминесценции образца оценивали с помощью комплексной установки для определения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции «Hamamatsu Photonics C9920*03», которая состоит из ксеноновой лампы как источника возбуждения (использовали длину волны возбуждения, равную 400 нм), фотометрической сферы и многоканального фотодетектора «Hamamatsu Photonics PMA*12».

2.2. Синтезы кластерных комплексов

Синтез $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ ($X = I$ (3)) [119]

Растворили 500 мг (0.18 ммоль) $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$ в 20 мл ацетона, добавили 6.5 эквивалента $AgNO_3$ (200 мг, 1.17 ммоль). Реакцию проводили в течение 16 часов при интенсивном перемешивании, без нагрева. Через сутки отфильтровали желтоватый осадок (AgI), далее раствор максимально упарили, добавили большой избыток диэтилового эфира, перемешивали в течение 15 минут для коагуляции осадка. Полученный осадок отфильтровали, высушили. Выход: 380 мг (88 %). Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах, ν , cm^{-1} : 1488, 1263, 984. Вычислено для $C_{32}H_{72}I_8Mo_6N_8O_{18}$: С 15.6, Н 3.0, N 4.6 %. Найдено: С 15.9, Н 3.1, 4.5 %. UV-vis в ацетоне: $\lambda_{max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1}) = 347$ нм (5950), 394 нм (5200). По данным РСА, кристалл, полученный упариванием ацетона имеет формулу $(Bu_4N)_2\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6 \cdot 3Me_2CO$.

Синтез $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(OTs)_6]$ ($X = Cl$ (4), Br (5), I (6)) ($OTs = para-CH_3PhSO_3$) и $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(PhSO_3)_6]$ ($X = Cl$ (7), Br (8), I (9)) [120, 121]

100 мг кластерного комплекса $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}X_6]$ ($X = Cl$ (0.064 ммоль), Br (0.046 ммоль), I (0.035 ммоль) и 6.1 эквивалента серебряной соли $AgOTs$ или $AgPhSO_3$ растворили в 20 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 дней при комнатной температуре. Выпавший осадок AgX удалили при помощи центрифугирования (7000 об./мин., 5 минут). Раствор упарили на ротационном испарителе. Растворили полученное вещество в 2 мл ацетона и высадили диэтиловым эфиром. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа получили медленной диффузией паров диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в ацетоне.

4: Выход: 130 мг (86 %). Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах, ν , cm^{-1} : $\nu_{as}(SO_2) - 1295s, 1283s$; $\nu_s(SO_2) - 1159s$; $\nu(SO) - 958$. Вычислено для $C_{74}H_{114}Cl_8Mo_6N_2O_{18}S_6$: С 37.5, Н 4.8, N 1.2, S 8.1 %. Найдено: С 37.5, Н 4.8, N 1.2, S 8.4 %. UV-vis в CH_2Cl_2 : $\lambda_{max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1}) = 350$ нм (sh, 3200). 1H NMR (ацетон- d_6) δ (ppm): 7.67 [12H, d, $6 \times 2H^{ortho}$], 7.29 [12H, d, $6 \times 2H^{meta}$], 3.43 [16H, t, $2 \times 4CH_2$], 2.39 [18H, s, $6 \times CH_3$], 1.81 [16H, quin, $2 \times 4CH_2$], 1.43 [16H, sex, $2 \times 4CH_2$], 0.97 [24H, t, $2 \times 4CH_3$]. Кристаллы желтого цвета.

5: Выход: 112 мг (90 %). Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах, ν , cm^{-1} : $\nu_{as}(SO_2) - 1293s, 1277s$; $\nu_s(SO_2) - 1158s$; $\nu(SO) - 964$. Вычислено для $C_{74}H_{114}Br_8Mo_6N_2O_{18}S_6$: С 32.6, Н 4.2, N 1.0, S 7.1 %. Найдено: С 32.6, Н 4.2, N 1.0, S 6.8 %. UV-vis в CH_2Cl_2 : $\lambda_{max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1}) = 320$ нм (5000), 363 (sh, 3400). 1H NMR (ацетон- d_6) δ :

7.64 [12H, d, 6 × 2H^{ortho}], 7.28 [12H, d, 6 × 2H^{meta}], 3.44 [16H, t, 2 × 4CH₂], 2.39 [18H, s, 6 × CH₃], 1.81 [16H, quin, 2 × 4CH₂], 1.43 [16H, sex, 2 × 4CH₂], 0.97 [24H, t, 2 × 4CH₃]. Кристаллы желтого цвета.

6: Выход: 95 мг (87 %). Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах, ν , см^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) - 1269\text{s}$; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) - 1157\text{s}$; $\nu(\text{SO}) - 982$. Вычислено для $\text{C}_{74}\text{H}_{114}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{N}_2\text{O}_{18}\text{S}_6$: C 28.6, H 3.7, N 0.9, S 6.2 %. Найдено: C 28.7, H 3.6, N 0.9, S 6.0 %. UV-vis в CH_2Cl_2 : $\lambda_{\text{макс}}(\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 347 \text{ нм} (5200), 394 (4300)$. $^1\text{H NMR}$ (ацетон- d_6) δ : 7.59 [12H, d, 6 × 2H^{ortho}], 7.27 [12H, d, 6 × 2H^{meta}], 3.43 [16H, t, 2 × 4CH₂], 2.39 [18H, s, 6CH₃], 1.81 [16H, quin, 2 × 4CH₂], 1.43 [16H, sex, 2 × 4CH₂], 0.97 [24H, t, 2 × 4CH₃]. Кристаллы оранжевого цвета.

7: Выход: 101 мг (67 %). Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах, ν , см^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) - 1298\text{s}, 1285\text{s}$; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) - 1161\text{s}$; $\nu(\text{SO}) - 957$. Вычислено для $\text{C}_{68}\text{H}_{102}\text{Cl}_8\text{Mo}_6\text{N}_2\text{O}_{18}\text{S}_6$: C 35.7, H 4.5, N 1.2, S 8.4 %. Найдено: C 35.7, H 4.5, N 1.3, S 8.1 %. UV-vis в CH_2Cl_2 : $\lambda_{\text{макс}}(\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 348 \text{ нм} (\text{sh}, 3500)$. $^1\text{H NMR}$ (ацетон- d_6) δ : 7.85–7.72 [12H, m, 6 × 2H^{ortho}], 7.54–7.41 [18H, m, 6 × (2H^{meta} + H^{para})], 3.43 [16H, t, 2 × 4CH₂], 1.80 [16H, quin, 2 × 4CH₂], 1.42 [16H, sex, 2 × 4CH₂], 0.96 [24H, t, 2 × 4CH₃]. Кристаллы желтого цвета.

8: Выход: 90 мг (72 %). Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах, ν , см^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) - 1282\text{s}$; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) - 1162\text{s}$; $\nu(\text{SO}) - 965$. Вычислено для $\text{C}_{68}\text{H}_{102}\text{Br}_8\text{Mo}_6\text{N}_2\text{O}_{18}\text{S}_6$: C 30.9, H 3.9, N 1.1, S 7.3 %. Найдено: C 30.6, H 3.7, N 1.0, S 7.6 %. UV-vis в CH_2Cl_2 : $\lambda_{\text{макс}}(\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 317 \text{ нм} (5200), 367 (3600)$. $^1\text{H NMR}$ (ацетон- d_6) δ : 7.80–7.71 [12H, m, 6 × 2H^{ortho}], 7.55–7.41 [18H, m, 6 × (2H^{meta} + H^{para})], 3.43 [16H, t, 2 × 4CH₂], 1.80 [16H, quin, 2 × 4CH₂], 1.43 [16H, sex, 2 × 4CH₂], 0.98 [24H, t, 2 × 4CH₃]. Кристаллы желтого цвета.

9: Выход: 94 мг (87 %). Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах, ν , см^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) - 1272\text{s}$; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) - 1156\text{s}$; $\nu(\text{SO}) - 985$. Вычислено для $\text{C}_{68}\text{H}_{102}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{N}_2\text{O}_{18}\text{S}_6$: C 27.1, H 3.4, N 0.9, S 6.4 %. Найдено: C 27.4, H 3.3, N 0.9, S 6.2 %. UV-vis в CH_2Cl_2 : $\lambda_{\text{макс}}(\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 347 \text{ нм} (5800), 391 (4700)$. $^1\text{H NMR}$ (ацетон- d_6) δ : 7.75–7.67 [12H, m, 6 × 2H^{ortho}], 7.52–7.43 [18H, m, 6 × (2H^{meta} + H^{para})], 3.43 [16H, t, 2 × 4CH₂], 1.81 [16H, quin, 2 × 4CH₂], 1.43 [16H, sex, 2 × 4CH₂], 0.97 [24H, t, 2 × 4CH₃]. Кристаллы оранжевого цвета.

Синтез $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{[\text{Mo}_6\text{I}_8]\text{Cl}_6\}$ (10)

1 грамм кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NO}_3)_6\}$ (1 г, 0.41 ммоль) растворили в 100 мл ацетона и добавили 2 мл соляной кислоты (25 ммоль, 10-кратный избыток). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа. Далее раствор упарили на ротационном испарителе до 3 мл. При упаривании образуются оранжевые игольчатые кристаллы

целевого продукта. Для удаления избытка соляной кислоты, кристаллы комплекса промыли холодной водой до нейтрального pH. Выход: 705 мг (77 %). ESI-MS (-): M/z значение, равное 1/2: теоретическое 902.2387, практическое 902.2224; M/z значение, равное 1: теоретическое 2046.7637, практическое 2046.7377, EDAX: Mo:I:Cl теоретическое 6:8:6, практическое 6:7.7:5.8. Вычислено для $C_{32}H_{72}N_2Mo_6I_8Cl_6$: C 16.79 %, H 3.17 %, N 1.22 %. Найдено: C 16.1 %, H 3.0 %, N 1.3 %.

Синтез $(Bu_4N)[\{Mo_6I_8\}Cl_6]$ (11)

Кластерный комплекс был получен двумя способами.

Способ 1. Химическое окисление (11a)

К 100 мг (0.04 ммоль) кластерного комплекса $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}Cl_6]$, растворенного в 50 мг хлороформа, добавили 0.5 мл (8.2 ммоль) HNO_3 . Реакционную смесь оставили без перемешивания на два дня. Выпавший осадок темно-зеленого цвета отделили центрифугированием и отмыли от избытка азотной кислоты большим количеством воды. Выход: 80.5 мг (90 %). Вычислено для $C_{16}H_{36}NM_6I_8Cl_6$: C 9.39 %, H 1.78 %, N 0.68 %. Найдено: C 8.4 %, H 1.7 %, N 0.7 %. Кристаллы темно-зеленого цвета были получены аналогичным образом при использовании меньшего количества азотной кислоты.

Способ 2. Электрохимическое окисление (11b)

Электроосаждение проводилось на платиновом электроде в электрохимической ячейке. 80 мг (0.035 ммоль) $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}Cl_6]$ было растворено в 10 мл ацетона и помещено в электрохимическую ячейку. Темно-зеленые кристаллы образовались на аноде при постоянном потенциале +1.5 В (электрод сравнения – AgCl/Ag) за 12 часов при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Образовавшиеся кристаллы были собраны при помощи шпателя и высушены. Выход: 55 мг (77 %). Элементный анализ: вычислено для $C_{16}H_{36}NM_6I_8Cl_6$: C 9.39 %, H 1.78 %, N 0.68 %, найдено: C 9.3 %, H 1.7 %, N 0.7 %. EDAX: Mo:I:Cl теоретическое 6:8:6, практическое 6:7.7:5.3

Синтез $A_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ ($A = C_{12}H_{25}(CH_3)_3N$ (12), $(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2N$ (13)

Растворили 500 мг $Cs_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$ (0.19 ммоль) в 50 мл ацетона. Добавили стехиометрическое количество $(C_{12}H_{25}(CH_3)_3N)Cl$ (0.38 ммоль, 100 мг) или $(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2NCl$ (0.38 ммоль, 224 мг). Реакционную смесь перемешивали в течение ночи. Далее отфильтровали осадок CsCl, раствор упарили досуха. Промыли получившийся осадок водой 3 раза, далее высушили осадок. Выход реакции составил 470 мг (88 %) и 524 мг (80 %), соответственно. Элементный анализ: вычислено для $C_{30}H_{68}N_2Mo_6I_{14}$: C 13 %, H 2.4 %, N

1.0 %, найдено: С 12.8 %, Н 2.3 %, N 0.9 %; вычислено для $C_{76}H_{160}N_2Mo_6I_{14}$: С 26.4 %, Н 4.7 %, N 0.8 %, практическое содержание С 26.2 %, Н 5.0 %, N 1.0 %.

Далее растворили 400 мг кластерного комплекса $(C_{12}H_{25}(CH_3)_3N)_2[Mo_6I_8]I_6$ (0.14 ммоль) или $((C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2N)_2[Mo_6I_8]I_6$ (0.12 ммоль) в 40 мл ацетона с серебряной солью $AgOTs$, взятой в небольшом избытке (0.85 ммоль, 237 мг) или (0.71 ммоль, 200 мг). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ней без доступа света. Далее образовавшийся осадок AgI отфильтровали, раствор упарили, выход целевого продукта составил 310 мг (72 %) и 312 мг (70 %). Элементный анализ: вычислено для $C_{72}H_{110}N_2Mo_6I_8S_6O_{18}$: С 28.1 %, Н 3.6 %, N 0.9 %, найдено: С 28.0 %, Н 3.3 %, N 0.95 %; вычислено для $C_{118}H_{202}N_2Mo_6I_8S_6O_{18}$: С 38.0 %, Н 5.5 %, N 0.8 %, практическое содержание С 38.0 %, Н 5.1 %, N 1.0 %

Синтез $Ag(CF_3(CF_2)COO)$ и $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](CF_3(CF_2)_6COO)_6$ (14)

Синтез $Ag(CF_3(CF_2)_6COO)$

167 мг (0,61 ммоль) карбоната серебра Ag_2CO_3 и 550 мг перфтороктановой кислоты $C_7F_{15}COOH$ (1.3 ммоль) добавили к 20 мл смеси метанола и ацетонитрила (1:1). Далее реакционную смесь сонировали и перемешивали в течение часа до прекращения выделения пузырьков CO_2 . Далее непрореагировавший карбонат серебра отфильтровали, а раствор упарили на ротационном испарителе до 1 мл. Добавили к раствору избыток диэтилового эфира (20 мл). На ночь убрали в холодильник. Далее на ротационном испарителе упарили эфир, образовались кристаллы в виде пластинок белого цвета. Выход: 455 мг (72 %).

Синтез $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](CF_3(CF_2)_6COO)_6$ (14)

Растворили 259 мг (0.09 ммоль) $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8]I_6$ в 20 мл ацетона. Добавили 300 мг серебряной соли $AgOCOC_7F_{15}$ (0.57 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 дней без доступа света. Далее отфильтровали осадок AgI , раствор упарили. Кластерный комплекс на данном этапе – это маслянистая жидкость оранжевого цвета. Добавили 20 мл этилового спирта, упарили и получили порошок целевого продукта. Выход: 272 мг (66 %). ESI-MS (-): M/z значение, равное 1/2: теоретическое 2034.7274, практическое 2034.7274.

2.3. Получение материалов на основе кластерных комплексов

Получение полимерного материала $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$ ($X = Cl, Br, I$) путем пропитки раствором кластерного комплекса тиол-модифицированных полистирольных частиц [119, 122]

Все этапы синтеза проводились при комнатной температуре. 20 мг $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ растворили в 2 мл CH_2Cl_2 , добавили суспензию тиол-модифицированного полистирола растворенного в CH_2Cl_2 (200 мг полимера в 2 мл растворителя). Полученную смесь сонировали в течение 5 минут в УЗ-ванной, далее перемешивали в течение 24 часов. Для удаления невступившего в реакцию кластерного комплекса добавили ДМФА (5 мл), 5 минут сонировали, 5 минут перемешивали. Разделяли при помощи центрифугирования (8 мин, 7000 об/мин.). Процедуру повторили 4 раза с ДМФА и 2 раза с метанолом. Для создания устойчивой суспензии в воде микрошарики сначала промыли 1 % водным раствором ПВП 50 кДа, далее так же просонировали, взболтали, отцентрифугировали (20 мин., 7000 об/мин.), раствор слили. Осадок дважды промыли (по аналогии с ДМФА). Ресуспандировали в 2 мл воды.

Получение полимерных материалов $\{Mo_6X_8\}@PS-COOH$ и $\{Mo_6X_8\}@PS-Py$ ($X = Cl, Br, I$) путем дисперсионной сополимеризации [123]

Приготовили 13 мл 1 % раствора PVP в этиловом спирте. К полученному раствору добавили 1,1 мл стирола ($\rho=0.91\text{г/см}^3$, 0.01 моль) и 2 % сомономера (метакриловая кислота, 0.016 мл, 0.2 ммоль, $\rho = 1.02\text{ г/см}^3$ -COOH или 4-винилпиридин, 0.020 мл, 0.2 ммоль, $\rho = 0,989\text{ г/см}^3$, -Py) в присутствии 10, 50 или 100 мг кластерного комплекса $(Bu_4N)_2Mo_6X_8(NO_3)_6$ (1, 5 или 10 % по отношению к стиролу по массе, соответственно) и 0.018 мл инициатора радикальной полимеризации (*трет*-бутил пероксибензоат, 0.096 ммоль). Далее в течение 1 часа через раствор пропускали ток аргона. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании при 80°C. Для удаления не вступившего в реакцию кластерного комплекса добавили 5 мл этилового спирта, 5 минут сонировали в УЗ-ванне, центрифугировали (8 минут при 6000 об/мин). Осадок промыли 1 раз спиртом, 2 раза водой. Ресуспандировали в 5 мл воды.

Получение пленочных образцов 12@Ф-32Л и 13@Ф-32Л.

В зависимости от необходимой концентрации берется разное количество кластерного комплекса. Например, для приготовления 1 % материала было взято 5 мг соответствующего кластерного комплекса и добавлено 3 мл бутилацетата. Смесь сонировали при

комнатной температуре в течение 30 минут. Далее добавили 3.13 мл бутилацетата, содержащего 500 мг фторированного полимера (концентрация 160 мг/мл). Нанесли дисперсию на поверхность чашки Петри и оставили высыхать при комнатной температуре.

Получение материалов 14@Ф-32Л различной морфологии

Пленочные образцы

Методика аналогична получению образцов **12@Ф-32Л** и **13@Ф-32Л**, описанных выше.

Волокна

Волокна получали методом электроспиннинга из раствора кластерного комплекса с полимерным материалом Ф-32Л в этилацетате. Массовая концентрация полимера была на уровне 22.8-23.0 мас.%. Концентрация кластерного комплекса относительно полимера была 0.1, 0.5, 1 и 5 мас.%. Используя установку (Genvolt, 0–30 kV voltage power source, UK) было создано электрическое поле. Поток подаваемого раствора был задан с помощью шприцевого насоса (model no. Alladin-8000, World Precision Instruments, UK). Раствор подавали через стальной наконечник шприца, который выступал в качестве анода, а алюминиевая подложка, на которой осаждались волокна, выступала в роли катода. Все волокна были приготовлены при одинаковых условиях: перепад напряжений 22 кВ, скорость подачи раствора 1.6 мл/ч, расстояние до подложки 15 см. Установка находилась в изолированном боксе при постоянных температуре и влажности. Далее полученные образцы выдерживали некоторое время в атмосфере сухого азота для удаления остатков растворителя.

Частицы

Количество кластерного комплекса может варьироваться в зависимости от необходимой концентрации. Приготовили два раствора: в 8 мл этилацетата растворили 200 мг Ф-32ЛН и 10 мг кластерного комплекса (5 % материал) $((C_4H_9)_4N)_2[Mo_6I_8(OCOC_7F_{15})_6]$; в 8 мл воды растворили 200 мг ПВП (10 кДа). Далее раствор фторированного полимера был добавлен в водный раствор по каплям и при интенсивном перемешивании (1400 об./мин.). Далее в 100 мл водного раствора поверхностно-активных веществ (2 мл Brij 30 и 8 мл Tween 80) медленно была введена полученная эмульсия при интенсивном перемешивании на механической мешалке и одновременном сонировании. Далее реакционная смесь перемешивалась на высоких оборотах (1050 об./мин.) в течение ночи для удаления избытка эфира. Разделение фракций проводили центрифугированием.

2.4. Методы характеристики полученных комплексов и материалов

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров $\{Mo_6X_8\}@PS-COOH$, $\{Mo_6X_8\}@PS-Pu$ методом гель-проникающей хроматографии

Молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров анализировали методом гель-проникающей хроматографии. 5 мкл реакционной смеси растворяли в 1 мл ТГФ. Анализ полученного раствора проводили на приборе Agilent LC 1200 с хроматографической колонкой PL-gel-Mixed В и рефрактометрическим детекторе. В качестве элюента использовался ТГФ со скоростью потока 1 мл/мин. Данные о молекулярно-массовых характеристиках образцов получали методом интегрирования с использованием универсальной калибровки по узкодисперсным стандартам полистирола (Agilent).

Анализ конверсии мономеров для материалов $\{Mo_6X_8\}@PS-COOH$, $\{Mo_6X_8\}@PS-Pu$ методом 1H -ЯМР

Через 24 часа после начала реакции сополимеризации из реакционной смеси были отобраны образцы и из них при помощи вакуумного испарителя были удалены все летучие компоненты. Далее к полученным образцам было добавлено 600 мкл $CDCl_3$ и записаны спектры 1H -ЯМР. Для наглядности определения конверсии мономера на рисунке 2.1, приложение 2 приведен спектр 1H -ЯМР для образца в растворе $CDCl_3$. ПВП в данном случае выступает в роли внутреннего стандарта. Методика подсчета основана на соотношении площадей пиков от ПВП (2.8–4 ppm) и полистирола (6.0–6.73 ppm) с учетом добавленных молей стирола и ПВП в начале реакций:

$$\text{Конверсия (\%)} = \frac{I(6.0-6.73 \text{ ppm})}{I(2.8-4.0 \text{ ppm})} \frac{3 \cdot n(\text{ПВП})}{5 \cdot n(\text{стирол})} 100\%$$

Оценка генерации синглетного кислорода кластерными комплексами 1-9

По методике, приведенной в [124] был получен 2,3-дифенил-пара-диоксан (ДПД) (чистота полученного ДПД была оценена по спектру 1H -ЯМР). ДПД используют в качестве «ловушки» на наличие синглетного кислорода [74, 110, 125]. В ампулах для ЯМР приготовили по 600 мкл 0,002 М растворов кластерных комплексов **1-9** в ацетоне- d_6 , добавили по 29 мг ДПД (0,2М). После чего через растворы в течение 5 минут пропускали ток кислорода. Полученным образцам были записаны начальные спектры 1H -ЯМР. Далее ампулы с раствором были облучены светом с длиной волны 400-500 нм в течение необходимого времени и были записаны спектры 1H -ЯМР. Условия облучения: ртутная лампа ДШ-500, светофильтр СЗС-7, световое окно от 400 до 500 нм.

Оценка цитотоксичности материалов, МТТ-тест

Цитотоксические исследования проводились на культуре клеток Нер-2 (человеческие клетки рака гортани). В каждую лунку 96-луночного планшета поместили по 30 тыс. клеток и оставили на сутки в инкубаторе для образования монослоя клеточной культуры. Промыли 3 раза питательной средой (ЕМЕМ). Далее в каждую лунку была помещена суспензия полимерных материалов в питательной среде с указанной в каждом случае концентрацией материалов, затем планшет поместили в термостат на 48 часов. После этого каждую лунку промыли питательной средой, затем добавили по 10 мл МТТ-реагента (с = 5 мг/мл, т.е. 50 мг растворено в 1 мл формамида и доведено водой до 10 мл) и по 190 мл питательной среды. Оставили на 4 часа в инкубаторе при 37°C и токе 5 % CO₂. Спустя 4 часа в образцах отмечалось выпадение фиолетовых кристаллов формазана (Рис. 14). Далее раствор слили. Добавили по 100 мкл ДМСО и оставили в инкубаторе при 37°C и 5 % CO₂ на 1 час, после чего измерили оптическую плотность (ОП) на длине волны 492 нм. Нормировали на оптическую плотность контрольных лунок (ОП_{эксперимент}/ОП_{контроль}).

Оценка антибактериальной активности

Штаммы микроорганизмов *E. coli* ATCC25922, *S. aureus* ATCC25923, *S. typhimurium* ATCC14028, *P. aeruginosa* ATCC27853 были приобретены у Remel™, Thermo Fisher Scientific, США и Becton Dickenson, France. Бактериальные штаммы выращивали в жидкой среде LB при 37°C в течение 24 часов.

Опыт 1. Антибактериальная активность материалов 6^{n%}@Ф-32Л

При помощи бактерицидной лампы OSRAM Germicidal HNS 30W G13 (Russia) засвечивание образцов проводили на расстоянии 90 см в течение 20 минут. Для проведения эксперимента были подготовлены чашки Петри с равномерным слоем материала. Суточную культуру микроорганизмов разводили в питательной среде, в равном объеме (500 мкл) и помещали на ватный диск. Диск помещали на поверхность чашек Петри на 10 секунд. Обсемененные микроорганизмами чашки Петри помещались под ультрафиолетовую лампу на 20 минут. В качестве контроля использовали чистый Ф-32Л, который облучали светом, а также идентичный материал 6^{n%}@Ф-32Л, но без облучения светом. После экспозиции переносили микроорганизмы с чашек Петри на плотную питательную среду с помощью метода “отпечатка”. Через сутки культивирования проводился подсчет колоний.

Опыт 2. Антибактериальная активность материала 14^{1%}@Ф-32Л

При помощи бактерицидной лампы OSRAM Germicidal HNS 30W G13 (Russia) засвечивание образцов проводили на расстоянии 90 см в течение 20 минут. Образец был подготовлен в виде пленочных материалов в чашках Петри. В качестве контроля использовали чистый Ф-32Л, который облучали светом, а также идентичный материал 14^{1%}@Ф-32Л, но без облучения светом. Суточная культура микроорганизмов разводилась в питательной среде и в объеме 2.375 мл помещалась на дно чашек равномерным слоем по поверхности. Толщина слоя питательной среды с микроорганизмами на дне чашки составляла 1 мм. Далее чашки Петри помещались под ультрафиолетовую лампу. Контрольная группа оставлялась в темноте. Через 20 минут жидкая питательная среда со дна чашек Петри перемешивалась и переносилась в объеме 400 мкл на плотную питательную среду. Через сутки культивирования проводился подсчет колоний.

Опыт 3. Антибактериальная активность сеточных образцов 14^{n%}@Ф-32Л

Часть сетки размерами [0.5-1x0.5-1 см²] помещалась на предметное стекло. Суточная культура микроорганизмов разводилась в 0.9 % растворе хлорида натрия, в равном объеме (15 мкл) помещалась на поверхность сеточки в виде не расплывающейся капли. После экспозиции сеточка с культурой микроорганизмов помещалась в пробирку с 400 мкл 0.9 % раствором хлорида натрия, и суспензировалась в течение 1 минуты. Контроль не помещался на сеточки и предметное стекло, а сразу переносился в пробирку. Далее 400 мкл питательной среды, содержащей отмытые микроорганизмы, переносилось на плотную питательную среду и через сутки культивирования проводился подсчет колоний.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Долгое время исследователи уделяли большое внимание кластерным комплексам, содержащим кластерное ядро $\{Mo_6X_8\}^{4+}$ ($X = Cl, Br$) ввиду проявления ими ярко-красной долгоживущей люминесценции. В то же время, работ, посвященных изучению химии комплексов с ядром $\{Mo_6I_8\}^{4+}$, практически не было, поскольку считалось, что они не проявляют ярко-выраженных люминесцентных свойств. Однако появление в 2011 году работы *М.Н. Соколова* [38], в которой был получен комплекс $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(C_3F_7COO)_6]$, проявляющий самые высокие фото-физические характеристики среди известных на тот момент кластерных комплексов, положила начало активному исследованию данного класса соединений. Изучая литературу можно заметить, что замещение апикального йода на лиганд, несущий заместитель с высокими электрон-акцепторными свойствами, вызывает резкое усиление люминесценции. На данный момент накоплено достаточно знаний о химии и физико-химических свойствах комплексов $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}L_6]$ (где L – внешний лиганд, который может быть как органической так и неорганической природы), чтобы с достаточно большой точностью предсказывать и регулировать свойства новых соединений. Достижение данной вехи в химии кластерных комплексов позволило перейти к дальнейшему развитию этого направления, а именно, изучению возможных практических приложений данного класса соединений, чему и посвящена данная работа.

В рамках представленной диссертационной работы был получен ряд новых кластерных комплексов, некоторые из которых обладают высокими показателями люминесценции [119-121]. Также было получено несколько новых материалов на основе матриц модифицированного полистирола [119, 122, 123], сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена (Ф-32Л) и кластерных комплексов. Показана практическая значимость таких материалов, а именно, принципиальная возможность использования некоторых образцов в качестве агентов для биовизуализации, фотодинамической терапии, а также в качестве антибактериальных самоочищающихся покрытий. Кроме того, изучены фотофизические показатели всех кластерных комплексов, обладающих люминесцентными свойствами, а также некоторых полученных материалов. Стоит отметить, что в ходе работы впервые был получен, охарактеризован и выделен в твердом виде окисленный кластерный комплекс состава $(Bu_4N)[\{Mo_6I_8\}Cl_6]$. Для этого комплекса изучены магнитные свойства, а также показано проявление эффекта Яна-Теллера при охлаждении.

Список всех синтезированных соединений представлен в Табл. 2; основные кристаллографические характеристики полученных соединений приведены в Приложении 2, табл. 2.1-2.4.

