

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ**

На правах рукописи

ШЕСТОПАЛОВ Михаил Александрович

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2019

Содержание

Список сокращений, принятых в рукописи.....	5
Введение.....	9
ГЛАВА 1. Обзор литературы.....	18
1.1. Октаэдрические кластерные комплексы молибдена.....	19
1.1.1. Галогенидные кластерные комплексы молибдена.....	19
1.1.1.1. <i>Методы получения дигалогенидов молибдена.....</i>	<i>19</i>
1.1.1.2. <i>Начало развития химии галогенидных кластерных комплексов молибдена.....</i>	<i>22</i>
1.1.1.3. <i>Открытие люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств галогенидных кластерных комплексов молибдена.....</i>	<i>26</i>
1.1.1.4. <i>Современное состояние химии галогенидных кластерных комплексов молибдена.....</i>	<i>39</i>
1.1.1.5. <i>Материалы на основе галогенидных кластерных комплексов молибдена.....</i>	<i>50</i>
1.1.1.6. <i>Кластерные комплексы молибдена и материалы на их основе для биологии и медицины.....</i>	<i>65</i>
1.1.2. Халькогенидные кластерные комплексы молибдена.....	70
1.1.2.1. <i>Сверхпроводящие фазы Шевреля.....</i>	<i>70</i>
1.1.2.2. <i>Халькогенидные кластерные комплексы.....</i>	<i>71</i>
1.2. Октаэдрические кластерные комплексы вольфрама.....	73
1.2.1. Галогенидные кластерные комплексы вольфрама.....	73
1.2.1.1. <i>Методы получения дигалогенидов вольфрама.....</i>	<i>73</i>
1.2.1.2. <i>Начало развития химии галогенидных кластерных комплексов вольфрама.....</i>	<i>75</i>
1.2.1.3. <i>Современное состояние химии галогенидных кластерных комплексов вольфрама.....</i>	<i>81</i>
1.2.1.4. <i>Биологические свойства кластерных комплексов вольфрама.....</i>	<i>85</i>
1.2.2. Халькогенидные кластерные комплексы вольфрама.....	86
1.3. Октаэдрические кластерные комплексы рения.....	88
1.3.1. Халькогенидные кластерные комплексы рения.....	89
1.3.1.1. <i>Сера- и селенсодержащие халькогениды рения.....</i>	<i>89</i>
1.3.1.2. <i>Теллуриды рения.....</i>	<i>91</i>
1.3.2. Халькогалогенидные кластерные комплексы рения.....	92
1.3.2.1. <i>Сера- и селенсодержащие халькогелогенидные кластерные комплексы рения.....</i>	<i>92</i>
1.3.2.2. <i>Теллуругалогенидные кластерные комплексы рения.....</i>	<i>94</i>
1.3.2.3. <i>Халькоцианидные кластерные комплексы рения.....</i>	<i>94</i>
1.3.3. Методы химической модификации кластерных комплексов рения.....	96
1.3.3.1. <i>Замещение терминальных лигандов в кластерных комплексах рения.....</i>	<i>97</i>
1.3.3.2. <i>Замещение μ_3-мостиковых лигандов в кластерных комплексах рения.....</i>	<i>107</i>
1.3.3.3. <i>Материалы на основе кластерных комплексов рения.....</i>	<i>108</i>
1.3.4. Биологические свойства кластерных комплексов рения.....	111
1.4. Октаэдрические кластерные комплексы технеция.....	112

1.5.	Гетерометаллические октаэдрические кластерные комплексы.....	112
1.6.	Заключение.....	114
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть		115
2.1.	Исходные реагенты и измерительные приборы	115
2.2.	Методы синтеза и характеристики новых кластерных комплексов	117
2.2.1.	Синтез октаэдрических кластерных комплексов рения.....	117
2.2.2.	Синтез октаэдрических кластерных комплексов молибдена	121
2.3.	Методы получения материалов, содержащих кластерные комплексы	127
2.3.1.	Получение материалов на основе органических матриц.....	127
2.3.2.	Характеризация материалов на основе органических матриц	130
2.3.3.	Получение материалов на основе MIL-101.....	131
2.3.4.	Характеризация материалов на основе MIL-101	133
2.3.5.	Получение материалов на основе аморфного SiO ₂	134
2.3.6.	Характеризация материалов на основе аморфного SiO ₂	136
2.4.	Общие методы характеристики полученных материалов	138
2.4.1.	Физико-химические методы исследования	138
2.4.2.	Исследование биологических свойств <i>in vitro</i>	140
2.4.3.	Исследование биологических свойств <i>in vivo</i>	143
ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение		146
3.1	Водорастворимые октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения	147
3.1.1	Исследование гексацианидных комплексов в биомедицинских приложениях	147
3.1.1.1	<i>Рентгеноконтрастные свойства кластерных комплексов молибдена и рения</i>	<i>147</i>
3.1.1.2	<i>Фотосенсибилизационные свойства K₄{Re₆Q₈}(CN)₆ (Q = S, Se, Te)</i>	<i>151</i>
3.1.1.3	<i>Рентгенолюминесцентные свойства K₄{Re₆Q₈}(CN)₆ (Q = S, Se, Te)</i>	<i>155</i>
3.1.1.4	<i>Изучение влияния Na₄{Re₆Q₈}(CN)₆ (Q = S, Se, Te) на биологические системы</i>	<i>156</i>
3.1.1.5	<i>Детальное изучение кластерного комплекса рения Na₄{Re₆Te₈}(CN)₆ с точки зрения рентгеноконтрастных свойств.....</i>	<i>158</i>
3.1.1.6	<i>Изучение кластерных комплексов рения Na₄{Re₆Q₈}(CN)₆ (Q = S, Se, Te) с точки зрения фотодинамической терапии и люминесцентной визуализации.....</i>	<i>167</i>
3.1.2	Октаэдрические кластерные комплексы рения с фосфиновыми лигандами	172
3.1.2.1	<i>Кластерные комплексы рения с высокогидрофильными фосфинами</i>	<i>172</i>
3.1.2.2	<i>Кластерные комплексы рения с амфифильными фосфинами</i>	<i>180</i>
3.1.2.3	<i>Кластерные комплексы рения с условно амфифильным азотистым гетероциклом, 1,2,3-бензотриазолом</i>	<i>192</i>
3.1.3	Влияние водорастворимых полимеров на поведение кластерных комплексов рения в биологических системах.....	201
3.1.3.1	<i>Влияние гидрофильных оксополимеров на цитотоксические свойства кластерных комплексов рения</i>	<i>201</i>
3.1.3.2	<i>Влияние полиэтиленimina на цитотоксичность и внутриклеточное проникновение [Re₆S₈](OH)₆⁴⁺.....</i>	<i>203</i>

3.1.4	Взаимодействие кластерных комплексов молибдена с водой	205
3.1.4.1	<i>Гексаазидный кластерный комплекс молибдена (Bu₄N)₂{[Mo₆I₈]N₃}</i>	206
3.2	Координационные полимеры на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения	212
3.2.1	Соединения построенные на основе катионов Ca ²⁺ , кластерных анионов молибдена и рения, и трифенилфосфиноксида.....	212
3.2.1.1	<i>Система Ca²⁺, [Mo₆Cl₈]Cl₆²⁻ и трифенилфосфиноксид</i>	213
3.2.1.2	<i>Система Ca²⁺, [Re₆S₆Br₂]Br₆²⁻ и трифенилфосфиноксид</i>	224
3.2.2	Взаимодействие трифенилфосфиноксида и кластерных комплексов молибдена и рения в кислой среде	226
3.2.2.1	<i>Кластерный комплекс [H₃O(OPPh₃)₃]₂{[Mo₆Cl₈]Cl₆}</i>	226
3.2.2.2	<i>Кластерный комплекс [H(OPPh₃)₂]₂{[Re₆S₆Br₂]Br₆}</i>	229
3.3	Материалы, содержащие октаэдрические кластерные комплексы молибдена.....	232
3.3.1	Новые октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена	233
3.3.1.1	<i>Кластерные комплексы молибдена (Bu₄N)₂{[Mo₆X₈](NO₃)₆} (X = Cl, Br, I).....</i>	233
3.3.1.2	<i>Кластерные комплексы молибдена (Bu₄N)₂{[Mo₆I₈]Cl₆} и (Bu₄N){[Mo₆I₈]Cl₆}</i>	236
3.3.1.3	<i>Кластерные комплексы молибдена с сульфоновыми лигандами</i>	246
3.3.1.4	<i>Рентгенолюминесцентные свойства кластерных комплексов</i>	257
3.3.2	Включение кластерных комплексов молибдена в органические полимеры.....	259
3.3.2.1	<i>Материалы на основе полистиролсульфоната натрия (PSS).....</i>	260
3.3.2.2	<i>Материалы на основе модифицированного полистирола</i>	266
3.3.2.3	<i>Материалы на основе кластерных комплексов молибдена и полиметилметакрилата.</i>	275
3.3.2.4	<i>Материалы на основе кластерных комплексов молибдена и фторопласта Ф-32Л</i> ..	287
3.3.3	Включение кластерных комплексов молибдена и рения в металл-органический координационный полимеры MIL-101	303
3.3.3.1	<i>Материалы на основе кластерных комплексов рения и MIL-101</i>	304
3.3.3.2	<i>Материалы на основе кластерных комплексов молибдена и MIL-101</i>	309
3.3.3.3	<i>Биологические свойства материалов на основе кластерных комплексов молибдена и MIL-101</i>	316
3.3.4	Включение кластерных комплексов молибдена в частицы диоксида кремния	322
3.3.4.1	<i>Микрочастицы диоксида кремния</i>	323
3.3.4.2	<i>Наночастицы диоксида кремния</i>	335
3.3.4.3	<i>Биологические свойства материалов на основе SiO₂. Микрочастицы</i>	338
3.3.4.4	<i>Биологические свойства материалов на основе SiO₂. Наночастицы</i>	344
	Основные результаты и выводы	352
	Заключение	354
	Список литературы	355

Список сокращений, принятых в рукописи

АФК – активные формы кислорода
БЭТ – модель Брунауэра-Эммета-Теллера
ВЗМО – высшая занятная молекулярная орбиталь
ГПХ – гель-проникающая хроматография
ДИК – Дифференциальный интерференционный контраст
ДМСО или DMSO – диметилсульфоксид
ДМФА или DMF – N,N-диметилформамид
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТА – дифференциальный термический анализ
ЖК – жидкие кристаллы
ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой
КСЭ – кластерные скелетные электроны
КЛСМ – конфокальная лазерная сканирующая микроскопия
КОЕ – колониеобразующие единицы
КП – координационный полимер
мас.% – массовые проценты
МОКП – металл-органический координационный полимер
НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь
ОП – оптическая плотность
ПАВ – поверхностно-активное вещество
Пр.гр. – пространственная группа симметрии
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
РСА – рентгеноструктурный анализ
РФА – рентгенофазовый анализ
РФА-СИ – рентгенофлюоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
СТА с АВГ-МС - синхронный термический анализ с системой анализа газовой фазы с помощью масс-спектрометрии
ТГ или ТГА – термогравиметрический анализ
ТГФ или THF – тетрагидрофуран
УФО – ультрафиолетовое облучение
ФДТ – фотодинамическая терапия
ЦВА – циклическая вольтамперометрия
ЭГХЛ – электрогенерированная хемилюминесценция
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
ЭСП – электронные спектры поглощения
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

(MeS)₄-TTF – *тетракис*(метилтио)тетратиафульвален
1H-ВТА – 1,2,3-бензотриазол
3,5-Me₂pzH – 3,5-диметилпиразол
4,4'-bipy – 4,4'-бипиридил
4,4'-py₂C₂H₂ – 1,2-бис(4-пиридил)этилен
4,4'-py₂C₂H₄ – 1,2-бис(4-пиридил)этан
4-MePy – 4-метилпиридин
4-NH₂-Py – 4-аминопиридин
4-PhPy – 4-фенилпиридин
4-ViBnNMe₃ – 4-винилбензилтриметиламмоний
AIBN – азобисизобутиронитрил
Alk – алкил
BDT-TTF – 2,5-*бис*(1,3-дитиол-2-илидин)-1,3,4,6-тетратиапентален
BEDO-TTF – *бис*(этилендиокси)тетратиафульвален
BEDT-TTF – *бис*(этилендитио)тетратиафульвален
BIMIPY - 4-(1H-бензимидазол-2-ил)-5-(гидроксиметил)-2-метилпиридин-3-ол
BPDT-TTF – *бис*(пропилендитио)тетратиафульвален
Bu – бутил
Cp – циклопентадиенил
CSD – Кембриджская структурная база данных
DAPI – 4',6-диамидино-2-фенилиндол (синий красителей клеточного ядра)
DCFH-DA – 5,6-карбокси-2',7'-дихлорфлуоресцеиндиацетатом
DEX-70 – декстран-70
DFT – теория функционала плотности
dien – диэтилентриамин
dMDAEMA – [2-(метакрилоилокси)этил]диметилдодecilламмоний
dMEAEMA – [2-(метакрилоилокси)этил]диметилэтиламмоний
DPA-70-15 - 15% окисленный декстран 70
DPA-70-2 - 2% окисленный декстран 70
EDS – Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
EDTEH⁺ – протонированный метиловый эфир этилендиаминтетрауксусной кислоты
en – этилендиамин
Et – этил
F₂-PDT-TTF – (2,2'-дифторопропилендитио)тетратиафульвален
F₂-PDT-EDT-TTF – (2,2'-дифторопропилендитио)(этилендитио)тетратиафульвален
F₄-BPDT-TTF – *бис*(2,2'-дифторопропилендитио)тетратиафульвален
FACS – проточная цитофлуорометрия (цитометрия)
Fc – ферроценил
FITC – изотиоцианат флуоресцеина, или флуоресцеин

GFP – Green Fluorescent Protein, зеленый флуоресцентный белок
HeLa – карцинома шейки матки человека
Hep-2 – карцинома гортани человека
HEPES – 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоная кислота
HEK 293T – эмбриональные клетки почки человека
IC₅₀ – концентрация полумаксимального ингибирования
Imz или imz – имидазолиум
imzH – имидазол
ITO – indium tin oxide, оксид индия-олова
LD₅₀ – средняя доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы
MAA – метакриловая кислота
MAS – *от англ.* magic-angle spinning, техника твердотельного ЯМР основанная на вращении образца вокруг магического угла
Me – метил
MMA – метилметакрилат
MPh – перитонеальные макрофаги мыши
MPs – microparticles, микрочастицы
MRC-5 – диплоидная линия культуры клеток человека
MTT-реагент –3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид
NPs – nanoparticles, наночастицы
PBS – натрий-фосфатный буфер
PCu₃ – трициклогексилфосфин
PEG – полиэтиленгликоль
PEG40 – полиэтиленгликоль 40000
PEI – полиэтиленимин
PGA40 – полиэтиленгликоль диальдегид 40000
Ph – фенил
PI – Propidium iodide, Пропидиум иодид
PLGA – сополимер молочной и гликолевой кислот
PMMA – полиметилметакрилата
POPAM – полипропиленаминовый дендример
PPNCl – (*бис*(трифенилфосфин)иминия хлорид)
Pr – пропил (в формулах органических соединений типа Pr₄N⁺ не путать с празеодим)
PS – полистирол
PVK – поли-N-винилкарбазол
PVP – поливинилпирролидон
Py – пиридин или пиридил (в зависимости от контекста)
SIMes – 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-4,5-дигидроимидазол-2-илиден
TEOS – тетраэтилортосиликат, тетраэтоксисилан
threo-tab – 1,2S,3S,4-тетрааминобутан

TM-TTF – тетраметилтетратиафульвален
TPPS – 5,10,15,20-тетраakis(4-сульфонатофенил)порфирин
trien – триэтилететраамин
TTF – тетратиафульвален
TTP – тетратиапентален
TTPorph – 5,10,15,20-тетра-пара-толилпорфирин
VB – 4-винилбензоат
E. coli. – кишечная палочка
E. Faecalis – энтерококк фикальный
PS. Aeruginosa – синегнойная палочка
S. Aureus – золотистый стафилококк
S. typhimurium – сальмонелла тифимуриум
D – индекс полидисперсности
 $\Phi_{эм}$ – квантовый выход люминесценции
 λ – длина волны
 $\lambda_{эм}$ – длина волны максимума люминесценции
 M_n – среднечисловая молекулярная масса
 $\tau_{эм}$ – время жизни люминесценции
 T_d – температура разложения
 T_g – температура стеклования

Введение

Актуальность темы. Октаэдрические металлокластерные комплексы были выделены в отдельный класс соединений еще в 1964 году американским ученым F.A. Cotton'ом [1]. За прошедшие полвека научное сообщество весьма широко развило данное направление исследований. Исторически закономерно сложилось так, что на первом этапе исследований большой акцент был сделан на поиске путей синтеза таких кластерных комплексов, в результате чего в ведущих лабораториях мира было получено и охарактеризовано множество различных октаэдрических кластерных комплексов таких металлов как молибден, вольфрам, рений и даже технеций [2-5]. Позже, акцент был смещен в сторону изучения свойств полученных соединений [6, 7]. В результате таких изысканий было показано наличие ярко-выраженной красной флуоресценции у большинства кластерных комплексов, а также их способность выступать в качестве фотосенсибилизаторов процесса генерации синглетного кислорода. Кроме того, была продемонстрирована способность таких соединений к обратимому одноэлектронному окислению. На последнем этапе, а именно за последние 10 лет, акцент сместился в сторону поиска возможных путей применения таких кластерных комплексов в различных областях науки и техники. Так, была успешно показана перспектива этих соединений в таких областях как оптика (солнечные ячейки, оптоволокно), сенсорика (кислородные датчики), защита окружающей среды (разложение органических загрязнителей), биология (биовизуализация) и медицина (фотодинамическая терапия).

На момент начала данной работы (2011 г) в литературе неоднократно встречались предположения о перспективности исследования октаэдрических металлокластерных комплексов для биологии и медицины. Действительно, с одной стороны, наличие высокой локальной концентрации тяжелых элементов придает таким соединениям высокую рентгеноконтрастность, что является краеугольным свойством для рентгеновской диагностики, тем самым делая кластерные комплексы крайне перспективными для разработки рентгеноконтрастных препаратов на их основе. С другой стороны, наличие ярко-красной флуоресценции и фотосенсибилизационных свойств позволяет рассматривать такие соединения с точки зрения разработки диагностических и терапевтических препаратов для борьбы с онкозаболеваниями. Однако, несмотря на огромные перспективы, до 2011 года была опубликована лишь одна работа, напрямую относящаяся к исследованию таких соединений с точки зрения их биологических свойств, а именно, цитотоксичности и способности проникать внутрь клеток [8].

Таким образом, изучение кластерных комплексов именно с точки зрения их возможного приложения в различных областях биологии и медицины является актуальным направлением исследований. Кроме того, стоит отметить, что за последние несколько лет количество работ, посвященных данной тематике, многократно возросло, что также подтверждает актуальность и значимость представленной работы.

Цель работы заключается в изучении влияния состава и строения октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, а также материалов на их основе, на биологические свойства и возможность применения в различных областях биологии и медицины. Для достижения данной цели были **поставлены следующие задачи:**

- изучение рентгеноконтрастных, фотосенсибилизационных и рентгенолюминесцентных свойств известных водорастворимых октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения;
- оценка токсических показателей наиболее рентгеноконтрастных или фотоактивных кластерных комплексов на клеточных культурах и мелких лабораторных животных;
- синтез новых водорастворимых кластерных комплексов молибдена и рения и их детальная характеристика набором современных физико-химических методов анализа;
- изучение влияния водорастворимых органических полимеров на поведение кластерных комплексов рения в биологических системах;
- изучение стабильности кластерных комплексов молибдена в водных растворах;
- синтез новых высоколюминесцентных кластерных комплексов молибдена и их детальная характеристика;
- разработка методов включения кластерных комплексов молибдена в матрицы различной природы – органические, металл-органические и неорганические, и их детальная характеристика;
- изучение люминесцентных свойств новых кластерных комплексов молибдена и материалов на их основе, включая рентген-индуцированную люминесценцию и способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода;
- изучение биологических свойств полученных материалов, таких как темновая и фотоиндуцированная цитотоксичности, кинетика внутриклеточного поглощения и выведения, внутриклеточная генерация активных форм кислорода.

Научная новизна работы. Впервые синтезировано и исследовано 37 новых соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, причем строение 28 соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Впервые продемонстрирована высокая рентгеноконтрастность водных растворов ряда гексацианидных кластерных комплексов молибдена и рения. Показано, что наилучшими рентгеноконтрастными свойствами обладают комплексы, содержащие в своем составе кластерные ядра $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$, $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$, $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$. Установлено, что гексацианидные халькогенидные кластерные комплексы рения способны выступать в качестве фотосенсибилизаторов в процессе генерации синглетного кислорода под действием УФ света. При этом эффективность данного процесса убывает в ряду $\text{Se} > \text{S} \gg \text{Te}$. Для гексацианидных кластерных комплексов рения впервые были изучены токсичность на

различных клеточных культурах и мелких млекопитающих. Показано, что наименьшим токсическим действием в ряду $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ обладает кластерный комплекс содержащий атомы теллура в кластерном ядре. Водный раствор $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ впервые был использован в качестве рентгеноконтрастного препарата при ангиографии лабораторной крысы, в результате чего нам удалось получить изображения кровеносных сосудов с небольшим диаметром достаточно высокого качества и четкости. В свою очередь, изучение фотодинамических свойств гексацианидных кластерных комплексов рения показало, что комплексы, содержащие серу или селен в кластерном ядре, обладают заметными фотодинамическими свойствами.

Впервые были получены водорастворимые кластерные комплексы рения с высокогидрофильными фосфиновыми лигандами. Было продемонстрировано, что такие кластерные комплексы обладают наименьшей токсичностью по отношению как к клеточным культурам, так и к мелким лабораторным животным среди изученных комплексов рения. При этом такие соединения не проникают внутрь клеток и достаточно быстро выводятся из организма млекопитающих. Показано, что замена нескольких гидрофильных групп фосфиновых лигандов на ароматические фрагменты или использование условно-амфифильных лигандов приводит к способности кластерных комплексов проникать внутрь клетки, что одновременно сопровождается увеличением токсичности таких соединений. Было продемонстрировано, что добавление различных водорастворимых полимеров к растворам кластерных комплексов может существенно влиять на их цитотоксические показатели, а также на способность их проникновения внутрь клеток.

Разработаны методы включения кластерных комплексов молибдена, обладающих низкой гидролитической устойчивостью, в полимерные матрицы различной природы – органической, металл-органической и неорганической. Впервые получены материалы на основе модифицированного полистирола и кластерных комплексов молибдена, имеющие морфологию сферических частиц. На основе водорастворимого полимера – полистиролсульфоната натрия (**PSS**), впервые были получены водорастворимые полимерные материалы содержащие кластерные комплексы молибдена. Изучение люминесцентных свойств полученных полимеров с различным типом кластерного ядра показало, что наилучшие свойства наблюдаются для комплексов, содержащих $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ в своем составе. Показано, что все вещества проявляют крайне низкую темновую и фотоиндуцированную цитотоксичности.

Получена и детально охарактеризована серия высоколюминесцентных образцов на основе кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ (**OTs** – *n*-толуолсульфонат) и полиметилметакрилата. 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 $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]^{2-}$. На основе фторопласта Ф-32Л с включенным кластерным

комплексов $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ были получены материалы различной морфологии: нано- и микроразмерные частицы, микроволокна и пленочные образцы. Продемонстрирована принципиальная возможность применения полученных материалов в качестве самоочищающихся покрытий и сенсоров на кислород.

Показано, что в случае использования мезопористого металл-органического координационного полимера MIL-101 в качестве матрицы-носителя наблюдается образование соединений с октаэдрическими кластерными комплексами типа гость-хозяин. Модификация каркаса молекулами пиразина или 4,4'-бипиридина, способными координироваться к комплексу, позволяет включать кластерные комплексы молибдена и рения посредством образования ковалентных связей. Показано, что материалы типа кластер@MIL-101 способны генерировать активные формы кислорода внутри клеток, а также проявляют умеренную фотоиндуцированную цитотоксичность.

На основе аморфного диоксида кремния было получено два типа материалов, содержащих кластерные комплексы молибдена – микро- и наноразмерные частицы. Показано, что в процессе получения материалов происходит полный, либо частичный гидролиз кластерного комплекса и образование как водородных, так и ковалентных связей между комплексом и диоксидом кремния. Показано, что уменьшение размера частиц диоксида кремния, содержащих кластерный комплекс, положительно влияет на эффективность генерации синглетного кислорода, что связано с увеличением удельной площади поверхности. Изучение биологических свойств кластер-содержащих микро- и наночастиц SiO_2 показало, что они проявляют низкую темновую цитотоксичность, способны проникать в клетку и находиться в ней достаточно долгое время. Также показано, что частицы легко детектируются внутри клеток благодаря их люминесценции. Модификация поверхности микрочастиц зеленым флуоресцентным белком **GFP** (Green Fluorescent Protein), который не способен проникать в клетки самостоятельно, позволила продемонстрировать их перспективность для трансдукции белков. В свою очередь, для наночастиц была показана высокая эффективность в процессах генерации синглетного кислорода внутри клетки, и как следствие, их высокая фотоиндуцированная цитотоксичность.

Для ряда кластерных комплексов молибдена и рения были продемонстрированы рентгенолюминесцентные свойства. Для кластерных комплексов рения такие данные были получены впервые.

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

Методология работы. Данная работа выполнена в области координационной химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. В рамках работы боль-

шое внимание было уделено синтезу и характеристике новых соединений на основе октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения и галогенидных кластерных комплексов молибдена, а также материалов на их основе. Такие соединения и материалы различной морфологии были изучены с точки зрения их рентгеноконтрастных, фото- и рентгенолюминесцентных и фотосенсибилизационных свойств, а также была изучена стабильность кластерных комплексов молибдена в водных растворах. Особое внимание было уделено изучению влияния кластерных комплексов и материалов на их основе на биологические объекты, такие как клеточные культуры и мелкие лабораторные животные.

Методология исследования включает в себя этапы получения кластерных комплексов методом высокотемпературного ампульного синтеза и дальнейшей их модификации в условиях синтезов в растворах с использованием солей серебра или синтеза в расплаве про-лиганда т.е. органического соединения способного выступать в качестве лиганда. Характеризация полученных соединений проводилась на современном оборудовании при использовании общепризнанных методов, таких как рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, элементные CHNS и **EDS** (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) анализы, спектроскопия ядерного магнитного резонанса и др. Рентгеноконтрастные свойства кластерных комплексов исследовались на компьютерном томографе и ангиографе в НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина и ННИИТО им. Я.Л. Цивьяна. Рентгенолюминесцентные спектры регистрировались в ИХКиГ СО РАН.