Т а б л и ц а 2

Список полученных соединений

№	Формула	Методы характеристики
1	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NO}_3)_6]$	СНН, РФА, ИК, ИЛС, ГСК
2	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{NO}_3)_6]$	СНН, РФА, ИК, ИЛС, ГСК
3	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$	РСА, СНН, РФА, ИК, ЭСП, ИЛС, ГСК
4	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]$	^1H -ЯМР, РСА, СНН, РФА, ИК, ИЛС, ГСК
5	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OTs})_6]$	^1H -ЯМР, РСА, СНН, РФА, ИК, ИЛС, ГСК
6	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$	^1H -ЯМР, РСА, СНН, РФА, ИК, ИЛС, ГСК
7	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$	^1H -ЯМР, РСА, СНН, РФА, ИК, ИЛС, ГСК
8	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$	^1H -ЯМР, РСА, СНН, РФА, ИК, ИЛС, ГСК
9	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$	^1H -ЯМР, РСА, СНН, РФА, ИК, ИЛС, ГСК
10	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$	РСА, СНН, EDS, масс-спектрометрия, ИЛС.
11	$(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$	РСА, СНН, EDS
12	$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$	СНН, ИЛС.
13	$((\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{CH}_3)_2\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$	СНН, ИЛС.
14	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$	^{19}F -ЯМР, масс-спектрометрия, ИЛС.

Методы, которыми были охарактеризованы полученные вещества: РСА – рентгеноструктурный анализ; РФА – рентгенофазовый анализ; СНН – элементный анализ на легкие атомы С, Н и N; EDS – полуколичественный элементный анализ на тяжелых атомах; ЭСП – электронные спектры поглощения; ИК – колебательные спектры; ^1H , ^{19}F -ЯМР – спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{19}F ; ИЛС – измерение люминесцентных свойств, ГСК – генерация синглетного кислорода.

3.1. Синтез, структура и свойства кластерных комплексов

Одним из классических методов замещения внешних лигандов в кластерных комплексах является взаимодействие $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) с солями серебра. Данный подход основан на том, что внешние галогенидные лиганды, будучи достаточно крепко связаны с кластерным ядром, все же способны взаимодействовать с ионами серебра, образуя нерастворимые соли состава AgX . При этом кластерное ядро остается неизменным, а кислотный остаток, входящий в состав исходной серебряной соли, координируется на «освободившееся» место. В данной работе для получения всех новых кластерных комплексов был использован именно этот метод.

С использованием серебряных солей в представленной работе было получено 2 известных комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (1) и Br (2)) и 9 новых кластерных комплексов: $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ (3), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (4), Br (5) и I (6); OTs – остаток *n*-толуилсульфоновой кислоты) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (7), Br (8) и I (9); PhSO_3 – остаток бензосульфоновой кислоты), $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$

(12), $((C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2N)_2[Mo_6I_8](OTs)_6$ (13) и $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](CF_3(CF_2)_6COO)_6$ (14). Синтез проводился в растворе ацетона из $A_2[Mo_6X_8]X_6$ и AgL в течение нескольких дней. При подогреве реакционной смеси до 40°C происходит ускорение реакции и она может быть проведена за сутки. Кроме того, было получено еще один известный кластерный комплекс $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8]Cl_6$ (10) из $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](NO_3)_6$ при добавлении соляной кислоты. Далее двумя способами впервые был получен в индивидуальном виде окисленный кластерный комплекс $(Bu_4N)[Mo_6I_8]Cl_6$ (11).

Монокристаллы соединений 3-9, пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор комплексов в ацетоне, монокристаллы 11 – медленным наслаиванием азотной кислоты на раствор кластерного комплекса $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8]Cl_6$ в хлористом метиле и электрохимически.

3.1.2. Строение и кристаллическая структура кластерных комплексов 1-9

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в результате реакций происходит замещение шести терминальных галогенидов на остатки используемых кислот с образованием гомолептических кластерных комплексов. В литературе известен аналог кластерного комплекса 1 с катионом Ph_4As^+ и комплекс 2. Основные расстояния, полученные для комплекса 3, хорошо совпадают с данными для известных комплексов такого типа (Табл. 3). Комплексы 1-3 закристаллизованы в моноклинной сингонии (пространственная группа $P 2_1/n$). Стоит отметить, что все выделенные соли из данного ряда представляют собой сольваты: $(Ph_4As)_2[Mo_6Cl_8](NO_3)_6 \cdot 2(CH_3)_2CO$, $2 \cdot CH_2Cl_2$, $3 \cdot 2(CH_3)_2CO$.

Комплексы 4-6 также, как и 7-9 являются изоструктурными и закристаллизованы в триклинной сингонии (пространственная группа – $P \bar{1}$). Структуры кластерных анионов представлены на рис. 27. Стоит отметить, что соединения 5 и 6 кристаллизуются с молекулами растворителя в виде сольватов $5 \cdot (C_2H_5)_2O \cdot 0.5(CH_3)_2CO \cdot H_2O$ и $6 \cdot (CH_3)_2CO \cdot 1.5H_2O$ (Приложение 2, табл. 2.2 и 2.3). В табл. 3 также приведены данные для комплексов $4 \cdot 2CH_3CN$ и $4 \cdot 2CH_2Cl_2$, которые были закристаллизованы ранее в пространственных группах $P2_1/c$ и $Pbca$, что связано со сменой растворителя, и, как следствие, условий кристаллизации комплекса 4.

По данным ИК-спектроскопии в полученных веществах присутствуют все характерные колебания функциональных групп. В случае комплекса 3 – это характерные три колебания 1488, 1263, и 984 cm^{-1} , которые соответствуют $\lambda_{ассим}(NO_2)$, $\lambda_{сим}(NO_2)$, и $\lambda(NO)$. Соответствующие колебания для $(Ph_4As)_2[Mo_6Cl_8](NO_3)_6$ и 2 – 1508 и 1509, 1267 и 1274, 970 и 988 cm^{-1} [31].

Основные межатомные расстояния соединений $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NO}_3)_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ и 2-9

	Mo–Mo, Å	Mo–X ⁱ , Å	Mo–O ^a , Å
$(\text{Ph}_4\text{As})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NO}_3)_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2,591–2,611	2,461–2,477	2,116–2,129
$2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,620–2,631	2,583–2,604	2,129–2,135
$3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2.6664(9)– 2.6776(9)	2.7667(8)– 2.7857(8)	2.133(6)– 2.154(6)
4	2.6002	2.4705	2.108
$4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^*$	2.5957	2.4711	2.100
$4 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2^{**}$	2.5953	2.4704	2.102
$5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.6210	2.5970	2.128
$6 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	2.6651	2.7760	2.137
7	2.5927	2.4829	2.128
8	2.6222	2.6065	2.165
9	2.6642	2.7822	2.133

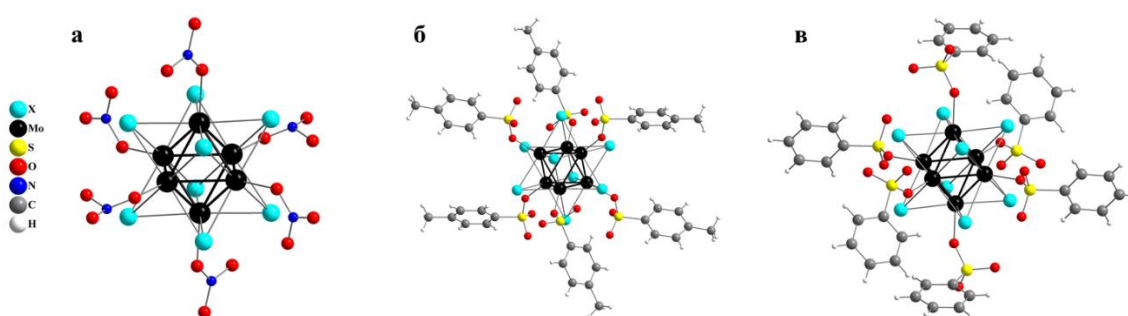


Рис. 27. Структуры кластерных анионов: $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (а), $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ (б), $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]^{2-}$ (в)

ИК-спектры соединений **4-9** очень похожи между собой, так как полосы главным образом относятся к органическим лигандам и катиону Vu_4N^+ . Сильные колебания сульфонатной группы (рис. 28) обеспечивают простой способ отслеживания координации сульфонатных лигандов. При координации полосы $\nu(\text{SO}_2)$, наблюдаемые в спектрах ИК *para*-толуолсульфоновой и бензолсульфоновой кислот, смещаются в область меньших частот. Кроме того, незначительные изменения заметны при сравнении спектров комплексов с теми же лигандами, но с различными атомами галогена в кластерном ядре. В частности, в серии Cl-Br-I наблюдается заметное повышение частот полосы $\nu(\text{S-O})$, особенно в случае соединений **6** и **9**. Этот сдвиг может указывать на изменение силовых констант взаимодействия для связей S-O, что может быть связано с изменением характера связи между сульфонатной группой и атомами молибдена.

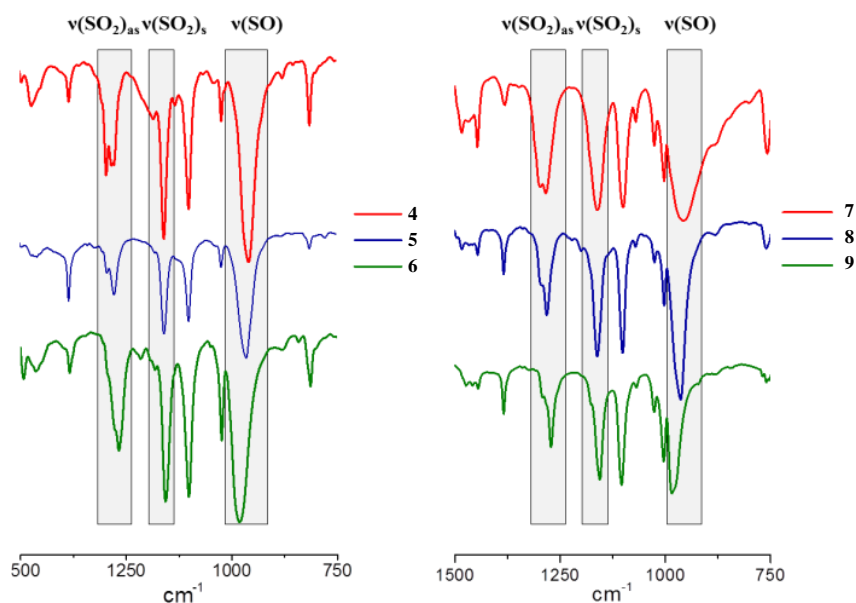


Рис. 28. Фрагменты ИК-спектров кластерных комплексов 4-9

3.1.3. Синтез и строение кластерного комплекса 11

Кластерный комплекс **11** впервые был получен случайно при выдерживании раствора комплекса **3** в хлороформе. Через некоторое время было обнаружено, что на дне пробирки, в которой хранился раствор, образовались темно-зеленые кристаллы. Кристаллы были охарактеризованы методом РСА, состав полученного соединения соответствует формуле $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (**11**). Хорошо известно, что на свету в присутствии кислорода происходит разложение хлороформа на соляную кислоту и фосген (COCl_2), нитратные лиганды являются весьма лабильными, и могут быть легко замещены на более сильные нуклеофилы [44, 46, 126]. Это стечение обстоятельств и привело к образованию кристаллов соединения **11**, т.е. взаимодействие исходного нитратного комплекса **3** с образовавшейся соляной кислотой привело к замещению нитратных лигандов на хлор, а образовавшаяся в результате данного процесса азотная кислота, выступила в качестве окислителя (Рис. 29).

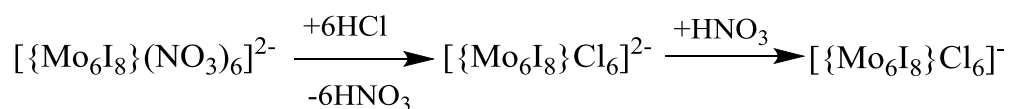


Рис. 29. Схема реакций превращения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ в $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$

Для подтверждения данной гипотезы был проведен эксперимент с использованием соляной и азотной кислот в отдельности. Кластерный комплекс **3** растворяли в ацетоне и добавляли HCl в качестве хлорирующего агента и в течение часа комплекс переходил в форму $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (**10**), которая образовывалась в виде игольчатых красных кри-

сталлов при упаривании раствора с выходом порядка 80 %. Состав полученного комплекса был подтвержден элементным анализом (СНН и EDAX), а также методом масс-спектрометрии (Рис. 30). Далее очищенный комплекс **10** растворяли в ацетоне и добавляли небольшое количество азотной кислоты. При этом наблюдалось образование нерастворимого темно-зеленого осадка соединения **11**, состав которого согласно данным элементных анализов (СНН и EDAX) соответствует формуле $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^-$. Таким образом, мы подтвердили нашу гипотезу об образовании соединения **11** при химическом окислении азотной кислотой в растворе.

Окисленный кластерный комплекс **11** (Рис. 31, Приложение 2, Табл. 2.4) представляет, также как остальные комплексы данного класса почти правильный октаэдр. Комплекс **11** закристаллизован в триклинной сингонии (пространственная группа – $P \bar{1}$). Интересно отметить, что в структуре мы обнаружили два независимых октаэдра, имеющих немного различные параметры, однако, химически они идентичны. Более детальное описание структуры и различных искажений приведено ниже в разделе «Эффект Яна-Теллера».

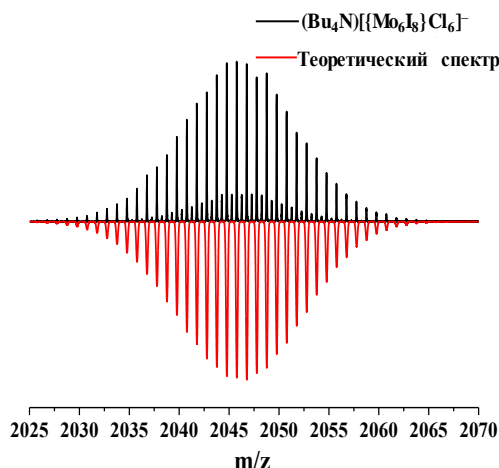


Рис. 30. Теоретический и практический масс-спектры для аниона $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^-$

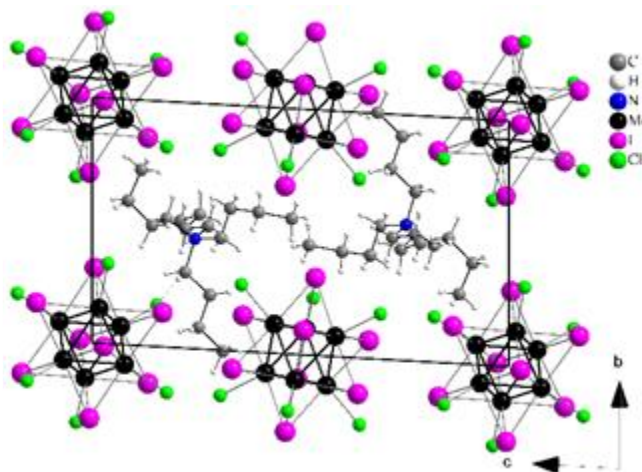


Рис. 31. Фрагмент кристаллической решетки $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$

3.1.4. Окислительно-восстановительные свойства комплексов **10** и **11**

Интересным фактом является то, что при изучении методом цикловольтамперометрии соединения **10** в диапазоне напряжений от 0 до 1.5 В наблюдалось квази-обратимое одноэлектронное окисление с $E_{1/2} = 1.26$ В (Приложение 2, Рис. 2.2). По-видимому, квази-обратимый характер окисления наблюдается ввиду образования нерастворимого соединения **11**. Стоит отметить также и особенности полученного кластерного комплекса. Известно, что кластерное ядро $\{Mo_6X_8\}^{4+}$ является системой, содержащей 24 кластерных валентных электрона (КВЭ). Ранее было опубликовано несколько работ, где показана склонность кластерных комплексов $\{Mo_6X_8\}^{n+}$ к окислительно-восстановительным превращениям с образованием комплексов с 23 и 25 КВЭ [67, 127]. Однако все эти данные получены только в растворах и исходя из цикловольтамперометрических исследований. В свою очередь, нам удалось получить устойчивую окисленную 23-электронную форму в виде нерастворимого осадка темно-зеленого цвета, не проявляющего люминесцентных свойств. Более того, ввиду нерастворимости соединения **11**, нам удалось получить его методом электрохимического осаждения. Так, при пропускании постоянного тока 1.5 В через раствор ацетона, содержащего 80 мг кластерного комплекса $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}Cl_6]$, за 12 часов на платиновом аноде образуется 55 мг кристаллического комплекса **11** (Рис. 32 а). По данным РСА, кристаллы соединения **11**, полученные химическим и электрохимическим путем идентичны (Приложение 2, Табл. 2.4).

Окисленный кластерный комплекс **11** устойчив на воздухе, однако, попадая даже в мягкую восстановительную среду, например, органический растворитель, самопроизвольно восстанавливается, переходя в 24-электронную форму. При добавлении восстановителя, например, гидразина, кластерный комплекс практически моментально восстанавливается, приобретая люминесцентные свойства, свойственные именно 24-электронным комплексам. Для наглядности все эти манипуляции были проведены и представлены на рис. 32 б. Электронные спектры поглощения комплекса **11**, восстановленного ацетоном (медленно) и гидразином (быстро), представленные в Приложении 2, Рис. 2.3, идентичны спектру исходного комплекса **10** (плечо ниже 370 нм обусловлено избытком гидразина).

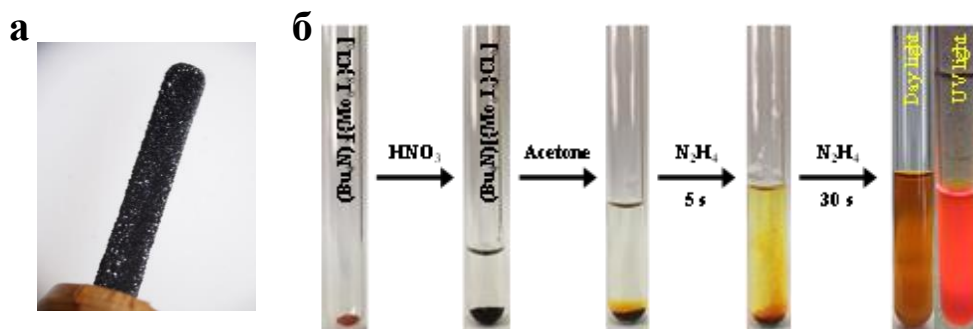


Рис. 32. Платиновый электрод после осаждения на нем окисленного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (а); Экспериментальное подтверждение обратимости процесса окисления кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ (б)

3.1.5. Магнитные свойства соединения **11**

Отдельно стоит упомянуть, что образующийся при окислении комплекса **10** кластерный комплекс **11**, имеет нечетное количество КВЭ – 23, и, соответственно, должен иметь неспаренный электрон, который обуславливает проявление парамагнетизма.

Парамагнитные свойства **11** были доказаны магнитными измерениями и ЭПР-спектроскопией. Измерения магнитной восприимчивости проводились на образце **11б** методом Фарадея при 7,3 кОм в интервале температур 300-80-300 К (Рис. 33 а). Наши данные показывают, что существует гистерезис между значениями магнитной восприимчивости, измеренными при нагреве и охлаждении в диапазоне температур 160-240 К, где значения магнитной восприимчивости в режиме охлаждения значительно отличаются от закона Кюри-Вейсса. Такое поведение образца может быть связано с фазовым переходом. Анализ ДСК показывает, что действительно существует фазовый переход второго рода при температурах 270-300 К, связанный, по-видимому, с изменением теплоемкости материала (Приложение 2, Рис. 2.4). Методом ЭПР было также подтверждено, что вещество парамагнитно (Рис. 33 б), g-фактор равен 2.0141, что соответствует 1-электронной системе в симметричном окружении. Эксперимент проводили в растворе ацетона в электрохимической ячейке, помещенной в прибор ЭПР. Под действие тока на электроде образовывался окисленный комплекс **11б**. Для получения более точных результатов был использован платиновый электрод с большой поверхностью, а именно, в виде сеточки.

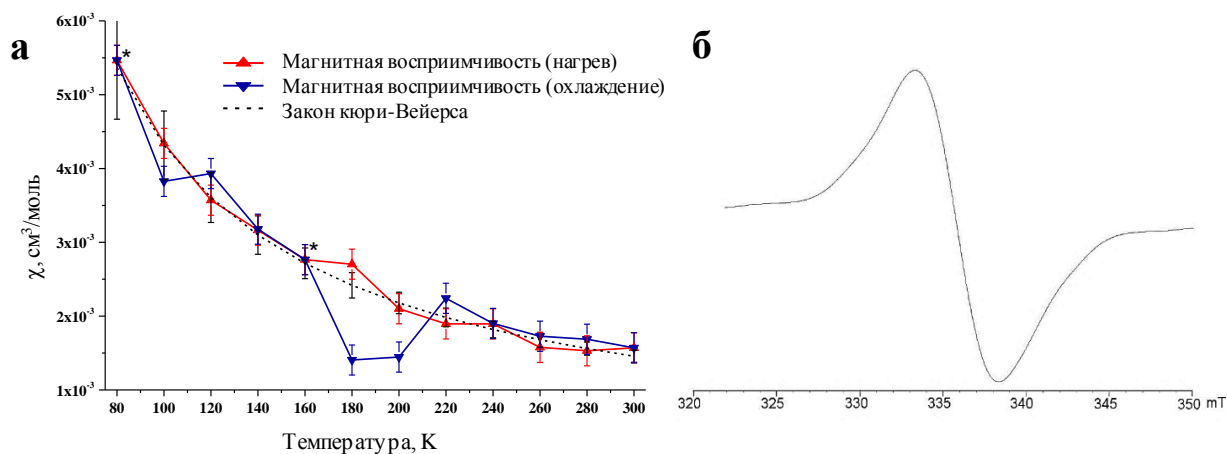
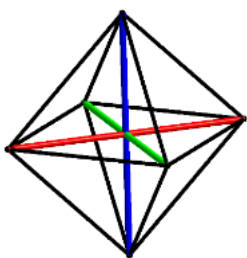


Рис. 33. Измерение магнитной восприимчивости образца **116** (а), ЭПР спектр для образца **116** (б)

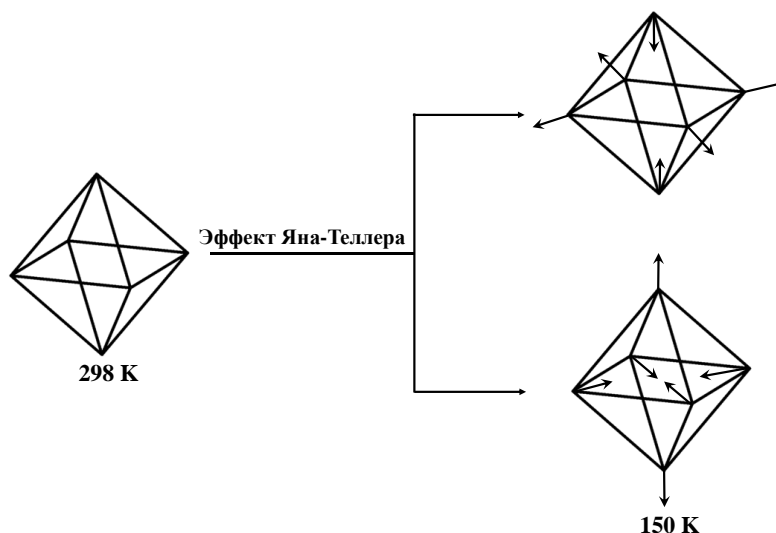
3.1.6. Эффект Яна-Теллера для соединения **11**

Несмотря на то, что комплекс **11** является первым примером устойчивого 23-электронного галогенидного кластерного комплекса молибдена, в химии аналогично устроенных кластерных комплексов рения данные соединения встречаются достаточно часто. В литературе было показано, что в подобных высоко-симметричных комплексах при окислении наблюдается эффект Яна-Теллера, то есть искажение кристаллической решетки для снятия вырождения. Для того, чтобы продемонстрировать данный эффект для соединения **116**, были получены структурные данные методом РСА при двух температурах – 150 и 298 К и сравнены со структурой исходного комплекса **10**. В таблице 4 приведены расстояния Мо-Мо для обоих кластерных комплексов. Из структурных данных можно заметить, что кластерное ядро в соединении **10** представляет собой практически идеальный октаэдр, со средними расстояниями между противоположными вершинами 3.768 Å и искажением (разница между самым большим и самым маленьким расстояниями) всего лишь 0.007 Å. Все расстояния для окисленного кластера в **116** заметно больше, чем для **10**, и их средние значения практически совпадают при разных температурах – 3.805 Å (при 150 К) и 3.806 Å (при 298 К). Такое удлинение связи Мо-Мо дополнительно свидетельствует об окислении кластерного комплекса, т.е. удалении одного электрона со связывающей молекулярной орбитали. Однако искажение октаэдра Мо₆ зависит от температуры и для двух кристаллографически независимых кластеров составляет 0.008 Å и 0.023 Å (при 298 К) и 0.032 Å и 0.050 Å (при 150 К).

Расстояния Мо-Мо в различных структурах

	Первый октаэдр		Второй октаэдр		(Bu ₄ N) ₂ [(Mo ₆ I ₈)Cl ₆]
	298 К	150 К	298 К	150 К	298 К
	3.7921(2)	3.7754(1)	3.8035(2)	3.8210(2)	3.7711(2)
3.8123(2)	3.8222(2)	3.8088(2)	3.8052(2)	3.7644(2)	
3.8154(2)	3.8257(2)	3.8004(2)	3.7892(2)	3.7695(2)	

Таким образом, снижение температуры заметно увеличивает искажения, что является убедительным свидетельством проявления эффекта Яна-Теллера. Интересно отметить, что в соединении **116** два независимых кластера Mo₆ подвергаются различным режимам D_{4h}-искажения при охлаждении: один кластер сжимается, а другой удлиняется вдоль вертикальной оси (Рис. 34).

Рис. 34. Модель искажения в D_{4h} октаэдров Mo₆ из **116** при охлаждении

Чтобы понять происхождение наблюдаемого Ян-Теллеровского искажения в соединении **116**, мы провели расчеты методом теории функционала плотности (DFT) для кластерных анионов [Mo₆I₈)Cl₆]²⁻ и [Mo₆I₈)Cl₆]⁻ и определили их электронную структуру при оптимальной геометрии. Результаты показаны на рис. 35, где представлена энергия выбранных уровней вокруг верхних занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО). Видно, что последние 5 занятых орбиталей 24-электронного аниона проявляют дополнительную симметрию и все они энергетически близки к вырожденным. Это свидетельствует о высокосимметричной комбинации d орбиталей Mo с участием p-орбиталей Cl.

Электронная структура 23-электронного аниона отличается тем, что есть разница в энергиях между альфа- и бета-орбиталями верхних 5 (4) занятых орбиталей. Мы заметили, что анион действительно показывает значительную асимметрию, при этом один атом Мо взаимодействует с атомами иода (низшая изображенная альфа-орбиталь, антисвязывающее взаимодействие). ВЗМО заметно асимметрична из-за неравномерного электронного распределения. Это вызывает видимое геометрическое искажение кластера, т.е. проявляется искажение Яна-Теллера.

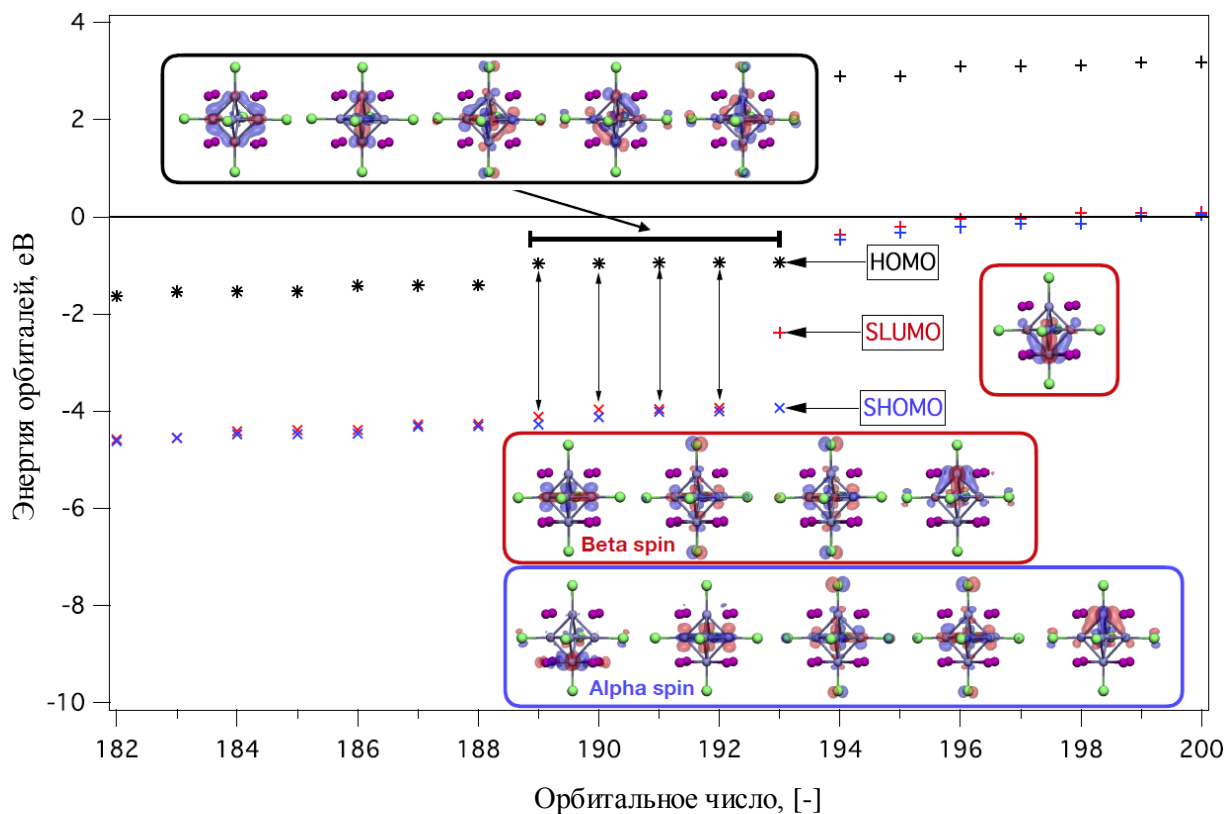


Рис. 35. Энергетическая диаграмма электронных уровней кластерных комплексов **10** (отмечены на рисунке как *) и **116** (отмечены на рисунке синим крестиком – альфа спин, а красным – бета-спин)

3.1.7. Люминесценция кластерных комплексов 1-10

Одним из основных свойств кластерных комплексов, как отмечалось ранее, является люминесценция в красной области спектра с высокими квантовыми выходами и временами жизни до нескольких сотен микросекунд. Комплексы часто имеют широкий пик эмиссии в красной области. В рамках данной работы были детально изучены люминесцентные характеристики синтезированных кластерных комплексов. Для полученных соединений **1-10** были измерены фотофизические характеристики в твердом теле и в растворе, а именно, записаны спектры эмиссии, измерены значения времен жизни люминесценции ($\tau_{эм}$) и абсолютных квантовых выходов ($\Phi_{эм}$). Некоторые из кластерных комплексов обладают одними из самых высоких значений фотофизических характеристик среди

октаэдрических кластерных комплексов в целом и молибденовых кластерных комплексов, в частности. Интересно отметить, что в случае исходных кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$ наблюдается ослабление люминесценции в ряду Cl, Br, I (Табл. 5). Однако, при замещении внешних лигандов на остатки сильных кислородсодержащих кислот происходит обращение тенденции, и показатели в этом же ряду увеличиваются. Основной вклад в люминесцентные характеристики вносит кластерное ядро [63, 64], однако, вклад внешних лигандов также важен, и наблюдается закономерное увеличение люминесцентных показателей при усилении донорных свойств внутренних лигандов и ослаблении донорных свойств внешних (Табл. 5). Эта тенденция в первую очередь отчетливо прослеживается в случае смешанногалогенидных кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ (X, Y = Cl, Br, I). В этом случае при изменении внутреннего лиганда с более электроотрицательного хлора на менее отрицательный йод наблюдается закономерное увеличение квантовых выходов. В то же время при замене внешнего йода на хлор (более электроотрицательный) также наблюдается закономерное увеличение значений квантового выхода. Бромидные аналоги имеют промежуточные значения. Таким образом, минимальный квантовый выход должен быть у $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{I}_6]^{2-}$, а максимальный – у $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$. К сожалению, на данный момент в литературе нет данных по кластерному комплексу $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{I}_6]^{2-}$, однако полученный в данной работе комплекс **10** действительно имеет максимальные показатели среди изученных. Кроме того, наблюдается смещение в синюю область спектра максимума эмиссии при переходе от $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$, $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ к $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ в случае одинаковых внешних лигандов (Табл. 5).

В кластерных комплексах, где внешний лиганд представлен кислотным остатком сильной кислоты, также наблюдается заметное повышение люминесцентных свойств возможно, ввиду того, что все кислоты содержат электроотрицательные заместители. В этих сериях также наблюдается характерное увеличение люминесцентных характеристик при переходе от Cl к I в кластерном ядре (Табл. 5). Для кластерных комплексов **1-3** были записаны спектры люминесценции (Рис. 36). Показано, что значение квантового выхода люминесценции комплекса **1** близко к 0 (<0.005). При переходе к **2** наблюдается увеличение до ~ 0.01 , и для **3** квантовый выход существенно возрастает до 0.26. Кроме того, у комплекса **3** значения времени жизни люминесценции достигает почти 100 мкс.

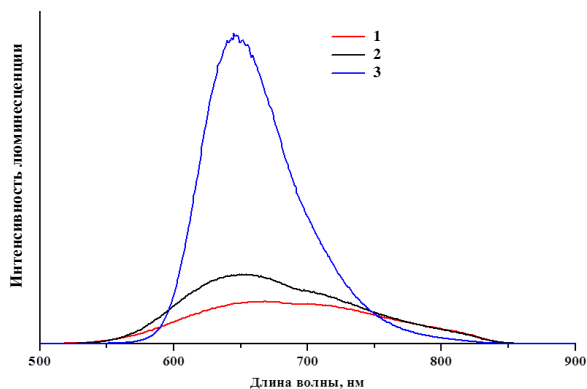


Рис. 36. Спектры люминесценции для кластерных комплексов **1-3**

Для серии образцов **4-9** были также записаны спектры люминесценции. Значения квантового выхода заметно меняются при смене галогена в кластерном ядре, тогда как смена лиганда с OTs^- на PhSO_3^- лишь незначительно отражается на значениях квантовых выходов (Табл. 5). Хлоридные комплексы **4** и **7**, как и **1**, проявляют низкие значения квантового выхода люминесценции, которые близки к 0, тогда как бромидные и иодидные аналоги показывают высокие значения. Квантовый выход люминесценции, например, для комплекса **6** равен 0.65 и это значение является максимальным в этой серии кластерных комплексов. На рис. 37 представлены спектры эмиссии для комплексов **4-9** как в твердом теле, так и в деаэрированном растворе ацетонитрила, которые имеют схожий характер. Видно смещение в синюю область спектра при смене галогена в кластерном ядре (Cl-Br-I).

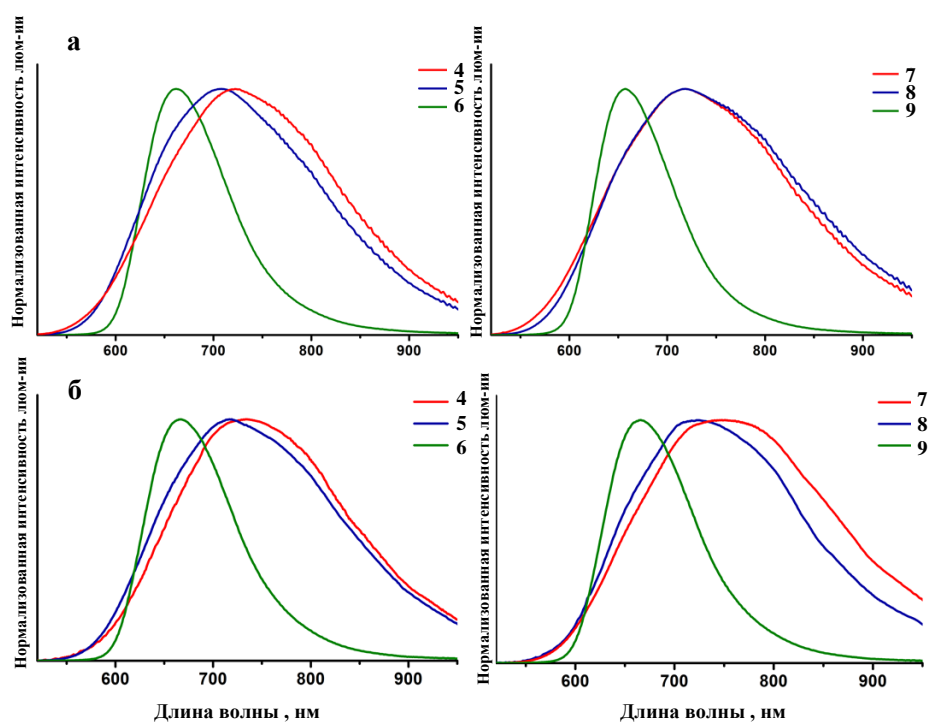


Рис. 37. Спектры люминесценции для комплексов **1-9** в твердом теле (а), в растворе ацетонитрила (б)

Фотофизические показатели для кластерных комплексов 1-10, характеристики для некоторых других комплексов приведены для сравнения

Кластерный комплекс	Условия	λ_{\max} , нм	$\Phi_{эм}$	τ , мкс (амплитуда)
$(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8]Cl_6$	ацетонитрил [36]	744	0.15	180
$Cs_2[Mo_6Br_8]Cl_6$	порошок [128]	712	0.21	-
$Cs_2[Mo_6Br_8]Br_6$	порошок	712	0.14	-
$Cs_2[Mo_6Br_8]I_6$	порошок [128]	722	0.03	-
10	порошок	704	0.12	$\tau_1 = 6.0 (0.03)$ $\tau_2 = 41 (0.19)$ $\tau_3 = 167 (0.78)$
	ацетон	707	0.24	154
$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8]Br_6$	порошок [129]	710	0.12	-
$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8]I_6$	порошок [121]	735	0.10	19
	ацетонитрил [121]	730	0.12	90
1	порошок	765	<0.005	$\tau_1 = 17 (0.14)$ $\tau_2 = 9.3 (0.02)$ $\tau_3 = 1.9 (0.84)$
2	порошок	785	<0.01	$\tau_1 = 19 (0.25)$ $\tau_2 = 11 (0.20)$ $\tau_3 = 0.9 (0.55)$
3	порошок	666	26	$\tau_1 = 96 (0.71)$ $\tau_2 = 26 (0.29)$
4	порошок	723	0.34	$\tau_1 = 228 (0.7)$ $\tau_2 = 174 (0.3)$
	ацетонитрил	735	<0.01	$\tau_1 = 9.8 (0.2)$ $\tau_2 = 3.0 (0.8)$
5	порошок	708	0.29	$\tau_1 = 185 (0.7)$ $\tau_2 = 86 (0.3)$
	ацетонитрил	717	0.26	243
6	порошок	662	0.44	$\tau_1 = 135 (0.6)$ $\tau_2 = 56 (0.4)$
	ацетонитрил	667	0.65	305
7	порошок	719	0.13	$\tau_1 = 127 (0.3)$ $\tau_2 = 75 (0.7)$
	ацетонитрил	723	<0.01	$\tau_1 = 9.2 (0.1)$ $\tau_2 = 2.6 (0.9)$
8	порошок	718	0.13	$\tau_1 = 124 (0.3)$ $\tau_2 = 52 (0.7)$
	ацетонитрил	750	0.17	179
9	порошок	657	0.62	$\tau_1 = 183 (0.6)$ $\tau_2 = 57 (0.4)$
	ацетонитрил	665	0.60	263

Все данные в таблице, которые были получены из растворов, приведены для дегазированных растворов, т.к. при наличии кислорода показатели люминесценции заметно снижаются, а квантовый выход падает вплоть до 0.

3.1.8. Фотосенсибилизационные свойства кластерных комплексов 1-9

Широко известно, что кислород является эффективным тушителем красной фосфоресценции, в том числе данный эффект наблюдается и для кластерных комплексов молибдена. Этот эффект менее заметен в твердом теле, однако, в растворе наличие даже небольшой концентрации кислорода ведет к резкому снижению квантового выхода.

Также известно, что сам эффект тушения возникает вследствие взаимодействия возбужденного триплетного состояния люминофора с кислородом, находящимся в триплетном состоянии. При этом энергия передается на кислород, что приводит к его переходу в активную синглетную форму и как следствие, излучательная релаксация люминофора не реализуется. Синглетный кислород возможно детектировать различными способами – как прямое определение квантового выхода синглетного кислорода (он имеет собственную люминесценцию в инфракрасной области $\lambda \sim 1270$ нм), так и косвенное определение с использованием молекул-ловушек, способных селективно взаимодействовать именно с синглетным кислородом (превращение молекулы-ловушки можно фиксировать с помощью различных методов, например ^1H ЯМР, спектрофотометрия и др.). В данной работе был использован второй метод. В качестве ловушки был выбран 2,3-дифенил-*para*-диоксен, который при взаимодействии с синглетным кислородом переходит в этиленгликоль дибензоат. Детектирование продукта реакции производилось по спектрам ^1H ЯМР, где отчетливо видны пики, относящиеся к протонам *a* и *b*, отмеченным на рис. 38. В данной работе было проведено изучение эффективности генерации синглетного кислорода для комплексов **1-9**. На примере серии кластерных комплексов **1-3** показаны соответствующие фрагменты спектров ^1H ЯМР для образцов, после 3 часового облучения светом с длиной волны больше 400 нм (Рис. 39). Фрагменты спектров остальных кластерных комплексов представлены в Приложении 2, Рис. 2.5 через 5 часов облучения.

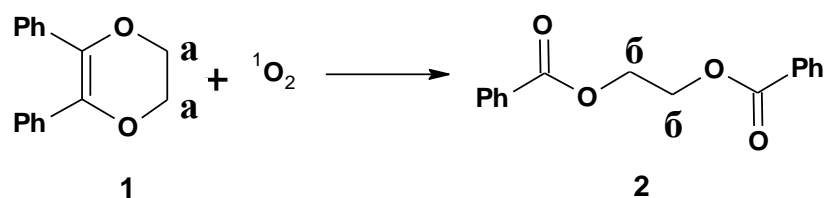


Рис. 38. Взаимодействие 2,3-дифенил-*para*-диоксена с синглетной формой кислорода

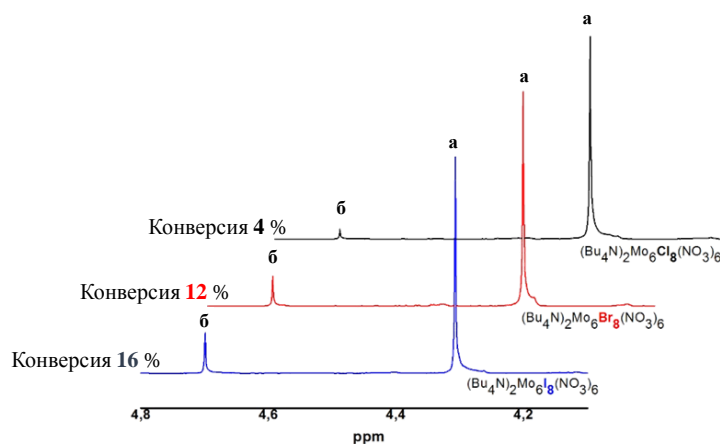


Рис. 39. Фрагменты ^1H -ЯМР спектров для кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ через 3 часа облучения светом с длиной волны > 400 нм

Можно заметить, что во всех сериях эффективность конверсии 2,3-дифенил-пара-диоксена увеличивается в ряду $Cl < Br < I$, что говорит о соблюдении прямой взаимосвязи люминесцентных показателей именно этих кластерных комплексов с их фотосенсибилизационными свойствами. Так, среди всех приведенных данных самыми выдающимися показателями эффективности генерации синглетного кислорода обладает кластерный комплекс $(Bu_4N)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$, проявляющий самые высокие фотофизические характеристики (Табл. 6). Стоит отметить, что синглетная форма кислорода является чрезвычайно активной частицей и при взаимодействии с биологическими молекулами способна их разрушать. Данный факт интересен с точки зрения применения кластерных комплексов и материалов на их основе, что будет отдельно обсуждаться ниже.

Т а б л и ц а 6

Показатели эффективности генерации синглетного кислорода

Вещество	Конверсия %		
	1 ч	3 ч	5 ч
1		4	
2		12	
3		16	
4	0.99	2.97	7.03
5	3.16	9.56	25.62
6	7.25	19.55	30.19
7	1.18	3.68	13.79
8	3.51	8.51	16.90
9	3.06	8.89	20.75

3.2. Материалы на основе полистирола и кластерных комплексов

Основная направленность данной работы – это изучение возможности применения кластерных комплексов в различных областях биологии и медицины. Из литературы известно, что октаэдрические кластерные комплексы молибдена склонны к гидролизу, что затрудняет их использование в озвученных областях. Существует множество способов повышения инертности соединений: использование в качестве лигандов дендримерные структуры [42, 92, 130]; включение в неорганическую матрицу, такую, как диоксид кремния [75, 94, 131]; иммобилизация в органическую матрицу [74, 111, 113]. Нами был использован последний метод, а именно, иммобилизация кластерного комплекса в органическую матрицу.

3.2.1. Получение материалов $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$

Первой матрицей в данной работе был выбран полистирол. Полистирол, пожалуй, является одной из самых изученных органических матриц с точки зрения получения ма-

териалов. Для его получения используется метод радикальной полимеризации, а в качестве основного мономера используется стирол, хотя имеется возможность встраивать в цепь и другие мономеры. Принимая во внимание высокое сродство молибдена к сере [52, 71], наши коллеги получили частицы полистирола, модифицированные -SH группами, по схеме, приведенной на рис. 40 а [118]. Более того, цепи полистирола дополнительно сшиты при помощи дивинилбензола. Тем самым, полученные частицы способны вступать в реакции модификации по функциональным группам и обратимо набухать в различных растворителях за счет наличия сшивающего агента. Ввиду того, что внешние нитрат-лиганды у кластерных комплексов **1-3** являются лабильными, они могут быть замещены на другие функциональные группы даже в условиях пропитки материала раствором кластерного комплекса. Схематичное представление включения кластерного комплекса в полимерную матрицу представлено на рис. 40 б.

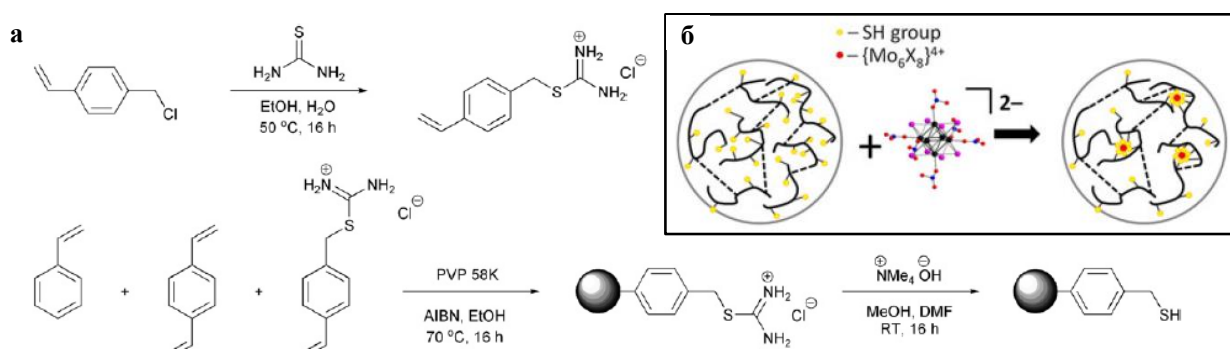


Рис. 40. Схема получения PS-SH (а), схематическое представление включения кластерного комплекса в полимерную матрицу (б)

Методом пропитки чистой матрицы раствором кластерных комплексов **1-3** были получены материалы $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}@\text{PS-SH}$. Эксперимент проводился в хлористом метиле, так как именно в нем частицы PS-SH набухают, открывая доступ ко внутренним функциональным группам, что позволяет проходить замещению нитратных групп кластерного комплекса на тиольные группы материала. Далее материал промыли спиртом для удаления не вошедшего в матрицу кластерного комплекса. Комплекс ковалентно включается в полимерную матрицу, образуя связь Mo-S, что косвенно подтверждено отсутствием колебаний нитратных групп в ИК-спектрах. Для подтверждения образования связи Mo-S был получен немодифицированный тиольными группами полимерный материал, который также был пропитан раствором кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$. Исходя из данных, полученных оптическими методами исследования, кластерный комплекс

не был включен в матрицу. Методом сжигания определили, что в материале $\{Mo_6I_8\}@PS-SH$ кластерное ядро $\{Mo_6I_8\}$ и S находятся в отношении 1:11.

Для материалов $\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$ и $\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$ методом ИСП-АЭС было определено, что содержание молибдена составляет 0.31 ± 0.01 мас.% для $\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$ и 0.29 ± 0.003 мас.% для $\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$, что соответствует соотношению $\{Mo_6X_8\}$ к S, как 1:18 и 1:19.

Методом СЭМ было показано, что включение кластерного комплекса не приводит к изменениям морфологии частиц, а средний диаметр составил 0.85 ± 0.04 мкм для $\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$, 0.88 ± 0.05 мкм для $\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$ и 0.86 ± 0.06 мкм для чистого PS-SH (Рис. 41). В силу того, что матрица полистирола не проводит ток, поверхность образца при измерениях была покрыта тонким (3-5 нм) слоем золота. На поверхности не было обнаружено кристаллов и других включений. Снимки конфокальной микроскопии показывают, что кластерный комплекс распределен равномерно по частицам (Рис. 42, 43).

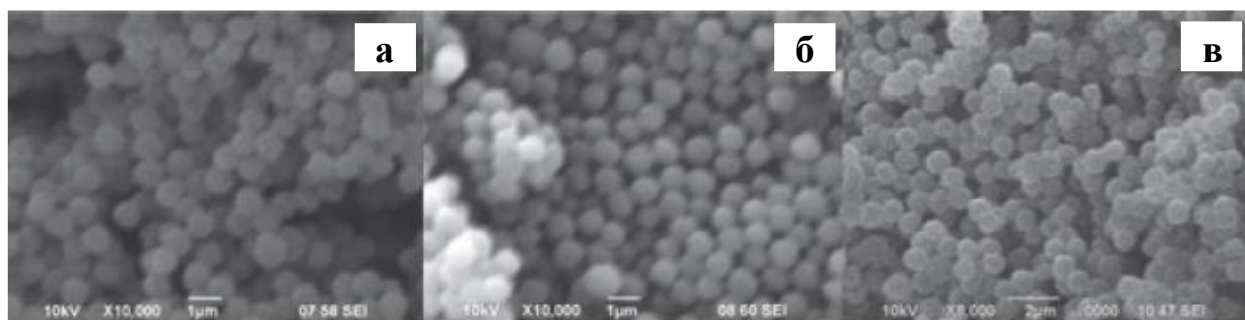


Рис. 41. Снимки СЭМ для $\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$ (а), $\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$ (б), чистый PS-SH (в)

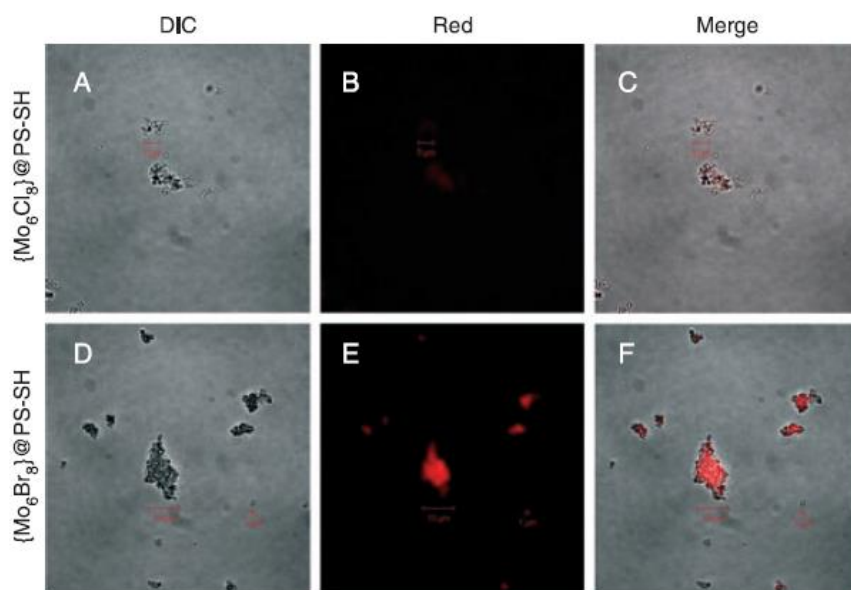


Рис. 42. Снимки конфокальной микроскопии для полимерных материалов $\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$ и $\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$

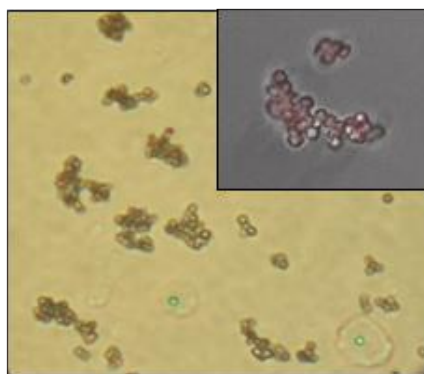


Рис. 43. Снимок полученный при помощи оптического и конфокального (сверху справа) микроскопов для $\{Mo_6I_8\}@PS-SH$

3.2.2. Получение материалов $\{Mo_6X_8\}@PS-COOH$, $\{Mo_6X_8\}@PS-Py$

Для расширения набора функционализированных матриц мы использовали две добавки, а именно, метакриловую кислоту и 4-винилпиридин. Было также изучено влияние кластерных комплексов на процесс радикальной полимеризации стирола. В качестве исходных кластерных комплексов были использованы соединения **1-3**.

Для синтеза полимеров был выбран дисперсионный метод радикальной сополимеризации. Реакция проводилась в среде этилового спирта. В качестве мономера был взят полистирол, в качестве функционального мономера – метакриловая кислота или 4-винилпиридин, которые, встраиваясь в цепь, сохраняют активные группы $-COOH$ и $-Py$, соответственно. В качестве поверхностно активного вещества, образующего мицеллы, был использован поливинилпирролидон (58 кДа). Реакция проводилась в присутствии инициатора – *трет*-бутилпероксибензоата (Рис. 44). Реакционная смесь перед нагревом была насыщена аргоном для удаления кислорода, наличие которого снижает иницирующую способность *трет*-бутилпероксибензоата ввиду гибели образующихся радикалов. Далее реакционная смесь нагревалась при 80 °С в течение определенного времени. Если не оговорено дополнительно, то время реакции получения образцов составляет 24 часа.

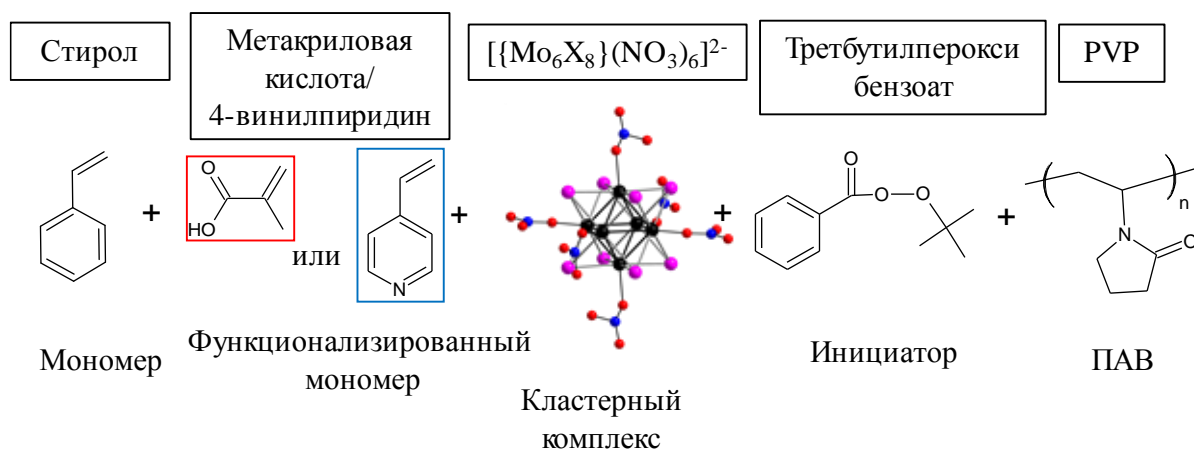


Рис. 44. Реагенты, используемые в радикальной сополимеризации стирола в присутствии кластерного комплекса

Для изучения влияния кластерного комплекса на процесс радикальной сополимеризации нами был получен ряд полимерных материалов с различным содержанием кластерных комплексов, а именно 0, 1, 5 и 10 мас.%. по отношению к стиролу. Реакцию проводили в течение 2, 4, 6, 21 и 24 часов для каждой концентрации комплекса, после чего все образцы были исследованы методами гелепроникающей хроматографии (ГПХ) с целью определения их молекулярно-массовых характеристик. Для сравнения был проведен эксперимент по получению материала, не содержащего кластерный комплекс. Кривые ГПХ для образцов через 24 часа проведения реакции представлены в приложении 2 (Рис. 2.6). Результаты анализа представлены для $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n @ \text{PS-COOH}$ (где n – процентное содержание кластерного комплекса) на рис. 45, для остальных образцов см. приложение 2 (Рис. 2.7-2.14). Кластерные комплексы выступают в роли ингибиторов радикальной полимеризации. Наблюдается снижение конверсии мономеров при увеличении количества кластерного комплекса. Так было показано, что 1 мас.% снижает степень конверсии до 40-60 % и итоговая молекулярная масса достигает ~ 60 кДа, что в обоих случаях меньше, чем для полимерных цепей, не содержащих кластерные комплексы (110 кДа для PS-COOH and 77 кДа для PS-Py, где конверсия достигает 80-85 %). В случае, когда количество кластерного комплекса было 10 мас.%, рост полимерных цепей заметно уменьшался и размер цепей был 0.6-3.7 кДа, что соответствует конверсии меньше 20 %. Ввиду резкого снижения роста полимерных цепей и конверсии мономеров, все основные характеристики представлены для материалов с 1 мас.% кластерного комплекса.