Включение кластерных комплексов в органические полимерные матрицы осуществляли методами пропитки раствором кластерных комплексов заранее приготовленных полимеров, радикальной сополимеризации кластерного комплекса с мономерами или методом соосаждения раствора полимера с кластерным комплексом. Включение кластерных комплексов в MIL-101 и его модифицированные производные проводили методом пропитки. Частицы аморфного диоксида кремния содержащие кластерные комплексы в своем составе получали аммиачным гидролизом тетраэтилортосиликата в присутствии кластерных комплексов двумя методами: микрочастицы – модифицированный метод Штобера, наночастицы – микроэмульсионный метод.

Морфология координационных полимеров и нерастворимых в воде материалов была изучена методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Водорастворимые материалы на основе PSS были исследованы с помощью гель-проникающей хроматографии. Спектры люминесценции для полученных веществ регистрировались при помощи чувствительного к красному свету датчика. Квантовые выходы определены с использованием системы измерения абсолютных квантовых выходов фотолюминесценции Hamamatsu Photonics, C9920-03.

Биологические исследования проводились совместно с НИИКЭЛ – филиал ИЦиГ СО РАН, ФИЦ ФТМ, НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина, ННИИТО им. Я.Л. Цивьяна и ГНЦ

ВБ «Вектор» на клеточных линиях карциномы гортани человека (**Hep-2**), карциномы шейки эпителия человека (**HeLa**), диплоидной культуры клеток человека (**MRC-5**) и перитонеальных макрофагах. Цитотоксичность материалов изучалась с использованием МТТ-теста. Количество живых, мертвых и апоптотических клеток определяли с помощью метода двойного окрашивания Hoechst 33342/PI. Визуализацию клеток проводили с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, конфокальной лазерной сканирующей микроскопии и флуоресцентной микроскопии. Кинетику проникновения материалов в клетку и их выведения изучали методом проточной цитометрии. Для определения фотоиндуцированной цитотоксичности использовалась лампа с длиной волны $\lambda \geq 400$ нм, а жизнеспособность клеток после облучения определяли методом МТТ.

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

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, электрохимических, люминесцентных свойствах, а также стабильности и реакционной способности новых октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Разработаны методы получения различных материалов на основе органических полимеров, металл-органического координационного полимера MIL-101 и аморфного диоксида кремния, содержащих кластерные комплексы. Продемонстрирована высокая рентгеноконтрастность кластерных комплексов молибдена и рения, что позволяет рассматривать их в качестве основы новых высокорентгеноконтрастных препаратов для ангиографии и компьютерной томографии. Полученные данные о низкой токсичности водорастворимых кластерных комплексов рения с фосфиновыми лигандами на клеточных культурах и мелких лабораторных животных позволяют спланировать дальнейшие их синтетические модификации, направленные на снижение токсичности таких соединений.

При систематическом изучении фото- и рентген-индуцированных люминесцентных, а также фотосенсибилизационных свойств кластерных комплексов выявлены некоторые закономерности зависимости фотофизических параметров от внутреннего и внешнего лигандного окружения, что позволит целенаправленно получать кластерные комплексы с заданными фотофизическими показателями.

Полученные данные о закономерностях включения кластерных комплексов в различные матрицы-носители, типах реализуемых взаимодействий между кластерным комплексом и используемой матрицей, морфологии полученных материалов, а также химических и биологических свойствах позволяют спрогнозировать пути их возможного применения. Так, использование кислород-непроницаемых органических полимеров позволяет говорить о перспективе таких веществ с точки зрения биовизуализации, в то время как кислород-проницаемые органические полимеры имеют высокий потенциал в области

разработки агентов для фотодинамической терапии и фотоактивных антибактериальных материалов. Соединения на основе MIL-101 перспективны в качестве агентов для биовизуализации, фотодинамической терапии, а также адресной доставки и пролонгации действия препарата. Наноразмерные частицы диоксида кремния, содержащие кластерный комплекс, проявили себя как перспективные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии, в то время как микрочастицы SiO₂ – как люминесцентные маркеры и доставщики белков в клетки.

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

На защиту выносятся:

- оригинальные данные по синтезу 37 новых октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, 28 из которых были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа;
- данные по рентгеноконтрастным свойствам гексацианидных кластерных комплексов молибдена и рения;
- методы включения октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения в различные матрицы, такие как органические полимеры, металл-органический координационный полимер MIL-101 и аморфный диоксид кремния;
- данные по фото- и рентген-индуцированным люминесцентным и фотосенсибилизационным свойствам серии халькогенидных кластерных комплексов рения и галогенидных кластерных комплексов молибдена и материалов на их основе;
- результаты исследования состава и морфологии полученных материалов и типов взаимодействия, реализующихся между кластерным комплексом и матрицей в процессе получения материалов, а также влияние количества включаемого комплекса на эти характеристики;
- результаты изучения биологических свойств кластерных комплексов и кластер-содержащих материалов на различных клеточных культурах, такие как цитотоксичность, внутриклеточное проникновение и выведение из клетки, распределение в клетке, механизмы поглощения, генерация активных форм кислорода внутри клетки, люминесцентная визуализация внутри клетки, доставка белков, фотоиндуцированная цитотоксичность, а также фотоиндуцированные антибактериальные свойства;
- результаты исследования острой токсичности и распределение кластерных комплексов во внутренних органах лабораторных животных, а также ангиография и компьютерная томография лабораторных крыс с использованием водных растворов кластерных комплексов рения в качестве рентгеноконтрастного препарата.

Личный вклад автора. Цель и задачи работы, а также пути их решения определены и сформулированы соискателем. Разработка методик синтеза новых октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, определение их строения и изучение физико-химических свойств, получение и характеристика полимерных материалов, допированных металлокластерными комплексами, подготовка образцов для изучения биологических свойств, анализ и обобщение полученных результатов, а также подготовка статей к публикации были осуществлены непосредственно автором или под его руководством. Часть экспериментальной работы, посвященная соединениям на основе МП-101, выполнена аспирантом А.М. Чеплаковой (ИНХ СО РАН). Образцы кластерных комплексов рения с полиэтиленмином были приготовлены к.х.н. Ю.Г. Елистратовой (ИОФХ им. А.Е. Арбузова, Казань). Основную часть изучения люминесцентных свойств кластерных комплексов проводил д.х.н. К.А. Брылев (ИНХ СО РАН). Получение и изучение допированных люминесцентными кластерными комплексами полимерных материалов на основе РММА проводились в сотрудничестве с к.х.н. О.А. Ефремовой (Университет Астана и Университетом Халла, Великобритания). Под руководством соискателя защищено две кандидатских диссертации (Н.А. Воротникова, ИНХ СО РАН, 2018 г и Ю.А. Воротников, ИНХ СО РАН, 2019 г) по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, результаты которых вошли в данную работу. Также, автор синтезировал часть обсуждаемых в работе соединений и занимался расшифровкой рентгеноструктурных данных. Все эксперименты с биологическими материалами проводились к.б.н. А.О. Соловьевой (НИИКЭЛ – филиал ИЦиГ СО РАН), к.б.н. А.А. Красильниковой (НГУ) и аспирантом Т.Н. Позмоговой (НГУ, НИИКЭЛ – филиал ИЦиГ СО РАН). Анализ и обобщение полученных результатов по биологической части также осуществлялся при непосредственном участии соискателя.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях и семинарах: VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012» (Новосибирск, 2012), IIIrd и IVth International Workshop on Transition Metal Clusters (Беникасим, 2012; Новосибирск, 2014), V Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых с международным участием «Цивьяновские чтения» (Новосибирск, 2012), II Международный форум «Инновации в медицине» (Новосибирск, 2013), Школа-конференция молодых ученых посвященная памяти профессора С. В. Земскова “Неорганические соединения и функциональные материалы” (Новосибирск, 2013), VIII, IX Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии “Менделеев - 2014” (Санкт-петербург, 2014, 2015), The 8th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization (Порнише, 2014), XXVI и XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Казань, 2014; Нижний Новгород, 2017), The 2nd International Conference on Modern Applications of Nanotechnology (Минск, 2015), MedChem-2015 (Новосибирск, 2015), IUPAC 2015, 45th World Chemistry Congress (Пусан, 2015), 2016 Japan-Russia Joint seminar “Advanced materials synthesis process and nanostructure” (Сендай, 2016), Лимфология: от

фундаментальных исследований к медицинским технологиям (Новосибирск, 2016), International workshop “CLUSPOM-Altay” 2016 on metal clusters and polyoxometallates (Катунь, 2016), CLUSPOM-1 (Rennes, 2016), 42nd International Conference on Coordination Chemistry (Брест, 2016), The international symposium systems biology and biomedicine (Sbiomed-2016) (Новосибирск, 2016), XIII и XIV Международная конференция Спектроскопия координационных соединений (Туапсе, 2016, 2017), V Молодежная конференция по молекулярной и клеточной биологии института цитологии РАН (Санкт-Петербург, 2016), Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures (Новосибирск, 2016), Advanced Materials Synthesis process and Nanostructure (Сендай, 2017), Байкальской школы конференции БШКХ-2017 (Иркутск, 2017), IV Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017 (Новосибирск, 2017), IX International Voevodsky Conference (Новосибирск, 2017), CLUSPOM 2018 (Жиф-сюр-Иветт, 2018), Всероссийский кластер конференций по неорганической химии «InorgChem 2018» (Астрахань, 2018), British Council Researcher Links Workshop “Prevention of microbial contamination of biomaterials for tissue regeneration and wound healing” (Ланкастер, 2018).

Публикации. Результаты работы опубликованы в профильных российских (8 статей) и международных (24 статей) журналах. Все журналы входят в списки индексируемых базами данных Web of Science, Scopus или РИНЦ. Кроме того, результаты представлены в тезисах 74 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 401 странице, включая 249 рисунков и 80 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (614 источников). Все представленные в работе результаты опубликованы, в связи с чем необходимые детали могут быть найдены в соответствующих публикациях.

Диссертационная работа выполнялась в рамках планов научно-исследовательской работы ИНХ СО РАН, а также при поддержке грантов РФФИ (12-03-31670, 14-03-92612, 14-04-01816, 15-33-20083 и 17-03-00140), РФФИ (14-14-00192 и 15-15-10006) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (МК-4054.2015.3 и МК-180.2017.3).

ГЛАВА 1. Обзор литературы

Термин «металлокластер» (англ. *cluster* – гроздь, рой, скопление) был введен в 1964 году американским ученым-химиком Франком Альбертом Коттоном (англ. *Frank Albert Cotton*) в статье, опубликованной в журнале *Inorganic Chemistry*: “...some compounds belonging to a general class for which we have suggested the name “**metal atom cluster**” compounds. The term *cluster* seems an appropriate one for a finite group of metal atoms which 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.” [1]. Данную фразу можно перевести на русский язык как: «...некоторые соединения, принадлежащие к общему классу, для которых мы предложили название «металлокластерные» соединения. Термин кластер кажется подходящим для ограниченной группы атомов металла, которые удерживаются вместе главным образом или, по крайней мере в значительной степени, связями непосредственно между атомами металла, хотя некоторые атомы неметалла также могут быть тесно связаны с кластером.» Таким образом, понятия «металлокластер», «кластер» или «кластерный комплекс» используются в координационной химии для обозначения веществ, молекулы которых содержат остов из атомов металлов, соединенных ковалентными связями металл-металл.

Одними из первых представителей соединений данного типа являются дихлорид молибдена и его производные. Несмотря на то, что MoCl_2 впервые был получен в далеком 1848 году [9], лишь в 1945-1946 годах, со становлением метода рентгеноструктурного анализа, была определена истинная структура производных дихлорида молибдена, кристаллизующихся из растворов, а именно $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{14}$ и $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)(\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{O})_6$ [10, 11]. Данные исследования убедительно показали, что кристаллическая решетка всех этих производных включает группировку $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$. Каждая такая группа представляет собой октаэдр из атомов молибдена (рис. 1а), вписанных в куб из атомов хлора, таким образом, что каждый атом хлора находится над гранью октаэдра Mo_6 и связан с тремя атомами молибдена, образуя μ_3 -мостиковый лиганд. В последствии для определения такой группы атомов стали использовать термин «кластерное ядро» (рис. 1б). Кластерное ядро функционирует как центральная группа атомов в серии производных дихлорида молибдена и способна связывать шесть атомов или молекул, выступающих в качестве терминальных лигандов. При этом геометрия связывания, ввиду жёсткости кластерного ядра, всегда остается октаэдрической (рис. 1в).

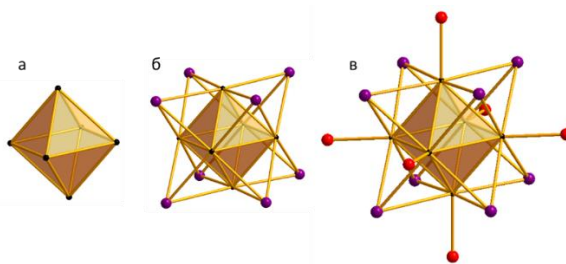


Рис. 1. Типичное строение октаэдрических кластерных комплексов типа $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]$

В дальнейшем такая геометрия и строение было обнаружено не только для хлоридов молибдена, но и для других галогенидов (бромидов и иодидов) [12], а также галогенидов вольфрама [13]. В 1971 году было установлено, что октаэдрическая геометрия кластерного ядра присуща и халькогенидам молибдена, более известным как сверхпроводящие фазы Шевреля (*Chevrel phases*). Более того, впоследствии, в 1983 году, такая архитектура комплексов была открыта для халькогенидов и халькогалогенидов рения и позже, в 1993 году, технеция [14, 15]. Таким образом, образование октаэдрических галогенидных/халькогенидных кластерных комплексов с общей формулой $[\{M_6Q_8\}L_6]^n$, где Q и L – внутренние и внешние (апикальные) лиганды соответственно, присуще 4d- и 5d-металлам 6 и 7 групп Периодической системы. Именно таким октаэдрическим кластерным комплексам и прикладным аспектам развития их химии, включая перспективы их применения в биологии и медицине, посвящен настоящий обзор литературы.

1.1. Октаэдрические кластерные комплексы молибдена

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена, как это отмечено выше, можно разделить на 2 основные группы по типу внутреннего μ_3 -мостикового лиганда, а именно на галогенидные и халькогенидные.

1.1.1. Галогенидные кластерные комплексы молибдена

Первая группа относится к так называемым галогенидным кластерным комплексам с общей формулой $[\{Mo_6X_8\}L_6]^n$, где X – Cl, Br или I. Такие кластерные комплексы являются производными дигалогенидов молибдена и, как следствие, формальная степень окисления атомов Mo равна +2, а заряд кластерного ядра $\{Mo_6X_8\}$, соответственно 4+. Таким образом октаэдр Mo_6 содержит 24 кластерных скелетных электрона (КСЭ), формально отвечающих за образование 12 двухэлектронных связей Mo-Mo.

1.1.1.1. Методы получения дигалогенидов молибдена

1.1.1.1.1. Дихлорид молибдена

Первые примеры получения галогенидов, а точнее хлоридов и бромидов молибдена, относят к работам *W. Blomstrand* 1859 года [16]. Их получали взаимодействием металлического молибдена с хлорирующими агентами (такими как хлорид ртути) или бромом, соответственно. Однако, в то время было чрезвычайно сложно понять строение полученных комплексов. К 1910 году была установлена только эмпирическая формула для хлоридных кластерных комплексов молибдена и было показано, что лишь 1/3 атомов хлора подвержены замещению при действии щелочи [17] или при действии солей серебра [18]. Также было выявлено, что молибден в таких соединениях находится в степени окисления +2. В работе *L. Crossman* была детально изучена система связей в $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$ [19]. Чуть позже *F.A. Cotton* опубликовал расчеты молекулярных орбиталей для $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$ [20].

В 1945-1946 годах в работах *C. Brosset* [10, 11] было проведено детальное изучение строения $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$ на примере соединений $H_2[\{Mo_6Cl_8\}(OH)_6] \cdot 12H_2O$ 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, а в 1950 году *P. Vaughan* изучил структуру кластерного ядра на примере $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$ [21]. Позже в 1967 году было показано, что сам бинарный дихлорид молибдена MoCl_2 также является кластерным комплексом и представляет собой слоистое соединение [13], в котором четыре внешних лиганда из шести связаны с двумя соседними кластерными комплексами в экваториальной плоскости, что соответствует итоговой формуле $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}]$ (или $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$) [22] (рис. 2). Позже была показана изоструктурность дихлорида молибдена и двух других дигалогенидов, а именно дибромида и диiodида [23, 24].

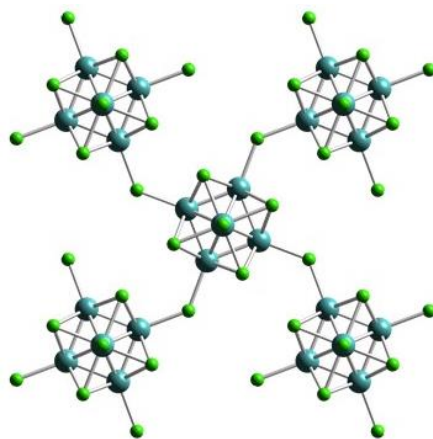
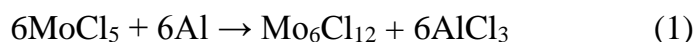


Рис. 2. Строение $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}]$

Способы получения дихлорида молибдена можно разделить на два типа: восстановление высших хлоридов молибдена металлами, например, алюминием [25] (уравнение реакции 1) или их термическое разложение (уравнение реакции 2). В настоящее время дихлорид молибдена получают путем взаимодействия стехиометрических количеств пентахлорида молибдена и металлического молибдена (уравнение реакции 3) в запаянной вакуумированной ампуле при температуре 800°C , в течение 72 часов. Прямое получение дихлорида молибдена из молибдена и хлора осложняется агрегатным состоянием молекулярного хлора при стандартных условиях.

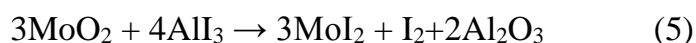
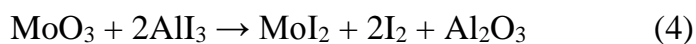


Одним из наиболее важных и хорошо изученных хлоридных кластерных соединений молибдена является, так называемая хлормолибденовая кислота состава $\text{H}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, которая получается при кипячении $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ в концентрированной соляной кислоте [26]. При последующем упаривании раствора образуются игольчатые кристаллы желтого цвета. Важность этого вещества, как отмечает *J. C. Sheldon*, заключается в том, что при перекристаллизации из хлористоводородной 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 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$.

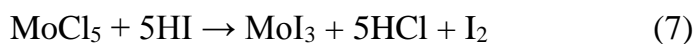
1.1.1.1.2. Дибромид и диiodид молибдена

Первые синтезы дибромид молибдена MoBr_2 (или $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$) заключались либо в разложении трибромид молибдена MoBr_3 в инертной атмосфере при температуре 350°C [16, 27], либо в пропускании паров брома с газом-носителем над нагретым до $700\text{--}800^\circ\text{C}$ металлическим молибденом. В работе [28] была уточнена структура и особенности химических связей $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путем нагревания порошка металлического молибдена и HBr в запаянной ампуле при температуре 700°C и давлении 3000 атм.

Диiodид молибдена MoI_2 (или Mo_6I_{12}) впервые был получен путем нагревания MoCl_5 в токе сухого HI [29]. Отмечается, что нагревание в запаянной ампуле смеси молибдена и иода приводит к образованию двух продуктов – диiodида и триiodида молибдена. Однако нагрев этой же смеси без доступа кислорода приводит к получению чистого Mo_6I_{12} . Было показано, что действие расплавленного иодида алюминия на окислы молибдена также приводит к образованию диiodидов молибдена (уравнения реакций 4, 5) [30].



Еще один метод синтеза диiodида молибдена, включает в себя разложение триiodида (уравнение реакции 6), полученного по реакции (уравнение реакции 7) в вакууме (10^{-3} мм рт.ст.) при 100°C [13, 31].



Известен также способ получения дибромид и диiodид молибдена из MoCl_2 и LiX ($X = \text{Br}$ или I). Несмотря на устойчивость и инертность внутренних (μ_3 -мостиковых) лигандов, в условиях расплавных реакций и высоких температур все же происходит их 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 добавляют 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 ($X = \text{Br}, \text{I}$) [12]. Позже было показано, что добиться полного замещения внутренних лигандов крайне сложно, зачастую получают смеси различного состава, содержащие смешанно-галогенидные кластерное ядро $\{\text{Mo}_6\text{X}_n\text{X}'_{8-n}\}^{2+}$ ($n = 0\text{--}8$) [32, 33].

В настоящее время дибромид и диодид молибдена Mo_6X_{12} получают путем высокотемпературного ампульного синтеза из стехиометрических количеств молибдена и галогена в запаянной кварцевой ампуле ($\text{X} = \text{Br}$ [13, 34], и $\text{X} = \text{I}$ [13]) в течение 24-72 часов с количественным выходом.

1.1.1.2. Начало развития химии галогенидных кластерных комплексов молибдена

На заре развития кластерной химии галогенидов молибдена (II) большинство исследований были проведены именно на хлоридных кластерных комплексах. Данный факт прежде всего обусловлен лучшей растворимостью и большей реакционной способностью именно дихлорида молибдена, в сравнении с бромидным и иодидным аналогами. Так, например, в литературе отмечается, что в отличие от дихлорида молибдена, MoBr_2 слабо растворяется в распространенных органических растворителях и практически нерастворим в воде. Дибромид $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_2\text{Br}_{4/2}]$ может быть лишь незначительно растворен в смеси этанол/вода (1/1) при использовании аппарата Сокслета в течение трех дней [35]. В свою очередь MoI_2 абсолютно нерастворим ни в одном из использованных растворителей.

1.1.1.2.1. Хлоридные кластерные комплексы молибдена

Таким образом, первые шаги по получению кластерных комплексов молибдена с различными лигандами были осуществлены именно для хлоридного кластерного комплекса, а точнее для MoCl_2 . Как упоминалось выше, дихлорид молибдена прекрасно растворяется в горячей соляной кислоте, и после охлаждения полученного раствора происходит образование крупнокристаллического продукта хлормолибденовой кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [36], нагрев которой в вакууме приводит к отлету кристаллизационных молекул воды и двух молекул HCl с образованием чистого MoCl_2 . В дальнейшем было показано, что дихлорид молибдена растворяется в других галогеноводородных кислотах (HBr и HI), при этом происходит замещение всех терминальных атомов хлора на соответствующий галоген, с последующей кристаллизацией кластерных комплексов $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{X}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [26]. Нагрев в вакууме полученных соединений также приводит к удалению кристаллизационных молекул воды и двух молекул HX , с образованием полимерных продуктов $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{X}_2\text{X}_{4/2}]$. При дальнейшем изучении комплексов $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{X}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) было обнаружено, что их прозрачные водные растворы при нейтральном pH быстро образуют осадки, отвечающие общей формуле $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{X}_y(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $y + z = 4$ [26]. В случае же увеличения pH раствора до 8,5, происходит образование желтого желатинообразного осадка соединения состава $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При использовании разбавленного раствора аммиака удалось получить $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кристаллической форме. Количество воды в данном соединении точно установлено не было, так как вода легко теряется при высушивании на воздухе. Кроме того, стоит отметить, что из разбавленных щелочных растворов ($\text{pH} > 8,5$) можно выделить гексагидрокси кластерный комплекс

$M_2[\{Mo_6Cl_8\}(OH)_6]$ (M – щелочной металл) [37], однако было замечено, что выдерживание данного кластерного комплекса в сильнощелочном растворе приводит к образованию коричневого осадка представляющего собой смесь соединений $Mo(OH)_3$ и $[\{Mo_6Cl_{8-x}(OH)_x\}(OH)_4(H_2O)_2] \cdot nH_2O$, т.е. происходит полный гидролиз кластерного комплекса с разрушением кластерного ядра [38, 39]. Таким образом, можно сделать заключение, что кластерное ядро $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$ устойчиво в широком интервале концентраций в кислой среде, но крайне чувствительно к действию щелочей.

Одной из выделяющихся работ, включающей гидролиз дихлорида молибдена, является статья [40], которая посвящена изучению интеркаляции/сорбции свежеприготовленного аквагидрокси комплекса $[\{Mo_6Cl_8\}(OH)_4(H_2O)_2] \cdot nH_2O$ минерала Монтмориллонит $((Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O)$, относящемуся к подклассу слоистых силикатов. Авторы данной работы пришли к заключению, что кластерный комплекс прекрасно сорбируется на поверхности минерала и удерживается там при помощи водородных взаимодействий.

Кроме взаимодействия с водными растворами кислот и щелочей были сделаны попытки получить координационные соединения с различными донорами электронных пар. Одной из первых таких попыток было взаимодействие $(H_3O)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$ с роданидом калия. При этом происходило полное замещение терминальных лигандов на NCS^- , с образованием кластерного комплекса $K_2[\{Mo_6Cl_8\}(NCS)_6]$, однако работы по выделению его в чистом виде не увенчались успехом [37].

Другая работа была посвящена получению серии соединений с N,N-диметилформамидом (ДМФА, DMF) и диметилсульфоксидом (ДМСО, DMSO) в качестве терминальных лигандов из Mo_6Cl_{12} . В результате были получены новые соединения, а именно $[\{Mo_6Cl_8\}L_2Cl_4]$, $[\{Mo_6Cl_8\}L_2(CH_3SO_3)_4]$ и $[\{Mo_6Cl_8\}L_6](ClO_4)_4$ (L – ДМФА или ДМСО). Стоит отметить, что комплексы $[\{Mo_6Cl_8\}L_2(CH_3SO_3)_4]$ и $[\{Mo_6Cl_8\}L_6](ClO_4)_4$ были получены с добавлением соответствующих солей: мезилата и перхлората серебра [18]. Как и в случае с ДМФА и ДМСО, добавление $AgClO_4$ к раствору Mo_6Cl_{12} в метаноле приводит к образованию гексаметанольного кластерного комплекса $[\{Mo_6Cl_8\}(CH_3OH)_6](ClO_4)_4$ [18].

Вместо солей серебра можно использовать слабую растворимость хлорида натрия в спиртовых растворах. Именно эта движущая сила реакции, а именно образование нерастворимого в спирте $NaCl$, была использована авторами статьи [41]. Взаимодействием натриевых солей фенола, тиофенола и их фтор-производных, а также метилата натрия с раствором Mo_6Cl_{12} в абсолютном метаноле в присутствии различных органических катионов были получены шестизамещенные комплексы состава $A_2[\{Mo_6Cl_8\}L_6]$ (L = OC_6H_5 , OC_6F_5 , SC_6H_5 , SC_6F_5 , OCH_3 ; A = Ph_4As^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+). Также в этой работе взаимодей-

ствием $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ с плавиковой кислотой, фторидом аммония или цезия в различных условиях были получены фтор-содержащие кластерные комплексы состава $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_{0.59}\text{F}_{3.41}]$, $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{F}_3\text{OH}]$, $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{F}_6]$ и $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{F}_6]$.

Отдельно можно выделить работу по изучению взаимодействия $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{X}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с третичными фосфинами, а именно триэтилфосфином, трипропилфосфином, диэтилфенилфосфином и этилдифенилфосфином. В зависимости от условий и времени реакции были выделены продукты, которые по данным элементного анализа соответствуют общим формулам $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PL}_3)_2\text{Cl}_4]$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PL}_3)_3\text{X}_3]$, где PL_3 – третичный фосфин [42]. Отметим, что исходные соединения $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{X}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{X}_6]$ были получены методом Шелдона (см. ниже). Позже, на примере трипропил-, трибутил- и трипентилфосфинов, а также триэтил- и трипропилфосфиноксидов [43] было показано, что при их взаимодействии с $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ образуются нейтральные кластерные комплексы состава $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PL}_3)_2\text{Cl}_4]$, $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OPL}_3)_2\text{Cl}_4]$, без образования трехзамещенных $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PL}_3)_3\text{X}_3]$ комплексов. При этом авторами, путем хроматографического разделения, были выделены *цис*- и *транс*-изомеры полученных комплексов. Кроме того, авторы пошли дальше и предложили способ замещения некоторых оставшихся терминальных атомов хлора на алкильные группы. Для этого, полученные фосфиновые комплексы вовлекали в реакцию с триалкилалюминием, что в последствии приводило к замещению двух или трёх атомов хлора на соответствующий алкильный фрагмент, с образованием комплексов с общей формулой $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PL}_3)_2(\text{Alk})_2\text{Cl}_2]$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PL}_3)_2(\text{Alk})_3\text{Cl}]$ ($\text{Alk} = n\text{-C}_n\text{H}_{n+1}$, $n = 1-6$, $\text{L} = \text{-CH}_2\text{-Ph}$ или $\text{-C}\equiv\text{C-Ph}$) [44, 45]. Стоит упомянуть, что позже удалось получить соединение *цис*- $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_4]$ взаимодействием *транс*- $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{P}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3)_2\text{Cl}_4]$ с избытком триэтилфосфина [46].

1.1.1.2.2. Бромидные и иодидные кластерные комплексы молибдена

Изучение химии бромидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена шло по следам хлоридных кластерных комплексов. Одни из первых работ, посвящённые химическим превращениям дибромиды молибдена, описывают взаимодействие $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$ с растворами щелочей разной концентрации. При использовании концентрированного раствора щелочи происходит разложение дибромиды с образованием чёрной гидратированной гидроокиси молибдена (III). Однако при использовании разбавленного раствора щелочей происходит растворение $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$. Последующее добавление избытка кислоты к раствору приводит к выпадению желтого желатинообразного осадка, но перевод в слабощелочную среду (добавлением нитрата аммония) сопровождается выделением плотного, хорошо отделяющегося осадка состава $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [12]. Обработка диiodиды молибдена слабыми растворами щелочи дает коричневый раствор из которого медленно выпадает осадок состава $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, однако определить кристаллическую структуру для гидрата определенного состава не удалось [12]. Как и в случае с хлоридным аквагидрокси комплексом, бромидный и иодидный комплексы

также подвержены гидролизу кластерного ядра при долгом хранении в растворах щелочей [47].

При взаимодействии с галогенводородными кислотами $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для $\text{X} = \text{Br}$ или I , как и в случае с $\text{X} = \text{Cl}$, происходит замещение гидроксо-групп на соответствующий галоген. Однако, замещение останавливается на нейтральном соединении состава $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_4]$, где $\text{X} = \text{Br}$ или I , X' – галоген соответствующей галогенводородной кислоты (при $\text{X} = \text{X}'$ образуется обычный дигалогенид) [12], в то время как при $\text{X} = \text{Cl}$ происходит образование хлормолибденовой кислоты $\text{H}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ [26]. В 1962 году *J. C. Sheldon* предложил метод, позволяющий получить гексагалогенидные кластерные комплексы молибдена. Метод заключается во взаимодействии $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с горячей галогенводородной кислотой в присутствии галогенида четвертичного аммониевого основания. Так были получены соединения состава $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}; \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [12]. Данный метод стал известен как метод Шелдона (*method of Sheldon*) и широко использовался для синтеза солей $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$ вплоть до конца 90-х годов XX века. Как отмечалось позже, данным методом можно получать не только соли четвертичных аммониевых оснований, но и соли тетрафениларсония и цезия [48]. Схожим методом, а именно растворением $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_4]$ в горячей пиридине с добавлением избытка соответствующей галогенводородной кислоты, были получены соли типа $(\text{PyH})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]$ [49]. Следует отметить, что метод Шелдона не позволяет получить соли анионов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$.

Кластерный анионный комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ удалось получить лишь к 1971 году, в виде нерастворимой соли ртути (II), а именно $\text{Hg}[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ [50]. Общая методика синтеза, применяемая в данной работе, заключалась во взаимодействии дигалогенида молибдена с HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в запаянной ампуле в интервале температур от 280 до 450°C. Данный метод позволил получить большую серию соединений типа $\text{Hg}[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]$ (X и $\text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), однако получить $\text{Hg}[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Br}_6]$ данным методом так и не удалось. Позже данная работа была расширена серией комплексов с общей формулой $\text{M}[\{\text{Mo}_6\text{X}_{8-x}\text{X}'_x\}\text{X}_{6-y}\text{X}'_y]$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Pb}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; x = 0-8, y = 0-6$) [51, 52].

В 1974 году *W.C. Dorman* и *R.E. McCarley* опубликовали работу [25], в которой был предложен альтернативный метод получения хлор- и броммолибденовой кислот $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ или Br). Предложенный метод (известный как метод *Дормана и МакКарли*, *method of Dorman and McCarley*) заключается во взаимодействии пентахлорида молибдена (MoCl_5) с металлическим алюминием (Al) в присутствии соответствующих галогенидов натрия (NaX) и алюминия (AlX_3) в запаянном стеклянном реакторе при температуре 450°C при постоянном встряхивании. После чего полученный продукт растворяют в 1 М HCl или HBr и после выделения перекристаллизовывают из этанола. Метод Дормана и МакКарли также, как и метод Шелдона, широко использовался до конца 90-х годов XX века.

1.1.1.3. Открытие люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств галогенидных кластерных комплексов молибдена

1.1.1.3.1. Первые работы по изучению люминесценции и окислительно-восстановительных свойств

В 1981 году, в работе *H.V. Gray*, впервые было показано наличие люминесценции (а точнее, фосфоресценции) в красной области спектра ($\lambda_{эм} \sim 760$ нм) для октаэдрических кластерных комплексов молибдена, как в твердом теле, органических растворителях (для $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$), так и в солянокислом водном растворе (для $(H_3O)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$) [53] (рис. 3).

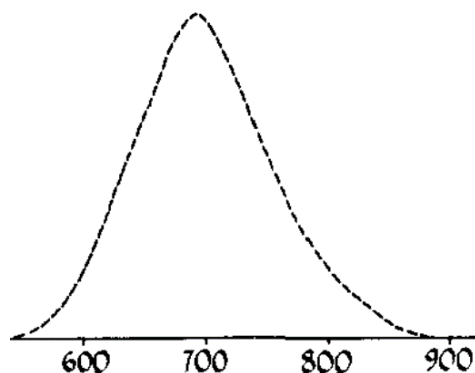


Рис. 3. Спектр люминесценции $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$ в ацетонитриле

Некорректированные значения квантовых выходов люминесценции ($\Phi_{эм}$), относительно $[Ru(bipy)_3]^{2+}$, составили 0,04 и 0,005 в ацетонитриле и водном растворе HCl, соответственно. При этом времена жизни люминесценции ($\tau_{эм} = 120$ мкс для твердого $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$ и 20 мкс для раствора $(H_3O)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$) увеличивались (210 и 80 мкс, соответственно) при понижении температуры до с 300 до 80К. Также впервые было продемонстрировано наличие люминесценции для бромидного кластерного комплекса молибдена $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}Br_6]$, значения максимума эмиссии ацетонитрильного раствора которого составило $\lambda_{эм} = 775$ нм. В этой же работе, авторы показали квази-обратимое одноэлектронное окисление $24\bar{e}$ кластерного комплекса (т.е. комплекса $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ обладающего 24 КСЭ) до $23\bar{e}$ состояния $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^-$ (содержащего 23 КСЭ) с потенциалом полуволны $E_{1/2}([\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{-/2-}) = 1,29$ В относительно Ag/0,1 М AgNO₃. Кроме того, была показана возможность передачи электрона с возбужденного состояния кластерного комплекса на молекулу акцептор, такую как метилвиологен (1,1'-диметил-4,4'-дипиридилий), что сопровождается тушением люминесценции кластерного комплекса.

Открытие данных свойств кластерных комплексов молибдена стало толчком к новому витку развития химии и физикохимии описываемых соединений. Именно с этой работы начались исследования не только химических превращений в кластерных комплексах

сах, но и всестороннее изучения фотофизических, фотохимических и окислительно-восстановительных процессов, протекающих с участием галогенидных кластерных комплексов молибдена.

Чуть позже были проведены более детальные исследования люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств как для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, так и для бромидного аналога $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ [54]. Максимум эмиссии скорректированного спектра люминесценции и скорректированный квантовый выход для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ в растворе ацетонитрила составили $\lambda_{\text{эм}} = 805$ нм и $\Phi_{\text{эм}} = 0,19$ (некорректированные $\lambda_{\text{эм}} = 760$ нм и $\Phi_{\text{эм}} = 0,04$), соответственно. Также было уточнено значение максимума эмиссии и определены время жизни люминесценции и квантовый выход в растворе в ацетонитриле: $\lambda_{\text{эм}} = 825$ нм, $\tau_{\text{эм}} = 130$ мкс и $\Phi_{\text{эм}} = 0,23$. Кроме того, для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ также было показано квази-обратимое одноэлектронное окисление с потенциалом полуволны $E_{1/2}([\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{-/2-}) = 1,07$ В (отн. Ag/Ag^+) и $1,38$ В (отн. Ag/AgCl). Для $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{-/2-}$ это значение составляет $1,60$ В (отн. Ag/AgCl).

В дальнейшем появились данные по люминесценции иодидного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ [55]. По представленным данным можно сделать выводы, что $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ обладает наименее выраженными люминесцентными свойствами ($\lambda_{\text{эм}}$ – не приведена, $\tau_{\text{эм}} = 84$ мкс, $\Phi_{\text{эм}} = 0,16$). Отметим, что каких-либо других публикаций посвященных изучению комплексов с кластерным ядром $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ вплоть до 1993 года не было опубликовано, даже у данной группы авторов. Также авторы отмечали, что кластерные комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) обладают очень маленькими для подобного рода систем константами излучательного ($k_r \sim 1-2 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$) и безызлучательного ($k_{nr} \sim 5-10 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$) переходов (уравнения 1 и 2).

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

$$\Phi_{\text{эм}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2)$$

1.1.1.3.2. Электрогенерированная хемилюминесценция $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$

Позже эта же научная группа успешно продемонстрировала не только возможность одноэлектронного окисления анионного кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, но также и одноэлектронного восстановления с потенциалом полуволны $E_{1/2}([\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-/3-}) = -1,53$ В (отн. Ag/AgCl) в ацетонитриле, содержащем $0,1$ М Bu_4NClO_4 (рис. 4).

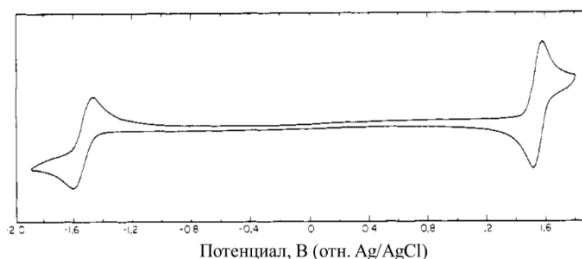


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма 2 мМ раствора $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ в ацетонитриле в присутствии $0,1$ М Bu_4NClO_4 при 25°C

В дальнейшем было показано, что одноэлектронное восстановление, как и окисление, протекает также и в ионных жидкостях таких как $\text{AlCl}_3\text{-EtImzCl}$ (EtImzCl = 1-метил-3-этилимидазолиум хлорид) [56]. Поскольку разница потенциалов между окисленной $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^-$ и восстановленной $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$ формами составляет 3,1 В (соответственно энергии в 3,1 эВ), взаимодействие этих двух частиц может привести к образованию возбужденного кластерного аниона $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-*}$, что приводит к красной/инфракрасной флуоресценции ($\lambda_{эм} = 805$ нм, $\tau_{эм} = 180$ мкс, $\Phi_{эм} = 0,19$) (рис. 5) [57].

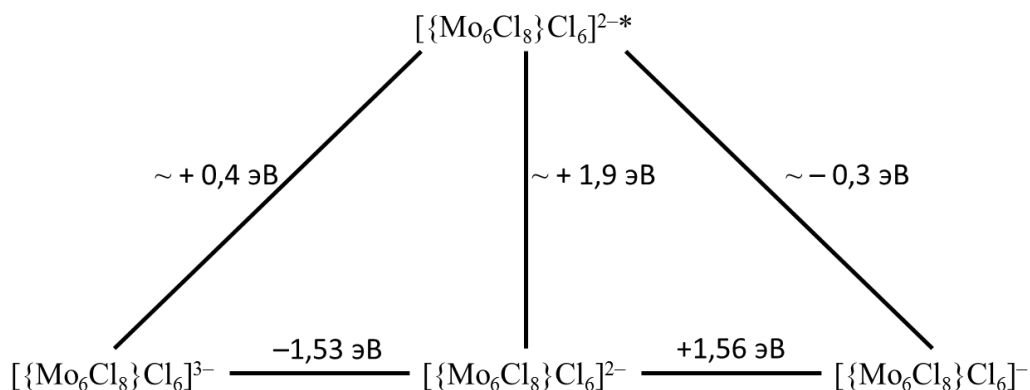


Рис. 5. Модифицированная диаграмма Латимера для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ в ацетонитриле

Таким образом при импульсной подаче напряжения на платиновый рабочий электрод, опущенный в ацетонитрильный раствор $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, с использованием квадратно-волновой вольтамперометрии в интервале потенциалов от 1,80 до $-1,80$ В (отн. Ag/AgCl) была зафиксирована электрогенерированная хемилюминесценция (ЭГХЛ). Полученные таким образом некорректированные спектры эмиссии прекрасно совпадают с некорректированными спектрами $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ при фото-возбуждении (также в растворе ацетонитрила) (рис. 6).

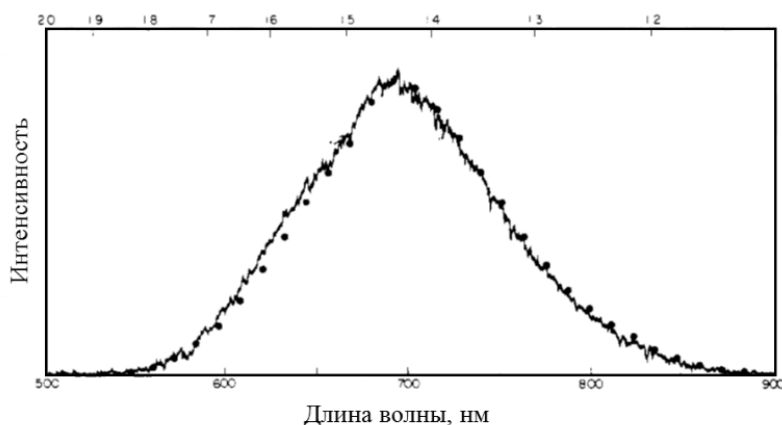


Рис. 6. Спектр ЭГХЛ $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ в ацетонитриле. Чёрные точки показывают фотолуминесценцию $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ в ацетонитриле при возбуждении светом с длиной волны 436 нм

Продолжением данной работы было изучение ЭГХЛ ионов $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в присутствии электроактивных доноров (D^-) и акцепторов (A^+) [58, 59]. Т.е. в исследуемой системе возбужденное состояние кластерного комплекса возникает при взаимодействии окисленной формы $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^-$ с донором D^- (нитроароматические анион-радикалы)

или D (пиридиновые радикалы) или восстановленной формы $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$ с акцептором A^+ (аминоароматические катион-радикалы) по схемам реакций 8-10:



Авторы отмечают, что квантовый выход образования возбужденного состояния Φ_{ec} асимптотически стремится к $0,013 \pm 0,001$ (для $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^- + \text{D}^-$), $0,079 \pm 0,008$ (для $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^- + \text{D}$) и $0,132 \pm 0,006$ (для $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{3-} + \text{A}^+$) с увеличением экзергоничности реакции переноса заряда с восстановленной формы кластера на органический акцептор или с органической молекулы-донора на окисленный кластерный комплекс. Таким образом, авторы показали, что наибольшее значение квантового выхода ЭГХЛ стоит ожидать при использовании электроактивных акцепторов, что также было экспериментально подтверждено. Наибольшее значение квантового выхода ЭГХЛ было достигнуто в случае *трис*-(4-бромфенил)амин и составило 0,025 [59].

1.1.1.3.3. Соединения, обладающие проводниковыми и магнитными свойствами, содержащие катион-радикалы

Кроме изучения влияния органических электроактивных доноров и акцепторов на электрогенерированную хемилюминесценцию, была проделана серия работ, посвященная получению проводниковых материалов на основе кластерных комплексов и органических электронодонорных молекул, таких как производные тетратиафульвалена (**ТТФ**), тетратиапенталена (**ТТП**) [60-65]. Суть данных работ заключалась в получении методом электрокристаллизации кристаллических образцов кластерных комплексов, содержащих в качестве катионной части электронодонорные органические молекулы. Указанным образом была получена серия образцов – комплексов с переносом заряда (*charge-transfer complex*) с общей формулой $(\text{Kat})_n^{2+}[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, где $n = 2$, $\text{Kat} = \text{TM-TTF}$, BPDT-TTF , $\text{F}_4\text{-BPDT-TTF}$, и $\text{F}_2\text{-PDT-EDT-TTF}$; $n = 4$, $\text{Kat} = \text{BEDT-TTF}$, $\text{F}_2\text{-PDT-TTF}$; $n = 6$, $\text{Kat} = \text{BDT-TTP}$; а также $(\text{MeS})_4\text{-TTF})_2^{2+}[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NCS})_6]^{2-}$ и $(\text{BEDO-TTF})_2^{2+}[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ (рис. 7).

Полученная представительная серия соединений обладает полупроводниковыми [63, 64], а также, за счет наличия в структуре катион-радикалов, магнитными [62, 65] свойствами.

Позже, в 2012-2014 годах, данная работа была дополнена новыми соединениями на основе кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ или Br) и различных электронодонорных органических молекул: производные ТТФ, тетратианафтацен, перилен, коронен и др. [66, 67]. Все соединения были получены методом электрокристаллизации, как и ранее описанные комплексы с производными ТТФ. Авторы предположили, что некоторые ком-

плексы, например с короненом, а именно $(\text{coronene})_3^{2+}[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, могут привести обладать свойствами сверхпроводящей фазы, однако ни металлической проводимости, ни сверхпроводимости для данного соединения обнаружено не было.

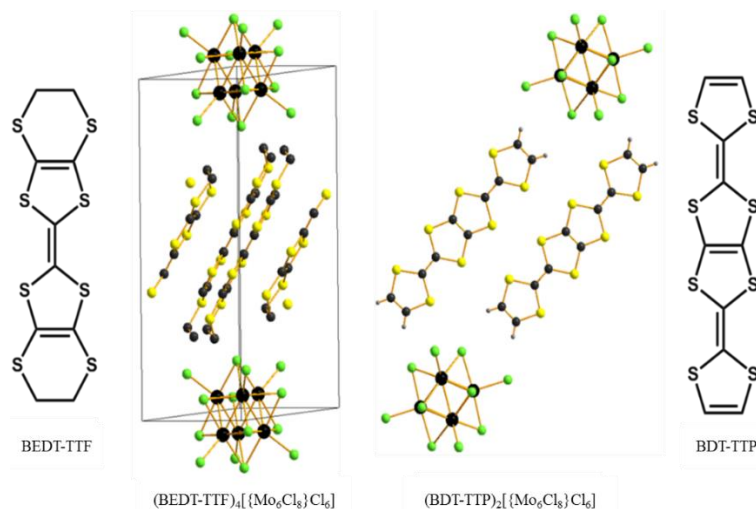


Рис. 7. Фрагменты кристаллических структур кластерных комплексов $(\text{BEDT-TTF})_4[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ и $(\text{BDT-TTP})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$

1.1.1.3.4. Природа люминесценции октаэдрических кластерных комплексов молибдена

Основной упор в исследовании кластерных комплексов молибдена на тот момент был сделан на изучении фотолюминесценции. Уже в 1985 году группой японских ученых *Y. Saito* и *T. Azumi* были сделаны первые попытки разобраться в природе процесса люминесценции октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена [68]. Первым шагом к решению данной проблемы стало определение низшего возбужденного триплетного состояния, из которого и происходит излучательная релаксация, приводящая к люминесценции. Еще в 1964 году *F.A. Cotton* и *T.E. Haas* провели первый расчет молекулярных орбиталей $\{\text{M}_6\text{X}_8\}$ -систем ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{галоген}$) [20] (рис. 8). В той работе была предложена модель, в которой валентные молекулярные орбитали кластерных комплексов собраны из 4d атомных орбиталей шести атомов молибдена.

Позже в статье [68] авторы определили, что высшая занятная молекулярная орбиталь (**ВЗМО**) состоит из d_{yz} и d_{xz} атомных орбиталей и принадлежит к представлению t_{2g} . С другой стороны, низшая свободная молекулярная орбиталь (**НСМО**) состоит из d_z^2 атомных орбиталей и принадлежит к представлению t_{1u} (описываемые координаты атомных орбиталей выбраны в соответствии с работой [20]). Таким образом, в соответствии с теорией описанной в статье [68] было предложено, что при возбуждении электрон, переходя с орбитали t_{2g} на t_{1u} , может оказаться в одном из четырех триплетных состояний: ${}^3T_{1u}$, ${}^3T_{2u}$, 3E_u и ${}^3A_{2u}$. Расчеты энергии возбужденного состояния показали, что низшим триплетным состоянием является ${}^3T_{1u}$. Более того, авторы продемонстрировали дальнейшее расщепление ${}^3T_{1u}$ состояния на подуровни T_{2u} , E_u , T_{1u} и A_{1u} в ряду увеличения энергии при учете спин-орбитального взаимодействия первого порядка.

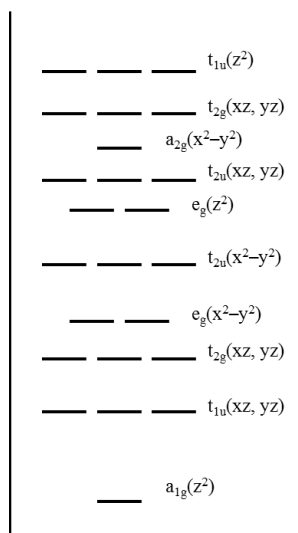


Рис. 8. Диаграмма расположения молекулярных орбиталей для $\{M_6X_8\}$ -систем от 1964 г.

В дальнейшем авторы проделали дополнительную работу по изучению зависимостей времени жизни люминесценции и положения максимума эмиссии от температуры [69]. Авторам удалось определить отношения констант излучательного перехода каждого из подуровней и сопоставить теоретические спектры эмиссии для каждого из подуровней с экспериментально полученными. Авторы отмечают, что несмотря на неполное совпадение экспериментальных спектров люминесценции с расчетными (рис. 9), особенно при повышенных температурах, данная теория подуровней весьма хорошо описывает исследуемую систему. Позже *T. Azumi* и *Y. Saito* [70] более детально описали свою теорию, подкрепив внушительными расчетами.

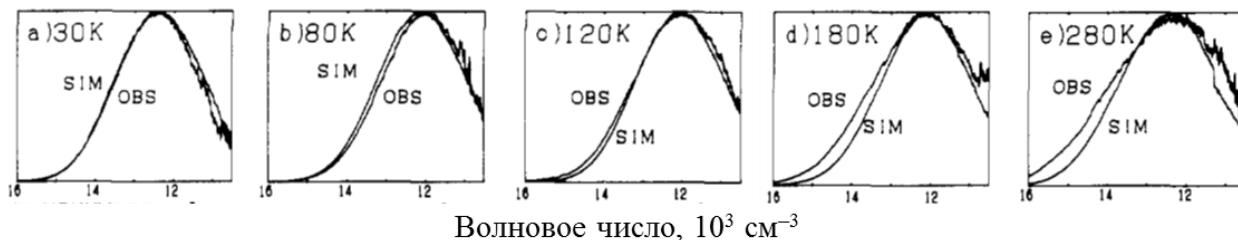


Рис. 9. Сравнение расчетных спектров люминесценции $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ с экспериментальными для $(Et_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$ при разных температурах (OBS – экспериментальный, SIM – расчетный)

Кроме изучения триплетного возбужденного состояния в литературе встречается одна работа, посвященная изучению возбужденного синглетного состояния [71]. Поскольку в отличие от фосфоресценции, возникающей при спин-запрещенном переходе из возбужденного триплетного состояния $^3T_{1u}$ в основное $^1A_{1g}$, переход из синглетного возбужденного состояния в основное является спин-разрешенным, то времена этого процесса релаксации будут небольшими. Поэтому для определения короткоживущей флуоресценции, возникающей при синглет-синглетном переходе, авторы использовали пикосекундный лазер (25 пс). Таким образом, после облучения монокристалла кластерного комплекса $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$ лазером с длиной волны 532 нм, были записаны спектры люминесценции в разных временных промежутках после импульса лазера: 40-200 пс, 360-

520 пс и > 200 нс (рис. 10). Спектр (А) записанный во временном интервале 40-200 пс соответствует люминесценции из возбужденного синглетного состояния ($\lambda_{эм} = 600 \pm 10$ нм, $\tau_{эм} = 630 \pm 30$ пс), в то время как спектр (С) соответствует более привычной фосфоресценции ($\lambda_{эм} = 690 \pm 10$ нм, $\tau_{эм} = 130 \pm 10$ мкс). Спектр (В) ($\lambda_{эм} = 630 \pm 3$ нм, $\tau_{эм} = 40 \pm 20$ пс) авторы не относят к переходам внутри одной кластерной единицы. Кроме того, в зависимости от положения монокристалла относительно лазера его интенсивность меняется.