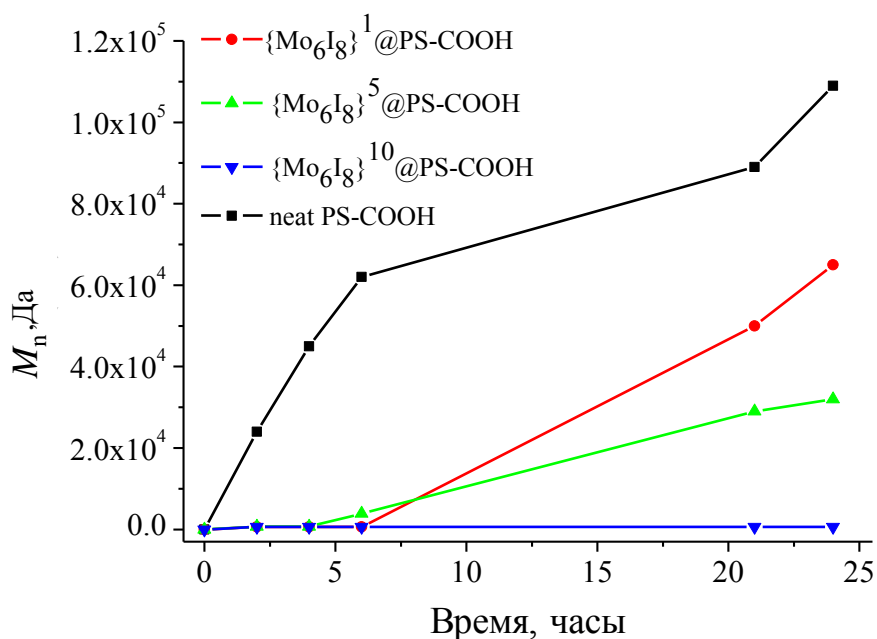


Рис. 45. График роста полимерных цепей

Значения конверсии мономера через 24 часа реакции сополимеризации, данные получены методом ГПХ

Матрица или {Mo ₆ X ₈ }@матрица	Содержание кластерного комплекса (n), %	M _n , кДа	D	Конверсия (ЯМР), %
PS-COOH	0	110	2.5	85
{Mo ₆ Cl ₈ } ⁿ @PS-COOH	1	68	2	40
	5	18	2	33
	10	0.6	1	18
{Mo ₆ Br ₈ } ⁿ @PS-COOH	1	60	1.6	45
	5	16	2	32
	10	12	1.9	20
{Mo ₆ I ₈ } ⁿ @PS-COOH	1	65	1.7	37
	5	32	1.6	20
	10	0.6	1	15
PS-Py	0	77	2.4	80
{Mo ₆ Cl ₈ } ⁿ @PS-Py	1	34	2	40
	5	20	1.9	20
	10	1.1	1.3	10
{Mo ₆ Br ₈ } ⁿ @PS-Py	1	64	2	63
	5	33	1.7	25
	10	21	1.3	20
{Mo ₆ I ₈ } ⁿ @PS-Py	1	64	1.6	41
	5	10	2	<5
	10	3.7	1.5	<5

По данным ПЭМ и ФКС через 24 часа проведения реакции были получены микрошарики диаметром 400-700 нм (Рис. 46; Приложение 2 Рис. 2.15 и Табл. 2.5) с включенным кластерным комплексом, координированным к функциональным группам с образованием связей Mo–O и Mo–N, соответственно. Поверхность частиц заряжена отрицательно, значения дзета-потенциала изменяется в диапазоне (-15) мВ – (-37) мВ (Приложение 2 Табл. 2.5), что говорит об устойчивости дисперсии в воде. По данным ИК-спектроскопии не было обнаружено характерных колебаний NO₃ группы (Рис. 47), что свидетельствует о полном замещении внешних нитрат-лигандов кластерного комплекса на функциональные группы полимера. Распределение кластерного комплекса по полимерной частице показано на рис. 46 б и г, где белыми точками обозначен молибден.

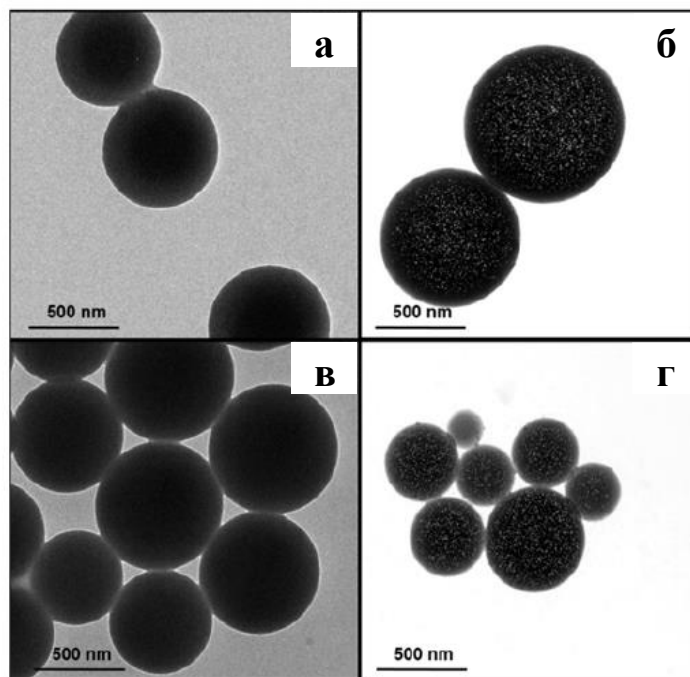


Рис. 46. ПЭМ изображения частиц $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^1@PS\text{-COOH}$ (а), $PS\text{-COOH}$ (б), $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^1@PS\text{-Py}$ (в), $PS\text{-Py}$ (г)

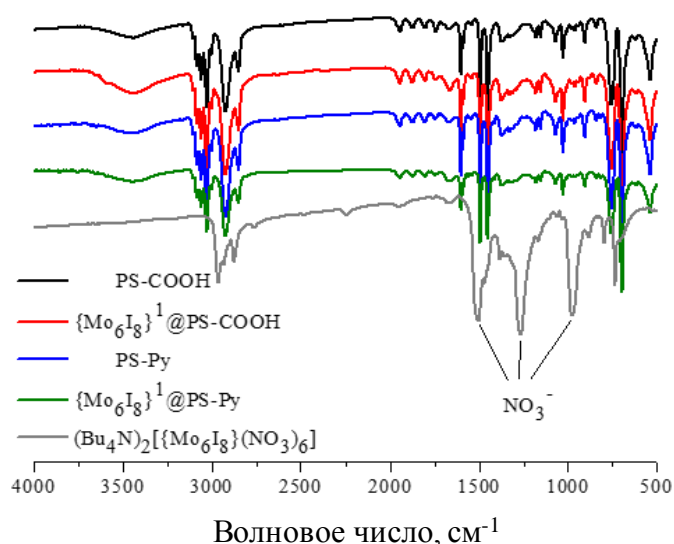


Рис. 47. ИК-спектры колебаний различных материалов и исходного кластерного комплекса

Методом АЭС-ИСП было показано, что все материалы содержат молибден. Однако, стоит заметить, что материалы $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^1@PS\text{-Py}$ включают заметно большее количество молибдена, что говорит о более предпочтительном связывании кластерного комплекса с азотом пиридинового кольца по сравнению с атомом кислорода карбоксильной группы метакриловой кислоты (Табл. 8). Ввиду того, что кластерный комплекс связывается с функциональными группами растущей цепи, логично предположить, что количество комплекса, который включится в полимерную цепь, задан условиями реакции. На спектрах поглощения полимерных материалов видно усиление пиков в видимой области

по сравнению с исходным материалом ввиду наличия характерных пиков от комплексов **1-3** в синей области спектра. Усиление поглощения наблюдается в ряду Cl-Br-I, что соответствует известным данным для (Рис. 48) [36, 67, 126, 127].

Т а б л и ц а 8

Данные АЭС-ИСП по содержанию молибдена в материалах $\{Mo_6X_8\}^I@PS-COOH$ и $\{Mo_6X_8\}^I@PS-Py$

Образец	Mo _{теор} , %	Конверсия, %	Mo _{теор} *, %	Mo _{найдено} , %
$\{Mo_6Cl_8\}^I@PS-COOH$	0.36	40	0.9	0.1
$\{Mo_6Br_8\}^I@PS-COOH$	0.3	45	0.7	0.3
$\{Mo_6I_8\}^I@PS-COOH$	0.25	37	0.7	0.2
$\{Mo_6Cl_8\}^I@PS-Py$	0.36	40	0.9	0.5
$\{Mo_6Br_8\}^I@PS-Py$	0.3	63	0.5	0.4
$\{Mo_6I_8\}^I@PS-Py$	0.25	41	0.6	0.4

* – $M_{теор}^* = M_{теор} \cdot 100 \% / Конверсия$

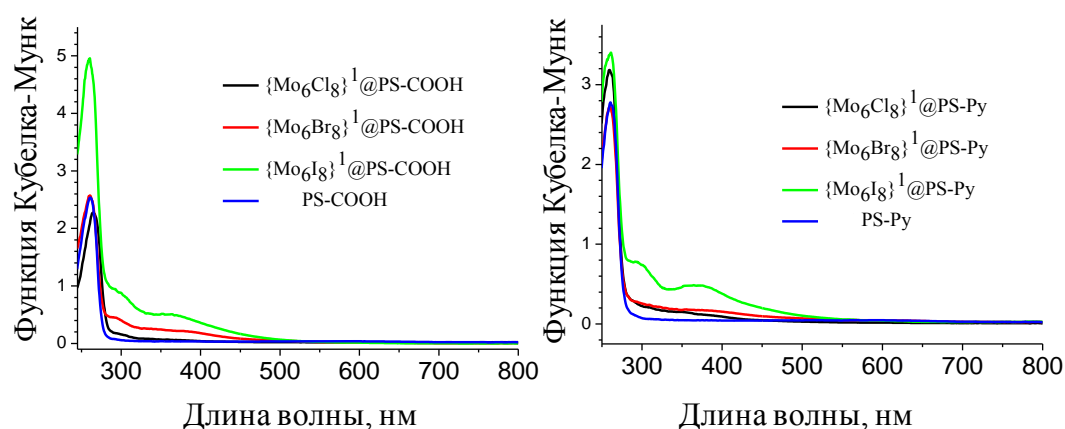


Рис. 48. Спектры диффузного отражения $\{Mo_6X_8\}^I@PS-COOH$ и $\{Mo_6X_8\}^I@PS-Py$

3.2.4. Люминесценция материалов

Все полученные материалы были изучены с точки зрения их люминесцентных свойств. Были записаны спектры люминесценции, определены квантовые выходы и времена жизни люминесценции полученных материалов, а именно $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$, $\{Mo_6X_8\}^I@PS-Py$, $\{Mo_6X_8\}^I@PS-COOH$. Спектры люминесценции представлены на рис. 49. $\{Mo_6I_8\}@PS-SH$ и $\{Mo_6I_8\}^I@PS-COOH$ показывают относительно высокие значения интенсивности люминесценции, и их квантовый выход составляет 0,04 и 0,005 (Табл. 9). Остальные представители ряда проявляют едва заметные характеристики, что, по-видимому, связано со слабовыраженными люминесцентными свойствами исходных кластерных комплексов. Выяснилось, что $\{Mo_6X_8\}^I@PS-Py$ не проявляют детектируемых фотофизических показателей. Известно, что образование ковалентной связи между кластерным комплексом и азотом пиридинового лиганда вызывает снижение люминесцентных свойств. Таким образом, сильные донорные свойства пиридиновых лигандов эффективно

приводит к отсутствию люминесценции, тогда как более слабая донорная природа карбоксилатной группы приводит к образованию люминесцирующих материалов. Более того, стоит отметить, что матрица полистирола, за счет наличия сопряженной π -системы, снижает люминесцентные характеристики комплексов при включении в матрицу. Снижение, по-видимому, происходит за счет переноса энергии с возбужденного кластерного комплекса на π -систему полистирольной матрицы. Смещение максимумов эмиссии объясняется включением кластерного комплекса в матрицу и, как следствие, сменой лигандного окружения, что наблюдается для всех изученных матриц.

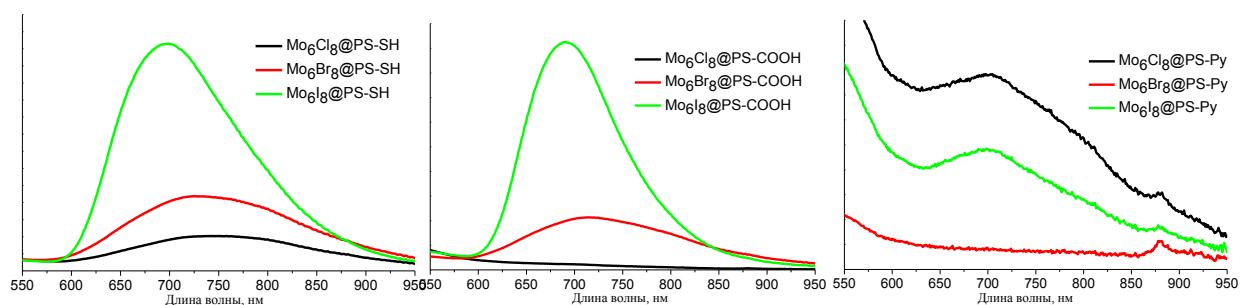


Рис. 49. Спектры люминесценции для материалов $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$, $\{Mo_6X_8\}'@PS-COOH$ и $\{Mo_6X_8\}'@PS-Py$.

Т а б л и ц а 9

Фотофизические показатели материалов и исходных кластерных комплексов

образец	Условия	λ_{max} , нм	$\Phi_{эм}$	τ , мкс (амплитуда)
1	порошок	765	<0.005	$\tau_1 = 17$ (0.14) $\tau_2 = 9.3$ (0.02) $\tau_3 = 1.9$ (0.84)
2	порошок	785	<0.01	$\tau_1 = 19$ (0.25) $\tau_2 = 11$ (0.20) $\tau_3 = 0.9$ (0.55)
3	порошок	666	26	$\tau_1 = 96$ (0.71) $\tau_2 = 26$ (0.29)
$\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$	порошок	745	<0.005	$\tau_1 = 34.4$ (0.07) $\tau_2 = 7.7$ (0.16) $\tau_3 = 0.68$ (0.77)
$\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$	порошок	730	<0.005	$\tau_1 = 32.0$ (0.14) $\tau_2 = 9.3$ (0.32) $\tau_3 = 1.0$ (0.54)
$\{Mo_6I_8\}@PS-SH$	порошок	677	0.04	$\tau_1 = 45$ (0.15) $\tau_2 = 16$ (0.40) $\tau_3 = 2.2$ (0.45)
$\{Mo_6I_8\}@PS-SH$	сусп. в воде	679	0.04	$\tau_1 = 49$ (0.05) $\tau_2 = 16$ (0.40) $\tau_3 = 1.6$ (0.55)
$\{Mo_6Cl_8\}'@PS-COOH$	порошок	-	-	0
$\{Mo_6Br_8\}'@PS-COOH$	порошок	715	<0.005	$\tau_1 = 42.6$ (0.03) $\tau_2 = 8.0$ (0.07) $\tau_3 = 0.51$ (0.90)
$\{Mo_6I_8\}'@PS-COOH$	порошок	690	~0.005	$\tau_1 = 70.1$ (0.12) $\tau_2 = 17.9$ (0.31) $\tau_3 = 2.06$ (0.57)
$\{Mo_6Cl_8\}'@PS-Py$	порошок	0	0	0

$\{Mo_6Br_8\}'@PS-Py$	порошок	0	0	0
$\{Mo_6I_8\}'@PS-Py$	порошок	0	0	0

Таким образом, из полученных данных видно, что показатели люминесценции, приведенные в табл. 9, имеют тенденцию к уменьшению при включении в полимерный материал. Однако стоит отметить, что на примере $\{Mo_6I_8\}'@PS-SH$ показано постоянство фотофизических показателей как для порошкового образца, так и для суспензии частиц в воде, что говорит об экранировании люминесцентных центров от взаимодействия с кислородом.

3.2.5. Цитотоксические показатели полученных материалов $\{Mo_6X_8\}'@PS-SH$, $PS-SH \{Mo_6I_8\}'@PS-COOH$ и $PS-COOH$

Ввиду того, что полученные материалы в перспективе могут быть применимы на живых системах, токсичность является одним из основных первичных критериев отбора. Важно, чтобы используемый препарат не наносил существенного вреда организмам и клеточным культурам. Мы исследовали токсичность всех образцов $\{Mo_6X_8\}'@PS-SH$ при помощи МТТ-теста. Суть метода заключается в превращении МТТ-реагента в фиолетовый формазан под действием клеточных редуктаз. (Рис. 50). Ввиду того, что участвовать в этом превращении могут лишь живые клетки, то количество полученного продукта напрямую коррелирует с количеством действующих клеток. Формазан образуется в виде кристаллов фиолетового цвета, которые затем растворяют в ДМСО и по соотношению значений поглощения исследуемого и контрольного (клетки инкубируются без добавления препарата) образцов определяют процент выживших клеток.

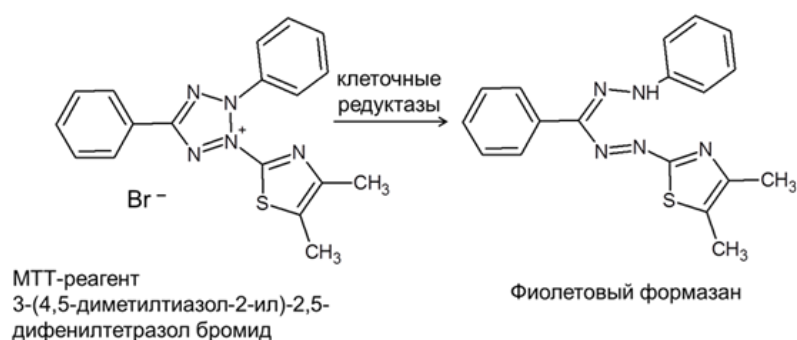


Рис. 50. Превращение МТТ-реагента под действием клеточных редуктаз.

По данным МТТ-теста в выбранном диапазоне размеров и концентраций (3,25 - 0,006 мг/мл) способность клеток к пролиферации не падает ниже 80 %, что говорит об отсутствии влияния полимеров на жизнеспособность клеток (Рис. 51). Однако, все же наблюдается общий спад активности клеточной культуры при увеличении содержания

полимерных частиц в лунке. В данных условиях значение полуингибирующей концентрации препарата (IC_{50}) не было выявлено ввиду низкой токсичности.

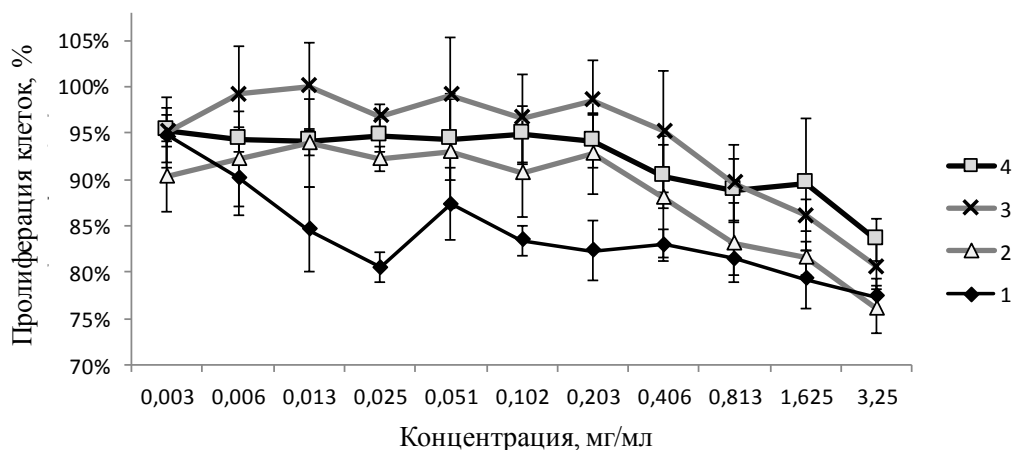


Рис. 51. Влияние полимерных материалов $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$ на способность клеток Нер-2 к пролиферации. 1 – PS-SH, 2 – $\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$, 3 – $\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$, 4 – $\{Mo_6I_8\}@PS-SH$.

Также мы проверили на токсичность материалы $\{Mo_6I_8\}^1@PS-COOH$ и чистый PS-COOH (Рис. 52). Было обнаружено, что частицы, содержащие кластерный комплекс, обладают меньшей токсичностью, что также наблюдалось и ранее. Этот факт на данный момент мы не можем объяснить, однако, возможно, ответ кроется в совокупности влияния размеров частиц и их поверхностного заряда (Табл. 10).

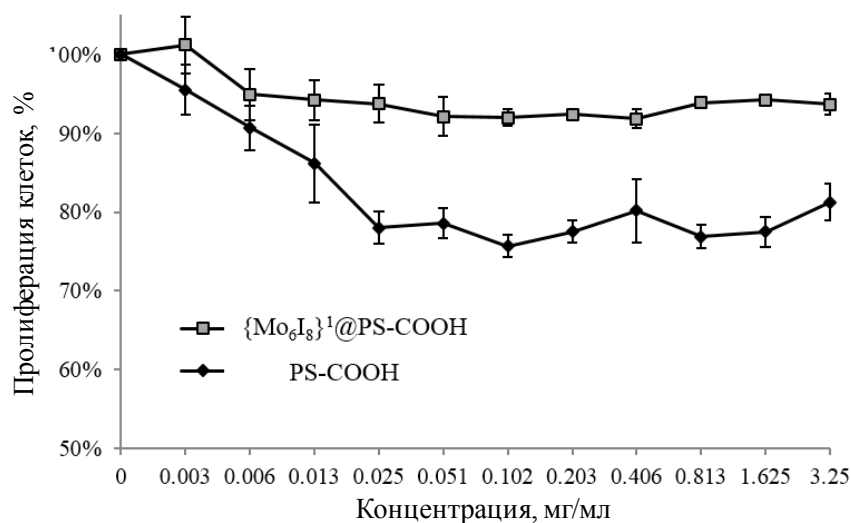


Рис. 52. Влияние материалов $\{Mo_6I_8\}^1@PS-COOH$ и PS-COOH на пролиферацию клеток Нер-2

Данные ФКС для материалов $\{Mo_6X_8\}'@PS-COOH$ и $\{Mo_6X_8\}'@PS-Py$

	Диаметр (по раз- меру), нм	Индекс поли- дисп-ти	Диаметр (по интен- сивности), нм	дзета- потен- циал, мВ
$\{Mo_6Cl_8\}'@PS-COOH$	661	0.210	697	-36
$\{Mo_6Br_8\}'@PS-COOH$	601	0.243	542	-37
$\{Mo_6I_8\}'@PS-COOH$	2574	0.729	1082	-32
PS-COOH	992	0.407	850	-31
$\{Mo_6Cl_8\}'@PS-Py$	694	0.310	647	-15
$\{Mo_6Br_8\}'@PS-Py$	610	0.304	606	-27
$\{Mo_6I_8\}'@PS-Py$	543	0.158	574	-21
PS-Py	879	0.224	816	-32

3.3. Материалы на основе фторопласта Ф-32Л

3.3.1. Синтез кластерных комплексов 12-14

Матрица полистирола оказалась хорошим модельным объектом, однако было замечено, что во всех случаях происходит резкое тушение люминесцентных свойств, что снижает конкурентоспособность итоговых материалов. Более того, матрица полистирола является кислород-непроницаемой, что не позволяет использовать свойства кластерных комплексов в полной мере. Таким образом, нами было решено исследовать еще одну матрицу, которая не содержит ароматических π -систем и является кислород-проницаемой. Выбор был сделан в пользу органорастворимого в некоторых органических растворителях аналога тефлона, а именно, сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена (коммерческое название Ф-32Л). Подобные материалы являются перспективными кандидатами на роль матрицы, в которую можно включить кластерный комплекс. Преимущество обеспечивается, во-первых, кислородной проницаемостью материала, а во-вторых, чрезвычайной инертностью полимера к воздействиям извне. Так, Ф-32Л, как заявляет производитель, устойчив в концентрированных растворах щелочей и кислот, таких как соляная и азотная. Более того, рабочей температурой считается 180°C , а кратковременно материал выдерживает нагрев до 200°C . Коммерчески доступный полимерный материал хорошо растворяется в сложных эфирах, таких как этилацетат и бутилацетат.

Однако большинство кластерных комплексов молибдена либо слабо растворимы, либо вообще нерастворимы в сложных эфирах. Для дальнейшего применения материалов необходимо получить однородные образцы. Мы предположили, что два подхода способны помочь решить данную проблему и придать кластерным комплексам растворимость. Исходя из того, что полимер представляет собой длинные цепи, наличие подобных

длинных цепей в кластерном комплексе может с одной стороны, помочь увеличить растворимость кластерного комплекса в сложных эфирах, с другой стороны, увеличить смешиваемость раствора кластерного комплекса с самим полимером.

В первом подходе мы синтезировали кластерные комплексы, содержащие длинные неразветвленные алифатические фрагменты в катионе. Из кластерных комплексов был выбран $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$, обладающий выдающимися фотофизическими свойствами, и два его аналога, у которых вместо тетрабутиламмониевого катиона заряд аниона компенсируют триметиллауриламмониевый $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ = \text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}^+$ и диметилдиоктадециламмониевый $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ = \text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{N}^+$ катионы. Таким образом, было получено два новых соединения: $(\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$, (**12**) и $(\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$, (**13**). Полученные соединения обладают высокими показателями люминесценции, которые будут обсуждены ниже. К сожалению, увеличения растворимости не произошло. Тем не менее, на основе кластерных комплексов **12** и **13** и Ф-32Л были получены гомогенизированные гетерогенные материалы. Для получения материалов кластерные комплексы были измельчены при помощи ультразвукового воздействия в бутилацетате или этилацетате, а затем к полученной суспензии добавили раствор Ф-32Л в бутилацетате и тщательно перемешали. Полученную смесь распределили равномерно по поверхности стекла. При высыхании получили достаточно однородный материал, люминесцентные и антибактериальные свойства которого описаны ниже.

Второй способ модификации, как известно из приведенного литературного обзора, заключается в замещении внешних лигандов. В ходе проверки растворимости кластерных комплексов, было экспериментально замечено, что кластерные комплексы, в составе которых есть остатки перфторированных органических кислот имеют более высокую растворимость в бутилацетате. Таким образом, если использовать достаточно "длинную" кислоту в качестве лиганда, можно сильно увеличить растворимость комплексов в сложных эфирах. Помимо этого, при использовании "длинных" фторированных кислот при простом смешении растворов комплекса и полимера будет происходить их смешение на молекулярном уровне по принципу «подобное смешивается с подобным», которое в совокупности с высоким сродством к фторопласту может привести к упорядочению фторированных цепей в материале и, как следствие, привести к образованию абсолютно однородного по составу материала с изотропными свойствами. Приняв во внимание все это, мы решили получить кластерный комплекс, у которого лиганды представляют собой

остаток перфтороктановой кислоты. Для начала была получена серебряная соль перфтороктановой кислоты $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOAg}$. Реакция проводится в смеси растворителей метанол/ацетонитрил (1:1). Схема реакции представлена на рис. 53.

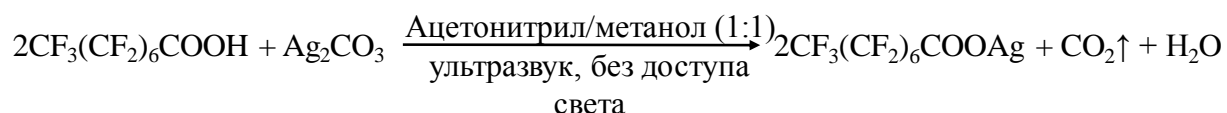


Рис. 53. Уравнение реакции получения серебряной соли $\text{Ag}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})$

Далее был получен кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ (**14**) из $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_8]$ и 6 эквивалентов $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOAg}$ в ацетоне. Стоит отметить, что полученный комплекс, в отличие от описанных ранее, растворяется в эфирах и высадить его из ацетонового раствора не удастся даже диэтиловым эфиром. Сам ацетоновый раствор при упаривании превращается в масло. Методом проб и ошибок было выявлено, что целевой кластерный комплекс переходит в порошкообразное состояние при добавлении этилового спирта. Кластерный комплекс выделяется с выходом 65 %. Полное замещение внешних лигандов на остатки перфтороктановой кислоты было подтверждено методом ^{19}F -ЯМР. Расшифрованный спектр показан на рис. 54. Также на рисунке показан спектр исходной кислоты. Сигналы от атомов F, расположенные ближе к карбоксильной группе, при координации смещаются относительно исходного положения.

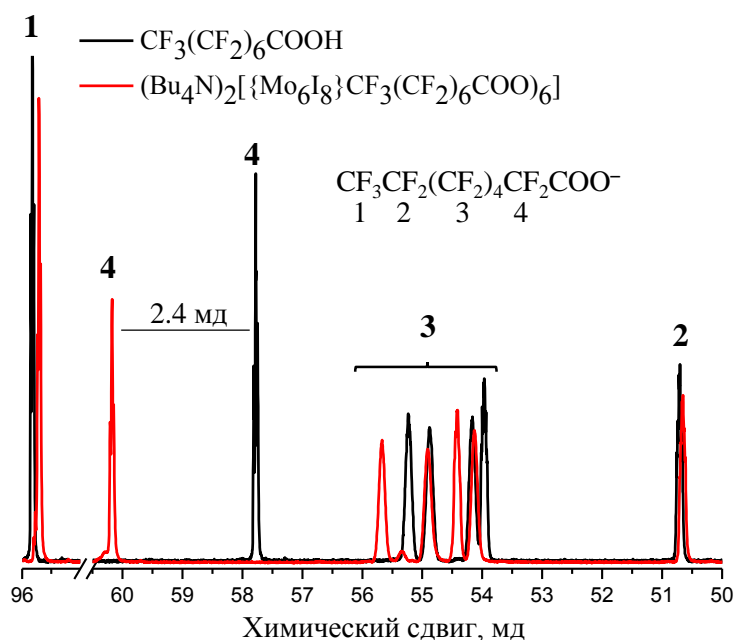


Рис. 54. ^{19}F -ЯМР для кислоты и кластерного комплекса **14**

Состав кластерного комплекса был подтвержден методом масс-спектрометрии. Полученный спектр для аниона кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]^{2-}$ иде-

ально совпадает с теоретическим (Рис. 55). Люминесцентные свойства кластерного комплекса будут обсуждены ниже. К сожалению, кристаллов, пригодных для РСА получено не было.