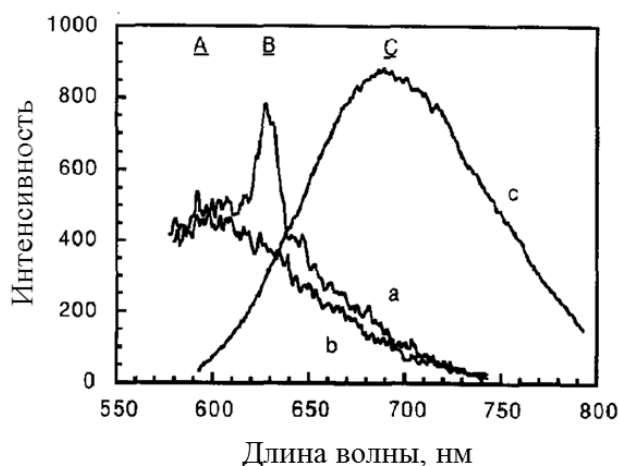


Рис. 10. Спектры люминесценции $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6]^{2-}$ с экспериментальными для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6]$ при 290К с временным разрешением: (А) интервал от 40 до 200 пс после импульса лазера; (В) 360-520 пс; (С) более 520 пс

1.1.1.3.5. Тушение люминесценции кластерных комплексов молибдена молекулами растворителей

Еще в первой статье, описывающей люминесцентные свойства кластерных комплексов [53], было обнаружено, что $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ зависят от растворителя, в котором производились измерения. Так, например, $\tau_{эм}$ для $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6]^{2-}$ в 6М НСl составляло 20 мкс, а в ацетонитриле 180 мкс. Таким образом, было весьма логично исследовать возможное влияние сольватного эффекта на время жизни ($\tau_{эм}$) и квантовый выход люминесценции ($\Phi_{эм}$) кластерных комплексов. Такая работа была проведена в 1989 году на примере кластерных комплексов $\text{K}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6]$ и $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6]$ и таких растворителей как CH_3CN , CH_3OH , ДМФА, ДМСО, а также 0,6, 2 и 6 М НСl (таблица 1) [72]. Полученные данные приведены в таблице 1. Прежде всего авторы записали электронные спектры поглощения для кластерных комплексов в различных растворителях и убедились в их идентичности. В дальнейшем были записаны спектры люминесценции полученных растворов. Было замечено, что при продолжительном облучении ультрафиолетовым светом для растворов кластерных комплексов в ацетонитриле и в НСl не наблюдается изменения интенсивности эмиссии, в то время как для остальных растворителей наблюдалось её тушение. Причём в случае ДМСО скорость падения интенсивности люминесценции была настолько быстрой, что не удавалось записать корректные спектры люминесценции. При

этом падение люминесценции сопровождалось заметными изменениями в электронных спектрах поглощения для данных растворов. Отметим, что при хранении растворов в темноте такого изменения не наблюдалось, что однозначно свидетельствует о фотохимическом процессе, приводящем к образованию нелюминесцирующего кластерного комплекса. Калиевая и тетраэтиламмониевая соли использовались в соответствии с их растворимостью в различных растворителях. Только для растворов в ДМФА были записаны спектры люминесценции для обеих солей, при этом разницы во временах жизни люминесценции практически не наблюдалось: $82,2 \pm 0,7$ мкс для K^+ и $81,9 \pm 0,6$ мкс для Et_4N^+ . Такое соответствие $\tau_{эм}$ свидетельствует об отсутствии влияния выбранных катионов на люминесцентные свойства исследуемых солей. Кроме того, было показано, что в протонных растворителях времена жизни люминесценции и квантовый выход в среднем ниже, чем в апротонных.

Т а б л и ц а 1

Фотофизические характеристики кластерного комплекса $\{Mo_6Cl_8\}Cl_6\}^{2-}$ в различных растворителях

Растворитель	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$	k_r , c^{-1}	k_{nr} , c^{-1}	k_{nc} , c^{-1}
CH ₃ CN	180,0	0,19	$1,05 \times 10^3$	$4,51 \times 10^3$	0
DMF	81,9	0,099	$1,21 \times 10^3$	$1,10 \times 10^4$	$6,5 \times 10^3$
CH ₃ OH	30,0	0,038	$1,27 \times 10^3$	$3,21 \times 10^4$	$2,8 \times 10^4$
6 М HCl	13,5	0,017	$1,26 \times 10^3$	$7,28 \times 10^4$	$6,7 \times 10^4$
2 М HCl	5,0	0,0054	$1,08 \times 10^3$	$1,99 \times 10^5$	$2,0 \times 10^5$
0,6 М HCl	3,7	0,0025	$6,8 \times 10^2$	$2,70 \times 10^5$	$2,7 \times 10^5$

Более детальный разбор констант излучательного (k_r) и безызлучательного (k_{nr}) переходов (таблица 1) показал, что k_r практически не изменяется в различных растворителях. Таким образом, значительное изменение $\tau_{эм}$ связано с k_{nr} , которая практически на 2 порядка больше, чем k_r . В свою очередь, k_{nr} включает в себя возможные пути безызлучательной релаксации системы, такие как релаксация за счет колебательных подуровней (k_{na}), различные разрешенные безызлучательные переходы (k_{nb}) и релаксация за счет химической реакции (k_{nc}). Таким образом, k_{nr} можно представить, как сумму трех слагаемых (уравнение 3).

$$k_{nr} = k_{na} + k_{nb} + k_{nc} \quad (3)$$

Авторы утверждают, что для кластерных комплексов, ввиду их молекулярной, а также электронной структур, константы k_{na} и k_{nb} остаются практически неизменными т.е. основной вклад в изменяющуюся k_{nr} вносит именно k_{nc} . Таким образом, было сделано общее заключение, что тушение люминесценции со временем происходит за счет фотохимической реакции растворителя с кластерным комплексом. Опираясь на проведенные ранее расчеты [20, 70], что низшее возбужденное состояние состоит из d_x^2 орбиталей молиб-

дена, весьма правдоподобно выглядит тот факт, что фотовозбуждение кластерного комплекса ослабляет связь Mo–Cl^{терм}. Вероятно, такое ослабление связи атомов молибдена с терминальными атомами хлора позволяет молекулам растворителя, таким как ДМСО, ДМФА и метанол замещать атомы хлора (рассчитанная константа реакции k_{nc} приведена в таблице 1), что приводит к образованию продуктов со слабыми люминесцентными свойствами. В случае солянокислых растворов предполагается, что происходит обратимое замещение атомов хлора на молекулы воды. Кроме того, отмечалось, что в данной системе происходит образование ионных-пар между катионами K⁺ или H₃O⁺ и кластерным комплексом, однако данный эффект влияет на k_{nc} в меньшей степени, чем замещение на молекулы воды.

1.1.1.3.6. Тушение люминесценции кластерных комплексов молибдена молекулярным кислородом

Весьма значимым и в какой-то степени краугольным открытием, сделанным в работе [72], стало обнаружение заметного тушения люминесценции молекулярным кислородом. Однако, авторы не придали этому какого-либо значения, а лишь сравнили константу тушения кислорода (k_q) с константой безызлучательного перехода, связанного с взаимодействием с молекулами растворителя (k_{nc}). Так, например, в растворе соляной кислоты наличие или отсутствие кислорода не играло заметной роли. Однако, чуть позже в 1990 году группа американских ученых *J.A. Jackson* и *D.G. Nocera* более детально занялись изучением механизма тушения фосфоресценции кластерных комплексов молибдена молекулярным кислородом [73]. Авторы показали, что в процессе тушения люминесценции молекулярным кислородом, происходит образование синглетного кислорода ¹O₂. Кроме того, были определены k_q лежащие в интервале от 3,5 до 12×10^7 М⁻¹·с⁻¹. Для более полного понимания возможных процессов взаимодействия триплетного возбужденного кластерного комплекса с молекулярным кислородом, с образованием его синглетной формы, необходимо детально рассмотреть природу и свойства синглетного кислорода, а также способы его фотогенерации.

Первой работой, в которой описывалось фотохимическое образование синглетного кислорода была статья *H. Kautsky* в 1931 году, в которой описывалось тушение люминесценции акрифлавина адсорбированного на силикагеле газообразным кислородом [74]. В своей работе он сделал предположение, что энергия от электровозбужденной молекулы красителя передается газообразному кислороду с образованием его электровозбужденной синглетной формы. Чуть позже он предположил, что образуется синглетный кислород в метастабильном состоянии ¹Σ_g⁺ [75]. Однако, вплоть до 1968 года, данный механизм переноса энергии игнорировался научным сообществом и лишь статья *S. Foote* в журнале *Science* [76] сподвигла ученых обратить более пристальное внимание на механизм передачи энергии от фотосенсибилизатора (красителя в возбужденном состоянии) молекулярному кислороду. Действительно, перенос энергии от фотосенсибилизатора в триплетном возбужденном состоянии триплетному молекулярному кислороду (молекуле кислорода в

основном состоянии, ${}^3\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$) является спин-разрешенным процессом. При этом возможно образование двух форм синглетного кислорода ${}^1\text{O}_2$, первое (нижнее синглетное) (${}^1\Delta_g$) и второе (высшее синглетное) (${}^1\Sigma_g^+$) возбужденные состояния (рис. 11).

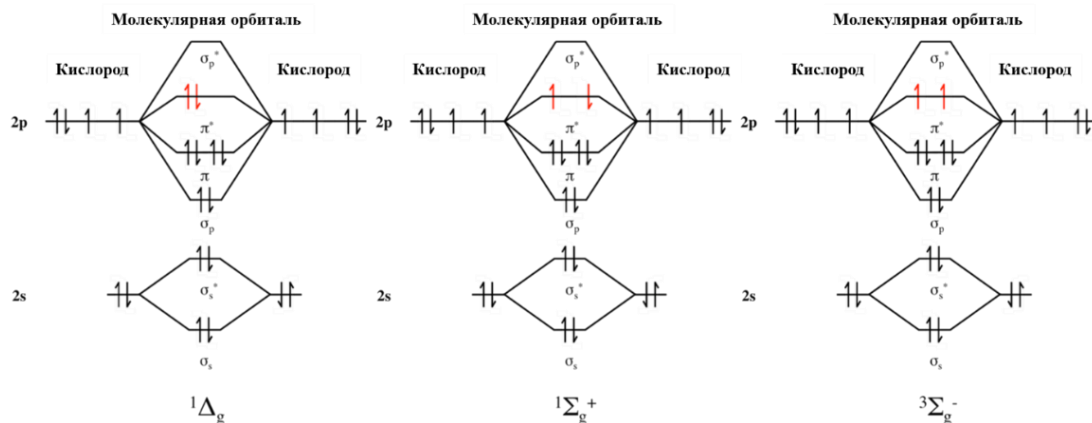


Рис. 11. Диаграмма молекулярных орбиталей молекулы O_2 . Два возбуждённых состояния, нижнее (${}^1\Delta_g$) (слева) и высшее (${}^1\Sigma_g^+$) (по центру) синглетное; и основное состояние ${}^3\Sigma_g^-$ (справа)

Разница в энергиях между нижшим синглетным (${}^1\Delta_g$) и основным (${}^3\Sigma_g^-$) состояниями составляет около 22 ккал/моль (или 0,9773 эВ). В нижнем состоянии оба электрона спарены на одной орбитали, оставляя другую вакантной (рис. 11, слева). Высшее синглетное состояние (${}^1\Sigma_g^+$) характеризуется большей разницей энергий с основным состоянием и равняется 37 ккал/моль (или 1,6268 эВ). В данном случае оба электрона находятся на разных орбиталях, но имеют противоположный спин (рис. 11, по центру) [77, 78]. В большинстве случаев перенос энергии с возбужденного фотосенсибилизатора на триплетный кислород приводит к образованию обеих форм синглетного кислорода: ${}^1\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ и ${}^1\text{O}_2({}^1\Sigma_g^+)$. Приняв во внимание расчетные значения констант скорости реакций (k_r) взаимодействия возбужденного фотосенсибилизатора (${}^3\text{Sens}$) с молекулярным кислородом (реакции псевдо-первого порядка) (Схемы реакций 11-13), а также разницу между ${}^1\Delta_g$ и ${}^3\Sigma_g^-$ и ${}^1\Sigma_g^+$ и ${}^3\Sigma_g^-$ (0,98 и 1,63 эВ, соответственно), можно предположить, что при использовании фотосенсибилизатора с энергией возбужденного триплетного состояния (E^{T^*}) в интервале между 0,98 эВ и 1,63 эВ, отношение форм кислорода ${}^1\Sigma_g^+$ к ${}^1\Delta_g$ (${}^1\Sigma_g^+ / {}^1\Delta_g$) будет равняться 0. В то же время при использовании высокоэнергетического фотосенсибилизатора ($E^{T^*} > 1,63$ эВ) соотношение ${}^1\Sigma_g^+ / {}^1\Delta_g$ стремиться к 10 (рис. 12) [78, 79].

Процесс	k_r, c^{-1}
${}^3\text{Sens} + {}^3\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow {}^1\text{Sens} + {}^1\text{O}_2({}^1\Sigma_g^+)$	$\sim 10^{12}$ (11)
${}^3\text{Sens} + {}^3\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow {}^1\text{Sens} + {}^1\text{O}_2({}^1\Delta_g)$	$\sim 10^{11}$ (12)
${}^3\text{Sens} + {}^3\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow {}^1\text{Sens} + {}^3\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$	$\sim 10^{10}$ (13)

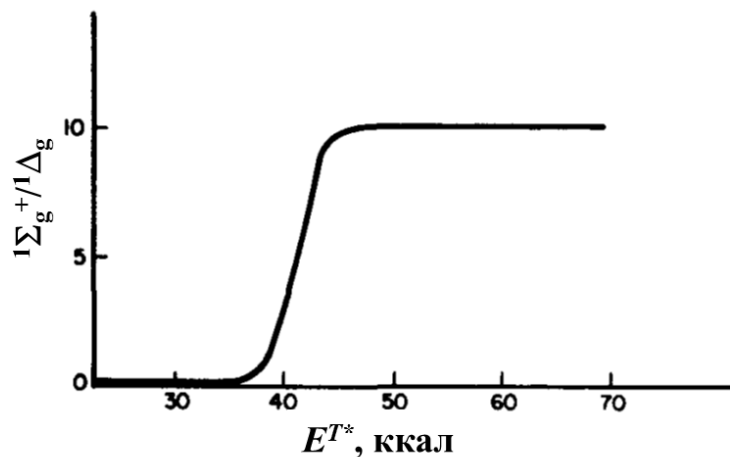
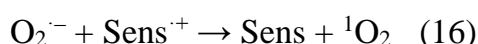
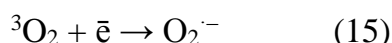


Рис. 12. Распределение синглетных форм кислорода при использовании фотосенсибилизаторов с разной энергией возбужденного триплетного состояния

Однако, даже в случае образования ${}^1\text{O}_2({}^1\Sigma_g^+)$ данное возбужденное состояние достаточно быстро переходит в ${}^1\Delta_g$ поскольку такой процесс является спин-разрешенным, а также малоэнергос затратным. Значения времени жизни ${}^1\text{O}_2({}^1\Sigma_g^+)$ в перхлорированных растворителях (CCl_4 , C_2Cl_4 , и др.) не превышает 200 нс [80]. В тоже время, аналогичный параметр в тех же растворителях для ${}^1\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ составляет 1-26 мс [81]. Таким образом, несмотря на наличие двух возбужденных состояний молекулярного кислорода ${}^1\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ и ${}^1\text{O}_2({}^1\Sigma_g^+)$, в подавляющем большинстве случаев, кроме тех, где оговорено специально, под термином синглетный кислород и записью ${}^1\text{O}_2$ подразумевают именно низшее синглетное (${}^1\Delta_g$) состояние.

Кроме механизма переноса энергии от фотосенсибилизатора к молекулярному кислороду, в литературе описывается альтернативный путь возбуждения кислорода до синглетного состояния. Данный механизм впервые был описан в 1973 году и заключается не в передаче энергии от возбужденной молекулы фотосенсибилизатора к триплетному кислороду, а в переносе электрона с триплетного уровня фотосенсибилизатора на молекулярный кислород с образованием супероксидного радикала O_2^- и окисленного фотосенсибилизатора [82]. После чего, образовавшийся супероксид взаимодействует с окисленной формой фотосенсибилизатора с образованием синглетного кислорода (схемы реакций 14-16).



Однако, для реализации данного процесса необходимо, чтобы энтальпия реакции взаимодействия супероксид радикала с окисленным фотосенсибилизатором (схема реакции 16) превышала энергию перехода триплетного состояния ${}^3\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$ в синглетное ${}^1\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ равную 0,98 эВ.

Таким образом, взаимодействие кластерного комплекса в возбужденном триплетном состоянии $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]^{2-*}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с триплетным кислородом $^3\text{O}_2$ с образованием синглетного кислорода может протекать по двум механизмам: путем переноса энергии или переноса электрона.

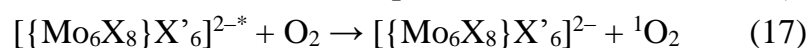
Механизм образования синглетного кислорода был изучен в статье [73]. Для этого были записаны спектры люминесценции серии образцов при низкой температуре (77К) и определены значения энергии возбужденного триплетного состояния в сравнении с основным состоянием (E^{T*}) для кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Кроме того, были определены потенциалы восстановления для $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]^{-/2-}$ перехода (отн. Ag/AgCl) и записаны в виде разницы в энергии необходимой затратить на одноэлектронное окисление одной молекулы $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]^{2-}$ ($E^{\text{окисл}}$). Полученные данные обобщены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Значения E^{T*} , $E^{\text{окисл}}$, а также ΔG_1 и ΔG_2 для $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]^{2-}$

$[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]^{2-}$ ион	E^{T*} , эВ	$E^{\text{окисл}}$, эВ	ΔG_1 , эВ	ΔG_2 , эВ
$[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$	1,79	1,46	-0,81	+0,55
$[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$	1,80	1,46	-0,82	+0,54
$[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{I}_6]^{2-}$	1,75	1,47	-0,77	+0,60
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$	1,70	1,20	-0,72	+0,38
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$	1,79	1,20	-0,81	+0,29
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{I}_6]^{2-}$	1,70	1,23	-0,72	+0,41

Исходя из возможных химических процессов (схемы реакций 17 и 18), были определены значения относительной свободной энергий процессов ΔG_1 (процесс переноса энергии) и ΔG_2 (процесс переноса заряда) (таблица 2) (ΔG_1 и ΔG_2 не являются свободными энергиями Гиббса, однако имеют схожий физико-химический смысл).



Для определения ΔG_1 и ΔG_2 использовались уравнения 4 и 5:

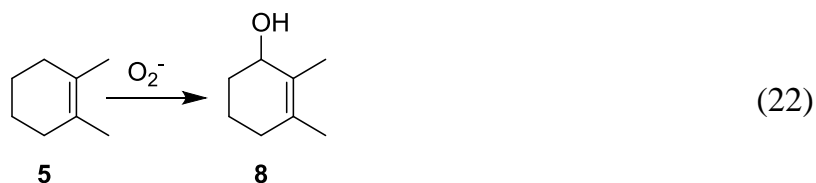
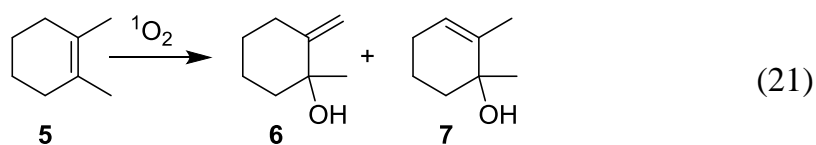
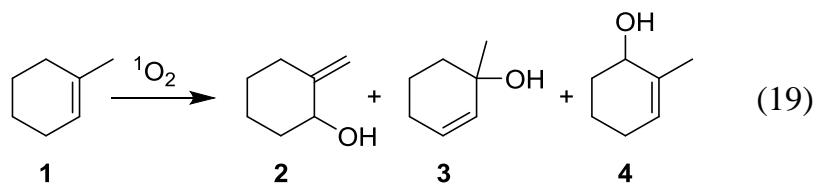
$$\Delta G_1 = -(E^{T*} - 0,98) \quad (4)$$

$$\Delta G_2 = -(E^{T*} - E^{\text{окисл}} - 0,88) \quad (5)$$

[#]0,98 эВ – энергия перехода молекулярного кислорода в синглетное ${}^1\text{O}_2({}^1\Delta_g)$; 0,88 эВ – энергия перехода молекулярного кислорода в супероксид радикал O_2^- .

Таким образом, поскольку ΔG_1 отрицательная, а ΔG_2 положительная, очевидно, что взаимодействие кислорода с кластерными комплексами молибдена протекает по механизму переноса энергии [73].

Поскольку синглетный кислород является химически активным ($^1\text{O}_2$ относят к классу активных форм кислорода (**АФК**)), он способен вступать в химические реакции с некоторыми органическими молекулами, с которыми триплетный кислород не взаимодействует. Одними из таких соединений являются замещенные циклогексены [83]. Такие соединения вступают в реакции с синглетным кислородом с образованием продуктов реакций с характеристичным распределением. Например, взаимодействие 1-метилциклогексена (**1**) и 1,2-диметилциклогексена (**5**) приводит к образованию смеси продуктов в строгом соотношении (схемы реакций 19-22, таблица 3) [73]. Стоит отметить, что продукт **4** практически, а продукт **8** вовсе не образуются при взаимодействии с синглетным кислородом, но являются основным продуктом при взаимодействии с супероксид радикалом.



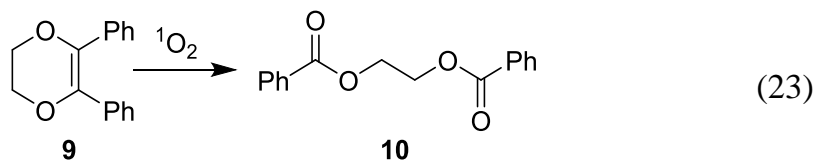
Т а б л и ц а 3

Продукты реакций (мас.%) взаимодействия 1-метилциклогексена и 1,2-диметилциклогексена с кислородом в присутствии $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$

Фотосенсибилизатор	1-метилциклогексена (1)			1,2-диметилциклогексена (5)		
	2	3	4	6	7	8
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$	77	23	0	85	15	0
Бенгальский розовый	41	45	14	89	11	0
Взаимодействие с O_2^-	36	12	40	7	39	54

Как мы можем видеть из полученных результатов, при использовании в качестве фотосенсибилизатора кластерного комплекса молибдена, образования продуктов **4** и **8** не происходит, что подтверждает расчеты ΔG_1 и ΔG_2 .

Несмотря на то, что соединения **1** и **5** могут использоваться в качестве ловушки синглетного кислорода, 2,3-дифенил-*para*-диоксен (**9**) является более удобной кандидатурой на данную роль. Окисление соединения **9** синглетным кислородом приводит к образованию лишь одного продукта (схема реакции 23). Более того, было показано, что соединения **9** не взаимодействует с возбужденным кластерным комплексом $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]^{2-}$.



Образующееся таким образом соединение этиленгликоль дибензоат (**10**) легко детектируется методом ядерного-магнитного резонанса на протонах (^1H ЯМР). Таким образом, из спектров ^1H ЯМР записанных при разном времени фотолиза соединения **9** в присутствии кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]$, удалось определить квантовый выход генерации синглетного кислорода (Φ_Δ) в растворе ацетона насыщенном кислородом (таблица 4) [73].

Т а б л и ц а 4

Квантовый выход генерации синглетного кислорода

Фотосенсибилизатор	Φ_Δ
$[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$	0,80
$[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$	0,84
$[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{I}_6]^{2-}$	0,77
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$	0,84
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$	0,79
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{I}_6]^{2-}$	0,72

1.1.1.4. Современное состояние химии галогенидных кластерных комплексов молибдена

Как отмечалось выше, именно открытие люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств стало толчком к новому витку развития химии и физикохимии октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена. Кроме изучения люминесцентных и электрохимических свойств, большой объем работ посвящен химической модификации кластерных комплексов. Поскольку замещение μ_3 -мостиковых лигандов в кластерном ядре весьма нетривиальная задача, приводящая в большинстве случаев к разрушению кластерного ядра $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{2+}$, основной упор был сделан на замещение терминальных лигандов.

1.1.1.4.1. Замещение терминальных лигандов в хлоридных и бромидных кластерных комплексах молибдена

Замещение терминальных лигандов позволяет варьировать свойства кластерных комплексов, и именно поэтому развитие синтетических подходов к получению новых кластерных соединений с различными терминальными лигандами является важным направлением. Кроме того, заместить терминальные лиганды в кластерном комплексе более просто в сравнении с замещением μ_3 -мостиковых лигандов в кластерном ядре. Можно выделить два основных способа замещения терминальных атомов галогена: замещение путем добавления к растворам кластерных комплексов трифлата серебра либо взаимодействие с метилатом натрия. Подобные подходы уже встречались ранее при замещении терминальных атомов хлора в $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ на мезилат-анион [18] и метокси-группы [41].

Трифлатный кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ получается по реакции (уравнение реакции 24) взаимодействием тетрабутиламмониевых солей кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ с шестью эквивалентами $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ (с небольшим избытком в 10%) с высоким выходом [84]. В свою очередь, метилатный кластерный комплекс получается взаимодействием MoCl_2 с раствором метилата натрия в абсолютном метаноле (уравнение реакции 25), также с высоким выходом [85].



Кластерные комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ и $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OMe})_6]$ оказались удобными исходными веществами для дальнейшего замещения терминальных лигандов, поскольку трифлатные и метокси-группы являются лабильными и все шесть внешних лигандов могут быть замещены в условиях мягкой растворной химии.

Так, исходя из гексаметокси-производного кластерного комплекса было осуществлено полное замещение шести метокси-лигандов на другие алкокси-, фенокси- или карбокси-лиганды простым взаимодействием с коричневым спиртом [86], фенолом [87] и дендронами на его основе [88], 4-гидроксibenзамидом [89] или карбоксиферроценом с образованием соответствующего кластерного анионного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{L}_6]^{2-}$, где L – вышеперечисленные алкоголят или феноляты. Стоит отметить, что встречаются два примера получения дизамещенного анионного кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4(\text{AlkO})_2]^{2-}$, где AlkO – метокси- и 9-антраценметокси-лиганд. При этом, комплекс с 9-антраценметилатом получен из диметилатного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4(\text{OMe})_2]$ [90]. Также в работах [91, 92] взаимодействием $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OMe})_6]$ с этилтиолом в присутствии Bu_4NBr или PPNCl (*бис*(трифенилфосфин)иминия хлорид) были получены соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SMe})_6]$ и $(\text{PPN})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SMe})_6]$. В дальнейшем вовлекая

$[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SMe})_6]^{2-}$ в реакции замещения с другими тиолами, такими как бутилтиол, тиофенолом, бензилтиол и 3-индолилтиол были получены соединения состава $(\text{PPN})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SBu})_6]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SPh})_6]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SBn})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SNC}_8\text{H}_6)_6]$, соответственно.

Позже, была опубликована работа по получению аналогичного бромидного гексаметокси-производного $[\text{Na}(\text{MeOH})_5]_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OMe})_6]$ [93].

Отдельно стоит упомянуть, что при проведении реакции MoCl_2 с метилатом натрия в метаноле и последующем кипячении с полным выпариванием раствора, удалось выделить полностью метокси-замещенный кластерный комплекс состава $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6(\text{OMe})_8\}(\text{OMe})_6]$ структурно похожий на галогенидные аналоги [85]. Метокси-замещенный кластерный комплекс также легко вступает в реакции замещения внешних лигандов с более сильными кислотами. Так при взаимодействии с фенолом были получены комплексы состава $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6(\text{OMe})_8\}(\text{OPh})_6]$ и $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6(\text{OMe})_4(\text{OPh})_4\}(\text{OPh})_6]$ [94], строение которых схоже со строением исходного кластерного комплекса.

В тоже время из гексатрифлатного кластерного комплекса была получена серия соединений с такими лигандами как Br^- , I^- , MeCOO^- , SCN^- , MeO^- , пиридин-N-оксид, трифенилфосфиноксид, дибензилсульфоксид [84], ацетонитрил [95], а также с электрон-насыщенными металлорганическими цианидными комплексами, такими как $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ и $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}$ (Cp – циклопентадиенил) [96]. В дальнейшем, данная методика была перенесена и на бромидные кластерные комплексы, благодаря чему удалось получить серию новых кластерных комплексов состава $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{L}_6]$, где $\text{L} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, CF_3COO^- , NCO^- , SCN^- , Cl^- , I^- , а также $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{L}_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$, где $\text{L} =$ трифенилфосфиноксид [97], пиридин и его производные [98, 99], металлорганическими пиридиновыми лигандами $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-C}_2\text{-4-Py})]$, 1-Фс-2-(4-Пу) ацетилен, а также фенолятным и пиридиновым дендронами $p\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{C}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{Fc}\}_3$ и $(3,5\text{-}\{\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3\}_2\text{Py})_6]$, соответственно (Fc – ферроценил) [35, 100].

Кроме использования гексатрифлатного кластерного комплекса в качестве стартового соединения при синтезе комплексов с различными лигандами, в литературе описан еще один метод с применением нитрата или тетрафторбората серебра. Однако, в отличие от «трифлатного» метода выделение продуктов реакции с солями серебра не требуется. В данном случае к раствору исходного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) сперва добавляется 6 эквивалентов нитрата или тетрафторбората серебра, а затем *in situ* добавляется необходимый лиганд. По данной методике были получены кластерные комплексы состава $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]$ с такими лигандами L как F^- , Cl^- , Br^- , I^- [33, 101], CN^- [102], NCS^- [102, 103], NCSe^- , NCO^- [104] и N_3^- [105]. Позже было показано, что взаимодействие гексагалогенидных кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) с нитратом, а также нитритом серебра без добавления дополнительного лиганда, приводит

к образованию гексанитратного/нитритного кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_2)_6]$ [106].

Стоит упомянуть, что взаимодействие $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ с ацетатом, трифторацетатом или тозилатом серебра, также приводит к полному замещению терминальных атомов хлора на соответствующий органический анион, с образованием гексазамещенных кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOCF}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]$, соответственно [107-109]. Интересно отметить, что в работе [110] также описывается метод получения гексатрифторацетатного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOCF}_3)_6]$ прямым взаимодействием $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ с большим избытком трифторуксусной кислоты в дихлорметане с хорошим выходом. Авторы отмечают, что в результате реакции происходит выделение газообразного HCl , что, по-видимому, и является движущей силой данного процесса. Кроме того, было показано, что $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOCF}_3)_6]$ также может быть использован в качестве исходного соединения. Так, его взаимодействием с метакрилатом натрия, был получен гексаметакрилатный кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_6]$ [108].

Для бромидных кластерных комплексов также было изучено взаимодействие $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ с серебряными солями бензойной и 3,5-динитробензойной кислот [111]. В результате данной реакции также были получены гексазамещенные кластерные комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OOCPh})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OOC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2)_6]$. Отметим, что в литературе встречается лишь 2 примера прямого замещения (без использования солей серебра или метилата натрия) атомов брома для бромидных кластерных комплексов. Авторы описывают взаимодействие MoBr_2 с водно-этанольными растворами роданида калия и азидата натрия с образованием гексазамещенных кластерных анионных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{NCS})_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{N}_3)_6]^{2-}$, соответственно [34, 112].

1.1.1.4.2. Замещение терминальных лигандов в иодидных кластерных комплексах молибдена

Отдельно стоит упомянуть иодидные кластерные комплексы, которые вплоть до 2011 года практически никак не изучались. Однако работы, посвященные изучению химии иодидных кластерных комплексов молибдена, датированные периодом до 2011 года, все же, встречались. Так, в первых работах посвященных данной тематике (если не брать в расчет ранее описанные работы J. Sheldon'a и A.F. Cotton'a) изучалось взаимодействие диодида молибдена с растворами Bu_4NX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I) в хлористом метиле [32, 113]. Авторы данных работ успешно показали, что MoI_2 растворяется в хлористом метиле в присутствии галогенидов четвертичных аммониевых оснований с образованием кластерных комплексов состава $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{X}_6]$ с неплохими выходами в интервале от 50 до 85%. Интересно отметить, что данная методика схожа с ранее описанным методом Шелдона [12] (п. 1.1.1.2.2). Однако, в то время как метод Шелдона не позволяет получить соли анионов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$, данная методика успешно с этим

справляется. Возможно, причиной такой разницы является использование тетрабутиламмониевых солей, в то время как в оригинальном методе Шелдона использовались тетраэтиламмониевые соли галогенводородных кислот.

Позже, уже в 2005 году, была предложена альтернативная методика синтеза иодидного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$, которая послужила толчком к развитию химии иодидных кластерных комплексов и применяется до сих пор (с небольшими модификациями) [114]. Данный метод заключается во взаимодействии MoI_2 с расплавом CsI при температуре 700°C в течение 4-х дней в запаянной вакуумированной кварцевой ампуле. В результате данной реакции образуется $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ с количественным выходом, после чего полученный продукт экстрагируется в раствор хлористого метилена добавлением избытка Bu_4NI , с выходом близким к количественному. Аналогичным образом из MoBr_2 и CsBr с последующей экстракцией в водно-этанольный раствор добавлением избытка Bu_4NBr удается выделить бромидный кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$, также практически с количественным выходом.

Однако настоящий прорыв в исследовании иодидных кластерных комплексов молибдена был сделан группой *проф. М.Н. Соколова* в ИНХ СО РАН, с опубликованием работы описывающей синтез и люминесцентные свойства новых кластерных комплексов состава $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [115]. В данной работе, во-первых, впервые был применен метод взаимодействия иодидных кластерных комплексов с серебряными солями, а именно взаимодействие $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ с серебряной солью гептафтормасляной кислоты. А во-вторых, в данной работе были впервые продемонстрированы рекордные, на тот момент, показатели квантовых выходов и времен жизни люминесценции среди всех октаэдрических кластерных комплексов переходных металлов в целом. Значения $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$ для кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ составили 0,36 (для Br) и 0,59 (для I), и 370 (для Br) и 303 (для I) мкс, соответственно.

Данная работа послужила толчком к развитию химии иодидных, а также бромидных кластерных комплексов молибдена. При этом большой упор был сделан на изучение люминесцентных свойств синтезируемых соединений. Только в работах *проф. М.Н. Соколова* было описано более 10 новых иодидных кластерных комплексов молибдена с остатками различных органических кислот, таких как метилпропионат, тетрафтортиофенол, 4-нитро- и 2,4-динитрофенолы, 4-толуолсульфокислота, уксусная, триметилуксусная, фурановая, бензойная и нафталин-1-карбоновая кислоты с общей формулой $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$ [116-120]. Стоит упомянуть, что кластерный комплекс с 4-толуолсульфокислотой, также был получен и опубликован диссертантом (*см. Результаты и их обсуждение, п. 3.3.1.3*). Кроме того, другие научные группы также начали активно изучать химию именно иодидных кластерных комплексов молибдена. Несколько соединений было синтезировано группой *K. Lang*'а с использованием как солей серебра, так и через метилатный комплекс $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OMe})_6]$ полученный по методике аналогичной для

хлоридного и бромидного аналогов [121]. Были получены соединения с такими органическими лигандами как трифторацетат [122, 123], 4-(дифенилфосфин)бензоат [124], остатками антрацен-9-, пирен-1- и адамантан-1-карбоновых кислот [121, 125], а также остатками икосаэдрических *клозо*-дикарбадодекаборан(12)-С-карбоновых кислот, а именно 1,2-*closo*-C₂B₁₀H₁₁-1-COOH, 1,7-*closo*-C₂B₁₀H₁₁-1-COOH и 1,12-*closo*-C₂B₁₀H₁₁-1-COOH [126].

Отдельно стоит отметить кластерные комплексы с антрацен-9-, пирен-1-карбоксилатами, Na₂[{Mo₆I₈}(anthracene-COO)₆]²⁻ и Na₂[Mo₆I₈(pyrene-COO)₆]²⁻ (рис. 13).

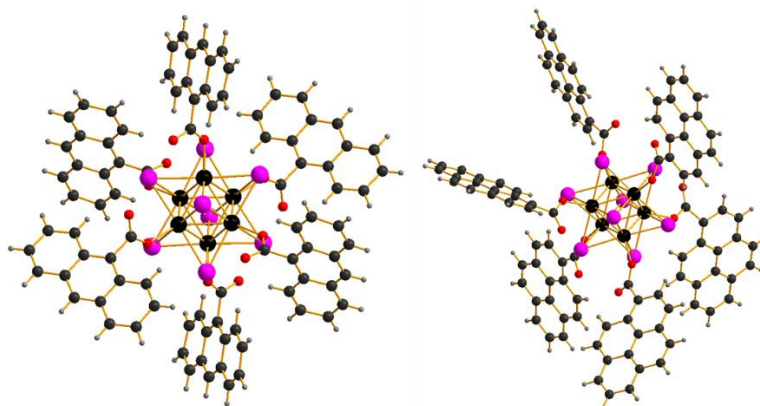


Рис. 13. Структура [Mo₆I₈(anthracene-COO)₆]²⁻ (слева) и [Mo₆I₈(pyrene-COO)₆]²⁻ (справа)

Среди люминесцентных координационных соединений весьма распространено использование разветвленных и полициклических молекул в качестве лигандов, которые выполняют роль антенн, приводящих к усилению люминесценции. Так, в своей работе [121] на примере данных комплексов авторы успешно продемонстрировали способы увеличения яркости люминесценции за счет наличия у лигандного окружения разветвленных π-систем, обладающих высоким поглощением и способных передавать эту энергию на кластерный комплекс. Схематичный механизм представлен на рис. 14.

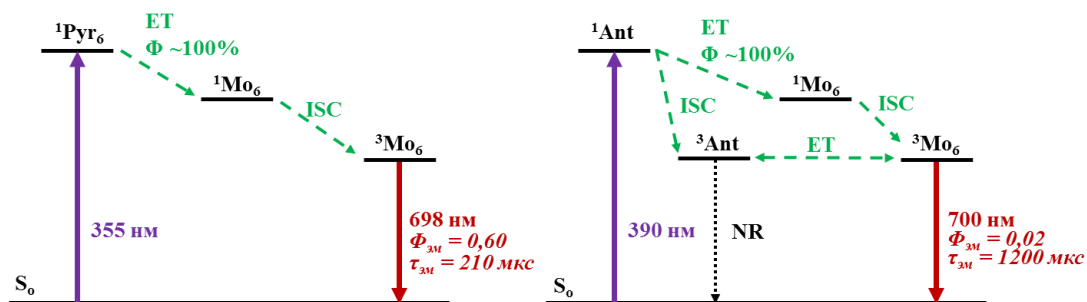


Рис. 14. Схема транспорта энергии в системе лиганд-кластерное ядро для [Mo₆I₈(anthracene-COO)₆]²⁻ (слева) и [Mo₆I₈(pyrene-COO)₆]²⁻ (справа); ET – передача энергии, ISC – межсистемная передача энергии, NR – безызлучательный переход






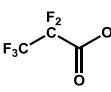
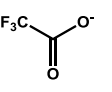
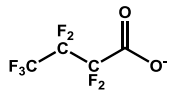
Также в литературе описывается кластерный комплекс Cs₂[{Mo₆I₈}(OOC₂F₅)₆] полученный взаимодействием Cs₂[{Mo₆I₈}]I₆ с серебряной солью пентафторпропионовой кислоты [127].

Кроме того, стоит упомянуть работу *L. Reihl*, в которой авторы описывают получение гексароданидного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NCS})_6]$ взаимодействием $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ с роданидом калия [128]. Отметим, что кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ получен диссертантом (см. *Результаты и их обсуждение*, п. 3.3.1.1).

Как отмечалось выше, помимо синтеза новых соединений большой упор был сделан на изучение зависимости люминесцентных свойств новых соединений от вида терминальных лигандов. Первой работой посвященной сравнению люминесцентных свойств кластерных комплексов от типа используемого карбоксилатного терминального лиганда является статья группы *проф. М.Н. Соколова* [118]. В данной работе помимо синтезов новых соединений, была детально изучена зависимость таких параметров как длина волны, квантовый выход и время жизни люминесценции от рКа используемой кислоты. Так, например, при уменьшении рКа исходной кислоты увеличиваются показатели люминесценции, такие как квантовый выход, время жизни люминесценции, в то время как длина волны максимума эмиссии практически линейно уменьшается (таблица 5). Данное наблюдение позволяет в перспективе управлять фотофизическими свойствами кластерных комплексов в зависимости от дальнейшего применения.

Т а б л и ц а 5

Фотофизические и спектроскопические показатели для кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$

L								
рКа	4,76	5,03	3,16	4,20	3,69	0,18	0,52	0,18
$\Phi_{\text{эм}}$	0,48	0,51	0,58	0,62	0,59	0,73	0,67	0,60

Кроме того, при увеличении рКа также наблюдается линейное уменьшение потенциалов полувольт восстановления $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{5+}/\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}/\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{3+}$ относительно Ag/Ag^+ .

Позже группой *N. Kitamura* данные закономерности были проверены, подтверждены и расширены как для иодидных кластерных комплексов, так и для бромидных [129].

Кроме реакций замещения с использованием солей серебра или метилата натрия, для иодидного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ также в литературе встречаются реакции прямого замещения терминальных атомов иода. В работе [130] описывается взаимодействие $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ с роданом $(\text{SCN})_2$ в дихлорметане при температуре -20°C . При этом был выделен гексароданидный кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NCS})_6]$ с выходом в 70%. Позже в работе [131] был описан прямой метод

синтеза гексароданидного, а также гексаазидного кластерных комплексов из Mo_6I_{12} взаимодействием с избытком NaSCN или NaN_3 в метилцеллозольве при 90°C в течение 72 ч.

Также как хлоридный и бромидный кластерные комплексы, иодидный кластер $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ подвержен гидролизу в воде и в слабощелочных растворах. Данный процесс хорошо описан в работе [132], в которой авторами были выделены и структурно охарактеризованы три гидрата, $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 12$ и 14).

Гидролиз иодидных кластерных комплексов также был изучен в работе [133] на примере кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6(\text{NO}_3)_4]$, полученных взаимодействием $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ с ДМСО при температуре 100°C в течение 48 часов. Растворение $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6(\text{NO}_3)_4]$ в воде приводит к достаточно быстрому замещению терминальных молекул ДМСО на воду и ОН-группы с образованием смеси продуктов, зафиксированных масс-спектрометрически (рис. 15). Также авторы сообщают, что при температуре 37°C уже через 52 минуты хранения водного раствора 50% кластерного комплекса переходит в аквагидроксо форму.

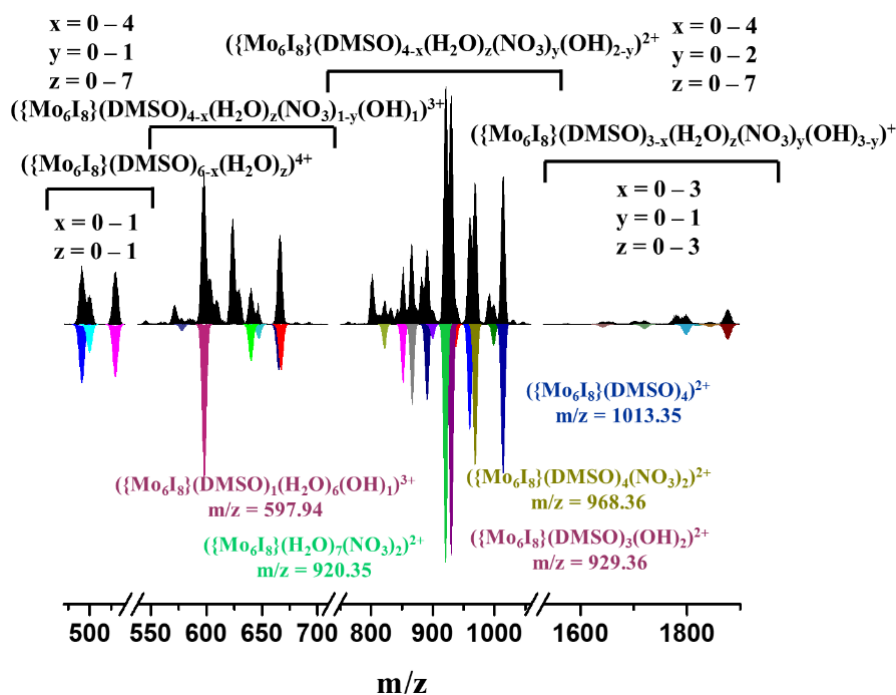


Рис. 15. Масс-спектры высокого разрешения свежеприготовленного раствора $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6(\text{NO}_3)_4]$ (черный) и симуляция различных форм кластерного комплекса (цветные)

1.1.1.4.3. Замещение μ_3 -мостиковых лигандов в кластерных комплексах молибдена

В отличие от замещения терминальных лигандов, замещение μ_3 -мостиковых лигандов в кластерном ядре является более сложной задачей. Именно по этой причине работы, посвященные замещению μ_3 -мостиковых лигандов, в литературе представлены в меньшей степени.

Первая работа, в которой описывалось замещение μ_3 -мостиковых лигандов, была опубликована еще в 1961 году *J. C. Sheldon* 'ом [38, 39]. В данной работе, как уже отмечалось в п. 1.1.1.2.1, было замечено, что при выдерживание кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ в сильнощелочном растворе происходит образование коричневого осадка, содержащего смесь соединений $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_{8-x}(\text{OH})_x\}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В дальнейшем после растворения образовавшегося осадка в галогенводородной кислоте и добавления соответствующего галогенида тетраэтиламмония были выделены соли $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{OH}\}\text{Cl}_6]$ и $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_4\text{Br}_3\text{OH}\}\text{Br}_6]$ [38].

Большая серия комплексов со смешанногалогенидным кластерным ядром, а именно $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_{8-x}\text{Br}_x\}^{4+}$ и $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x\}^{4+}$ была получена нагреванием твердых $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Br}_{4/2}\text{Br}_2]$ (500°C) и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{I}_{4/2}\text{I}_2]$ (400°C), соответственно [32, 33]. В процессе реакции происходит обмен терминальных и μ_3 -мостиковых лигандов. После реакции полученная смесь была вовлечена во взаимодействие с AgBF_4 с последующим добавлением Bu_4NF , что закономерно привело к образованию комплексов состава $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_{8-x}\text{Br}_x\}\text{F}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x\}\text{F}_6]$ (для Br, $x = 0-8$; для I, $x = 0-8$). Полученные соединения были изучены методом ^{19}F ЯМР и было показано, что каждая исследуемая смесь содержит 22 индивидуальных кластерных комплекса.

Позже было продемонстрировано, что также возможно прямое замещение μ_3 -мостиковых атомов хлора в $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}]$ на атомы халькогенов Q (Q = S, Se и Te) при стехиометрической реакции « $5\text{MoCl}_2 + \text{Mo} + \text{Q}$ » в вакуумированной кварцевой ампуле при температуре 1000°C в течение 24 ч [134]. В результате данной реакции происходит образование смешаннолигандного кластерного комплекса состава $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{Q}\}\text{Cl}_{6/2}]$, т.е. происходит замещение одного атома хлора на атом халькогена, а 6 терминальных атомов хлора принадлежат двум соседним кластерным комплексам.

При схожих условиях реакции ($1100-1200^\circ\text{C}$) и стехиометрии « $\text{MoBr}_2 + 5\text{Mo} + 6\text{S}$ » или « $3\text{MoBr}_2 + 3\text{Mo} + 3\text{S}$ » в дибромиде молибдена MoBr_2 также происходит замещение μ_3 -мостиковых атомов галогена на атомы серы, однако в данном случае замещается 6 и 4 атомов брома в кластерном ядре с образованием комплексов состава $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ и $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{Br}_6$, соответственно [135, 136].

Для того, чтобы правильно описать структуру образовавшихся соединений необходимо использовать «нотацию Шефера», предложенную *H. Schäfer* 'ом в 1964 году для описания строения соединений подобного рода [22]. Для этого были введены обозначения лигандов: L^i ($i = \text{inner}$ – внутренние) лиганды, они же μ_3 -мостиковые лиганды, связывающие атомы металла в ядре кластера, и L^a ($a = \text{apical}$ – апикальные) лиганды, они же терминальные. Связывание кластерных фрагментов друг с другом может осуществляться несколькими путями, причем мостиковыми лигандами могут быть не только апикальные,

но и внутренние лиганды: L^{a-a} , L^{i-a} , L^{a-i} и L^{i-i} , при этом всегда общее число лигандов, окружающих M_6 октаэдр, стремится быть равным 14.

Согласно нотации Шефера, мостиковые лиганды разного типа обозначаются следующим образом (рис. 16):

- L^{a-a} – мостиковый лиганд, являющийся апикальным для обеих соседних единиц;
- L^{i-a} – внутренний для рассматриваемого кластера и апикальный для соседнего;
- L^{a-i} – апикальный для рассматриваемого и внутренний для соседнего кластера;
- L^{i-i} – мостиковый лиганд, являющийся внутренним для обеих соседних единиц;

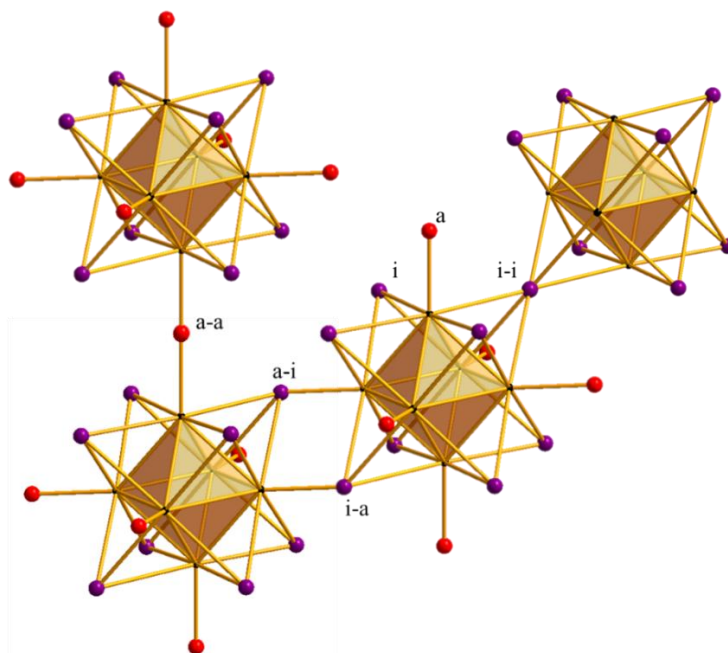


Рис. 16. Обозначение лигандов согласно нотации Шефера

Такая нотация позволяет удовлетворительно описывать строение большого числа полимерных кластерных соединений с различными типами связывания. Так, например, хорошо известные нам дигалогениды молибдена Mo_6X_{12} при использовании нотации Шефера записываются как $[\{ Mo_6X^i_8 \} X^{a-a}_{4/2} X^a_2]$, а описанный выше $[\{ Mo_6Cl_7Q \} Cl_{6/2}]$ как $[\{ Mo_6Cl^i_7Q^i \} Cl^{a-a}_{6/2}]$.

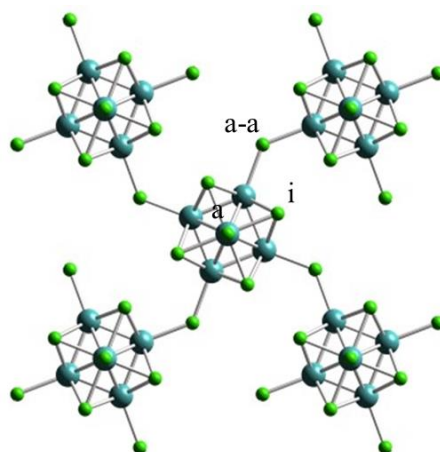


Рис. 17. Строение $[\{ Mo_6Cl^i_8 \} Cl^{a-a}_{4/2} Cl^a_2]$

Таким образом, соединения $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ и $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{Br}_6$ также можно записать следующим образом: $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_2\text{S}_4\text{S}^{i-a}_{6/2}\}\text{S}^{a-i}_{6/2}]$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_4\text{S}_2\text{S}^{i-i}_{2/2}\text{S}^{i-a}_{2/2}\}\text{Br}^{a-a}_{4/2}\text{S}^{a-i}_{2/2}]$, соответственно.