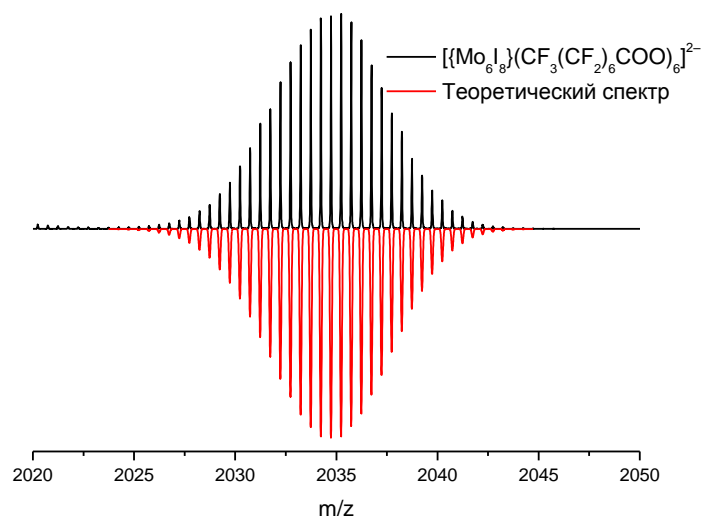


Рис. 55. Масс-спектр для образца **14**

Как и ожидалось, у комплекса **14** действительно появилась растворимость в этилацетате и в бутилацетате, которая составила ~ 40 мг/мл.

3.3.2. Получение материалов на основе Ф-32Л

Пленочные материалы 12@Ф-32Л и 13@Ф-32Л

Для начала на основе кластерных комплексов **12** и **13** были получены пленочные образцы в различных концентрациях. Материалы были получены простым диспергированием кластерных комплексов вместе с полимером в растворе бутилацетата или этилацетата с последующим упариванием. Полученные образцы выглядят достаточно однородными, но, непрозрачными, и в толще пленки видны вкрапления кластерного комплекса. В этом случае концентрация кластерного комплекса может варьироваться в широких пределах.

Пленочные материалы 14@Ф-32Л

Ввиду того, что кластерный комплекс **14** растворим в сложных эфирах, мы решили получить гомогенные материалы. Смешением растворов комплекса и полимера в бутилацетате или этилацетате было получено большое количество образцов с концентрациями комплекса от 0 % до 10 мас.%. Стоит отметить, что оптимальная концентрация кластерного комплекса составляет 5 мас.%, так как при увеличении концентрации происходит образование маслянистых капель при упаривании растворителя (Рис. 56 а). Все материалы внешне обладают хорошо заметной ярко-красной люминесценцией (Рис. 56 б).

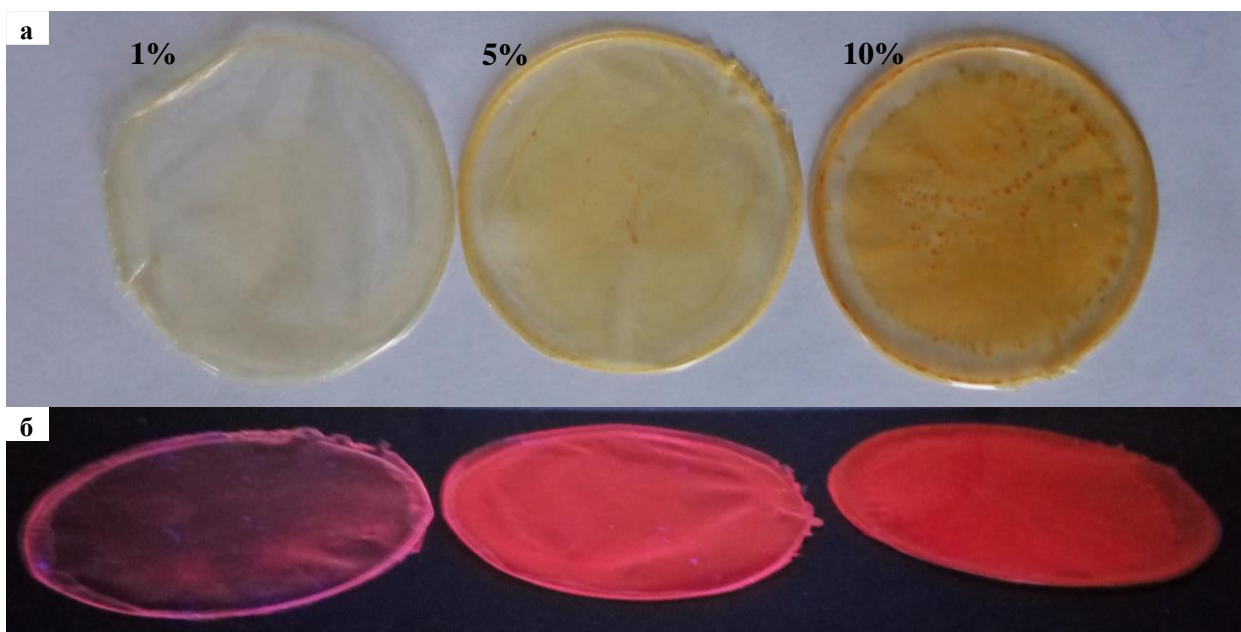


Рис. 56. Пленочные образцы $14^{n\%}$ @Ф-32Л при дневном свете (а) и под УФО (б)

Помимо пленочных материалов, в ходе работы был получен ряд материалов различной морфологии: нано- и микроразмерные частицы, а также микроволокна. Максимальная и оптимальная концентрации определены в каждом случае отдельно.

Микроразмерные волокна

Микроразмерные волокна были получены методом электроспиннинга из смеси кластерного комплекса **14** и полимера в бутилацетате. Максимальная концентрация, которая была выбрана для них, также равняется 5 мас.%. Такое ограничение вызвано тем, что при создании волокон очень важно, чтобы в образующихся волокнах не было вкраплений в виде кристаллов, порошка или масла, которые ведут к ломкости волокон. Также методом электроспиннинга из волокон были получены сеточки. Полученные волокна и сеточки были изучены методами СЭМ (Рис. 57 а и б) и конфокальной микроскопии (Рис. 57 в). Волокна достаточно однородны по размеру (размер – 0.5-2 мкм с вкраплениями сгустков до 5-7 мкм) и проявляют равномерную красную люминесценцию по всему объему образца.

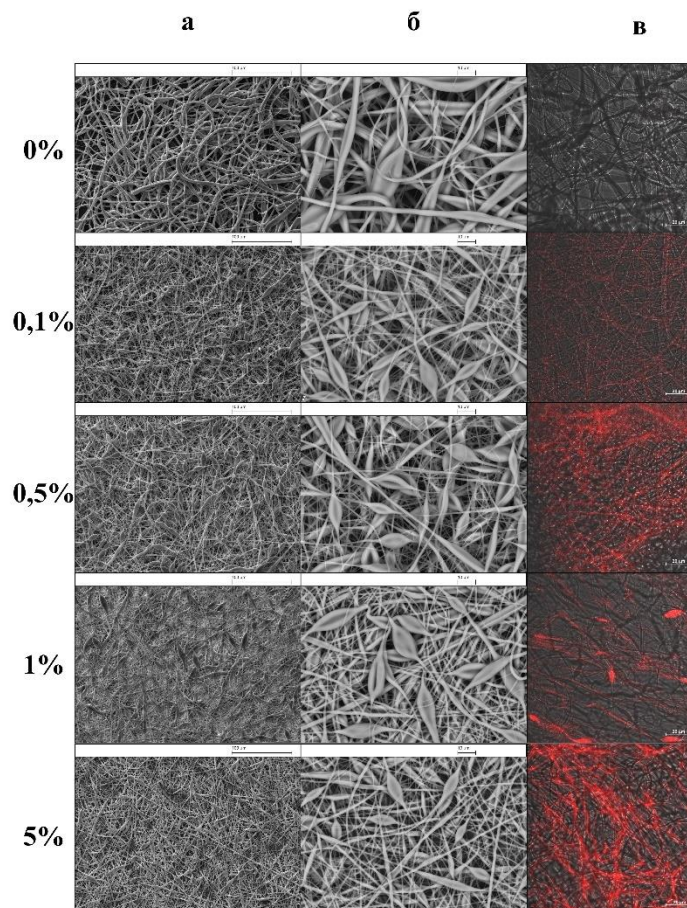


Рис. 57. Изображение сеточек, полученных из микрофибр состава $14^{n\%}@\Phi-32Л$ при помощи (а) СЭМ – шкала 100 мкм, (б) – шкала 10 мкм, (в) конфокальная микроскопия, шкала 20 мкм.

Микро- и наночастицы

Были получены микро- и наноразмерные частицы. Метод заключается в том, что образуются мицеллы раствора этилацетата с полимером (как с кластером, так и без) в воде, которые дополнительно стабилизированы за счет поверхностно активных веществ (ПАВ).

На первом этапе получения материалов в качестве со-ПАВа используется PEG600. Очень важным фактором в данном методе является интенсивное перемешивание на всех стадиях. Так, при добавлении к водному раствору PEG600 (200 мг) раствора полимерного материала (200 мг) с кластерным комплексом в этилацетате (объемы растворов 1:1) при интенсивном перемешивании (1200 об/мин) образуется мутный раствор. Гомогенизация проводится в течение нескольких минут (эмульсия **I**). Далее для образования более стабильных и морфологически оформленных мицелл, полученная эмульсия **I** добавляется в воду, содержащую смесь двух ПАВ – Brij 30 и Tween 80 (100 мл воды, 2 мл Brij 30 и 8 мл Tween 80). Эмульсия **I** добавляется к раствору ПАВ при интенсивном перемешивании и ультразвуковой обработке, после чего полученная смесь сонируется в УЗ бане в течение 15 минут при перемешивании со скоростью 1200 об/мин. После этого реакционную смесь

перемешивают в течение 8-10 часов для естественного удаления эфира и окончательного формирования полимерных частиц. В итоге получают сферические частицы высокой полидисперсности по размерам, которые легко разделяются посредством центрифугирования. После первого отделения частиц с использованием центрифуги (2000 g в течение 15 минут) выпадают в осадок частицы достаточно крупного размера – от 800 нм и выше. При последующем центрифугировании (15000 g, 15 минут) оставшегося раствора можно отделить частицы со средним диаметром 100-250 нм, что подтверждено методом СЭМ (Рис. 58).

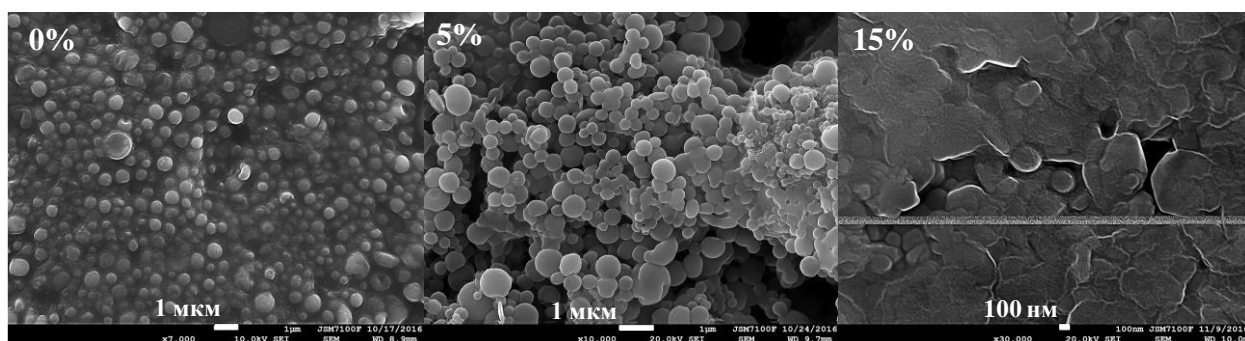


Рис. 58. Изображения СЭМ для частиц $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]^{n\%}@\text{Ф-32Л}$

Стоит отметить, что выход частиц меньшего размера невелик и составляет порядка 2.5 %, тогда как более крупных частиц около 65 %. Потери при получении носят естественный характер, поскольку часть вещества остается на стенках емкости проведения реакции и не учитывается при отмывании материала. Важно отметить, что в случае частиц нам удалось существенно повысить концентрацию кластерного комплекса в материале – до 15 мас.%. Также был проведен эксперимент по получению образца с 25 мас.% комплекса, однако в этом случае наблюдается заметное расслоение, что приводит к снижению концентрации. Скорее всего максимальная концентрация комплекса лежит в диапазоне от 15 до 25 мас.%. На рис. 59 показан внешний вид получаемых материалов при дневном освещении и под УФО, где указаны количества кластерного комплекса, добавленного в реакционную смесь изначально.

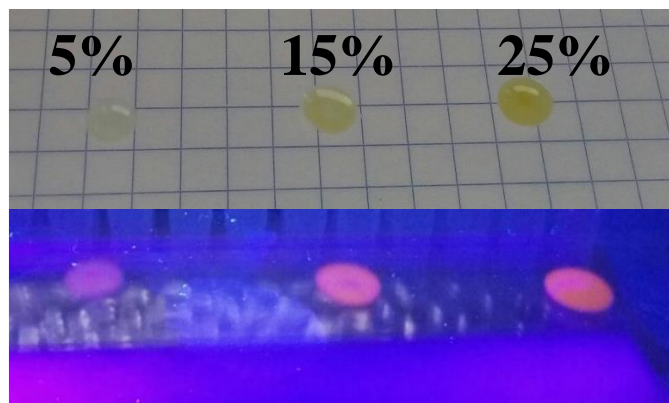


Рис. 59. Дисперсии частиц $14^{n\%}@\text{Ф-32Л}$ под дневным светом и УФО

3.3.3. Люминесценция комплексов 12-14 и материалов на их основе с Ф-32Л

Для сравнения люминесцентных свойств кластерных комплексов **12** и **13** с исходными комплексами $(C_{12}H_{25}(CH_3)_3N)_2[Mo_6I_8]I_6$ и $((C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2N)_2[Mo_6I_8]I_6$ мы записали их спектры люминесценции (Рис. 60) и вычислили значения квантовых выходов и времен жизни (Табл. 11).

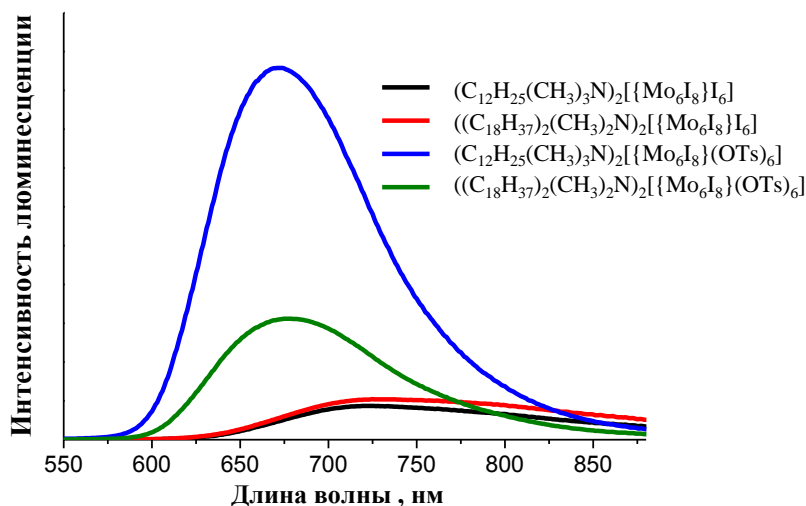


Рис. 60. Спектры люминесценции кластерных комплексов в дегазированном растворе ацетона

Замечено, что при увеличении длины катиона и увеличении количества длинных алифатических остатков фотофизические показатели падают. Незначительное уменьшение характеристик наблюдается для комплексов $[Mo_6I_8]I_6^{2-}$. В то же время для $[Mo_6I_8](OTs)_6^{2-}$ при введении в катион одной группы с C_{12} уменьшается время жизни люминесценции с 300 мкс до 85, но значение квантового выхода при этом остается на том же уровне. При наличии двух групп C_{18} происходит снижение значений квантового выхода с 0.65 до 0.38 и времени жизни люминесценции до 20 мкс (Табл. 11).

Как выяснилось, кластерный комплекс **14** обладает рекордными показателями люминесценции (Табл. 11), в частности квантовый выход люминесценции комплекса в деаэрированном растворе в ацетонитриле составил 0.88. Профили и длины волн максимума эмиссии являются характерными для данного класса веществ и не требуют детального описания. Также нами была изучена стабильность комплекса **14** при длительном облучении светом, так называемая "фотовыгораемость". Было показано, что кластерный комплекс устойчив под действием света с длиной волны больше 400 нм по меньшей мере в течение 5 часов. Данный вывод сделан на основании неизменности значений квантового выхода до и после облучения. Этот факт подтверждает перспективность использования кластерного комплекса в условиях постоянного освещения. На примере микрочастиц

были также изучены фотофизические показатели порошковых образцов. Полученные материалы показывают высокие показатели люминесценции с квантовыми выходами вплоть до 0.48. Сохранение яркой люминесценции в присутствии кислорода объясняется частичным экранированием кластерного комплекса матрицей от воздействий окружающей среды. Кроме того, мы не наблюдали изменений значений максимума эмиссии (~660 нм), что говорит о том, что, по-видимому, не происходит изменения строения кластерного комплекса, и в результате получается механическая смесь комплекса и полимера.

Т а б л и ц а 11

Фотофизические показатели кластерных комплексов и материалов на их основе

Образец	Условия	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\Phi_{\text{эм}}$	τ , мкс (амплитуда)
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$	порошок [121]	735	0.10	19
	ацетонитрил [121]	730	0.12	90
6	порошок	662	0.44	$\tau_1 = 135 (0.6)$ $\tau_2 = 56 (0.4)$
	ацетонитрил	667	0.65	305
$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$	порошок	-	-	-
	ацетон	-	0.08	66.3
12	порошок	667	0.15	$\tau_1 = 40.5 (0.83)$; $\tau_2 = 85.9 (0.17)$
	ацетон	672	0.66	239
$((\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{CH}_3)_2\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$	порошок	-	-	-
	ацетон	-	0.07	46.9
13	порошок	673	0.03	$\tau_1 = 9.1 (0.87)$ $\tau_2 = 20.9 (0.13)$
	ацетон	678	0.38	164
14	порошок	~660	0.59	
	хлористый метилен	~660	0.89	
14 ^{5%} @Ф-32Л	порошок	~660	0.18	-
14 ^{10%} @Ф-32Л	порошок	~660	0.48	-
14 ^{15%} @Ф-32Л	порошок	~660	0.22	-

Как уже отмечалось ранее, полимер Ф-32Л обладает кислородной проницаемостью, однако напрямую доказать данный факт нам не удалось. Видимо, это вызвано тем, что кислород очень медленно проникает через материал, и для достоверного детектирования необходимо поддерживать давление кислорода с одной стороны пленки постоянным в течение нескольких дней, для чего нужна очень герметичная установка, на которой было бы исключено "подтекание" кислорода из атмосферы. В данной работе кислородную проницаемость мы показали по тушению люминесценции полимерных материалов. Это было продемонстрировано как на материалах **6**@Ф-32Л, **12**@Ф-32Л, **13**@Ф-32Л, так и на **14**@Ф-32Л.

На примере **12**@Ф-32Л (Рис. 61) показана зависимость интенсивности люминесценции от соотношения азот/кислород. Видно, что материал является чувствительным к количеству кислорода, что обеспечивается проникновением последнего через матрицу Ф-

32Л. Кроме того, аналогичным образом была продемонстрирована зависимость и для материалов **6@Ф-32Л** и **13@Ф-32Л**. (Приложение 2, Рис. 2.16). Таким образом, данный класс материалов является перспективным в областях, где необходима кислородная чувствительность.

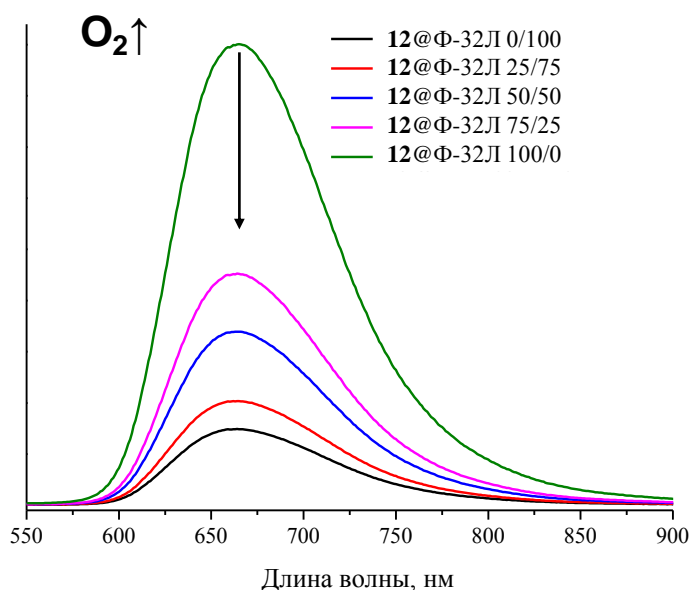


Рис. 61. Спектры люминесценции **12@Ф-32Л** в атмосфере N_2/O_2

При изучении фотофизических свойств материала **14^{5%}@Ф-32Л** также была показана зависимость тушения люминесценции при увеличении кислорода в среде. Для образца в нескольких точках изменения концентрации кислорода в пределах от 0 до 20 % были записаны спектры эмиссии, общий вид которых представлен на Рис. 62 б. В каждой точке (Рис. 62 в) для различных концентраций кислорода было записано 5 спектров люминесценции. Для того, чтобы определить K_{sv} (константа Штерна-Фольмера) процесса взаимодействия возбужденной формы кластерного комплекса с триплетной формой кислорода (Рис. 62 а) был построен график зависимости I_0/I от концентрации кислорода (Рис. 62 в), где I – интегрированная интенсивность люминесценции в точке, а I_0 – интегрированная интенсивность люминесценции в отсутствие кислорода. Полученные данные хорошо ложатся на прямую и описываются уравнением Штерна-Фольмера: $\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [O_2] = 1 + K_{sv} [O_2]$. Отсюда $K_{sv} = 0.376$.

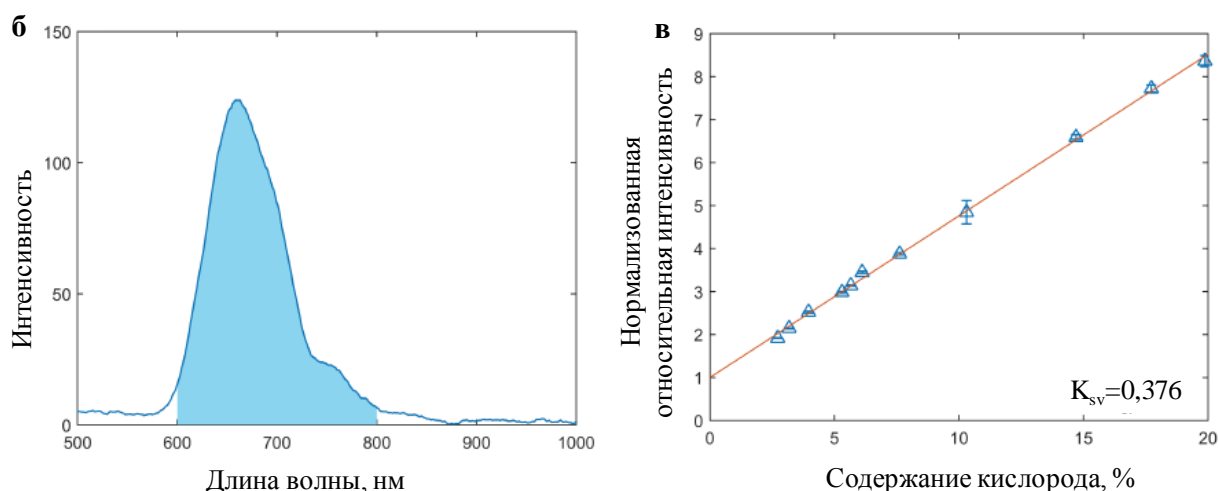
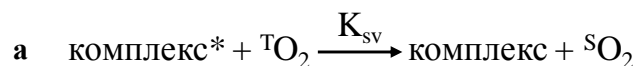


Рис. 62. Схема взаимодействия возбужденного кластерного комплекса с кислородом в триплетном состоянии (а), Характерный спектр люминесценции для системы $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6\}^{5\%}@\Phi\text{-32Л}$ (б), синим обозначена площадь под пиком, которая была посчитана для каждого эксперимента, Зависимость нормализованной относительной интенсивности I_0/I от концентрации кислорода (в)

3.3.3. Антибактериальная активность материалов на основе комплексов 12-14 и $\Phi\text{-32Л}$

Как показано ранее, полученные материалы являются кислородчувствительными. Кроме того, кластерные комплексы молибдена способны генерировать синглетный кислород. Совокупность этих двух факторов позволяет надеяться, что итоговые материалы обладают антибактериальной активностью. В настоящее время существует проблема борьбы с внутрибольничными (нозокомиальными) инфекциями. Проблема имеет два основных аспекта, а именно, выработка микроорганизмами иммунитета к воздействиям антибиотиков и снижение чувствительности к антисептикам, а также передача инфекции от больного к больному через необработанные зараженные поверхности медицинского учреждения. Мы считаем, что использование самостерилизующихся покрытий, антибактериальные свойства которых выражены в генерации активных, губительных для инфекций, форм кислорода под действием света (как видимого, так и УФ), поможет в борьбе в обоими аспектами проблемы.

Факт антибактериальной активности мы подтвердили, исследуя несколько самых частых распространителей, в том числе нозокомиальных инфекций. Были выбраны следующие культуры микроорганизмов: грамм-положительные *Escherichia coli* (Кишечная палочка) and *Staphylococcus aureus* (Золотистый стафилококк) и грамм-отрицательные *Pseudomonas aeruginosa* (Синегнойная палочка) и *Salmonella typhimurium* (Сальмонелла тифимуриум).

Опыт 1. Фотоиндуцированная антибактериальная активность пленок 6@Ф-32Л

Мы проверили несколько материалов на основе самых фотоактивных кластерных комплексов и матрицы Ф-32Л. Показана высокая эффективность в борьбе со всеми микроорганизмами для материалов 6@Ф-32Л. Были получены пленочные образцы 6^{1%}@Ф-32Л и 6^{6%}@Ф-32Л. Результаты представлены в таблице 12. Стоит отметить, что при увеличении концентрации кластерного комплекса 6 от 1 % до 6 % заметно повышение антибактериальной активности, и наблюдается 100 % гибель культур микроорганизмов.

Т а б л и ц а 12

Результаты по антибактериальной активности для пленочных материалов 6@Ф-32Л

№	Микроорганизм	Материал			
		Ф-32Л +УФО	6 ^{6%} @Ф-32Л	6 ^{1%} @Ф-32Л +УФО	6 ^{6%} @Ф-32Л +УФО
1	<i>E. coli</i>	778 ± 84	739 ± 66	3 ± 2	0 ± 0
2	<i>S. typhimurium</i>	709 ± 22	699 ± 30	3 ± 2	0 ± 0
3	<i>PS. aeruginosa</i>	793 ± 21	817 ± 41	2 ± 1	0 ± 0

Опыт 2. Фотоиндуцированная антибактериальная активность пленок 14@Ф-32Л

Далее мы оценили влияние материала 14^{1%}@Ф-32Л на колонии микроорганизмов. Можно заметить, что материал проявляет ярко выраженную антибактериальную активность против всех использованных типов бактерий (Табл. 13).

Т а б л и ц а 13

Результаты по антибактериальной активности для пленочных материалов 14@Ф-32Л

№	Микроорганизм	Материал		
		Ф-32Л + УФО	14 ^{1%} @Ф-32Л	14 ^{1%} @Ф-32Л + УФО
1	<i>E. coli</i>	396 ±16	292 ± 9	7 ± 3
2	<i>S. aureus</i>	3001 ± 4	208 ±11	1 ± 1
3	<i>S. typhimurium</i>	279 ± 10	266 ± 6	2 ± 1
4	<i>PS. aeruginosa</i>	220,67±5,03	222 ± 6	3 ± 2

Стоит отметить, что в опытах 1 и 2 материалы 14^{1%}@Ф-32Л и 6^{1%}@Ф-32Л показали схожие данные, а при увеличении концентрации кластерного комплекса до 6^{6%}@Ф-32Л происходит гибель всех микроорганизмов. Однако в первом опыте было использовано большее количество микроорганизмов, а их количество после облучения оказалось равным количеству во втором опыте, следовательно, материал 6@Ф-32Л в целом можно считать более эффективными. Возможно, данный факт связан с тем, что материал 6@Ф-32Л

по своей структуре неоднороден и твердая фаза кластерного комплекса расположена преимущественно у поверхности и, таким образом, за счет взаимодействия с большим количеством кислорода, проявляет более высокую эффективность генерации активных форм кислорода.

Опыт 3. Фотоиндуцированная антибактериальная активность сеточек 14@Ф-32Л

Кроме пленочных образцов мы проверили на антибактериальную активность и образцы в виде сеточек 14^{n%}@Ф-32Л. Была получена серия образцов с концентрацией кластерного комплекса 0, 0.1, 0.5, 1 и 5 %. Результаты представлены в таблице 14. Можно с уверенностью сказать, что 0,5 %-ый образец уменьшает количество микробов при экспозиции в 20 минут на 65-95 %. Дальнейшее увеличение содержания кластера не оказывает значимого влияния на численность микроорганизмов.