Позже работа по замещению μ_3 -мостиковых атомов галогена на атомы халькогена была продолжена в серии работ французской группы под руководством *C. Perrin*. Общая методика получения новых гетеролигандных кластерных комплексов заключается во взаимодействии стехиометрического количества дигалогенида молибдена, металлического молибдена и галогенида щелочного металла (Cs или Rb) в присутствии соответствующего халькогена Q в запаянной кварцевой ампуле при высокой температуре (900-1100°C) в течение нескольких дней. Таким образом были получены соединения состава $\text{Cs}_4[\{\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{S}_2\}\text{Br}_6]$, $\text{Cs}_4[\{\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{Se}_2\}\text{Br}_6]$, $\text{Rb}_{2+x}[\{\text{Mo}_6\text{Br}_{8-x}\text{Q}_x\}\text{Br}_6]$ (Q = Se, Te; x = 0,25-0,7) и $\text{Cs}_3[\{\text{Mo}_6\text{I}_{6-2-x}\text{Se}_x\}\text{I}_6]$ [137-140]. Последний представляет собой смесь двух кластерных комплексов: парамагнитного $23\bar{e}$ кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_6\text{Se}_2\}\text{I}_6]^{3-}$ и диамагнитного $24\bar{e}$ кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_7\text{Se}\}\text{I}_6]^{3-}$.

Более глубокое замещение мостиковых галогенов на атомы халькогена с образованием кластерных комплексов $\text{Cs}_5[\{\text{Mo}_6\text{Se}_{3,6}\text{Cl}_{4,4}\}(\text{CN})_6]$ и $\text{Cs}_5[\{\text{Mo}_6\text{Se}_{3,4}\text{Br}_{4,6}\}(\text{CN})_6]$ было описано в статье [141]. Для этого авторы поэтапно вовлекали $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ и $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$, соответственно, в реакцию с водным раствором Cs_2Se_3 , а затем с водным раствором KCN. Полученные кристаллические продукты представляют собой сокристаллизаты $\text{Cs}_5[\{\text{Mo}_6\text{Se}_3\text{X}_5\}(\text{CN})_6]$ и $\text{Cs}_5[\{\text{Mo}_6\text{Se}_4\text{X}_4\}(\text{CN})_6]$ (X = Cl or Br) в соотношении близком к 1:1.

Кроме высокотемпературных методов включения халькогена в состав кластерного ядра, в литературе встречается серия работ по селективному замещению одного мостикового атома хлора на серу, селен и теллур. Общая методика синтеза заключается во взаимодействии MoCl_2 с NaHQ (Q = S, Se, Te) в горячем пиридине или $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ с ZnSe/HCl в гидротермальных условиях. В результате синтезов были выделены анионные комплексы $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{Q}\}\text{Cl}_6]^{3-}$ [142-145]. Аналогичная процедура также была применена для получения кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_7\text{S}\}\text{Cl}_6]^{3-}$ [143] и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{Q}\}\text{Br}_6]^{3-}$ [146]. Также отмечалось, что при использовании большого избытка NaHSe или ZnSe/HCl можно добиться замещения двух атомов хлора на селен с образованием комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_6\text{Se}_2\}\text{Cl}_6]^{4-}$ [145] и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_6\text{Se}_2\}\text{Br}_6]^{4-}$ [147].

Полного замещения мостиковых атомов хлора на халькоген, а точнее на серу, можно добиться добавлением акцептора протона, такого как OBu^- , в бутаноле к реакционной смеси “ $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12} + \text{NaHS}$ в пиридине” [148]. При этом образуется нейтральный кластерный комплекс состава $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}\text{Pu}_6]$. Схожим методом был получен комплекс с 4-*трет*-бутилпиридином ($4\text{-}^t\text{BuPy}$) $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(4\text{-}^t\text{BuPy})_6]$. Для этого $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ перемешивали с избытком $4\text{-}^t\text{BuPy}$, KHS и KO^tBu в ДМФА [149]. Другой пример полного замещения атомов галогена уже на селен описан в статье [150]. Авторы растворили элементарный Se в присутствии KBH_4 с последующим добавлением к реакционной смеси

дибромида молибдена $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$. После чего получившийся черный осадок был вовлечен в реакцию с расплавом трифенилфосфина, что впоследствии привело к образованию кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_6]$.

Стоит отметить, что в литературе встречается лишь 2 примера галогенидных кластерных комплексов, где в качестве гетероатома в кластерном ядре выступает атом кислорода. После взаимодействия $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ с расплавом влажного трибензиламина (Bn_3N) при 170°C было выделено соединение состава $(\text{Bn}_3\text{NH})_3[\{\text{Mo}_6\text{OCl}_7\}\text{Cl}_6]$. Другое соединение, а именно $\text{Cs}_3[\{\text{Mo}_6\text{Br}_7\text{O}\}\text{Br}_6]$ было получено лишь в виде нескольких кристаллов побочного продукта в ходе синтеза $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ из MoBr_2 и CsBr в запаянной кварцевой ампуле при температуре 950°C [151]. Авторы отмечают, что какие-либо направленные попытки получить данное соединений в качестве основного продукта потерпели неудачу.

1.1.1.5. Материалы на основе галогенидных кластерных комплексов молибдена

Галогенидные кластерные комплексы молибдена сами по себе имеют ряд недостатков, таких как низкая растворимость в воде или ее отсутствие, склонность к гидролизу (особенно при $\text{pH} > 7$), а также сложность в формовании того или иного конечного изделия. Таким образом, уже достаточно давно начало развиваться направление, в котором кластерные комплексы каким-либо образом присоединяют к поверхности матрицы носителя, либо включают внутрь. Матрица может быть, как органической, так и неорганической природы. В данном случае часто имеет место синергия свойств матрицы и кластерного комплекса.

1.1.1.5.1. Первые примеры получения материалов на основе кластерных комплексов молибдена

Первый пример получения такого материала датируется 1995 годом. Авторы данной работы [152] изучали взаимодействие между кластерными комплексами $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ и силикагелем в основной или кислотной формах. Как отмечают авторы, кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ сорбируется на оба вида силикагеля за счет электростатических взаимодействий. С другой стороны, кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$, содержащий лабильные трифлатные лиганды взаимодействует с силикагелем не только через электростатику, но также с образованием ковалентных связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Mo}$. При это сохраняются люминесцентные свойства, а также тушение молекулярным кислородом, что в свою очередь свидетельствует о возможности применения подобного рода материалов для различных фотохимических процессов.

Чуть позже, этой же научной группой, была опубликована работа по включению кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{EtOH})_2\text{Cl}_4]$ в поли(4-винипиридин) [153]. Для этого авторы смешали растворы кластерных комплексов

с раствором заранее синтезированного полимера в CH_2Cl_2 и оставили на 12 часов при перемешивании. После реакции хлористый метилен был отогнан, а полученный продукт высушен под вакуумом. Схожим образом был получен еще один полимерный материал на основе поли(4-винипиридина), содержащий кластерный комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_{4/2}\text{Cl}_2]$ [154]. Однако в отличие от предыдущей работы, в данном случае был использован сшитый полимер (содержит 2% дивинилбензола), который не растворяется в дихлорметане. Поэтому авторы использовали методику пропитки твердого полимера раствором $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_{4/2}\text{Cl}_2]$ в метаноле. Пропитанный таким образом полимер затем фильтровался и тщательно отмывался метанолом от непрореагировавшего с полимерной матрицей кластерного комплекса.

В обеих работах отмечается, что после координации кластерного комплекса к полимерной матрице, наблюдается уменьшение интенсивности и времени жизни люминесценции, что связано с замещением части терминальных лигандов на пиридиновые фрагменты полимера. Однако, несмотря на ослабление люминесцентных свойств полученные гибридные материалы сохраняют фотосенсибилизационные свойства в процессе генерации синглетного кислорода.

Таким образом, было показано, что кластерные комплексы молибдена можно включать в матрицы как органической, так и неорганической природы с сохранением их фотофизических свойств.

1.1.1.5.2. Материалы на основе кластерных комплексов молибдена и неорганических матриц

Диоксид кремния является наиболее часто используемым неорганическим материалом для включения в него различных допантов. Это связано с наличием у него ряда преимуществ в сравнении 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 SiO_2 привлекательным для практики, начиная от электроники и заканчивая биомедицинскими областями. Было проведено большое количество работ, где кластерные комплексы включали в матрицу SiO_2 , при этом часто происходила фиксация или улучшение каких-либо свойств кластерных комплексов. Более того, кластерные комплексы, закрепленные на матрице-носителе, зачастую, гораздо легче формуруются, например, в пленочные материалы, при этом сохраняя свои свойства в различных условиях.

Первая работа по включению кластерных комплексов молибдена (исключая работу по сорбции $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]^{2-}$ на силикагель, описанную выше) да-

тируется 2008 годом [155]. В данной работе были получены наночастицы диоксида кремния, модифицированные кластерным комплексом $Cs_2[\{Mo_6X_8\}X_6]$ ($X = Cl, Br$ или I), с хорошим распределением по размеру. Для синтеза наночастиц был использован обратный микроэмульсионный метод («Water-in-Oil»), где в качестве масляной фазы используется гептан, а в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) Brij 30 (он же Brij L4). Гидролиз тетраэтилортосиликата (TEOS) происходит в водном мицеллярном растворе кластерного комплекса, pH которого повышают добавлением раствора аммиака. Несмотря на то, что растворимость TEOS в органическом растворителе выше, чем в воде, движущим фактором является наличие подкисленного золя, присутствующего в водных мицеллах. В результате образуются частицы со средним диаметром 45 нм и с хорошим распределением кластерного комплекса по всему объему частицы. Размер каждого отдельного кластерного комплекса примерно 1 нм. 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.

Позже наночастицы SiO_2 , содержащие кластерный комплекс $Cs_2[\{Mo_6Br_8\}Br_6]$, были детально изучены и оказалось, что при их получении также происходит гидролиз кластерного комплекса. Более того, методом ^{29}Si MAS ЯМР было показано, что гидролизованный кластерный комплекс связывается с диоксидом кремния как водородными, так и ковалентными связями (рис. 18) [156]. Таким образом, кластерному комплексу, включенному в диоксид кремния, можно приписать следующую формулу $(Cs, NH_4)_2[\{Mo_6Br_8\}(OSi)_{6-x}(OH)_x]$, где $x = 0-6$. Стоит отметить, что полученные частицы обладают присущими кластерным комплексам молибдена люминесцентными свойствами, которые также подвержены тушению эмиссии при наличии кислорода.

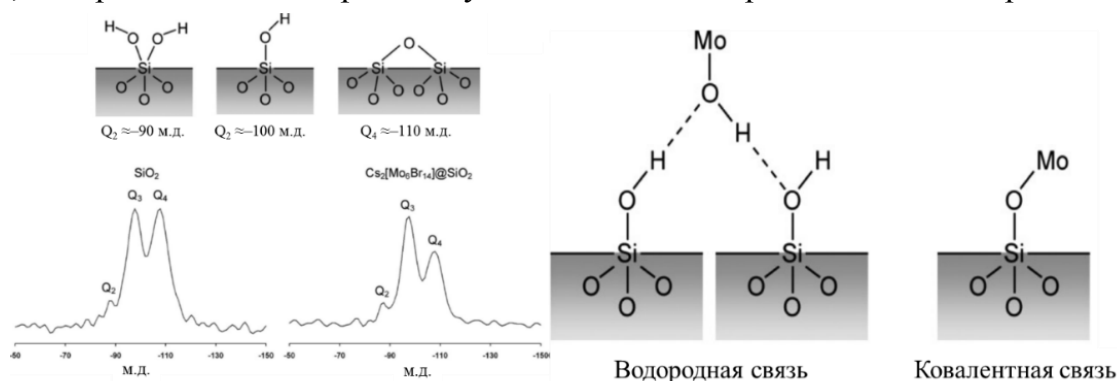


Рис. 18. Спектры ^{29}Si ЯМР наночастиц чистого SiO_2 и $(Cs, NH_4)_2[\{Mo_6Br_8\}(OSi)_{6-x}(OH)_x]$ (слева); типы связывания кластерных комплексов с SiO_2 (справа)

Люминесцентным наночастицам диоксида кремния можно придать магнитные свойства путем добавления оксида железа, $\gamma-Fe_2O_3$. Такие частицы были получены в работе [157] добавлением коллоидного раствора $\gamma-Fe_2O_3$ в процессе получения наночастиц, содержащих кластерные комплексы молибдена. В результате были получены наночастицы $[Cs_2Mo_6Br_{14}-\gamma-Fe_2O_3]@SiO_2$ со средним диаметром 50 нм, с нанокристаллом оксида

железа в центре. Полученные таким образом материалы проявляют как люминесцентные, так и магнитные свойства. Позже данная группа авторов продемонстрировала возможность дальнейшей модификации поверхности наночастиц диоксида кремния наночастицами золота с диаметром менее 2 нм [158]. Авторы изучили люминесцентные характеристики в зависимости от размера кристалла γ -Fe₂O₃ в центре частицы, а также плазмонные характеристики полученных образцов, содержащих наночастицы золота.

Кроме кластер-содержащих наночастиц диоксида кремния с диаметром около 50 нм, в литературе также описаны частицы с более крупным размером. Так в работе [159] были получены частицы со средними размерами 270 и 330 нм. Такие частицы позже были упорядочены в мультислойные коллоидные кристаллы с использованием метода Ленгмюра-Блоджетта, что позволяет говорить о возможной перспективе использования таких материалов в низкопороговых и/или одномодовых фотонно-кристаллических лазерах.

Позже появилось еще 2 работы, посвященные включению уже иодидных кластерных комплексов молибдена с остатками трифторуксусной и пентафторпропионовой кислот в качестве лигандов [122, 160].

Помимо включения кластерных комплексов молибдена в матрицу диоксида кремния в литературе описываются работы, посвященные нанесению кластерных комплексов на поверхность различных материалов. В работе французской научной группы [161] кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ был нанесен на поверхность нанокристаллов ZnO. Позже 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. Для этого модифицированный ZnO- $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ диспергировали в матрице поливинилпирролидона (PVP) и методом погружения наносили на натриево-известковое стекло. Таким образом были получены прозрачные люминесцентные пленки с различным соотношением кластера/оксида цинка/PVP. При этом цвет люминесценции пленок меняется с голубо-зеленого (люминесценция PVP), через желтый к красному при увеличении концентрации кластерного комплекса [162].

Той же научной группой было показано, что кластерный комплекс прекрасно наносится не только на оксид цинка и диоксид кремния (силикагель), но также и на диоксид титана и оксид никеля [163]. Такие материалы часто используются в фотовольтаике в качестве компонентов фотоанодов и фотокатодов, соответственно. Авторы успешно продемонстрировали, что в полученных материалах, а именно TiO₂- $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ и NiO- $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$, могут возникать фотоиндуцированные переносы электронов или дырок с кластерных единиц на полупроводники n- (TiO₂) и p- (NiO) типов, что может найти применение в качестве абсорбера солнечной энергии в различных фото-электронных системах.

Позже этой же группой авторов была продемонстрирована возможность нанесения тонких пленок кластерных комплексов на полупроводниковый материал ИТО (*от англ.* indium tin oxide, оксид индия-олова) электрофоретическим методом [164, 165]. При этом

авторами было показано, что в результате электрофоретического нанесения анионного кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ на ИТО, происходит его частичный гидролиз до $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_4(\text{OH})_2]^{2-}$, что приводит к формированию пленки толщиной до 2 мкм с различным составом (рис. 19).

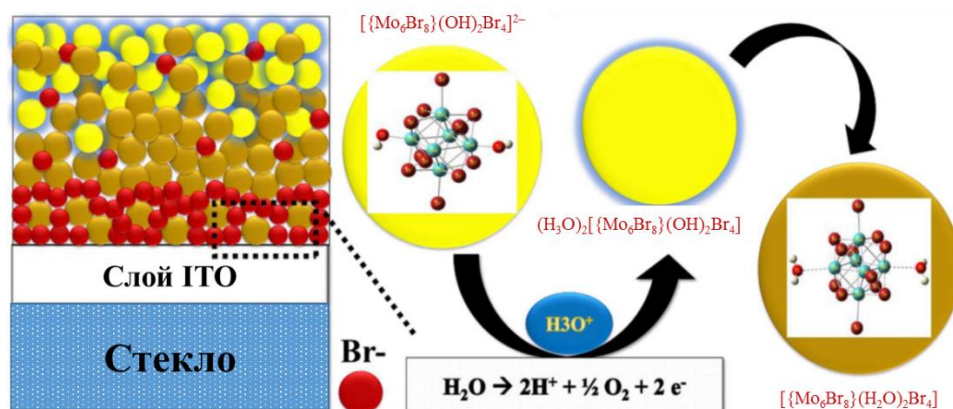


Рис. 19. Схематичное представление структуры тонкой пленки кластерного комплекса

Другой интересной работой является модификация поверхности кремния (111) кластерными комплексами. В качестве исходного кластерного комплекса был взят $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$, благодаря лабильности внешних лигандов, способных замещаться на пиридиновые группы. Согласно представленной схеме (рис. 20) были получены материалы, содержащие на поверхности пиридиновые группы, к которым в последствии был присоединен кластерный комплекс. Итоговый материал обратимо окисляется из $24e^-$ кластерного комплекса в $23e^-$ комплекс [166, 167].

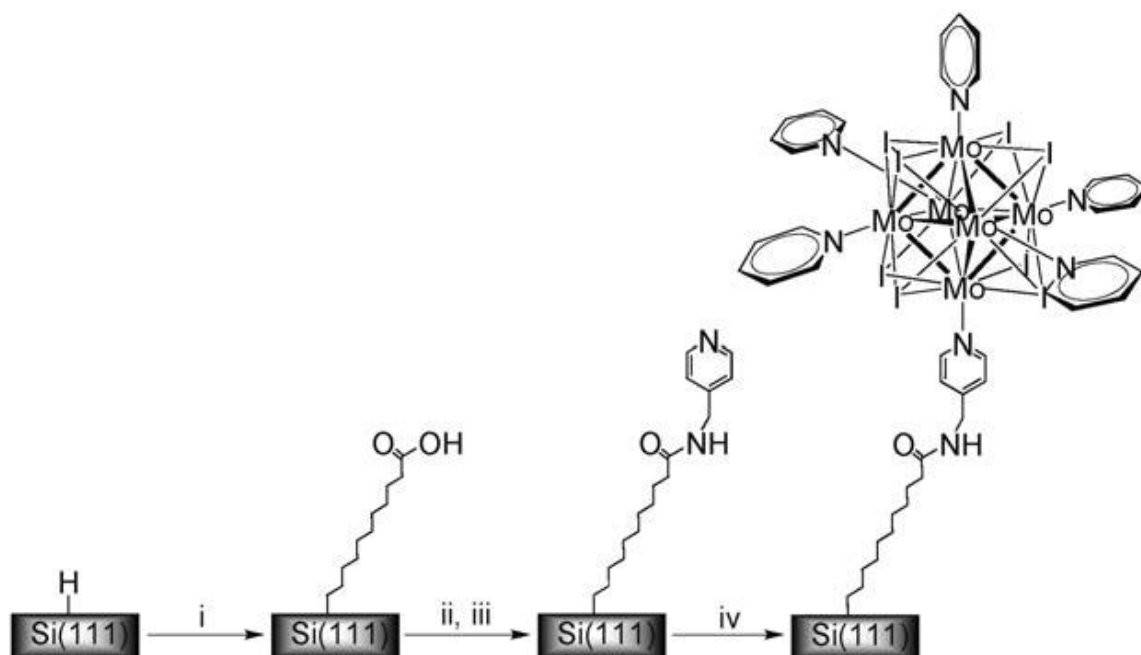


Рис. 20. Схематичное представление модификации кремниевой подложки кластерными комплексами молибдена

Позже похожим методом на модифицированную ундециловой кислотой кремниевую пластину был нанесен кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{F}_6]$ напрямую без модификации пиридином [168].

1.1.1.5.3. Материалы на основе кластерных комплексов молибдена и органических полимерных матриц

Кроме кластер-содержащих материалов на основе неорганических матриц, большое внимание уделяется получению материалов на основе органических полимерных матриц-носителей. Как и в случае с неорганическими материалами иммобилизация кластерных комплексов осуществлялась как внутри органической полимерной матрицы, так и на её поверхность. Однако стоит отметить, что в литературе встречается лишь 2 научные публикации, посвященные иммобилизации кластерного комплекса на поверхность органических матриц. Первая публикация, посвященная нанесению кластерного комплекса на органическую матрицу [169], описывает взаимодействие микрочастиц полистирола, поверхность которых покрыта триметиламмониевыми группами, с кластерным комплексом $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(CH_3COO)_6]$. В результате такого взаимодействия происходил ионный обмен с образованием материала, в котором модифицированный полистирол выступал в качестве поликатиона, а кластерный комплекс $[Mo_6I_8(CH_3COO)_6]^{2-}$ соответственно в качестве противоиона (рис. 21).

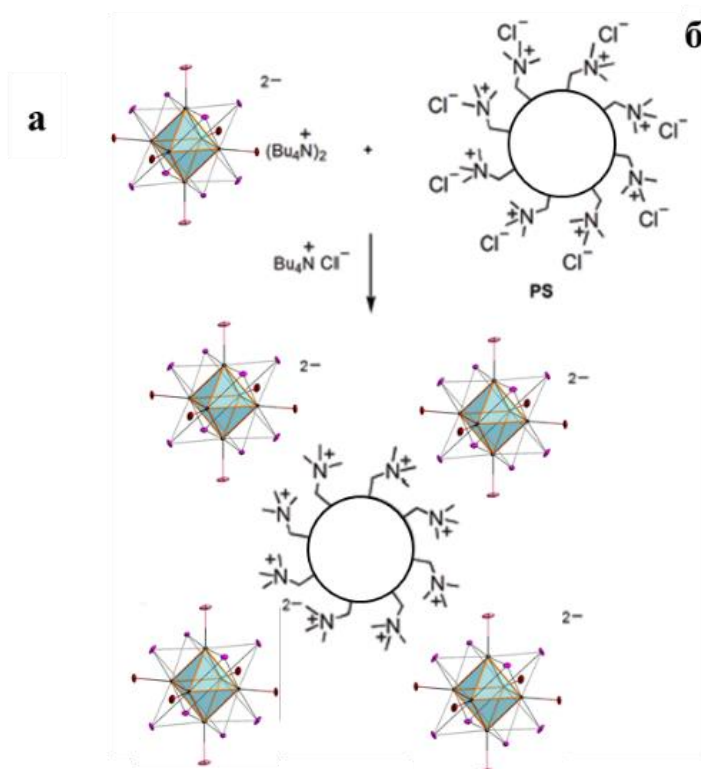


Рис. 21. Схема синтеза модифицированного кластерным комплексом $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(CH_3COO)_6]$ полистирола $[Mo_6I_8(CH_3COO)_6]@PS$

Во второй работе [170] аналогичным образом были получены кластер-содержащие материалы на основе того же модифицированного полистирола, но в виде геля.

Большинство работ, описывающих органические полимерные материалы с кластерными комплексами молибдена, посвящены включению последних внутрь органических матриц. Основной подход по включению кластерных комплексов в материалы сво-

дится к полимеризации или сополимеризации, в случае наличия в катионной или лигандной части комплекса функциональных групп, способных к сополимеризации, соответствующих мономеров с растворенным в них (или растворителе при его использовании) кластерным комплексом.

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

При добавлении акриловой кислоты к кластерному комплексу, содержащему трифторацетатные терминальные лиганды, происходит частичное замещение внешних лигандов с образованием $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}(CF_3COO)_{6-n}(CH_2=CHCOO)_n]$. В условиях полимеризации авторы получили цепочечные и разветвленные по трем направлениям полимерные материалы [171, 172].

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 (PMMA). 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 $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}F_6]$ и PMMA (рис. 22). Стоит отметить, что кластерный комплекс даже в небольших концентрациях существенно увеличивает люминесцентные свойства материала [173].



Рис. 22. Фотографии таблетированных образцов $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}F_6]$ @PMMA, с массовой концентрацией кластерного комплекса до 0,36 под ультрафиолетовым облучением

Благодаря легкости формования PMMA, были получены коаксиальные волокна, где сердцевина волокна состоит из полимера $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}F_6]$ @PMMA, обладающего ярко-красной люминесценцией, и поли(*para*-фенилен)винилена на периферии, который обладает зеленой люминесценцией и электропроводящими свойствами. Итоговый материал, объединяя люминесцентные свойства обоих компонентов, проявляет желтую люминесценцию с широким пиком эмиссии [174]. 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.

Немного иной способ включения кластерных комплексов в полимерные материалы заключается в использовании кластерного комплекса, содержащего катион с функциональными группами. В качестве таких групп могут быть использованы как двойные связи, способные принимать участие в сополимеризации, так и amino- и гидроксо-группы, также способные делать из кластерного соединения функциональный мономер.

Так, например, французской группой был специально синтезирован тетраалкил замещенный аммония бромид. 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, $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{11})(\text{CH}_3)_2((\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3)\text{N}^+ = \text{A}$ (рис. 23а), в условиях реакции полимеризации равномерно внедряется в растущую цепь полимера. Более того, кластерный комплекс из такого полимера не вымывается растворителями. Авторам удалось получить материал на основе PMMA, содержащий 10 массовых процентов $(\text{A})_2\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6$. На рис. 23б представлены фотографии образцов с массовым содержанием кластерного комплекса 0, 1 и 10% под ультрафиолетовым облучением. Авторы отмечают, что при включении кластерного комплекса в матрицу PMMA 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 PMMA, содержащей 10% $(\text{A})_2\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6$. 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 PMMA 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 порошок свободного кластерного комплекса кислород легко проникает [175]. Эта же группа авторов заменила кластерный комплекс $(\text{A})_2\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6$ на $(\text{A})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6$ и получила на его основе прозрачные материалы с содержанием комплекса до 50 массовых процентов (рис. 23в), также проявляющие ярко-красную люминесценцию под дневным и ультрафиолетовым облучением [176].

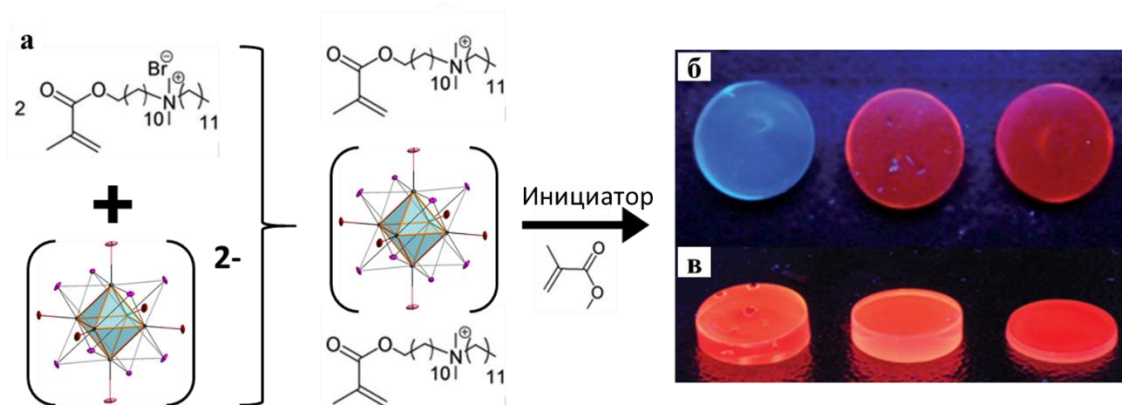


Рис. 23. Схема получения материалов (а); Материалы $(\text{A})_2\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6$ @PMMA (б) и $[\text{Mo}_6\text{I}_8]$ @PMMA (в) под ультрафиолетовым излучением

Еще одной полимерной матрицей, описываемой в литературе, в качестве носителя для кластерных комплексов является полиуретан. Полиуретаны получают из двух компонентов, а именно, $O=C=N-R^1-N=C=O$ и $H-O-R^2-O-H$, где R^1 и R^2 – алкильные или арильные группы. Роль фрагмента R^2 могут играть кластерные соединения, поскольку в их составе присутствуют две катионные группы способные нести необходимую для сополимеризации функциональную группу. Таким образом, сополимеризация кластерных комплексов с полиуретаном осуществляется за счет гидроксильных групп катионов, способных вступать в реакцию сополимеризации с образованием необходимого кластер-содержащего продукта с равномерно распределенным по полимерной цепи кластерным комплексом (рис. 24а). В работе [127] таким способом авторам удалось получить образцы с высоким содержанием кластерного комплекса, которые проявляют ярко-выраженные люминесцентные свойства (рис. 24б). Стоит отметить, что получающийся полимерный материал оказался чувствительным к наличию кислорода в атмосфере (в отличие от аналогов на основе РММА), что обуславливает ослабление 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.

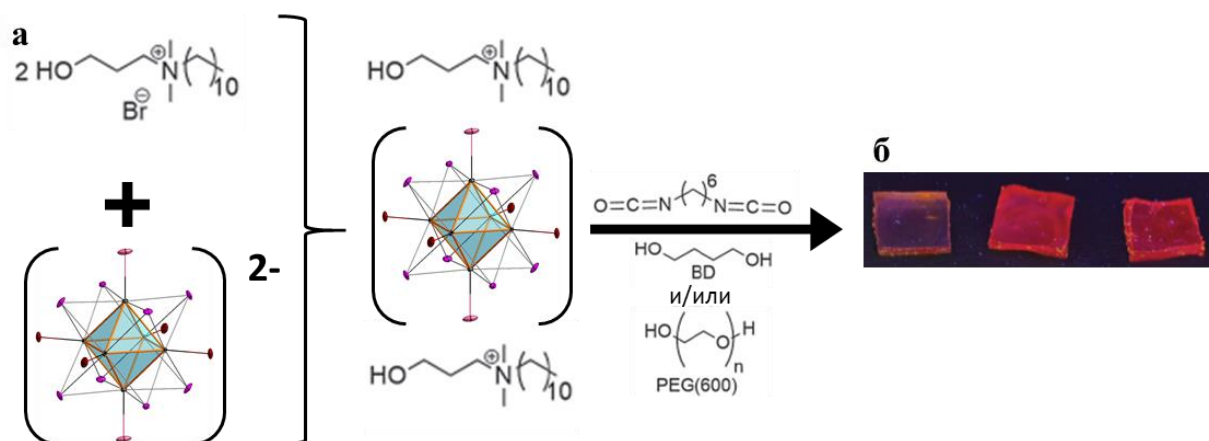


Рис. 24. Схема синтеза полимерного материала (а), фотографии образцов под ультрафиолетовым облучением (б)

Данная работа получила продолжение в статье [177], 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 аминогруппы. Авторами был получен кластерный комплекс, содержащий катионы N-этил-4-аминопиридиния способные взаимодействовать с мономером. Полученный материал проявляет достаточно сильно выраженную люминесценцию (рис. 25). Интенсивность люминесценции сильно зависит от температуры и с повышением температуры от -160 до 100°C она существенно падает.



Рис. 25. Образец модифицированного полиуретана под ультрафиолетовым облучением

В качестве альтернативного метода включения кластерных комплексов в органические матрицы часто используется соосаждение растворенного полимера в присутствии комплекса с последующим высушиванием полученного материала.

Данным методом были получены материалы на основе полистирола и сульфонат-модифицированного полистирола, и кластерного комплекса $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(OOC C_{10}H_{15})_6]$, где $OOC C_{10}H_{15}^-$ – остаток 1-адамтанкарбоновой кислоты (рис. 26) [125]. 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.

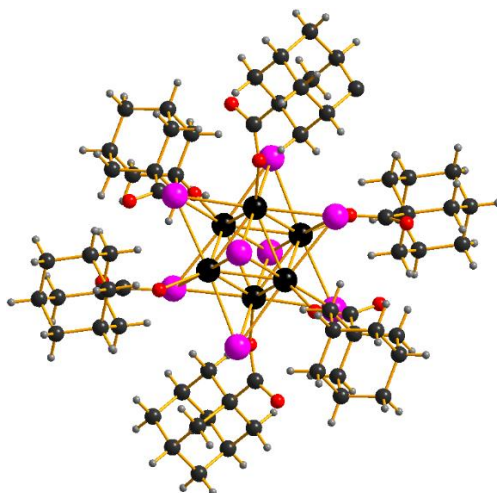


Рис. 26. Структура аниона кластерного комплекса $[\{Mo_6I_8\}(OOC C_{10}H_{15})_6]^{2-}$

Похожим образом были получены материалы на основе коммерческого полиуретана (Larithane™). Авторы растворили кластерный комплекс $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CF_3COO)_6]$ и полиуретан в диметилформамиде и, методом электроспиннинга, получили ткань из нановолокон кластер-содержащего полиуретана [122].

В работе [178] описывается получение солнечных концентраторов на основе кластерного комплекса Mo_6Cl_{12} включенного в тонкие пленки смеси полимеров полиэтилме-

такрилата и сополимера бутил- и метилметакрилатов через раствор в ацетонитриле. Авторы продемонстрировали высокую эффективность сбора ультрафиолетовых фотонов таких изделий.

Одной из последних работ, описывающих включение кластерного комплекса в органический полимер, с использованием метода соосаждения, является работа, посвященная получению биоразлагаемых наночастиц **PLGA** (от англ. poly(lactic-co-glycolic acid, сополимер молочной и гликолевой кислот) с включенным в них кластерным комплексом $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ [179].

Весьма необычная работа описывается в статье [180]. Авторами были получены люминесцентные краски на основе кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ и фоторезистивного эпоксида Su-8, который полимеризуется под ультрафиолетовым излучением. При помощи струйной люминесцентной печати авторы продемонстрировали возможности практического применения таких материалов. Кроме того, позже на основе данной композиции были сделаны красные люминесцентные световоды [181].

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 $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(1\text{-OOC-1,7-клого-}\text{C}_2\text{В}_{10}\text{H}_{11})_6]$ 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 [126].

1.1.1.5.4. Металл-органические координационные полимеры, содержащие кластерные комплексы молибдена

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 и фотокаталитическую активность, присущие включенному в их состав кластерному комплексу.

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 разнозамещенных арил-галогенов (реакция Suzuki-Miyaura) (рис. 27). 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 [124].

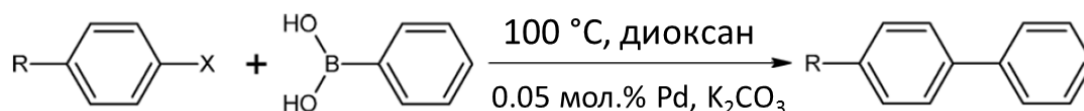


Рис. 27. Реакция Suzuki-Miyaura, R = OMe, Me, COMe, NO₂, X = Br или Cl

Среди множества МОКП существенную роль играет мезопористый терефталат хрома – MIL-101. Сам полимер обладает незначительными показателями люминесценции, интенсивность которой увеличивается примерно в 100 раз при охлаждении до 50K [182]. Включение люминесцентного кластерного комплекса $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ в MIL-101 закономерно привело к появлению люминесценции полученного гибридного материала в области спектра типичной для люминесценции $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$. Также, в одной из работ было показано влияние наличия включенного в поры MIL-101 кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{F}_6]$ 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 [183].

1.1.1.5.5. Сенсорные свойства кластерных комплексов и материалов на их основе

Как впервые отмечалось еще в 1989 году в работе [72], наличие кислорода воздуха приводит к заметному тушению люминесценции кластерных комплексов. Как описывалось в п. 1.1.1.3.6 это связано с взаимодействием триплетного возбужденного кластерного комплекса с молекулярным кислородом, с образованием его синглетной формы. Однако лишь через 10 лет в 1999 году R.N. Ghosh сделал первый волоконно-оптический датчик кислорода на основе кластерного комплекса $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, включенного в газопроницаемый полимер поли(1-триметилсилил-1-пропин) [184]. Такой датчик показал неплохую чувствительность на кислород (разница в интенсивности детектируемой люминесценции между атмосферой аргона и воздухом составила 5,5 раз) в атмосфере, содержащей от 0 до 21% кислорода. Позже была продемонстрирована возможность создания высокотемпературных (до 200°C) кислородных датчиков на основе кластерного комплекса $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, включенного в золь-гель диоксида кремния, в последствии нанесенного на кварцевую подложку методом погружения [185]. Последняя работа, посвященная созданию оптических кислород-чувствительных сенсоров, описывается в статье [186]. Авторы создали кислородные датчики для водных сред, поместив кластерный комплекс $\text{K}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$

в матрицу фотоотверждаемого силиконового полимера [(акрилоксипропил)метилсилоксан-диметилсилоксан сополимер].

Другой способ использования сенсорных свойств кластерных комплексов на кислород был предложен в работах [187, 188]. Авторы исследовали взаимодействие кластерного комплекса $[K(diglyme)(CH_3CN)_2][\{Mo_6I_8\}I_6]$ с триблок сополимерами PEO-PPO-PEO (Плюроники) или PPO-PEO-PPO (обратные Плюроники). Оказалось, что подобная система может выступать в роли сенсора на различные молекулы. Например, в присутствие дифлоксацина (рис. 28) – антибиотика второго поколения, применяемого в ветеринарии, наблюдается разгорание люминесценции, по-видимому, обусловленное ионными взаимодействиями комплекса с молекулой дифлоксацина.

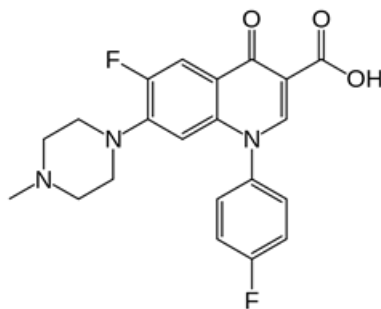


Рис. 28. Структура молекулы дифлоксацина

1.1.1.5.6. Фотокаталитические свойства кластерных комплексов и материалов на их основе

Одним из важных и активно развивающихся направлений применения кластерных комплексов являются фотокаталитические процессы. 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. 29. При облучении кластерный комплекс переходит в возбужденное состояние, генерируя активную форму, которая при взаимодействии с водой приводит к образованию OH^\bullet . Гидроксильный радикал способен окислять краситель, тем самым переводя его в итоге в углекислый газ и воду [189]. Данное исследование наглядно продемонстрировало перспективы применения кластерных комплексов выступать в качестве окислителя для различных загрязнений в условиях облучения солнечным или искусственным светом.



Рис. 29. Схема взаимодействия кластерного комплекса с родамином Б

Кроме чистых кластерных комплексов также 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. Было показано, что полученные частицы проявляют заметную фотокаталитическую активность при окислении родамина Б. Авторы дополнили каталитическую схему реакции (рис. 29) и, помимо OH^\cdot , указывают, что в системе существует еще две активные частицы, которые обладают высокой окислительной способностью (рис. 30) [190].

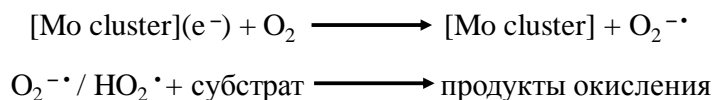


Рис. 30. Схема образования активных частиц

Кроме фоторазложения красителей, была продемонстрирована фотокаталитическая активность кластерных комплексов $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$, а также материала на основе оксида графена в реакции восстановления углекислого газа до метанола в воде (рис. 31). В качестве источника дополнительных протонов использовали триэтиламин. Для чистых кластерных комплексов за 24 часа проведения реакции (облучение видимым светом) с первым комплексом образовалось 6679,45 ммоль/Гкатализатора спирта, а в реакции со вторым образовалось 5550,53 ммоль/Гкатализатора спирта [191]. С другой стороны, материал на основе ОГ имеет меньшие показатели (1644 ммоль/Гкатализатора для $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]@\text{ОГ}$ и – 1294 ммоль/Гкатализатора для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]@\text{ОГ}$), но выше чем для чистого ОГ (439 ммоль/Гкатализатора) [192].

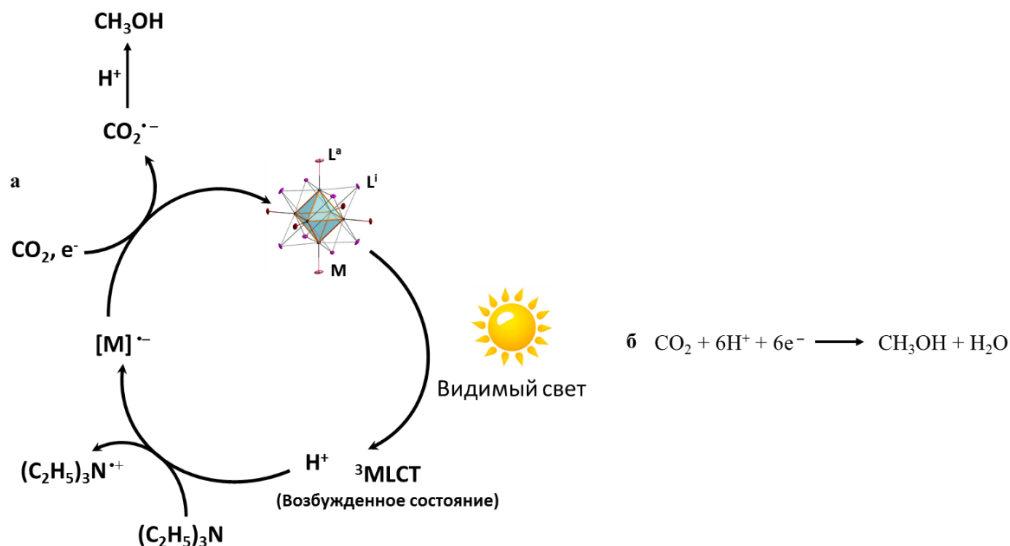


Рис. 31. Возможная схема превращения углекислого газа в метанол (а) и уравнение реакции (б)

Кроме того, 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 [193].

Оксид графена, модифицированный кластерным комплексом, $(\text{Cu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}@O\Gamma$, 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 [194].

1.1.1.5.7. Жидкокристаллические фазы

Отдельно стоит выделить целое направление исследований, в основном проводимое французской группой под руководством *Y. Molard*'а, связанное с получением жидкокристаллических фаз [7]. 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, определённым образом упорядоченных во всем объёме 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. 32.

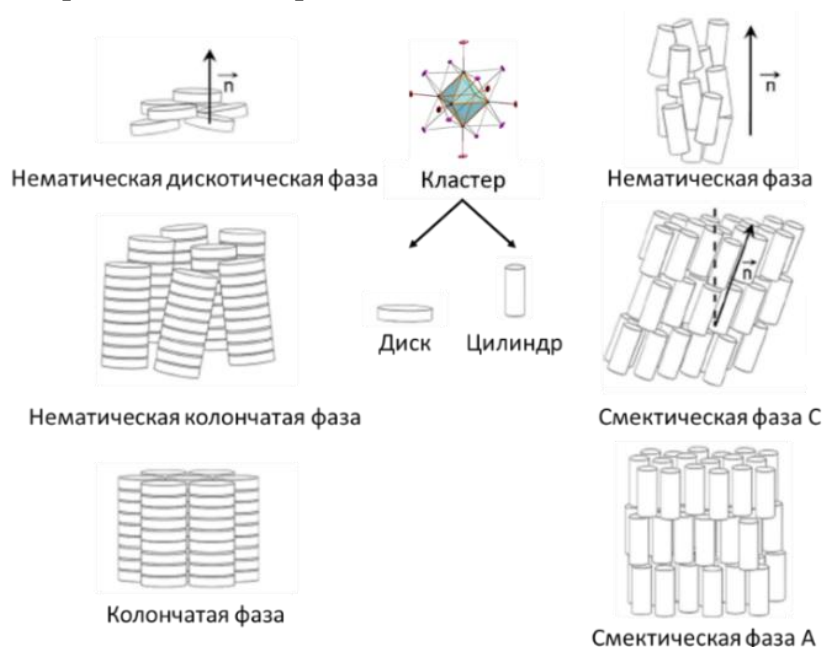


Рис. 32. Разнообразие ЖК с учетом ориентаций в пространстве

Так, например, используя подход, который заключается в замене катионов комплексов (рис. 33), были получены ионные жидкие кристаллы. Кристаллы в зависимости от условия проявляют себя как смектики или нематики [195, 196].

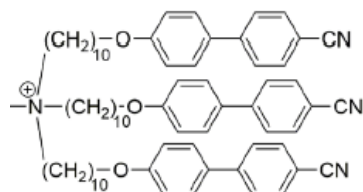


Рис. 33. Строение катиона

Кроме ионных ЖК на основе кластерных комплексов можно получать ЖК на основе ковалентных взаимодействий, например, используя длинные группировки, содержащие функциональные группы, например, карбоксильную [197]. Как упоминалось ранее, кластерные комплексы, содержащие в своем составе лабильные лиганды, способны участвовать в реакциях их замещения. Так, например, были получены ЖК образцы из $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{F}_6]$ и карбоновой кислоты (HL), которая выступает в роли источника карбоксильного лиганда (рис. 34).

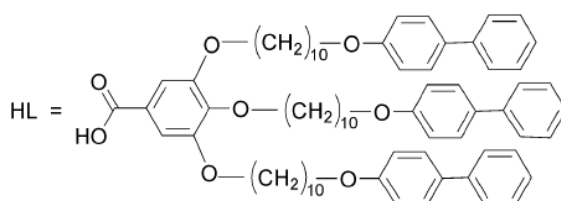


Рис. 34. Строение кислоты (HL)

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. 35 [198].

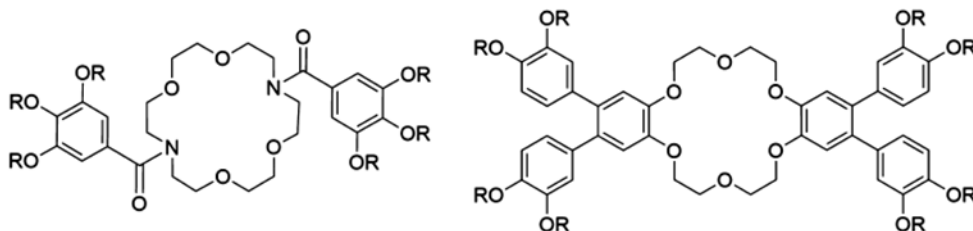


Рис. 35. Схематическое представление макромолекул

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.

1.1.1.6. Кластерные комплексы молибдена и материалы на их основе для биологии и медицины

Как было описано выше, для галогенидных кластерных комплексов молибдена неразрывно связаны наличие яркой люминесценции в красной и ближней ИК областях спектра и способность к генерации синглетного кислорода. В свою очередь, способность

различных веществ фотосенсибилизировать процесс генерации активных форм кислорода, к которым относится синглетный кислород, в настоящий момент активно используется в 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 их 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.

1.1.1.6.1. Биологические свойства кластерных комплексов молибдена

На данный момент известно весьма ограниченное количество кластерных комплексов, растворимых и устойчивых в водных средах. Несмотря на это, в литературе встречаются четыре работы по изучению биологической активности истинных растворов кластерных комплексов. Первая такая работа, опубликованная в 2012 году [199], посвящена изучению влияния 1 мМ водного раствора кластерного комплекса $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ на корни рапса. Было показано, что корни растения, выросшие в среде раствора кластерного комплекса, имели более нечеткую, разрушенную клеточную структуру в отличие от контрольного, проросшего в чистой воде.

Вторым примером изучения биологических свойств водных растворов кластерных комплексов является работа [131]. Здесь авторы изучали цитотоксичность (токсичность на клеточных культурах) комплексов состава $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$ и $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NCS})_6]$ на культурах клеток рака матки человека (HeLa) и эмбриональных клеток почки человека (НЕК 293Т). Прежде всего, авторы показали, что в водных растворах гексаазидный и гексароданидный кластерные комплексы частично гидролизуются с образованием моногидроксо производных $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_5(\text{OH})]$ и $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NCS})_5(\text{OH})]$ без выпадения в осадок. Концентрация полумаксимального ингибирования (IC_{50}) (IC_{50} является количественным индикатором, который показывает количество исследуемого вещества необходимого для ингибирования биологических процессов на 50%) таких комплексов достигает 200 мкМ.

Недавно данная группа авторов опубликовала работу [200] в которой описывался синтез двух новых кластерных комплексов с такими терминальными лигандами как 4-(карбоксивбутил)трифенилфосфоний и 4-карбокси-1-метилпиридиний (рис. 36), координированными через карбоксильную группу.

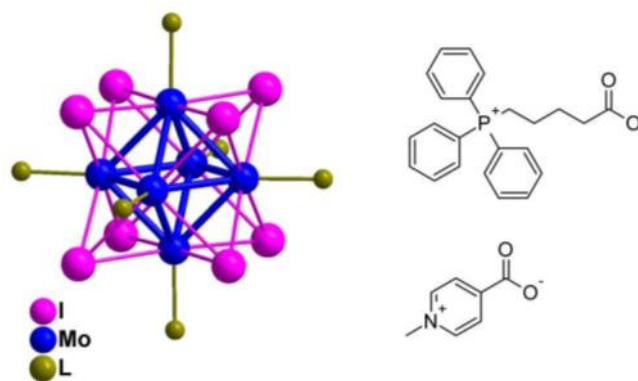


Рис. 36. Схематическое представление кластерных комплексов с терминальными лигандами 4-(карбоксивутил)трифенилфосфоний и 4-карбоксивутил-1-метилпиридиний

Авторы показали, что, несмотря на гидролиз кластерных комплексов в водных растворах, данные соединения обладают селективностью накопления в митохондриях, а также значительной фототоксичностью. Совокупность данных свойств делает такие вещества весьма перспективными фотосенсибилизаторами для ФДТ. Более того, комплекс с 4-(карбоксивутил)трифенилфосфонием в качестве терминального лиганда, проявил эффективную фотоиндуцированную антибактериальную активность против грамположительных бактерий *E. Faecalis* (*Enterococcus faecalis*, энтерококк фекальный) и *S. Aureus* (*Staphylococcus aureus*, золотистый стафилококк). Стоит отметить, что какого-либо антибактериального эффекта на грамотрицательные бактерии *E. Coli.* (*Escherichia coli*, кишечная палочка) и *PS. Aeruginosa* (*Pseudomonas aeruginosa*, синегнойная палочка) обнаружено не было.

Еще в одной работе, посвященной изучению биологических свойств истинных растворов кластерных комплексов, изучалась противовирусная активность $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ по отношению к ротавирусу SA 11 [201]. На линии клеток MA 104 (клетки почек эмбриона зеленой мартышки), 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. Авторы полагают, что такие кластерные комплексы в будущем могут стать перспективными противовирусными агентами.

1.1.1.6.2. Биологические свойства материалов, содержащих кластерные комплексы молибдена

Поскольку большинство галогенидных кластерных комплексов молибдена не устойчивы в воде, особенно при физиологическом pH ~ 7,4, и, как следствие, их исследование на предмет какой-либо биологической активности крайне затруднителен. Одним из самых удобных методов решения данной проблемы является включение в стабильную матрицу. Количество работ, посвященное изучению биологических свойств материалов с кластерными комплексами молибдена также весьма ограничено и, более того, большая

часть работ выполнена именно диссертантом, которая будет представлена в разделе “*Результаты и их обсуждение*”.

Работа *T. Aubert* [156] является пионерской с точки зрения изучения биологических свойств кластер-содержащих материалов. В работе было продемонстрировано, что частицы $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]@\text{SiO}_2$ с приблизительным диаметром 45 нм обладают достаточно низкой цитотоксичностью по отношению к клеткам линий *Caco-2* (клетки аденокарциномы толстого кишечника человека) и *MRC-5* (фибробласты легких человека), причем токсический эффект зависел только от концентрации и не имел зависимости от времени. Позже в работе [202] авторы более подробно изучили цитотоксичность $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]@\text{SiO}_2$. Для изучения использовались клетки различных линий – *A549* (клетки аденокарциномы легкого человека), *L929* (мышинные фибробласты) и *KB* (клетки рака горла человека). Кроме того, изучение проводилось как на 2D (стандартный метод), так и на 3D (суспензия клеток) моделях. Использование 3D модели позволяет в некоторой степени имитировать естественные ткани. По результатам исследования было показано, что частицы проявляют низкий цитотоксический эффект по отношению к клеткам линий *A549* и *L929* как в случае 2D, так и 3D моделей. Токсичность имеет исключительно концентрационно-зависимый характер и в случае самых высоких концентраций (100 мкг/мл) процент выживаемости клеток составил ~ 60-80%. Интересным является тот факт, что для клеток линии *KB* наблюдалась иная картина – частицы (включая чистые частицы SiO_2) проявляли как концентрационно-зависимый, так и время-зависимый характер токсичности. Причем в случае 2D моделей значимая токсичность наблюдалась только при высоких концентрациях (100 мкг/мл) и процент выживаемости клеток составлял ~ 40-50%, в то время как в случае 3D моделей уже при концентрации 1 мкг/мл наблюдалось снижение количества живых клеток до ~ 80-90%. При использовании концентрации 100 мкг/мл процент выживаемости клеток составлял ~ 10%. Данное исследование наглядно демонстрирует, что в целом кластер-содержащие наночастицы SiO_2 проявляют достаточно низкую цитотоксичность, которая, однако, зависит не только от клеточной линии, но также и от типа используемой модели.

В другой работе этой же группы авторов были получены наночастицы $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_2\text{F}_5)_6]@\text{SiO}_2$, поверхность которых была модифицирована трансферрином для их биосовместимости и клеточного проникновения [160]. При помощи люминесцентной микроскопии было показано, что такие частицы хорошо проникают в раковые клетки *SKmel 28* (клетки меланомы человека) и локализуются в цитоплазме.