Т а б л и ц а 14

Результаты по антибактериальной активности для материалов 14@Ф-32Л в виде сеточек

№	Микроорганизмы	Материал					
		14 ^{0%} @Ф-32Л	14 ^{0%} @Ф-32Л + свет, λ > 400 нм	14 ^{0.1%} @Ф-32Л + свет, λ > 400нм	14 ^{0.5%} @Ф-32Л + свет, λ > 400 нм	14 ^{1%} @Ф-32Л + свет, λ > 400 нм	14 ^{5%} @Ф-32Л + свет, λ > 400нм
1	<i>E. coli</i>	670 ± 30	672 ± 45	673 ± 39	37 ± 6	38 ± 4	52 ± 3
2	<i>S. aureus</i>	569 ± 23	562 ± 16	193 ± 12	243 ± 13	243 ± 25	194 ± 7
3	<i>S. typhimurium</i>	1428 ± 93	1418 ± 131	1388 ± 166	143 ± 6	186 ± 14	144 ± 9
4	<i>PS. aeruginosa</i>	181 ± 57	163 ± 49	34 ± 6	36 ± 5	39 ± 2	45 ± 7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы получено большое количество кластерных комплексов молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I , $\text{L} = \text{NO}_3^-, \text{OTs}^-, \text{PhSO}_3^-$; $\text{X} = \text{I}$, $\text{L} = \text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-$, для которых систематически изучены фотолюминесцентные характеристики. На основе ранее известных и полученных в диссертационной работе данных предложена теория влияния мостиковых лигандов X и терминальных лигандов L на проявление и интенсивность люминесценции. Получены рентгеноструктурные данные для 8 новых кластерных комплексов. На примере $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ впервые показана возможность получения окисленного кластерного комплекса молибдена в твердом виде. Методами магнитной восприимчивости и электронного парамагнитного резонанса показано, что полученный кластерный комплекс является парамагнитным.

Получены двумя способами полимерные частицы на основе кластерных комплексов молибдена и полистирола. Изучены фотолюминесцентные характеристики и показана их зависимость от кластерного ядра исходного комплекса и функциональной группы полимера. Показано, что в реакции полимеризации кластерные комплексы выступают в роли ингибитора. Экспериментально продемонстрировано, что полученные полимерные частицы проявляют низкую цитотоксичность. Оригинальным методом получены кислород-чувствительные фотоактивные материалы различной морфологии (микро-и наночастицы, микроволокна и пленочные образцы) на основе синтезированных комплексов и кислород-проницаемой матрицы – сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена. Показано, что они обладают высокой антибактериальной активностью против основных возбудителей внутрибольничных инфекций.

Полученные данные о закономерностях изменения свойств кластерных комплексов от состава лигандного окружения не только вносят существенный вклад в развитие координационной химии кластерных комплексов молибдена, но позволяют целенаправленно получать новые соединения с заданными свойствами. Это в дальнейшем даст возможность использовать кластерные комплексы в качестве люминесцентных компонентов для применения в различных областях жизни человека.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложены методики и оптимизированы условия синтеза галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I , $\text{L} = \text{NO}_3^-, \text{OTs}^-, \text{PhSO}_3^-$; $\text{X} = \text{I}, \text{L} = \text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-$. Изучены фотофизические характеристики полученных комплексов. Выявлено, что в ряду комплексов с кластерными ядрами $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$, $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ происходит повышение эффективности генерации синглетного кислорода, значений квантового выхода и времен жизни люминесценции. Показано, что комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ имеет рекордно высокое значение квантового выхода люминесценции, равное 0.89.

2. Замещением терминальных NO_3^- лигандов в кластерном комплексе $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ при добавлении HCl получен комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$. Показано, что квантовый выход люминесценции равен 0.24, что является максимальным значением среди известных смешанногалогенидных кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Химическим и электрохимическим окислением $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ в растворе был синтезирован и закристаллизован кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$. Показано, что комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ является парамагнитным с g -фактором 2.01 и для него наблюдается эффект Яна-Теллера.

3. На основе кластерных комплексов молибдена и полистирола получены гибридные полимерные сферические частицы (от 0.5 до 1 мкм): методом радикальной полимеризации – $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}@\text{PS-COOH}$, $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}@\text{PS-Py}$, методом пропитки – $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}@\text{PS-SH}$. Определены их фотофизические параметры. Материалы $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}@\text{PS-Py}$ не проявляют люминесцентных свойств. Показано, что максимальный квантовый выход люминесценции наблюдается для $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{PS-SH}$ и он равен 0.04.

4. Установлено, что кластерные комплексы выступают в роли ингибиторов в процессе радикальной полимеризации. Повышение концентрации кластерного комплекса в реакционной смеси приводит к снижению молекулярной массы полимерных цепей.

5. Показано, что полимерные материалы $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}@\text{PS-SH}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{PS-COOH}$ в экспериментально достижимой концентрации (до 3.25 мг/мл) не оказывают существенного влияния на жизнеспособность клеточной культуры Нер-2.

6. Разработаны подходы к получению полимерных материалов различной морфологии на основе синтезированных кластерных комплексов и кислород-проницаемой матрицы – сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена (Ф-32Л). Получены пленочные материалы, микроволокна, микро- и наночастицы. Установлено, что материалы на

основе кластерных комплексов и Ф-32Л проявляют высокую антибактериальную активность (вплоть до 100% гибели микроорганизмов).

7. Изучены фотофизические характеристики для микрочастиц $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]@\text{Ф-32Л}$. Показано, что материалы обладают рекордными значениями квантовых выходов для органических частиц, содержащих кластерные комплексы молибдена (вплоть до 0.48).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Cotton F. A., Wing R. M., Zimmerman R. A., Far-infrared spectra of metal atom cluster compounds. I. $\text{Mo}_6\text{X}_8^{4+}$ derivatives // *Inorg. Chem.* - 1967. - V. 6, No. 1. - P. 11-15.
- [2] Blomstrand W., Ueber unorganische haloidverbindungen, die sich wie radicale verhalten // *J. Prakt. Chem.* - 1859. - V. 77, No. 1. - P. 88-119.
- [3] Rosenheim A., Garfunkel A., Kohn F., Die cyanide des molybdäns // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1909. - V. 65, No. 1. - P. 166-177.
- [4] Crossman L., Olsen D., Duffey G., Bonding in the $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{2+}$ and $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$ structures // *J. Chem. Phys.* - 1963. - V. 38, No. 1. - P. 73-75.
- [5] Cotton F. A., Haas T. E., A molecular orbital treatment of the bonding in certain metal atom clusters // *Inorg. Chem.* - 1964. - V. 3, No. 1. - P. 10-17.
- [6] Sheldon J. C., Bromo- and iodo-molybdenum(II) compounds // *J. Chem. Soc.* - 1962. - P. 410-415.
- [7] Vaughan P., The structure of the $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ -- complex in the crystal $(\text{NH}_4)_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Proc. Natl. Acad. Sci.* - 1950. - V. 36.
- [8] Von Schafer H., Schnering H. G., Kuhnen F., Wohrle H., Baumann H., Neue untersuchungen über die chloride des molybdäns // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1967. - V. 353, No. 5-6. - P. 281-310.
- [9] Von Schafer H., Schnering H. G., Metall-metall-bindungen bei niederen halogeniden, oxyden und oxydhalogeniden schwerer übergangsmetalle: thermochemische und strukturelle prinzipien // *Angew. Chem.* - 1964. - V. 76, No. 20. - P. 833-849.
- [10] Sheldon J. C., Polynuclear complexes of molybdenum (II) // *Nature* - 1959. - V. 184, No. 4694.
- [11] Dorman W. C., McCarley R. E., Chemistry of the polynuclear metal halides. XII. Preparation of molybdenum and tungsten $\text{M}_6\text{X}_8^{4+}$ clusters by reduction of higher halides in molten sodium halide-aluminum halide mixtures // *Inorg. Chem.* - 1974. - V. 13, No. 2. - P. 491-493.
- [12] Sheldon J. C., Chloromolybdenum(II) compounds // *J. Chem. Soc.* - 1960. - P. 1007-1014.
- [13] Василькова И.В., Ефимов А.И., Питимиров Б.З., Сб. «Химия редких элементов». Под ред. С.А. Шукарева // ЛГУ - 1964. С. 44
- [14] Опаловский А. А., Тычинская И. И., Кузнецова З. М., Самойлов П. П., Галогениды молибдена // «Наука». Сибирское отделение. - 1972 - Новосибирск.

- [15] Bruckner P., Peters G., Preetz W., ^{19}F NMR spectroscopic evidence and calculation of the statistical formation of mixed cluster anions $[(\text{Mo}_6\text{I}_n\text{Cl}^{i}_{8-n})\text{F}_6^a]^{2-}$, $n = 0-7$, and preparation of $(\text{TBA})_2[(\text{Mo}_6\text{I}_8)\text{F}_6]$ // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1993. - V. 619, No. 11. - P. 1920-1926.
- [16] Bruckner P., Peters G., Preetz W., ^{19}F NMR spectroscopic evidence and calculation of the statistical formation of mixed cluster anions $[(\text{Mo}_6\text{Br}_n\text{Cl}^{i}_{8-n})\text{F}_6^a]^{2-}$, $n = 0 - 8$ // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1993. - V. 619, No. 3. - P. 551-558.
- [17] Guggenberger L. J., Sleight A., Structural and bonding characterizations of molybdenum dibromide, $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Inorg. Chem. - 1969. - V. 8, No. 10. - P. 2041-2049.
- [18] Khutornoi V. A., Naumov N. G., Mironov Y. V., Oeckler O., Simon A., Fedorov V. E., Novel complexes $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{NCS})_6]$ ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+}): synthesis, structure determination, and properties // Russ. J. Coord. Chem. - 2002. - V. 28, No. 3. - P. 183-190.
- [19] Cordier S., Kirakci K., Mery D., Perrin C., Astruc D., Mo_6X_8 nanocluster cores ($\text{X} = \text{Br}$, I): from inorganic solid state compounds to hybrids // Inorg. Chim. Acta - 2006. - V. 359, No. 6. - P. 1705-1709.
- [20] Lindner K., Feit H., Über einige additionsreaktionen, molekularverbindungen und die hydrolyse des tantalpentachlorides // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1923. - V. 132, No. 1. - P. 10-14.
- [21] Zelverte A., Mancour S., Caillet P., Vibration spectra of $\text{M}^{\text{II}}\text{Mo}_6\text{X}_{14}$ compounds // Spectrochim. Acta, Part A - 1986. - V. 42, No. 7. - P. 837-840.
- [22] Flemstrom A., Hirsch T. K., Eriksson L., Lidin S., The structures of $\text{X}_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{NH}_4$, K , Rb , Cs // Solid State Sci. - 2004. - V. 6, No. 6. - P. 509-517.
- [23] Amberger E., Fuchs H., Polborn K., Syntheses, structures and properties of $(\text{ET})_4(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6(\text{THF})$ and $(\text{ET})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{AuI}_2$, $(\text{AuI}_2)_{0.26}(\text{I}_3)_{0.74}$, AuBr_2 , $\text{Au}(\text{CN})_2$) // Synth. Met. - 1987. - V. 19, No. 1-3. - P. 605-610.
- [24] Deluzet A., Batail P., Misaki Y., Auban-Senzier P., Canadell E., Donor slab robustness and band filling variations in BDT-TTP-based molecular conductors: *beta*-(BDT-TTP) $_6$ $[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_8]\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2)_2$ and *beta*-(BDT-TTP) $_6$ $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2)_2$ // Adv. Mater. - 2000. - V. 12, No. 6. - P. 436-+.
- [25] Dautel O. J., Fourmigue M., Canadell E., Activation of C-H \cdots halogen (Cl, Br, and I) hydrogen bonds at the organic/inorganic interface in fluorinated tetrathiafulvalenes salts // Chem. Eur. J. - 2001. - V. 7, No. 12. - P. 2635-2643.
- [26] Yoshida Y., Maesato M., Kumagai Y., Mizuno M., Isomura K., Kishida H., Izumi M., Kubozono Y., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Kirakci K., Cordier S., Perrin C., Isotropic

- three-dimensional molecular conductor based on the coronene radical cation // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2014. - No. 24. - P. 3871-3878.
- [27] Kozhomuratova Z. S., Mironov Y. V., Shestopalov M. A., Gaifulin Y. M., Kurat'eva N. V., Uskov E. M., Fedorov V. E., Cluster compounds $[\text{Ca}(\text{DMF})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ and $[\{\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}\}]_\infty$: synthesis, crystal structure, and properties // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2007. - V. 33, No. 1. - P. 1-6.
- [28] Shestopalov M. A., Smolentsev A. I., Kozhomuratova Z. S., Fedorov V. E., Mironov Y. V., $[\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_5][\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_6]\cdot\text{OPPh}_3$: synthesis and crystal structure // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2012. - V. 38, No. 1. - P. 50-54.
- [29] Kozhomuratova Z. S., Mironov Y. V., Shestopalov M. A., Drebuschak I. V., Moroz N. K., Naumov D. Y., Smolentsev A. I., Uskov E. M., Fedorov V. E., Synthesis, structures and properties of cluster complexes $[\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ and $[\text{H}(\text{Ph}_3\text{PO})_2]_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8]$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2007. - No. 14. - P. 2055-2060.
- [30] Cotton F. A., Curtis N. F., Some new derivatives of the octa- μ_3 -chlorohexamolybdate (II), $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ ion // *Inorg. Chem.* - 1965. - V. 4, No. 2. - P. 241-244.
- [31] Braack P., Simsek M. K., Preetz W., Synthesis, crystal structures, and vibrational spectra of $[(\text{Mo}_6\text{X}^i_8)\text{Y}^a_6]^{2-}$; $\text{X}^i=\text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y}^a=\text{NO}_3, \text{NO}_2$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1998. - V. 624, No. 3. - P. 375-380.
- [32] Simsek M. K., Preetz W., Synthesis, crystal structures, vibrational spectra, and normal coordinate analysis of $(\text{TBA})_2[(\text{Mo}_6\text{X}^i_8)\text{Y}^a_6]$; $\text{X}^i=\text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y}^a=\text{NCO}, \text{NCSe}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1997. - V. 623, No. 4. - P. 515-523.
- [33] Johnston D. H., Gaswick D. C., Lonergan M. C., Stern C. L., Shriver D. F., Preparation of bis(tetrabutylammonium)octa(μ_3 -chloro)hexakis(trifluoromethanesulfonato)-*octahedro*-hexamolybdate(2-), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}^i_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)^a_6]$: a versatile starting material for substituted Mo(II) clusters containing the $[\text{Mo}_6\text{Cl}^i_8]^{4+}$ core // *Inorg. Chem.* - 1992. - V. 31, No. 10. - P. 1869-1873.
- [34] Sokolov M. N., Mikhailov M. A., Abramov P. A., Fedin V. P., Crystal structures of two solvates of molybdenum octahedral clusters: $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ and $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ // *J. Struct. Chem.* - 2012. - V. 53, No. 1. - P. 197-201.
- [35] Mikhailov M. A., Gushchin A. L., Gallyamov M. R., Virovets A. V., Sokolov M. N., Sheven D. G., Pervukhin V. V., Tosylate cluster complexes $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2017. - V. 43, No. 3. - P. 172-180.

- [36] Kirakci K., Kubat P., Langmaier J., Polivka T., Fuciman M., Fejfarova K., Lang K., A comparative study of the redox and excited state properties of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ and $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{or I}$) // Dalton Trans. - 2013. - V. 42, No. 19. - P. 7224-7232.
- [37] Kirakci K., Kubat P., Dusek M., Fejfarova K., Sicha V., Mosinger J., Lang K., A highly luminescent hexanuclear molybdenum cluster - a promising candidate toward photoactive materials // Eur. J. Inorg. Chem. - 2012. - No. 19. - P. 3107-3111.
- [38] Sokolov M. N., Mihailov M. A., Peresyphkina E. V., Brylev K. A., Kitamura N., Fedin V. P., Highly luminescent complexes $[\text{Mo}_6\text{X}_8(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) // Dalton Trans. - 2011. - V. 40, No. 24. - P. 6375-6377.
- [39] Sokolov M. N., Mikhailov M. A., Virovets A. V., Brylev K. A., Bredikhin R. A., Maksimov A. M., Platonov V. E., Fedin V. P., Synthesis, structure, and luminescence of the octahedral molybdenum cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]^{2-}$ // Russ. Chem. Bull. - 2013. - V. 62, No. 8. - P. 1764-1767.
- [40] Mikhailov M. A., Brylev K. A., Virovets A. V., Gallyamov M. R., Novozhilov I. N., Sokolov M. N., Complexes of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ with nitrophenolates: synthesis and luminescence // New J. Chem. - 2016. - V. 40, No. 2. - P. 1162-1168.
- [41] Szczepura L. F., Ooro B. A., Wilson S. R., Synthesis of hexanuclear molybdenum clusters containing phosphine oxide ligands // Dalton Trans. - 2002. - No. 16. - P. 3112-3116.
- [42] Mery D., Plault L., Ornelas C., Ruiz J., Nlate S., Astruc D., Blais J. C., Rodrigues J., Cordier S., Kirakci K., Perrin C., From simple monopyridine clusters $[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}(\text{Py-R})][n\text{-Bu}_4\text{N}]$ and hexapyridine clusters $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{Py-R})_6][\text{OSO}_2\text{CF}_3]_4$ ($\text{X} = \text{Br}$ or I) to cluster-cored organometallic stars, dendrons, and dendrimers // Inorg. Chem. - 2006. - V. 45, No. 3. - P. 1156-1167.
- [43] Johnston D. H., Stern C. L., Shriver D. F., Synthesis of 12-metal clusters based on the $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ Core. X-ray structure of $(\text{PPN})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8((\mu\text{-NC})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp})^a_6)]$ // Inorg. Chem. - 1993. - V. 32, No. 23. - P. 5170-5175.
- [44] Simsek M. K., Bublitz D., Preetz W., Preparation, crystal structures, vibrational spectra, and normal coordinate analysis of $[(\text{Mo}_6\text{Br}_8^i)\text{Y}^a_6]^{2-}$; $\text{Y}^a = \text{CN}, \text{NCS}$ // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1997. - V. 623, No. 12. - P. 1885-1891.
- [45] Riehl L., Strobele M., Enseling D., Justel T., Meyer H. J., Molecular oxygen modulated luminescence of an *octahedro*-hexamolybdenum iodide cluster having six apical thiocyanate ligands // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2016. - V. 642, No. 5. - P. 403-408.

- [46] Bublitz D., Preetz W., Simsek M. K., Synthesis, crystal structure, and spectroscopic properties of the cluster anions $[(\text{Mo}_6\text{X}_8)(\text{N}_3)_6]^{2-}$; $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1997. - V. 623, No. 1. - P. 1-7.
- [47] Preetz W., Harder K., Von Schnering H. G., Kliche G., Peters K., Synthesis, structure and properties of the cluster anions $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{X}^a_6]^{2-}$ with $\text{X}^a = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ // *J. Alloys Compd.* - 1992. - V. 183. - P. 413-429.
- [48] Sokolov M. N., Mikhailov M. A., Brylev K. A., Virovets A. V., Vicent C., Kompankov N. B., Kitamura N., Fedin V. P., Alkynyl complexes of high-valence clusters. Synthesis and luminescence properties of $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}=\text{CC}(\text{O})\text{OMe})_6]^{2-}$, the first complex with exclusively organometallic outer ligands in the family of octahedral $\{\text{M}_6\text{X}_8\}$ clusters // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52, No. 21. - P. 12477-12481.
- [49] Nannelli P., Block B. P., Molybdenum(II) cluster compounds involving alkoxy groups // *Inorg. Chem.* - 1968. - V. 7, No. 11. - P. 2423-2426.
- [50] Nannelli P., Block B. P., The reaction of molybdenum(II) cluster alkoxides with phenol // *Inorg. Chem.* - 1969. - V. 8, No. 8. - P. 1767-1771.
- [51] Kirakci K., Fejfarova K., Kucerakova M., Lang K., Hexamolybdenum cluster complexes with pyrene and anthracene carboxylates: ultrabright red emitters with the antenna effect // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2014. - V. 2014, No. 14. - P. 2331-2336.
- [52] Szczepura L. F., Ketcham K. A., Ooro B. A., Edwards J. A., Templeton J. N., Cedeno D. L., Jircitano A. J., Synthesis and study of hexanuclear molybdenum clusters containing thiolate ligands // *Inorg. Chem.* - 2008. - V. 47, No. 16. - P. 7271-7278.
- [53] Kirakci K., Kubat P., Kucerakova M., Sicha V., Gbelcova H., Lovecka P., Grznarova P., Ruml T., Lang K., Water-soluble octahedral molybdenum cluster compounds $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ and $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$: syntheses, luminescence, and in vitro studies // *Inorg. Chim. Acta* - 2016. - V. 441. - P. 42-49.
- [54] Cheplakova A. M., Solovieva A. O., Pozmogova T. N., Vorotnikov Y. A., Brylev K. A., Vorotnikova N. A., Vorontsova E. V., Mironov Y. V., Poveshchenko A. F., Kovalenko K. A., Shestopalov M. A., Nanosized mesoporous metal-organic framework MIL-101 as a nanocarrier for photoactive hexamolybdenum cluster compounds // *J. Inorg. Biochem.* - 2017. - V. 166. - P. 100-107.
- [55] Mikhaylov M. A., Abramov P. A., Komarov V. Y., Sokolov M. N., Cluster aqua/hydroxocomplexes supporting extended hydrogen bonding networks. Preparation and structure of a unique series of cluster hydrates $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2, 12, 14$) // *Polyhedron* - 2017. - V. 122. - P. 241-246.

- [56] Clark R. J. H., Kepert D. L., Nyholm R. S., Godley G. A., Low-frequency infra-red studies (200-500 cm^{-1}) on complexes containing the $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)^{4+}$ and $(\text{W}_6\text{Cl}_8)^{4+}$ cores // *Spectrochim. Acta* - 1966. - V. 22. - P. 1697-1700.
- [57] Harder K., Peters G., Preetz W., ^{19}F NMR spectra and X^a exchange reactions of the cluster anions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{F}_n\text{X}^{a}_{6-n}]^{2-}$, $\text{X}^a = \text{Cl, Br, I}$; $n = 1 - 6$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1991. - V. 598, No. 7-8. - P. 139-149.
- [58] Bruckner P., Preetz W., Punjer M., Synthesis, crystal structure, NMR, vibrational spectra, and normal coordinate analysis of the cluster anions $[(\text{Mo}_6\text{I}_8)\text{Y}^a_6]^{2-}$, $\text{Y}^a = \text{F, Cl, Br, I}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1997. - V. 623, No. 1. - P. 8-17.
- [59] Barnard P. A., Sun I. W., Hussey C. L., Molybdenum(II) chloride in the aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride molten salt: electrochemical and spectroscopic characterization of the $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ ion in neutral and basic melts // *Inorg. Chem.* - 1990. - V. 29, No. 19. - P. 3670-3674.
- [60] Schafer H., Plautz H., Abel H. J., Lademann D., Some reactions with $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1985. - V. 526, No. 7. - P. 168-176.
- [61] Hamer A. D., Smith T. J., Walton R. A., Complex halides of transition metals. XXI. Evidence for existence of tertiary phosphine derivatives of new $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{2+}$ cluster cation // *Inorg. Chem.* - 1976. - V. 15, No. 5. - P. 1014-1017.
- [62] Saito T., Nishida M., Yamagata T., Yamagata Y., Yamaguchi Y., Synthesis of hexanuclear molybdenum cluster alkyl complexes coordinated with trialkylphosphines: crystal structures of *trans*- $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4(\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3)_2]$ and *all-trans*- $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3)_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ // *Inorg. Chem.* - 1986. - V. 25, No. 8. - P. 1111-1117.
- [63] Ramirez-Tagle R., Arratia-Perez R., Electronic structure and molecular properties of the $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$; $\text{L} = \text{F, Cl, Br, I}$ clusters // *Chem. Phys. Lett.* - 2008. - V. 460, No. 4-6. - P. 438-441.
- [64] Ramirez-Tagle R., Arratia-Perez R., The luminescent $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{NCS})_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) clusters?: a computational study based on time-dependent density functional theory including spin-orbit and solvent-polarity effects // *Chem. Phys. Lett.* - 2008. - V. 455, No. 1-3. - P. 38-41.
- [65] Zarate X., Schott E., Alvarado-Soto L., Ramirez-Tagle R., A family of octahedral molybdenum cluster complexes $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-2}$ with $n=0-6$ as a pH-sensors: a theoretical study // *Chem. Phys. Lett.* - 2013. - V. 567. - P. 39-42.
- [66] Tanaka H. K., Sasaki Y., Ebihara M., Saito K., Solvent effect on the emission lifetime and its quantum yield of $[(\text{MoI}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ // *Inorg. Chim. Acta* - 1989. - V. 161, No. 1. - P. 63-66.

- [67] Maverick A. W., Gray H. B., Luminescence and redox photochemistry of the molybdenum(II) cluster $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ // *J. Am. Chem. Soc.* - 1981. - V. 103, No. 5. - P. 1298-1300.
- [68] Vorotnikov Y. A., Mikhailov M. A., Brylev K. A., Piryazev D. A., Kuratieva N. V., Sokolov M. N., Mironov Y. V., Shestopalov M. A., Synthesis, crystal structure, and luminescence properties of complexes $(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{M}_6(\mu_3\text{-I})_8\}\text{I}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $(4\text{-ViBnNMe}_3)^+$ is trimethyl(4-vinylbenzyl)ammonium) // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* - 2015. - V. 64, No. 11. - P. 2591-2596.
- [69] Mikhailov M. A., Brylev K. A., Abramov P. A., Sakuda E., Akagi S., Ito A., Kitamura N., Sokolov M. N., Synthetic tuning of redox, spectroscopic, and photophysical properties of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ core cluster complexes by terminal carboxylate ligands // *Inorg. Chem.* - 2016. - V. 55, No. 17. - P. 8437-8445.
- [70] Akagi S., Fujii S., Horiguchi T., Kitamura N., $\text{pK}_a(L)$ dependences of structural, electrochemical, and photophysical properties of octahedral hexamolybdenum(II) clusters: $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}$ or I ; $\text{L} = \text{carboxylate}$) // *J. Clust. Sci.* - 2017. - V. 28, No. 2. - P. 757-772.
- [71] Szczepura L. F., Edwards J. A., Cedeno D. L., Luminescent properties of hexanuclear molybdenum(II) chloride clusters containing thiolate ligands // *J. Clust. Sci.* - 2009. - V. 20, No. 1. - P. 105-112.
- [72] Dierre B., Costuas K., Dumait N., Paofai S., Amela-Cortes M., Molard Y., Grasset F., Cho Y. J., Takahashi K., Ohashi N., Uchikoshi T., Cordier S., Mo_6 cluster-based compounds for energy conversion applications: comparative study of photoluminescence and cathodoluminescence // *Sci. Technol. Adv. Mat.* - 2017. - V. 18, No. 1. - P. 458-466.
- [73] Kirakci K., Kubat P., Fejfarova K., Martincik J., Nikl M., Lang K., X-ray inducible luminescence and singlet oxygen sensitization by an octahedral molybdenum cluster compound: a new class of nanoscintillators // *Inorg. Chem.* - 2016. - V. 55, No. 2. - P. 803-809.
- [74] Beltran A., Mikhailov M., Sokolov M. N., Perez-Laguna V., Rezusta A., Revillo M. J., Galindo F., A photobleaching resistant polymer supported hexanuclear molybdenum iodide cluster for photocatalytic oxygenations and photodynamic inactivation of *Staphylococcus aureus* // *J. Mater. Chem. B* - 2016. - V. 4, No. 36. - P. 5975-5979.
- [75] Vorotnikov Y. A., Efremova O. A., Vorotnikova N. A., Brylev K. A., Edeleva M. V., Tsygankova A. R., Smolentsev A. I., Kitamura N., Mironov Y. V., Shestopalov M. A., On the synthesis and characterisation of luminescent hybrid particles: Mo_6 metal cluster complex/ SiO_2 // *RSC Adv.* - 2016. - V. 6, No. 49. - P. 43367-43375.

- [76] Barras A., Cordier S., Boukherroub R., Fast photocatalytic degradation of rhodamine B over $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)_6]^{2-}$ cluster units under sun light irradiation // *Appl. Catal., B: Environ.* - 2012. - V. 123. - P. 1-8.
- [77] Kumar P., Kumar S., Cordier S., Paofai S., Boukherroub R., Jain S. L., Photoreduction of CO_2 to methanol with hexanuclear molybdenum $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ cluster units under visible light irradiation // *Rsc Adv.* - 2014. - V. 4, No. 20. - P. 10420-10423.
- [78] Nguyen T. K. N., Grasset F., Dierre B., Matsunaga C., Cordier S., Lemoine P., Ohashi N., Uchikoshi T., Fabrication of transparent thin film of octahedral molybdenum metal clusters by electrophoretic deposition // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* - 2016. - V. 5, No. 10. - P. R178-R186.
- [79] Nguyen T. K. N., Dierre B., Grasset F., Renaud A., Cordier S., Lemoine P., Ohashi N., Uchikoshi T., Formation mechanism of transparent Mo_6 metal atom cluster film prepared by electrophoretic deposition // *J. Electrochem. Soc.* - 2017. - V. 164, No. 7. - P. D412-D418.
- [80] Aubert T., Burel A., Esnault M. A., Cordier S., Grasset F., Cabello-Hurtado F., Root uptake and phytotoxicity of nanosized molybdenum octahedral clusters // *J. Hazard. Mater.* - 2012. - V. 219. - P. 111-118.
- [81] Rojas-Mancilla E., Oyarce A., Verdugo V., Morales-Verdejo C., Echeverria C., Velasquez F., Chnaiderman J., Valiente-Echeverria F., Ramirez-Tagle R., The $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ cluster is biologically secure and has anti-rotavirus activity *in vitro* // *Molecules* - 2017. - V. 22, No. 7.
- [82] Amela-Cortes M., Cordier S., Naumov N. G., Meriadec C., Artzner F., Molard Y., Hexacyano octahedral metallic clusters as versatile building blocks in the design of extended polymeric framework and clustomesogens // *J. Mater. Chem. C* - 2014. - V. 2, No. 46. - P. 9813-9823.
- [83] Neaime C., Prevot M., Amela-Cortes M., Circu V., Grasset F., Folliot H., Molard Y., Voltage-driven photoluminescence modulation of liquid-crystalline hybridized ZnO nanoparticles // *Chem. Eur. J.* - 2014. - V. 20, No. 42. - P. 13770-13776.
- [84] Mocanu A. S., Amela-Cortes M., Molard Y., Circu V., Cordier S., Liquid crystal properties resulting from synergetic effects between non-mesogenic organic molecules and a one nanometre sized octahedral transition metal cluster // *Chem. Commun.* - 2011. - V. 47, No. 7. - P. 2056-2058.
- [85] Nayak S. K., Amela-Cortes M., Roiland C., Cordier S., Molard Y., From metallic cluster-based ceramics to nematic hybrid liquid crystals: a double supramolecular approach // *Chem. Commun.* - 2015. - V. 51, No. 18. - P. 3774-3777.

- [86] Barras A., Das M. R., Devarapalli R. R., Shelke M. V., Cordier S., Szunerits S., Boukherroub R., One-pot synthesis of gold nanoparticle/molybdenum cluster/graphene oxide nanocomposite and its photocatalytic activity // *Appl. Catal., B: Environ.* - 2013. - V. 130. - P. 270-276.
- [87] Kumar P., Mungse H. P., Cordier S., Boukherroub R., Khatri O. P., Jain S. L., Hexamolybdenum clusters supported on graphene oxide: visible-light induced photocatalytic reduction of carbon dioxide into methanol // *Carbon* - 2015. - V. 94. - P. 91-100.
- [88] Kumar S., Khatri O. P., Cordier S., Boukherroub R., Jain S. L., Graphene oxide supported molybdenum cluster: first heterogenized homogeneous catalyst for the synthesis of dimethylcarbonate from CO₂ and methanol // *Chem. Eur. J.* - 2015. - V. 21, No. 8. - P. 3488-3494.
- [89] Feliz M., Puche M., Atienzar P., Concepcion P., Cordier S., Molard Y., *In situ* generation of active molybdenum octahedral clusters for photocatalytic hydrogen production from water // *ChemSusChem* - 2016. - V. 9, No. 15. - P. 1963-1971.
- [90] Truong T. G., Dierre B., Grasset F., Saito N., Saito N., Nguyen T. K. N., Takahashi K., Uchikoshi T., Amela-Cortes M., Molard Y., Cordier S., Ohashi N., Visible tunable lighting system based on polymer composites embedding ZnO and metallic clusters: from colloids to thin films // *Sci. Technol. Adv. Mater.* - 2016. - V. 17, No. 1. - P. 443-453.
- [91] Renaud A., Grasset F., Dierre B., Uchikoshi T., Ohashi N., Takei T., Planchat A., Cario L., Jobic S., Odobel F., Cordier S., Inorganic molybdenum clusters as light-harvester in all inorganic solar cells: a proof of concept // *ChemistrySelect* - 2016. - V. 1, No. 10. - P. 2284-2289.
- [92] Mery D., Plault L., Nlate S., Astruc D., Cordier S., Kirakci K., Perrin C., The simple hexapyridine cluster [Mo₆Br₈Py₆][OSO₂CF₃]₄ and substituted hexapyridine clusters including a cluster-cored polyolefin dendrimer // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2005. - V. 631, No. 13-14. - P. 2746-2750.
- [93] Ababou-Girard S., Cordier S., Fabre B., Molard Y., Perrin C., Assembly of hexamolybdenum metallic clusters on silicon surfaces // *Chem. Phys. Chem.* - 2007. - V. 8, No. 14. - P. 2086-2090.
- [94] Grasset F., Dorson F., Cordier S., Molard Y., Perrin C., Marie A. M., Sasaki T., Haneda H., Bando Y., Mortier M., Water-in-oil microemulsion preparation and characterization of Cs₂[Mo₆X₁₄]*@*SiO₂ phosphor nanoparticles based on transition metal clusters (X = Cl, Br, and I) // *Adv. Mater.* - 2008. - V. 20, No. 1. - P. 143-+.

- [95] Grasset F., Molard Y., Cordier S., Dorson F., Mortier M., Perrin C., Guilloux-Viry M., Sasaki T., Haneda H., When "metal atom clusters" meet ZnO nanocrystals: A ((n-C₄H₉)₄N)₂Mo₆Br₁₄@ZnO hybrid // *Adv. Mater.* - 2008. - V. 20, No. 9. - P. 1710-+.
- [96] Dechezelles J. F., Aubert T., Grasset F., Cordier S., Barthou C., Schwob C., Maitre A., Vallee R. A. L., Cramail H., Ravaine S., Fine tuning of emission through the engineering of colloidal crystals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2010. - V. 12, No. 38. - P. 11993-11999.
- [97] Neaime C., Amela-Cortes M., Grasset F., Molard Y., Cordier S., Dierre B., Mortier M., Takei T., Takahashi K., Haneda H., Verelst M., Lechevallier S., Time-gated luminescence bioimaging with new luminescent nanocolloids based on [Mo₆I₈(C₂F₅COO)₆]²⁻ metal atom clusters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2016. - V. 18, No. 43. - P. 30166-30173.
- [98] Solovieva A. O., Vorotnikov Y. A., Trifonova K. E., Efremova O. A., Krasilnikova A. A., Brylev K. A., Vorontsova E. V., Avrorov P. A., Shestopalova L. V., Poveshchenko A. F., Mironov Y. V., Shestopalov M. A., Cellular internalisation, bioimaging and dark and photodynamic cytotoxicity of silica nanoparticles doped by {Mo₆I₈}⁴⁺ metal clusters // *J. Mater. Chem. B* - 2016. - V. 4, No. 28. - P. 4839-4846.
- [99] Buzek D., Hynek J., Kucerakova M., Kirakci K., Demel J., Lang K., Mo^{II} cluster complex-based coordination polymer as an efficient heterogeneous catalyst in the Suzuki-Miyaura coupling reaction // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2016. - No. 28. - P. 4668-4673.
- [100] Kovalenko K. A., Dybtsev D. N., Lebedkin S. F., Fedin V. P., Luminescence properties of mesoporous chromium(III) terephthalate and inclusion compounds of cluster complexes // *Russ. Chem. Bull.* - 2010. - V. 59, No. 4. - P. 741-744.
- [101] Dybtsev D., Serre C., Schmitz B., Panella B., Hirscher M., Latroche M., Llewellyn P. L., Cordier S., Molard Y., Haouas M., Taulelle F., Ferey G., Influence of [Mo₆Br₈F₆]²⁻ cluster unit inclusion within the mesoporous solid MIL-101 on hydrogen storage performance // *Langmuir* - 2010. - V. 26, No. 13. - P. 11283-11290.
- [102] Felip-Leon C., del Valle C. A., Perez-Laguna V., Millan-Lou M. I., Miravet J. F., Mikhailov M., Sokolov M. N., Rezusta-Lopez A., Galindo F., Superior performance of macroporous over gel type polystyrene as a support for the development of photo-bactericidal materials // *J. Mat. Chem. B* - 2017. - V. 5, No. 30. - P. 6058-6064.
- [103] Adamenko O. A., Loukova G. V., Smirnov V. A., Luminescence of salts and copolymers containing the (MoII₆Cl₈)⁴⁺ cluster // *Russ. Chem. Bull.* - 2002. - V. 51, No. 6. - P. 994-997.
- [104] Golubeva N. D., Adamenko O. A., Boiko G. N., Petrova L. A., Ol'khov Y. A., Pomogailo A. D., Synthesis, structure, and properties of new hybrid nanocomposites containing the [Mo₆(μ₃-Cl₈)]⁴⁺ cluster // *Inorg. Mater.* - 2004. - V. 40, No. 3. - P. 306-313.

- [105] Molard Y., Labbe C., Cardin J., Cordier S., Sensitization of Er^{3+} infrared photoluminescence embedded in a hybrid organic-inorganic copolymer containing octahedral molybdenum clusters // *Adv. Funct. Mater.* - 2013. - V. 23, No. 38. - P. 4821-4825.
- [106] Garreau A., Massuyeau F., Cordier S., Molard Y., Gautron E., Bertoncini P., Faulques E., Wery J., Humbert B., Bulou A., Duvail J. L., Color control in coaxial two-luminophore nanowires // *ACS Nano* - 2013. - V. 7, No. 4. - P. 2977-2987.
- [107] Amela-Cortes M., Garreau A., Cordier S., Faulques E., Duvail J. L., Molard Y., Deep red luminescent hybrid copolymer materials with high transition metal cluster content // *J. Mater. Chem. C* - 2014. - V. 2, No. 8. - P. 1545-1552.
- [108] Amela-Cortes M., Molard Y., Paofai S., Desert A., Duvail J. L., Naumov N. G., Cordier S., Versatility of the ionic assembling method to design highly luminescent PMMA nanocomposites containing $[\text{M}_6\text{Q}_8\text{L}^a_6]^{n-}$ octahedral nano-building blocks // *Dalton Trans.* - 2016. - V. 45, No. 1. - P. 237-245.
- [109] Robin M., Kuai W. L., Amela-Cortes M., Cordier S., Molard Y., Mohammed-Brahim T., Jacques E., Harnois M., Epoxy based ink as versatile material for inkjet-printed devices // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2015. - V. 7, No. 39. - P. 21975-21984.
- [110] Jackson J. A., Newsham M. D., Worsham C., Nocera D. G., Efficient singlet oxygen generation from polymers derivatized with hexanuclear molybdenum clusters // *Chem. Mater.* - 1996. - V. 8, No. 2. - P. 558-564.
- [111] Amela-Cortes M., Paofai S., Cordier S., Folliot H., Molard Y., Tuned red NIR phosphorescence of polyurethane hybrid composites embedding metallic nanoclusters for oxygen sensing // *Chem. Commun.* - 2015. - V. 51, No. 38. - P. 8177-8180.
- [112] Loulergue P., Amela-Cortes M., Cordier S., Molard Y., Lemiegre L., Audic J. L., Polyurethanes prepared from cyclocarbonated broccoli seed oil (PUcc): new biobased organic matrices for incorporation of phosphorescent metal nanocluster // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2017. - V. 134, No. 45.
- [113] Svezhentseva E. V., Solovieva A. O., Vorotnikov Y. A., Kurskaya O. G., Brylev K. A., Tsygankova A. R., Edeleva M. V., Gyrylova S. N., Kitamura N., Efremova O. A., Shestopalov M. A., Mironov Y. V., Shestopalov A. M., Water-soluble hybrid materials based on $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) cluster complexes and sodium polystyrene sulfonate // *New J. Chem.* - 2017. - V. 41, No. 4. - P. 1670-1676.
- [114] Kirakci K., Sicha V., Holub J., Kubat P., Lang K., Luminescent hydrogel particles prepared by self-assembly of *beta*-cyclodextrin polymer and octahedral molybdenum cluster complexes // *Inorg. Chem.* - 2014. - V. 53, No. 24. - P. 13012-13018.

- [115] Elistratova J., Mikhailov M., Burilov V., Babaev V., Rizvanov I., Mustafina A., Abramov P., Sokolov M., Konovalov A., Fedin V., Supramolecular assemblies of triblock copolymers with hexanuclear molybdenum clusters for sensing antibiotics in aqueous solutions via energy transfer // *Rsc Adv.* - 2014. - V. 4, No. 53. - P. 27922-27930.
- [116] Elistratova J., Burilov V., Mustafina A., Mikhailov M., Sokolov M., Fedin V., Konovalov A., Triblock copolymer-based luminescent organic-inorganic hybrids triggered by heating and fluoroquinolone antibiotics // *Polymer* - 2015. - V. 72. - P. 98-103.
- [117] Kirakci K., Cordier S., Perrin C., Synthesis and characterization of Cs₂Mo₆X₁₄ (X= Br or I) hexamolybdenum cluster halides: efficient Mo₆ cluster precursors for solution chemistry syntheses // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2005. - V. 631, No. 2-3. - P. 411-416.
- [118] Behrendt J. M., Afzaal M., Alexander L. M., Bradley M., Hine A. V., Nagel D., O'Brien P., Presland K., Sutherland A. J., Thiol-containing microspheres as polymeric ligands for the immobilisation of quantum dots // *J. Mater. Chem.* - 2009. - V. 19, No. 2. - P. 215-221.
- [119] Efremova O. A., Shestopalov M. A., Chirtsova N. A., Smolentsev A. I., Mironov Y. V., Kitamura N., Brylev K. A., Sutherland A. J., A highly emissive inorganic hexamolybdenum cluster complex as a handy precursor for the preparation of new luminescent materials // *Dalton Trans.* - 2014. - V. 43, No. 16. - P. 6021-6025.
- [120] 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.
- [121] Evtushok D. V., Melnikov A. R., Vorotnikova N. A., Vorotnikov Y. A., Ryadun A. A., Kuratieva N. V., Kozyr K. V., Obedinskaya N. R., Kretov E. I., Novozhilov I. N., Mironov Y. V., Stass D. V., Efremova O. A., Shestopalov M. A., A comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes // *Dalton Trans.* - 2017. - V. 46, No. 35. - P. 11738-11747.
- [122] Vorotnikova N. A., Efremova O. A., Tsygankova A. R., Brylev K. A., Edeleva M. V., Kurskaya O. G., Sutherland A. J., Shestopalov A. M., Mironov Y. V., Shestopalov M. A., Characterization and cytotoxicity studies of thiol-modified polystyrene microbeads doped with [$\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{NO}_3)_6$]²⁻ (X=Cl, Br, I) // *Polym. Adv. Technol.* - 2016. - V. 27, No. 7. - P. 922-928.
- [123] Vorotnikova N. A., Edeleva M. V., Kurskaya O. G., Brylev K. A., Shestopalov A. M., Mironov Y. V., Sutherland A. J., Efremova O. A., Shestopalov M. A., One-pot synthesis of

- {Mo₆I₈}²⁺-doped polystyrene microbeads in the conditions of free-radical dispersion polymerisation // *Polym. Int.* - 2017. - DOI: 10.1002/pi.5473.
- [124] Summerbell R. K., Berger D. R., Rearrangements of α -halogenated ethers. II. The preparation and some reactions of 2,3-diphenyl-*p*-dioxene // *J. Am. Chem. Soc.* - 1959. - V. 81. - P. 633-639.
- [125] Jackson J. A., Turro C., Newsham M. D., Nocera D. G., Oxygen quenching of electronically excited hexanuclear molybdenum and tungsten halide clusters // *J. Phys. Chem.* - 1990. - V. 94, No. 11. - P. 4500-4507.
- [126] Vorotnikov Y. A., Efremova O. A., Novozhilov I. N., Yanshole V. V., Kuratieva N. V., Brylev K. A., Kitamura N., Mironov Y. V., Shestopalov M. A., Hexaazide octahedral molybdenum cluster complexes: Synthesis, properties and the evidence of hydrolysis // *J. Mol. Struct.* - 2017. - V. 1134. - P. 237-243.
- [127] Nocera D. G., Gray H. B., Electrochemical reduction of molybdenum(II) and tungsten(II) halide cluster ions. Electrogenated chemi-luminescence of Mo₆Cl₁₄²⁻ // *J. Am. Chem. Soc.* - 1984. - V. 106, No. 3. - P. 824-825.
- [128] Prévôt M., Démonstrateurs des potentialités applicatives des clustomésogènes // Doctor thesis - 2014. - Matériaux, Université Rennes 1.
- [129] Siva P. // MChem dissertation - 2017. - University of Hull, unpublished.
- [130] Gorman C. B., Su W. Y., Jiang H. W., Watson C. M., Boyle P., Hybrid organic-inorganic, hexa-arm dendrimers based on an Mo₆Cl₈ core // *Chem. Commun.* - 1999. - No. 10. - P. 877-878.
- [131] Aubert T., Cabello-Hurtado F., Esnault M. A., Neaime C., Leuret-Chauvel D., Jeanne S., Pellen P., Roiland C., Le Polles L., Saito N., Kimoto K., Haneda H., Ohashi N., Grasset F., Cordier S., Extended investigations on luminescent Cs₂[Mo₆Br₁₄]@SiO₂ nanoparticles: physico-structural characterizations and toxicity studies // *J. Phys. Chem. C* - 2013. - V. 117, No. 39. - P. 20154-20163.
- [132] Maverick A. W., Najdzionek J. S., Mackenzie D., Nocera D. G., Gray H. B., Spectroscopic, electrochemical, and photochemical properties of molybdenum(II) and tungsten(II) halide clusters // *J. Am. Chem. Soc.* - 1983. - V. 105, No. 7. - P. 1878-1882.
- [133] Zietlow T. C., Hopkins M. D., Gray H. B., Electronic spectroscopy and photophysics of d⁴ clusters // *J. Solid State Chem.* - 1985. - V. 57, No. 1. - P. 112-119.
- [134] Robinson L. M., Shriver D. F., Synthesis and photophysical properties of polymer-bound hexanuclear molybdenum clusters // *J. Coord. Chem.* - 1996. - V. 37, No. 1-4. - P. 119-129.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Шестопалову Михаилу Александровичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, Центрам коллективного пользования ИНХ СО РАН, ИЦиГ и ИХБФМ СО РАН за проведение экспериментов по характеристике кластерных комплексов и материалов на их основе. Коллегам из ИНХ СО РАН: к.х.н. Зубаревой Анне Петровне за проведение СНН анализа, к.х.н. Цыганковой Альфии Рафаэлевне за проведение элементного АЭС-ИСП, к.х.н. Куратьевой Наталье Владимировне за проведение рентгеноструктурного анализа, к.х.н. Брылеву Константину Александровичу и Воротникову Юрию Андреевичу за проведение исследований люминесцентных свойств, Новожилову Игорю Николаевичу за проведение цикловольтамперометрических измерений, Сыроквашину Михаилу Михайловичу за изучение магнитной восприимчивости, д.ф.-м.н. Надолинному Владимиру Акимовичу за проведение исследований методом электронного парамагнитного резонанса. К.х.н. Еделева Марию Владимировну (НИОХ СО РАН) за помощь в проведении экспериментов по радикальной полимеризации с последующей характеристикой полученных образцов, д.б.н. Шестопалову Александру Михайловичу и к.м.н. Курской Ольге Григорьевне (НИИЭКМ) за помощь в проведении МТТ-тестов, к.б.н. Алексееву Александру Юрьевичу (НИИЭКМ) за проведение экспериментов по изучению антибактериальных свойств. Кроме того, автор выражает благодарность иностранным коллегам, которые помогали в проведении диссертационной работы. Dr. Olga A. Efremova (University of Hull, UK) за неоценимую помощь в обсуждении результатов и поддержку на всех этапах выполнения работы, Dr. D. Benoit (University of Hull, UK) за проведение квантово-химических расчетов, Prof. P. Topham (Aston University, UK) за получение сеточных материалов методом электроспиннинга, Prof. A.J. Sutherland (Aston University, UK) за консультации по проведению и интерпритации данных органического синтеза, Dr. M. Amela-Cortes, Prof Y. Molard и Prof. S. Cordier (University of Rennes 1, France) за помощь в подготовке и выполнении экспериментов с матрицей Ф-32Л.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1.1

Фотофизические и спектроскопические характеристики некоторых кластерных комплексов молибдена

Кластерный комплекс	Условия	λ_{\max} , нм	$\Phi_{эм}$	τ , мкс (амплитуда)
$(H_3O)_2[Mo_6Cl_8]Cl_6$	6М HCl [67]			20
	6М HCl [66]		0.017	13.5
	2 М HCl [66]		0.0054	5.0
	0.6 М HCl [66]		0.0025	3.7
$(Et_4N)_2[Mo_6Cl_8]Cl_6$	ДМФА [66]		0.099	81.9
$(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8]Cl_6$	ацетонитрил [66, 132]	805	0.19	180
$(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8]Cl_6$	ацетонитрил [36]	744	0.15	180
$Cs_2[Mo_6Br_8]Cl_6$	порошок [128]	712	0.21	-
$(Bu_4N)_2[Mo_6Br_8]Br_6$	ацетонитрил [132]	830	0.23	130
$Cs_2[Mo_6Br_8]I_6$	порошок [128]	722	0.03	-
$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8]Br_6$	порошок [129]	710	0.12	-
$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8]I_6$	ацетонитрил [133]		0.16	84
$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8]I_6$	порошок [121]	735	0.10	19
	ацетонитрил [121]	730	0.12	90
$[Mo_6Cl_8](SPh)_6^{2-}$	ацетонитрил [71]		0.064	26.5
$[Mo_6Cl_8](Sbn)_6^{2-}$	ацетонитрил [71]		0.01	7.1
$[Mo_6Cl_8](SBu)_6^{2-}$	ацетонитрил [71]		0.008	7.7
$[Mo_6Cl_8](SEt)_6^{2-}$	ацетонитрил [71]		0.002	6.3
$(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8](CF_3COO)_6$	порошок [103]	713		300
$(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8](C_3F_7COO)_6$	порошок [38]	730	0.08	$\tau_1 = 124$ $\tau_2 = 36$
	ацетонитрил [38]	745	<0.01	$\tau_1 = 1.7$ $\tau_2 = 0.4$
$(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8](CF_3SO_3)_6$	хлористый метилен [134]			110
$(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8](CH_2=CHCOO)_6$	порошок [103]	706		260
$(Bu_4N)_2[Mo_6Br_8](CF_3COO)_6$	ацетонитрил [36]	708	0.3	335
$(Bu_4N)_2[Mo_6Br_8](C_3F_7COO)_6$	порошок [38]	700	0.23	206
	ацетонитрил [38]	715	0.36	370
1Br*	ацетон**		0.02	50
2Br*	ацетон**		0.03	50
3Br*	ацетон**		0.03	50
4Br*	ацетон**		0.06	80
5Br*	ацетон**		0.03	50
6Br*	ацетон**		0.09	150
7Br*	ацетон**		0.24	360
8Br*	ацетон**		0.23	350
9Br*	ацетон**		0.26	390
$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](CF_3COO)_6$	ацетонитрил [37]	673	1.0	182
	порошок [37]	670		215
$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](C_3F_7COO)_6$	порошок [38]	659	0.36	150
	ацетонитрил [38]	668	0.59	303
1I*	ацетон**		0.35	270
2I*	ацетон**		0.38	270
3I*	ацетон**		0.42	280
4I*	ацетон**		0.42	280
5I*	ацетон**		0.45	290
6I*	ацетон**		0.46	290
7I*	ацетон**		0.56	320

8I*	ацетон**		0.60	330
9I*	ацетон**		0.64	340
[Mo ₆ I ₈](C=CC(O)OMe) ₆ ²⁻	ацетонитрил [36]	707	0.18	164
	порошок [36]	700	0.05	25.8
(Bu ₄ N) ₂ [Mo ₆ I ₈](pyrene-COO) ₆	ТГФ[51]	698	0.6	210
(Bu ₄ N) ₂ [Mo ₆ I ₈](antracene-COO) ₆	ТГФ[51]	700	0.02	1200
(Bu ₄ N) ₂ [Mo ₆ I ₈](OC ₆ H ₄ - <i>para</i> -(NO ₂) ₆)	ацетонитрил [40]	730	0.14	187
	порошок [40]	733	0.03	τ ₁ = 30 (0.30) τ ₂ = 6.4 (0.70)
(Bu ₄ N) ₂ [Mo ₆ I ₈](OC ₆ H ₃ -2,4-(NO ₂) ₂) ₆	ацетонитрил [40]	705	0.18	210
	порошок [40]	703	0.05	τ ₁ = 52 (0.25) τ ₂ = 14 (0.75)

* См. Рис. 1.1., Приложение 1, ** ссылка [70]

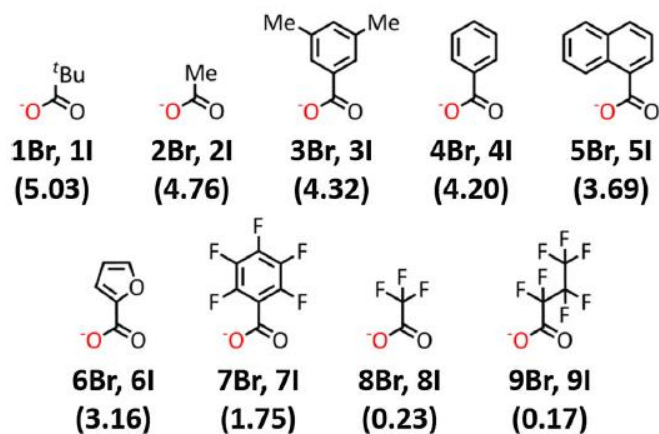


Рис. 1.1. Структуры внешних лигандов и их обозначение для соединений {Mo₆Br₈}⁴⁺ (nBr, n = 1–9) и {Mo₆I₈}⁴⁺ (nI, n = 1–9), под структурами обозначено значение pK_a

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

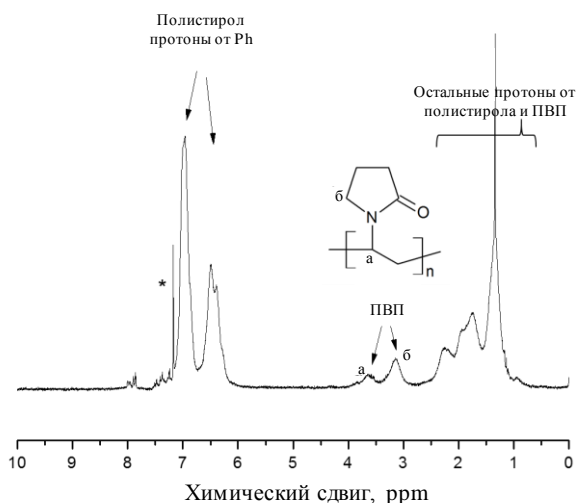


Рис. 2.1. Показательный спектр ^1H -ЯРМ образца в растворе CDCl_3 , * – остаточный пик от растворителя

Т а б л и ц а 2.1

Структурные данные кластерных комплексов $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NO}_3)_6]$, 2 и 3

Параметр	$(\text{Ph}_4\text{As})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NO}_3)_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ [31]	$2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [31]	$3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
Эмпирическая формула	$\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_{20}\text{As}_2\text{Cl}_8\text{Mo}_6$	$\text{C}_{34}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Cl}_4\text{Br}_8\text{Mo}_6$	$\text{C}_{41}\text{H}_{90}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{N}_8\text{O}_{21}$
Молекулярная масса	2114	2241	2622.05
Температура, К	298	228	296(2)
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пр. гр.	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$
a , Å	12.696(3)	14.390(5)	14.5949(4)
b , Å	21.526(1)	11.216(5)	11.4521(3)
c , Å	14.275(5)	21.475(5)	22.3086(5)
α , °			
β , °	115.02(5)	96.475(5)	95.8350(10)
γ , °			
V , Å ³	3535(2)	3396(2)	3709.39(16)
Z	2	2	2
Диапазон изменения угла θ , °	4.02 – 49.94	4.12 – 52.16	

Т а б л и ц а 2.2

Структурные данные кластерных комплексов 4-6

Параметр	4	$5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
Эмпирическая формула	$\text{C}_{74}\text{H}_{114}\text{Cl}_8\text{Mo}_6\text{N}_2\text{O}_{18}\text{S}_6$	$\text{C}_{79.5}\text{H}_{129}\text{Br}_8\text{Mo}_6\text{N}_2\text{O}_{20.5}\text{S}_6$	$\text{C}_{77}\text{H}_{123}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{N}_2\text{O}_{20.5}\text{S}_6$
Молекулярная масса	2371.27	2848.13	3187.97
Температура	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Триклиная	Триклиная	Триклиная
Пр. гр.	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
a , Å	12.7462(3)	13.1689(12)	13.3332(4)
b , Å	14.3166(3)	16.0893(15)	16.2281(4)
c , Å	15.1410(3)	26.593(3)	27.0837(7)
α , °	113.057(1)	89.503(3)	89.318(1)
β , °	97.597(1)	80.255(3)	79.866(1)
γ , °	108.392(1)	77.328(3)	77.784(1)

$V, \text{\AA}^3$	2306.55(9)	5415.6(9)	5636.2(3)
Z	1	2	2
Calc. density, mg/m^3	1.707	1.747	1.878
μ, mm^{-1}	1.221	3.800	3.006
Размер кристалла, мм^3	0.14 x 0.14 x 0.10	0.22 x 0.16 x 0.06	0.42 x 0.42 x 0.03
Диапазон изменения угла $\theta, ^\circ$	1.53 – 32.68	1.53 – 28.51	0.76 – 26.37
Пределы по h, k, l	$-19 \leq h \leq 14$	$-17 \leq h \leq 17$	$-16 \leq h \leq 16$
	$-19 \leq k \leq 21$	$-21 \leq k \leq 21$	$-19 \leq k \leq 20$
	$-22 \leq l \leq 21$	$-35 \leq l \leq 35$	$-33 \leq l \leq 33$
Число измеренных / независимых отражений (R_{int})	26630 / 16368 (0.0192)	51276 / 27055 (0.0296)	44268 / 22907 (0.0228)
Завершенность, %	99.9	99.6	99.3
GOOF	1.043	1.166	1.063
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0244, 0.0574	0.0766, 0.2224	0.0470, 0.1187
R_1, wR_2 по всем отражениям	0.0329, 0.0599	0.1191, 0.2432	0.0601, 0.1258
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, e\text{\AA}^{-3}$	0.813, -0.475	5.528, -3.527	3.527, -1.648

Т а б л и ц а 2.3

Структурные данные кластерных комплексов 7-9

Параметр	7	8	9
Эмпирическая формула	$\text{C}_{68}\text{H}_{102}\text{Cl}_8\text{Mo}_6\text{N}_2\text{O}_{18}\text{S}_6$	$\text{C}_{68}\text{H}_{102}\text{Br}_8\text{Mo}_6\text{N}_2\text{O}_{18}\text{S}_6$	$\text{C}_{68}\text{H}_{102}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{N}_2\text{O}_{18}\text{S}_6$
Молекулярная масса	2287.12	2642.80	3018.72
Температура	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
$a, \text{\AA}$	13.5356(8)	13.5246(6)	11.6975(5)
$b, \text{\AA}$	13.9036(9)	13.9726(6)	14.4607(6)
$c, \text{\AA}$	24.3470(16)	24.5968(13)	15.3745(7)
$\alpha, ^\circ$	79.404(2)	79.340(2)	68.676(1)
$\beta, ^\circ$	82.714(2)	82.933(2)	70.639(1)
$\gamma, ^\circ$	89.574(2)	89.376(2)	77.543(1)
$V, \text{\AA}^3$	4466.9(5)	4532.9(4)	2272.18(17)
Z	2	2	1
Calc. density, mg/m^3	1.700	1.936	2.206
μ, mm^{-1}	1.258	4.530	3.719
Размер кристалла, мм^3	0.26 x 0.23 x 0.1	0.26 x 0.23 x 0.10	0.16 x 0.14 x 0.12
Диапазон изменения угла $\theta, ^\circ$	0.86 – 25.68	1.48 – 28.42	1.48 – 32.76
Пределы по h, k, l	$-14 \leq h \leq 16$	$-17 \leq h \leq 18,$	$-17 \leq h \leq 17$
	$-16 \leq k \leq 14$	$-18 \leq k \leq 18,$	$-21 \leq k \leq 21$
	$-29 \leq l \leq 29$	$-31 \leq l \leq 32$	$-23 \leq l \leq 19$
Число измеренных / независимых отражений (R_{int})	35138 / 16696 (0.0229)	42896 / 22031 (0.0290)	26950 / 16215 (0.0234)
Завершенность, %	98.6	99.8	99.8
GOOF	1.140	1.095	1.004
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0749, 0.1780	0.0497, 0.1188	0.0302, 0.0585
R_1, wR_2 по всем отражениям	0.1035, 0.1932	0.0878, 0.1281	0.0437, 0.0627
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, e\text{\AA}^{-3}$	3.521, -1.421	2.299, -1.272	1.063, -0.913

Структурные данные для комплексов 11а и 11б

Параметр	11а	11б	11б
	298 К	150 К	298 К
Эмпирическая формула	C ₁₆ H ₃₆ Cl ₆ I ₈ Mo ₆ N	C ₁₆ H ₃₆ Cl ₆ I ₈ Mo ₆ N	C ₁₆ H ₃₆ Cl ₆ I ₈ Mo ₆ N
Молекулярная масса	2046.00	2046.00	2046.00
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
<i>a</i> , Å	10.7743(14)	10.6524(17)	10.738(3)
<i>b</i> , Å	10.9452(15)	10.7519(19)	10.836(4)
<i>c</i> , Å	18.3223(18)	18.256(3)	18.362(6)
<i>α</i> , °	86.017 (9)	86.616(5)	85.616(9)
<i>β</i> , °	82.140(9)	81.468(5)	82.183(9)
<i>γ</i> , °	82.472(11)	81.896(6)	82.054(11)
<i>V</i> , Å ³	2119.0(5)	2043.9(6)	2092.7(12)
<i>Z</i>	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}$, г см ⁻³	3.207	3.325	3.247
μ , мм ⁻¹	7.941	8.233	8.041
Размер кристалла, мм ³	0.50 × 0.22 × 0.12	0.26 × 0.22 × 0.14	0.26 × 0.22 × 0.14
Диапазон изменения угла θ , °	3.01 – 28.44	1.92 – 26.43	1.12 – 26.56
Пределы по <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Число измеренных / независимых отражений (<i>R</i> _{int})	15727 / 9476 (0.0341)	16180 / 8285 (0.0426)	16680 / 8505 (0.0632)
Завершенность, %	97.7	98.9	
GOOF	1.008	0.994	0.867
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0368, 0.0869	0.0513, 0.1194	0.0581, 0.1120
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по всем отражениям	0.0514, 0.0955	0.1071, 0.1340	0.1631, 0.1329
Остаточная электронная плотность	1.347, -1.302	2.400, -1.898	1.723, -1.367
$\Delta\rho_{\text{макс}}$, $\Delta\rho_{\text{мин}}$, eÅ ⁻³			

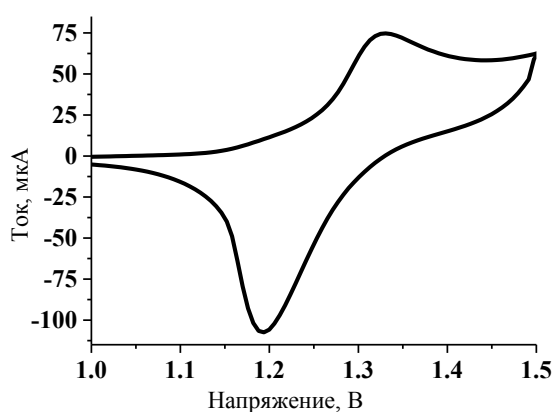


Рис. 2.2. Цикловольтамперограмма для соединения 10

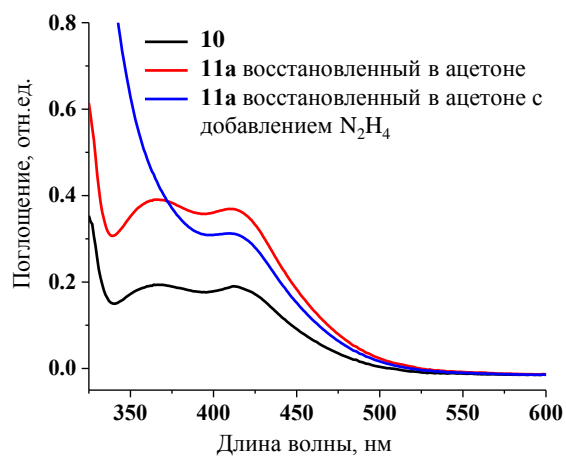


Рис. 2.3. Оптические спектры поглощения кластерного комплекса 10 и восстановленного 11a в ацетоне и при добавлении гидразина

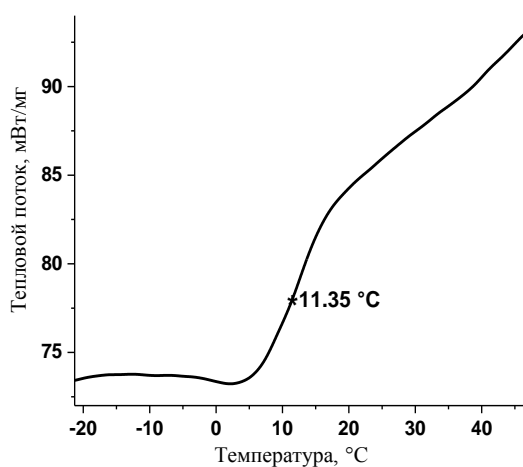


Рис. 2.4. Кривая ДСК, * – температура фазового перехода

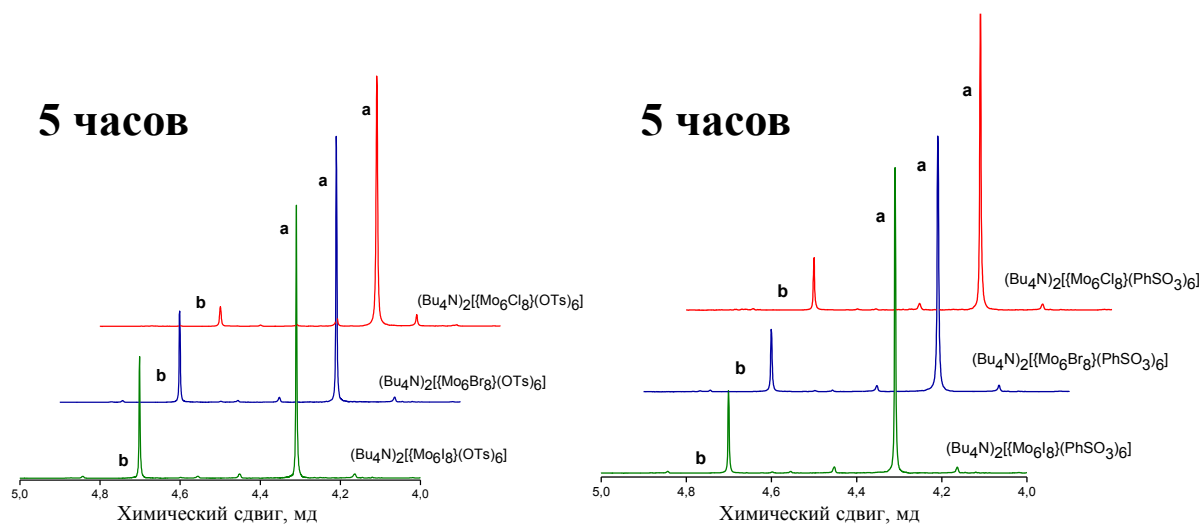


Рис. 2.5. Фрагменты 1H -ЯМР спектров для кластерных комплексов 4-9 через 5 часа облучения светом с длиной волны > 400 нм

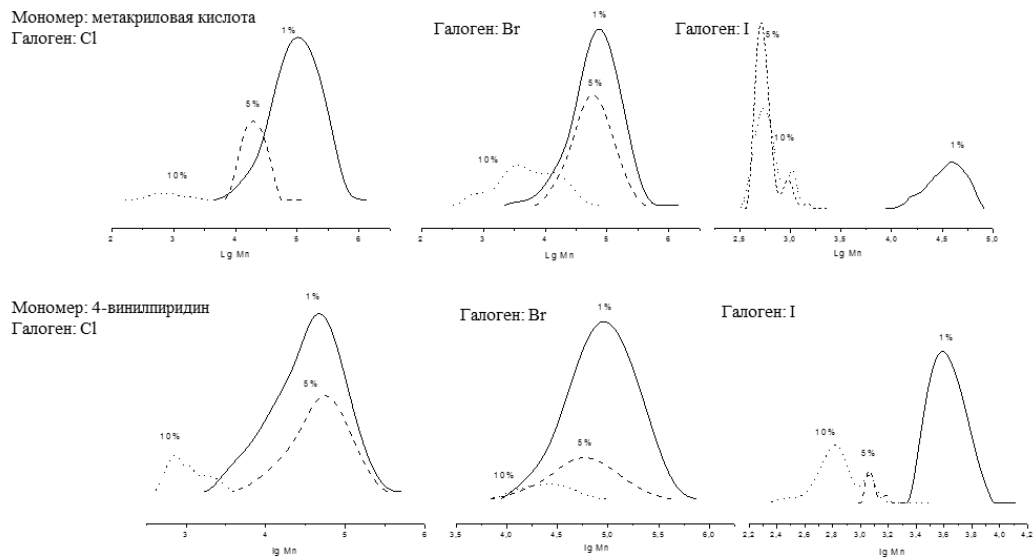


Рис. 2.6. Кривые ГПХ для образцов $\{Mo_6X_8\}@PS-COOH$ и $\{Mo_6X_8\}@PS-Py$ после 24 часов реакции

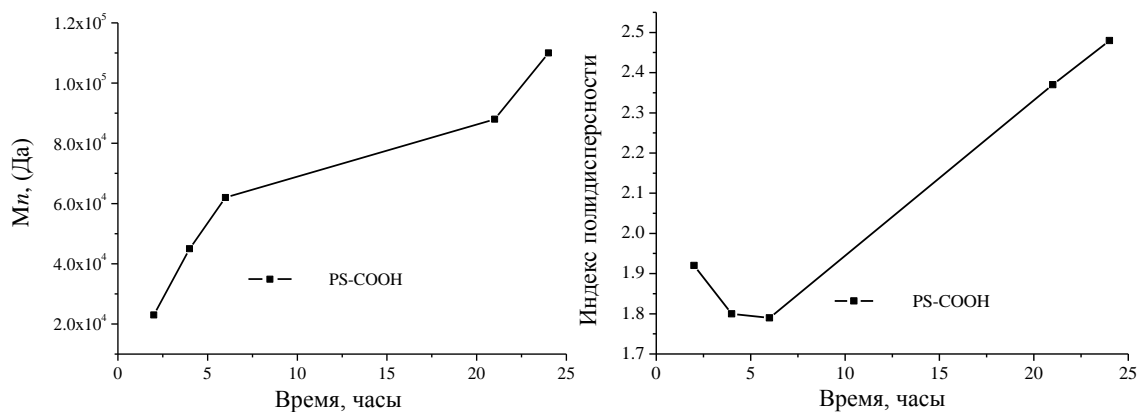


Рис. 2.7. M_n и индекс полидисперности (\bar{D}) для PS-COOH

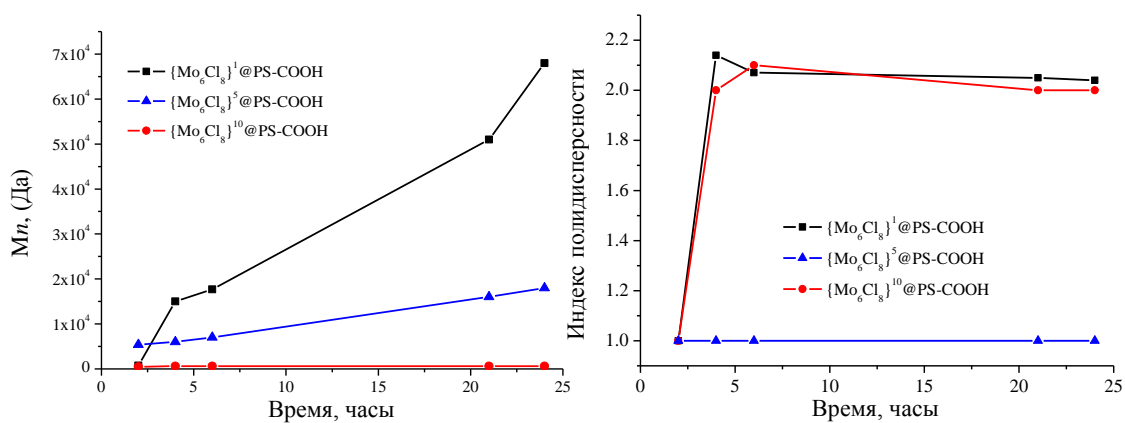


Рис. 2.8. M_n и индекс полидисперности (\bar{D}) для $\{Mo_6Cl_8\}^n@PS-COOH$

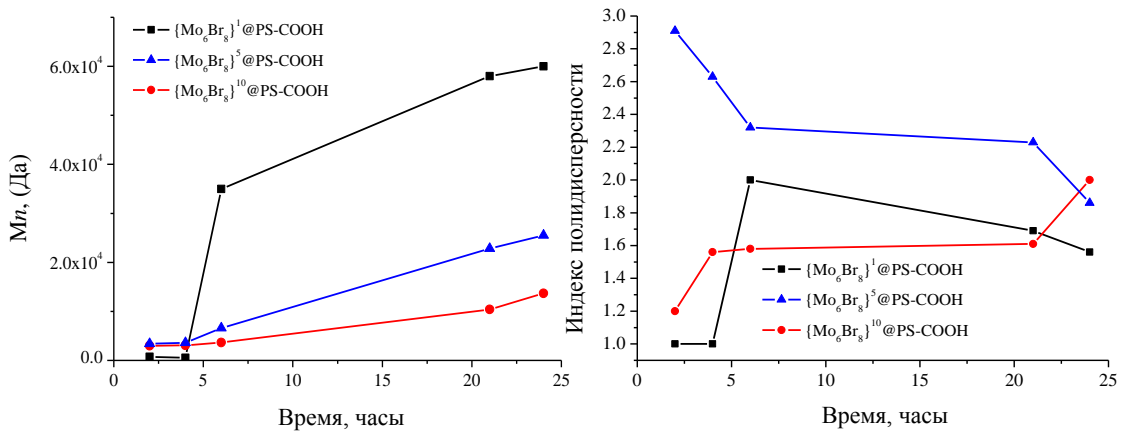


Рис. 2.9. M_n и индекс полидисперсности (\mathcal{D}) для $\{Mo_6Br_8\}^n@PS-COOH$

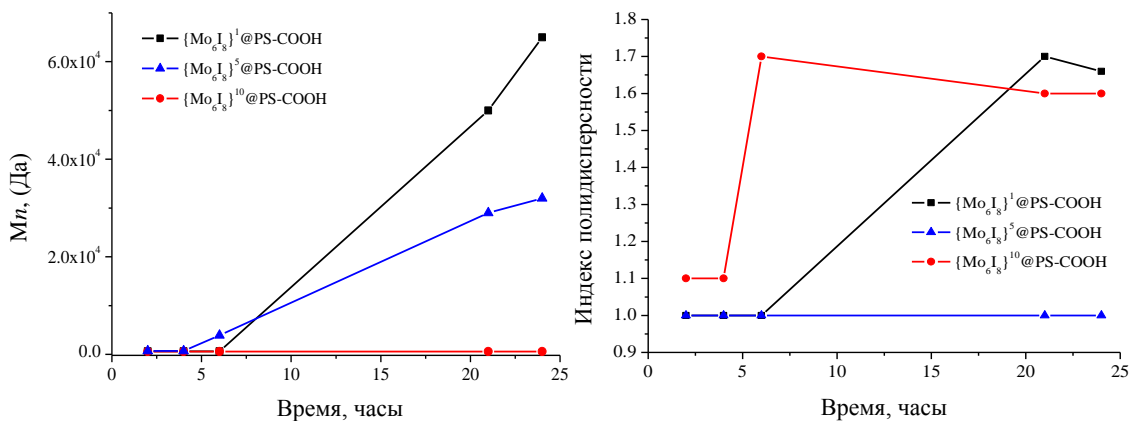


Рис. 2.10. M_n и индекс полидисперсности (\mathcal{D}) для $\{Mo_6I_8\}^n@PS-COOH$

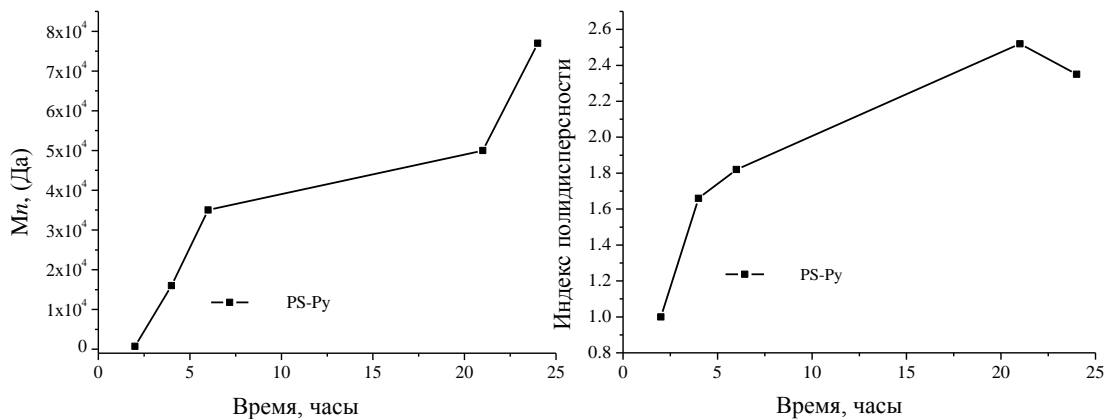


Рис. 2.11. M_n и индекс полидисперсности (\mathcal{D}) для PS-Py

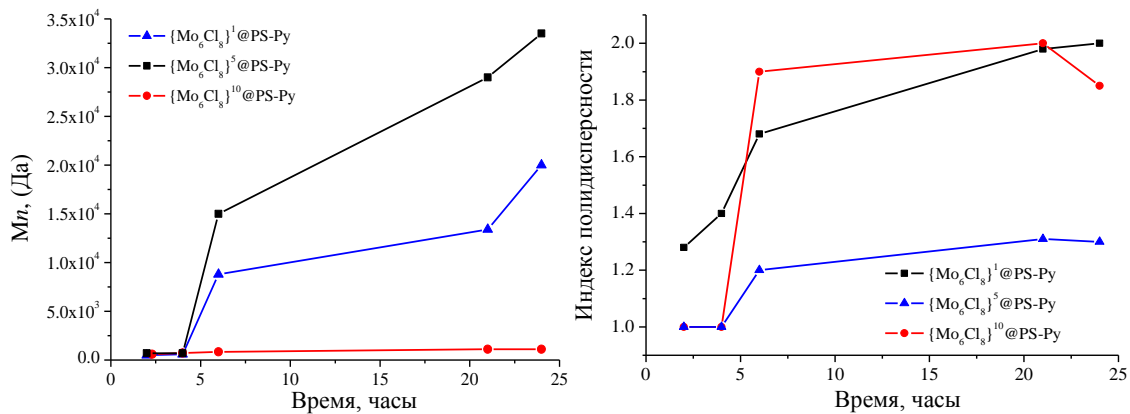


Рис. 2.12. M_n и индекс полидисперсности (\mathcal{D}) для $\{Mo_6Cl_8\}^n@PS-Py$

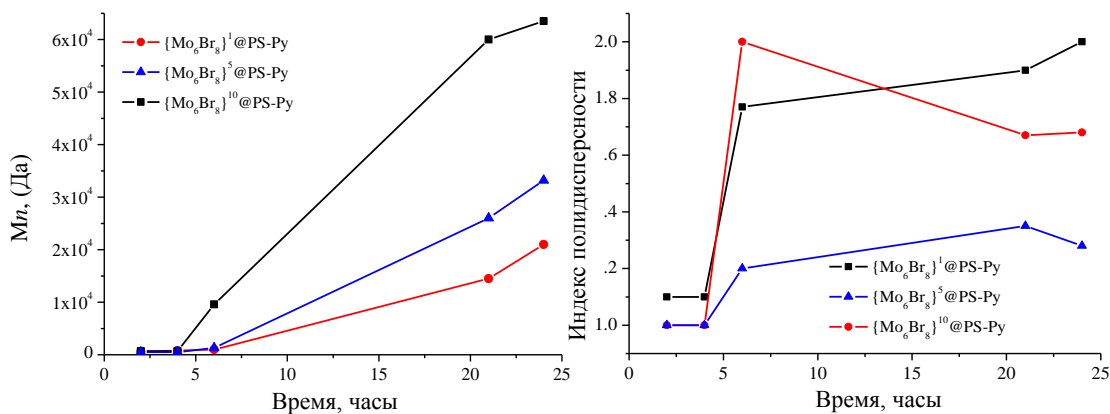


Рис. 2.13. M_n и индекс полидисперсности (\mathcal{D}) для $\{Mo_6Br_8\}^n@PS-Py$

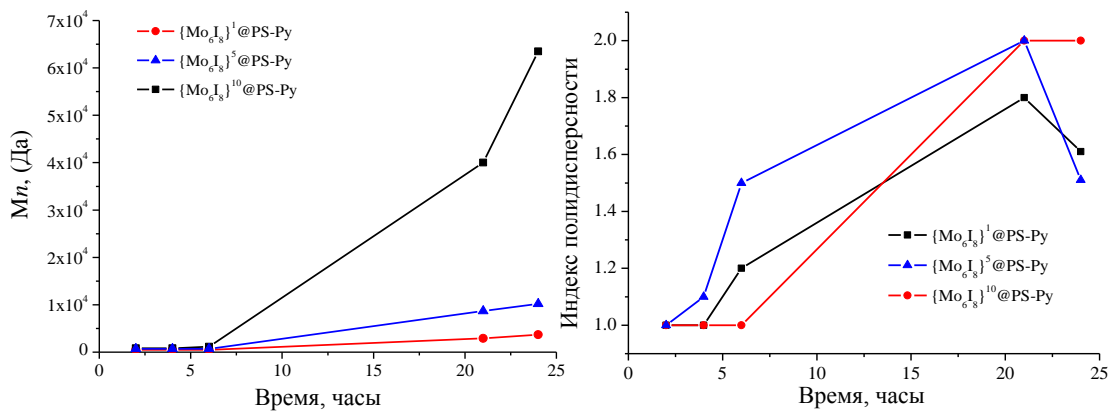


Рис. 2.14. M_n и индекс полидисперсности (\mathcal{D}) для $\{Mo_6I_8\}^n@PS-Py$

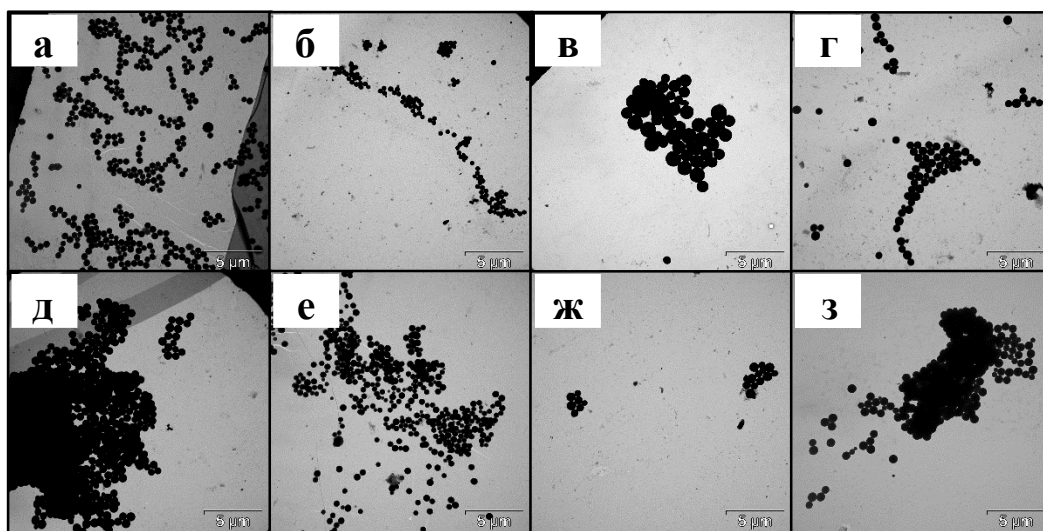


Рис. 2.15. ТЕМ для $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^1\text{@PS-COOH}$ (а), $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^1\text{@PS-COOH}$ (б), $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^1\text{@PS-COOH}$ (в), PS-COOH (г), $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^1\text{@PS-Py}$ (д), $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^1\text{@PS-Py}$ (е), $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^1\text{@PS-Py}$ (ж), PS-Py (з); шкала 5 мкм.

Т а б л и ц а 2.5

Данные ФКС для различных образцов

	Диаметр (средний), нм	Индекс полидисперсности	Диаметр (интенсивность >98 %), нм	дзета-по- тенциал, мВ
$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^1\text{@PS-COOH}$	661	0.210	697	-36
$\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^1\text{@PS-COOH}$	601	0.243	542	-37
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^1\text{@PS-COOH}$	2574	0.729	1082	-32
PS-COOH	992	0.407	850	-31
$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^1\text{@PS-Py}$	694	0.310	647	-15
$\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^1\text{@PS-Py}$	610	0.304	606	-27
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^1\text{@PS-Py}$	543	0.158	574	-21
PS-Py	879	0.224	816	-32

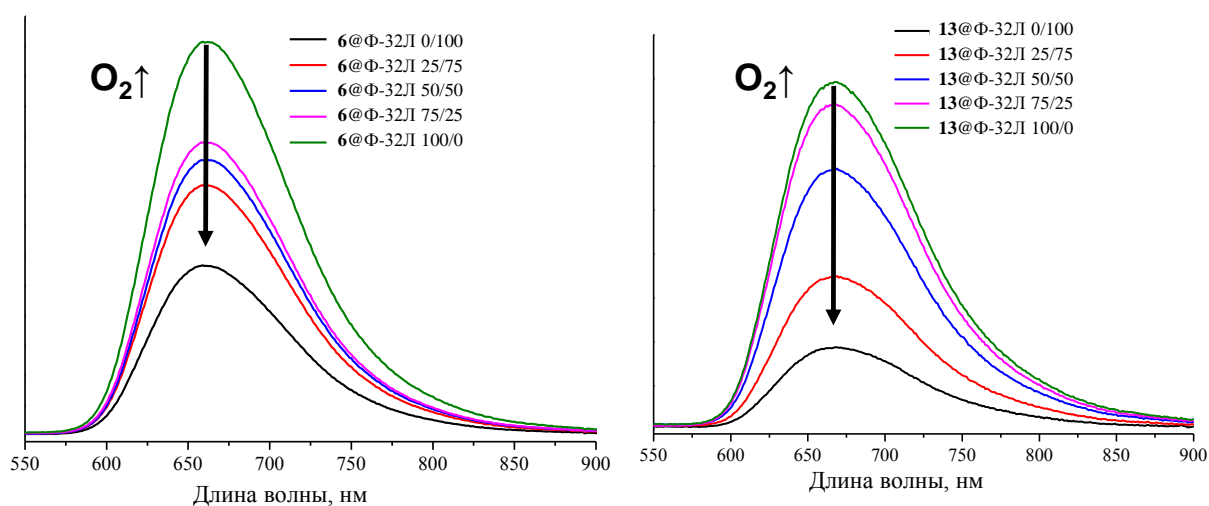


Рис. 2.16. Спектры люминесценции $12\text{@}\Phi\text{-32Л}$ в атмосфере N_2/O_2