Кроме наноразмерных частиц диоксида кремния с включенным кластерным комплексом этой же научной группой были изучены цитотоксичность наночастиц $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]@\text{PLGA}$ [179]. Поскольку полилактид и его сополимеры являются биоразлагаемыми полимерами, авторы сделали предположение, что такой материал может быть использован в качестве матрицы-доставщика, которая после проникновения в

клетки будет разлагаться с высвобождением фотокативного кластерного комплекса. Таким образом, авторы изучили цитотоксичность и клеточное проникновение наночастиц PLGA допированных кластерным комплексом $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ в различном соотношении на культуре клеток A2780 (карцинома яичника человека), а также скорость высвобождения чистого кластера из наночастиц. Было показано, что вплоть до концентрации 20 мкг/мл не наблюдалось заметного снижения жизнеспособности клеточной культуры, в то время как при фотовозбуждении ($\lambda = 365$ нм) токсичность увеличивалась до 1.5 раз, что говорит о перспективе изучения таких наноразмерных материалов в качестве фотосенсибилизаторов для ФДТ.

Другим интересным исследованием является работа *K. Kirakci* [125], в которой авторы впервые продемонстрировали рентген-индуцированную люминесценцию кластерных комплексов молибдена. Данный факт позволил им приступить к изучению комплексов в концепции рентген-индуцированной ФДТ. Для этого полученный ранее материалы на основе полистирола и сульфонат-модифицированного полистирола с включенным в него $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC-1-адамантан})_6]$, а также чистый кластерный комплекс облучали рентгеном (вольфрамовая рентгеновская трубка, 40 кВ и 15 мА), в результате чего данные вещества проявляли типичную для комплексов красную люминесценцию. Более того, при удалении кислорода из окружающей среды наблюдается значительное увеличение интенсивности люминесценции, что косвенно говорит о взаимодействии с кислородом воздуха, вероятно с образованием синглетного кислорода. Более того, сам процесс генерации $^1\text{O}_2$ также был достоверно подтвержден авторами посредством детектирования люминесценции синглетного кислорода. Таким образом данные материалы действительно могут рассматриваться в качестве агентов для рентген-индуцированной ФДТ.

Позже авторы расширили данную работу, получив наночастицы чистого кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{CF}_3)_6]$ со средним диаметром 180 ± 80 нм, и изучив их рентген-индуцированную фотодинамическую активность *in vitro* на культуре клеток HeLa (рак шейки матки человека) и MRC-5. Авторы успешно продемонстрировали их эффективность в качестве рентген-индуцируемого фотосенсибилизатора [203].

Другое интересное применение фотоактивных кластерных комплексов с точки зрения биомедицины описано в работах *A. Beltrán* [169] и *C. Felip-León* [170], где авторы изучили возможность применения кластер-содержащих материалов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]@\text{PS}$ в качестве веществ, обладающих высокой антибактериальной активностью. Для изучения антибактериальной активности образцов на их поверхность насеивали различные типы бактерий, а именно грамотрицательные *PS. aeruginosa* и грамположительные *S. aureus*, после чего облучали светом ($\lambda = 460$ нм). Результаты исследований показали, что пористость матрицы-носителя играет ключевую роль в эффективности антибактериальной активности – в обоих случаях материал на основе макропористого полимера показал более высокую эффективность. В случае *S. Aureus* наблюдалась гибель 99,999999% микроорганизмов для макропористого материала и 99,99% для полимера гелевого типа. Данная работа демонстрирует, что комплексы являются перспективными

кандидатами на роль фотоактивных компонентов для создания самоочищающихся покрытий, для функционирования которых достаточно солнечного света или света дневных ламп.

В общем можно заключить, что кластерные комплексы молибдена, а также материалы на их основе обладают значительными перспективами в областях биологии и медицины, однако безусловно требуются дальнейшие более сложные исследования на моделях *in vivo*.

1.1.2. Халькогенидные кластерные комплексы молибдена

В отличие от октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена, октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы не получили столь обширного развития как с точки зрения химии, так и с точки зрения возможных приложений. Однако, несмотря на слабую развитость именно координационной химии халькогенидных кластерных комплексов молибдена, в литературе встречается обильное число публикаций посвященная так называемым “*фазам Шевреля*” (от англ. Chevrel phases).

1.1.2.1. Сверхпроводящие фазы Шевреля

Первые октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы молибдена Mo_6Se_8 и Mo_6Te_8 были синтезированы еще в 1966 году советскими учеными из простых веществ, взятых в стехиометрических количествах при 1150°C и 950°C соответственно [204]. Позже, в 1971 году, французскими химиками *R. Chevrel'ем* и *M. Sergent'ом* были получены первые тройные халькогениды молибдена с общей формулой $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{Q}_8$, где *M* – катионы переходных и непереходных одно-, двух- и трех- валентных металлов, *Q* – S или Se, а *x* лежит в интервале от 0 до 4 [205]. Чуть позже, в 1972 году, в работе *B.T. Matthias'а* для данных соединений была открыта их высокотемпературная сверхпроводимость [206]. Чуть позже к фазам Шевреля стали также относить соединения состава REMo_6Q_8 , где RE –редкоземельный элемент (RE – производное от англ. rare earth). Синтезу различных фаз Шевреля и их изучению уделялось очень большое внимание с момента их открытия. Основной “бум” исследования фаз Шевреля приходится на 80-90 годы XX века, однако до сих пор в литературе встречаются работы, посвященные их изучению. Достаточно полно и подробно результаты большого количества работ представлены в обзорах [207-210], а также в книге [211]. Синтез всех тройных халькогенидов молибдена может быть сведен к общей методике, заключающейся в использовании металлического молибдена в виде порошка, стружки или бинарных халькогенидов, а также других компонентов в виде элементарных халькогенов и металла *M*. Все компоненты системы помещались в кварцевую ампулу или реактор, вакуумировались и подвергались термообработке при различной температуре и времени. Время и температура термообработки зависят от ряда факторов, среди которых природа металла *M* и халькогена. Обычно первая реакция происходит в интервале температур между 800 и 1100°C , а несколько последующих термообработок необходимы для гомогенизации полученного продукта.

1.1.2.2. Халькогенидные кластерные комплексы

Как отмечалось выше, координационная химия халькогенидных кластерных комплексов молибдена весьма слабо развита и в литературе встречается достаточно ограниченное количество работ, посвященных синтезу новых халькогенидных комплексов.

Первый растворимый халькогенидный кластерный комплекс молибдена, а именно $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$, был получен в 1988 году японским ученым *T. Saito* [212]. Синтез комплекса осуществлялся восстановлением металлическим магнием треугольного халькогалогенидного кластера $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_4(\text{MeOH})]$ в тетрагидрофуране (ТГФ, THF) при комнатной температуре в токе аргона, исходный кластерный комплекс в свою очередь был получен взаимодействием $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ с PEt_3 в метаноле. Выход реакции составил всего 30%. Чуть позже по аналогичной методике был получен кластерный комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ [213]. Кроме того, в данной работе авторы показали, что такие кластерные комплексы подвержены обратимому одноэлектронному восстановлению, а также двум обратимым одноэлектронным окислениям с потенциалами полувольты $E_{1/2}([\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_6]^{+/0}) = -0,07 \text{ В (Q = S), } -0,05 \text{ В (Se)}$; $E_{1/2}([\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_6]^{0/-}) = -1,50 \text{ В (Q = S), } -1,47 \text{ В (Se)}$; $E_{1/2}([\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_6]^{-/2-}) = -2,51 \text{ В (Q = S), } -2,45 \text{ В (Se)}$ относительно Fc/Fc^+ в ТГФ.

Данная работа позже получила продолжение. Оказалось, что взаимодействие кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ с элементарной серой (Q = S) или Cr_2TiSe_5 (Q = Se) при повышенной температуре в толуоле приводит к образованию комплексов состава $[\text{Mo}_{12}\text{Q}_{16}(\text{PEt}_3)_{10}]$ (Q = S, Se) с низкими выходами равными нескольким процентам [214, 215]. Данные соединения представляют собой димеры, состоящие из кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_5]$, связанных друг с другом через дополнительную Mo-Se^{i-a} связь, таким образом, что используя нотацию Шефера, формулу можно записать как $[(\{\text{Mo}_6\text{Q}^i_7\text{Q}^{i-a}_{1/2}\}\text{Q}^{a-i}_{1/2}(\text{PEt}_3)_5)_2]$ (рис. 37).

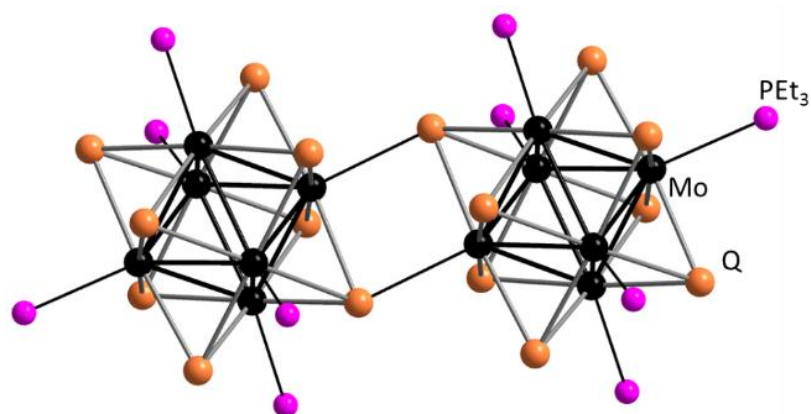


Рис. 37. Структура кластерного комплекса $[(\{\text{Mo}_6\text{Q}^i_7\text{Q}^{i-a}_{1/2}\}\text{Q}^{a-i}_{1/2}(\text{PEt}_3)_5)_2]$; этильные группы триэтилфосфина не показаны для ясности

Позже $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{16}(\text{PEt}_3)_{10}]$ был синтезирован перемешиванием раствора $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ и NOBF_4 в хлористом метиле в течение 2 дней [216]. Однако, если дан-

ную реакцию проводить в течение 15 минут, то происходит замещение одного триэтилфосфинового лиганда на нитрозил, с образованием комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{NO})(\text{PEt}_3)_5]$. Авторы отмечают, что димер $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{16}(\text{PEt}_3)_{10}]$ получается по реакции $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ с NOBF_4 через образование $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{NO})(\text{PEt}_3)_5]$. Перемешивание предварительно выделенного $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(\text{NO})(\text{PEt}_3)_5]$ в хлористом метиле не приводит к образованию димера.

Еще одним способом получения халькогенидных кластерных комплексов молибдена является замещение μ_3 -мостиковых лигандов в дигалогенидах молибдена. Данный метод описан выше в п. 1.1.1.4.3. Напомню, что таким методом были получены кластерные комплексы состава $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}\text{Py}_6]$ [192], $[\{\text{Mo}_6\text{S}_8\}(4\text{-}^i\text{BuPy})_6]$ [149] и $[\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_6]$ [150]. Однако, в дальнейшем, гексапиридиновое и гекса-4-*трет*-бутилпиридиновое производные использовались для получения кластерных комплексов с такими лигандами как метиламин, *n*-пропиламин, пирролидин, пиперидин и 4,4'-бипиридин [148, 149]. Для этого авторы проводили прямое замещение пиридина или 4-*трет*-бутилпиридина на соответствующий амин (а также 4,4'-бипиридин) кипячением кластерного комплекса в течение 1 дня или перемешивания при комнатной температуре в течение 2-3 дней в соответствующих органических растворителях.

Единственный водорастворимый халькогенидный кластерный комплекс молибдена был получен российской научной группой сплавлением селенида молибдена Mo_6Se_8 с цианистым калием при температуре 650°C . При этом после перекристаллизации из воды было выделено соединение состава $\text{K}_7[\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [217]. Чуть позже американская научная группа повторила этот эксперимент, однако рентгеноструктурный анализ был сделан для продукта, выделенного напрямую из ампулы (без перекристаллизации). Оказалось, что данное соединение имеет формулу $\text{K}_6[\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_5]$ т.е. линейный полимер $\text{K}_6[\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{CN})^{a-a/2}]_\infty^{6-}$ (рис. 38) [218].

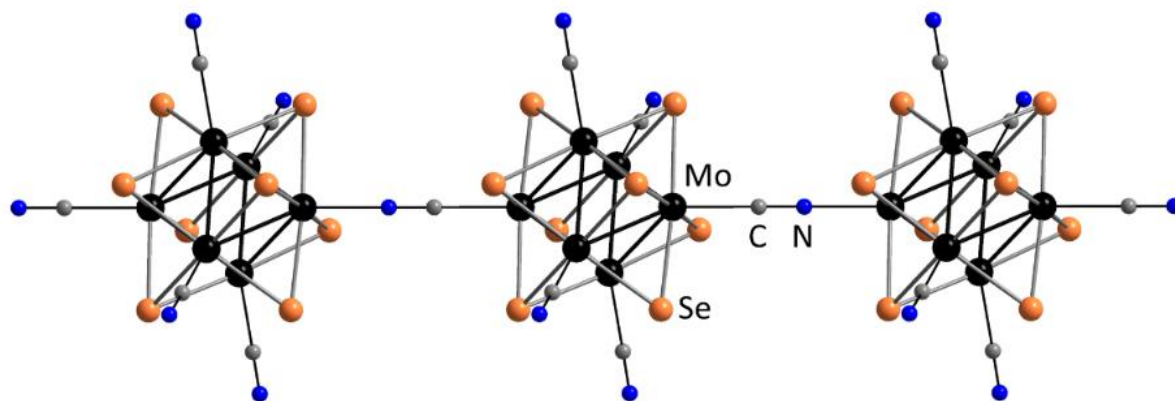


Рис. 38. Фрагмент полимерной цепочки $\{\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{CN})^{a-a/2}\}_\infty^{6-}$

Позже на основе данного кластерного комплекса были получены три координационных полимера состава $\text{K}_5[\text{Mn}\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Me}_4\text{N})_4[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\}_{1.5}\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3[\{\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [219].

1.2. Октаэдрические кластерные комплексы вольфрама

Несмотря на то, что комплексы вольфрама и молибдена обладают схожими химическими и физико-химическими свойствами, кластеры вольфрама изучены в меньшей степени. Более того, химия кластеров вольфрама всегда выступала в роли «догоняющего», т.е. сперва большинство исследований проводилось на комплексах молибдена, а позже переносились на соединения вольфрама. Однако, несмотря на это, в некоторых аспектах химия кластерных комплексов вольфрама достаточно сильно отличаются от молибденовых аналогов.

1.2.1. Галогенидные кластерные комплексы вольфрама

Еще в 1916 году в своей работе [220] *K. Hill* отмечал схожее химическое поведение дихлоридов молибдена и вольфрама. Позже *K. Linder* также обратил на это внимание [221] и уже в 1964 году [20, 22] было выдвинуто предположение о возможности существования октаэдрических галогенидных кластерных комплексов вольфрама, по аналогии с молибденом.

1.2.1.1. Методы получения дигалогенидов вольфрама

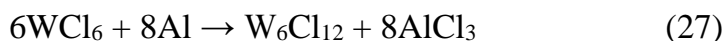
Уже в 1967 году было экспериментально подтверждено при сравнении параметров кристаллической решетки дигалогенидов вольфрама WX_2 ($X = Cl, Br, I$) с аналогичными для молибдена [13], что WX_2 (или W_6X_{12}) имеют аналогичное строение. Однако, в отличие от молибденовых аналогов, которые на тот момент получали преимущественно разложением тригалогенидов MoX_3 , дигалогениды вольфрама получали иным путем.

1.2.1.1.1. Дихлорид и дибромид вольфрама

W_6Cl_{12} был получен разложением WCl_4 при $500^\circ C$ (уравнение реакции 26) [13].



Позже был предложен еще один метод получения дихлорида вольфрама восстановлением WCl_6 металлическим алюминием при температуре $475-550^\circ C$ (уравнение реакции 27). Однако, данный метод приводит к посредственному выходу реакции ($\sim 50\%$) в отличие от аналогичного для дихлорида молибдена ($> 90\%$) [222].



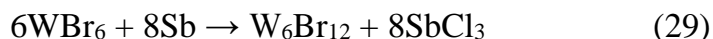
Позже в качестве восстановителя WCl_6 были успешно апробированы такие металлы как ртуть, висмут и сурьма [223].

В настоящий момент одним из наиболее удобных методов получения W_6Cl_{12} является разложение хлорвольфрамовой кислоты $(H_3O)_2[\{W_6Cl_8\}Cl_6] \cdot nH_2O$ ($n = 6, 7$) в вакууме при температуре $325^\circ C$ [222]. В свою очередь, $(H_3O)_2[\{W_6Cl_8\}Cl_6] \cdot 7H_2O$ получают восстановлением WCl_6 металлическим алюминием или висмутом и последующей перекристаллизацией полученного продукта из концентрированной соляной кислоты [25, 224].

Дибромид вольфрама W_6Br_{12} , в свою очередь, был получен прямой реакцией стехиометрического количества металлического вольфрама с бромом в запаянной ампуле с температурным градиентом от 760 до 560°C (уравнение реакции 28) [13, 225, 226].

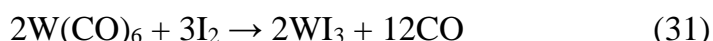


Аналогично W_6Cl_{12} , дибромид вольфрама также можно получить разложением бромвольфрамовой кислоты $(H_3O)_2\{W_6Br_8\}Br_6 \cdot nH_2O$ ($n = 4, 6$) [25, 227], однако в современной литературе описывается еще один метод синтеза W_6Br_{12} , протекающий с высоким выходом, а именно восстановление WBr_6 металлической сурьмой при температуре 350°C (уравнение реакции 29) [228].



1.2.1.1.2. Диодид вольфрама

В отличие от дихлорида и дибромид вольфрама, для диодида вольфрама W_6I_{12} описывается большее количество методов синтеза. Ранее в качестве двух основных методов предлагалось либо взаимодействие WCl_6 с HI при 110°C с последующим нагревом в вакууме до 500°C (уравнение реакции 30), либо взаимодействие гексакарбонила вольфрама $W(CO)_6$ с иодом при 120°C (уравнение реакции 31) и последующим его разложением при 600°C (уравнение реакции 1.32) [13]. Кроме того, упоминается и о прямом взаимодействии тонкоизмельченного металлического вольфрама, нагретого до 450°C, с парами иода, нагретыми до 300°C, и последующим разложением полученного высшего иодида вольфрама до целевого W_6I_{12} в температурном интервале 500-600°C (уравнение реакции 33) [13].



К настоящему моменту используется два основных метода получения W_6I_{12} . Первый метод основан на замещении атомов хлора в W_6Cl_{12} на атомы иода при его сплавлении с большим избытком эвтектической смеси KI/LiI (70/30 моль%) при температуре 540°C в течение 15 минут. После чего, полученный плав промывают холодной водой от избытка галогенидов щелочных металлов, растворяют в этаноле, медленно упаривают под вакуумом при небольшом нагревании после чего сухой продукт нагревают до 500°C в динамическом вакууме, что приводит к образованию оранжевого порошка W_6I_{12} [222].

Второй метод, открытый совсем недавно, заключается во взаимодействии WCl_6 с SiI_4 при температуре 120°C и последующем термоллизе полученного продукта [229]. Схему данного превращения можно представить следующим образом (рис. 39):

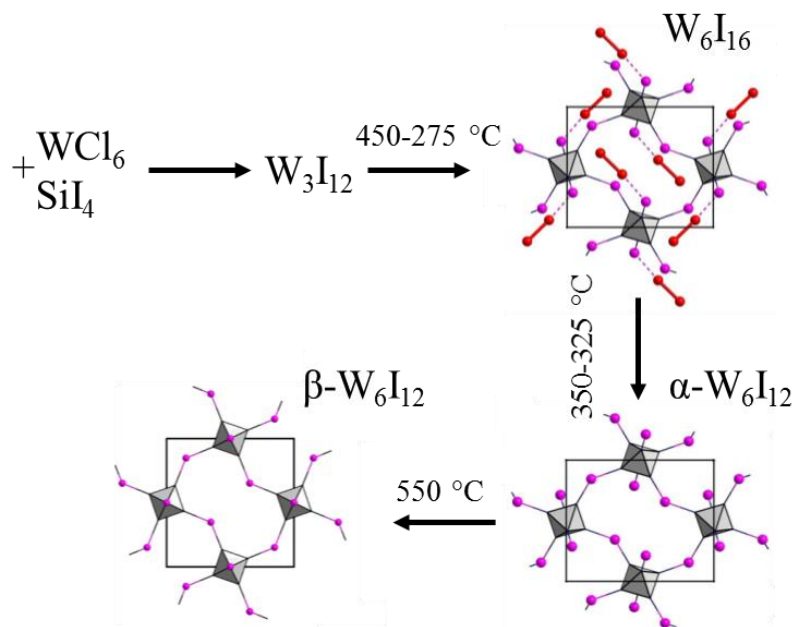


Рис. 39. Схема получения W_6I_{12} из WCl_6 и SiI_4

На первом этапе, после взаимодействия WCl_6 с SiI_4 образуется треугольный кластерный комплекс W_3I_{12} (он же $W_3I_8 \cdot 2I_2$). При 48 часовом нагревании W_3I_{12} до температуры $450\text{ }^\circ\text{C}$ и последующем её выдерживании при температуре $275\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 72 часов образуется октаэдрический иодидный кластерный комплекс состава W_6I_{16} , который можно представить, как $W_6I_{12} \cdot 2I_2$. Последующее нагревание $W_6I_{12} \cdot 2I_2$ в ампуле с градиентом температур $350-325\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 36 часов приводит к удалению молекул иода и образованию *альфа*-модификации W_6I_{12} (моноклинная сингония). Последующий прогрев α - W_6I_{12} при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме приводит к образованию *бета*-модификации W_6I_{12} (ромбическая сингония) – основной для всех дигалогенидов вольфрама и молибдена [229].

1.2.1.2. Начало развития химии галогенидных кластерных комплексов вольфрама

В работе К. Д. Ногие и К. Е. McCarley [222] кроме описания методов получения дигалогенидов вольфрама W_6X_{12} (или $[\{W_6X_8\}X_4]$) также описываются первые примеры получения солей октаэдрических галогенидных кластерных комплексов типа $M_2[\{W_6X_8\}L_6]$ ($M = H_3O, Cs, Me_4N, Et_4N, Bu_4N$; $X = L = Cl, Br, I$), а также первые примеры замещения внешних терминальных лигандов.

Растворение W_6X_{12} в галогеноводородной кислоте HX приводит к образованию соответствующей кислоты $(H_3O)_2[\{W_6X_8\}X_6] \cdot nH_2O$ (в виде кристаллического продукта были получены только для $X = Cl$ и Br [25]), после чего к раствору добавляется необходимое количество этанола и соответствующего CsX или Alk_4NX . Полученный таким образом осадок представляет собой соль $M_2[\{W_6X_8\}X_6]$. Позже аналогичным образом были получены тетрабутиламмониевые соли $(Bu_4N)_2[\{W_6X_8\}X_6]$ [230], а также комплекс $(EDTEH)_2[\{W_6Cl_8\}Cl_6]$, где $EDTEH^+$ – протонированный метиловый эфир этилендиаминтетрауксусной кислоты [231].

Однако если W_6X_{12} растворить в галогенводородной кислоте HX' , где $X \neq X'$, и покипятить полученный раствор несколько часов, то при последующем охлаждении реакционной смеси будут образовываться кристаллы смешанногалогенидного кластерного комплекса состава $(H_3O)_2[\{W_6X_8\}X'_6] \cdot nH_2O$. Последующее добавление к раствору которого соответствующих цезиевой или тетраалкиламмониевых солей приводит к образованию солей состава $M_2[\{W_6X_8\}X'_6]$. Авторы отмечают, что при проведении данной реакции без кипячения им удалось выделить частично замещенный кластерный комплекс состава $(Et_4N)_2[\{W_6I_8\}I_4Cl_2]$.

Кроме анионных кластерных комплексов были также получены нейтральные соединения. При термическом разложении $(H_3O)_2[\{W_6X_8\}X'_6] \cdot nH_2O$ при $325^\circ C$ в вакууме были выделены смешанные дигалогениды вольфрама состава $[\{W_6X_8\}X'_4]$ ($X \neq X'$; $X = Cl, Br, I$; $X' = F, Cl, Br, I$). Проведение термолиза с $(H_3O)_2[\{W_6X_8\}X'_6] \cdot nH_2O$ при более низкой температуре, а именно $200^\circ C$, приводит к образованию нейтрального кластерного комплекса $[\{W_6X_8\}(H_2O)_2X'_4]$ ($X' = Cl, Br$ или I). Авторы отмечают, что растворение $[\{W_6Cl_8\}Cl_4]$ в ацетонитриле или $[\{W_6I_8\}I_4]$ в этаноле приводит к образованию комплексов $[\{W_6Cl_8\}(MeCN)_2Cl_4]$ или $[\{W_6I_8\}(EtOH)_2I_4]$, соответственно. Кроме того сообщается, что при нагревании $[\{W_6I_8\}I_4]$ в водно-этанольном (50:50) растворе HX ($X = F, Cl, Br, I$) были выделены соединений состава $[\{W_6I_8\}(EtOH)_2I_3X]$ [222].

1.2.1.2.1. Хлоридные кластерные комплексы вольфрама

Как и в случае с октаэдрическими кластерными комплексами молибдена большинство работ для гексавольфрамовых кластерных комплексов, на раннем этапе (до 2010 года) проводились преимущественно на хлоридных комплексах.

Первая работа по изучению химических свойств, прежде всего способность к замещению внешнего лигандного окружения кластерных комплексов, была опубликована спустя 17 лет после работы *K. D. Hogue* и *K. E. McCarley* [222], в 1987 году [232]. Авторы этой работы изучали способность дихлорида вольфрама к присоединению триалкилфосфинов, а также дальнейшее замещение оставшихся атомов хлора на этильные группы, через взаимодействие с триэтилалюминием, по аналогии с дихлоридом молибдена [42, 44-46]. Как и в случае с молибденовыми комплексами была получена целая серия соединений $[\{W_6Cl_8\}(PL_3)_2Cl_4]$, $[\{W_6Cl_8\}(PL_3)_2(C_2H_5)_2Cl_2]$ и $[\{W_6Cl_8\}(PL_3)_2(C_2H_5)_3Cl]$ ($L = (n-C_4H_9, n-C_5H_{11})$) [232].

Следующая работа, посвященная данной тематике, опубликована в 1999 году *M. Stallmann* 'ом и *W. Preetz* 'ом и посвящена взаимодействию $[(Ph_3P)_2N]_2[\{W_6Cl_8\}I_6]$ с роданом $(SCN)_2$ в дихлорметане при температуре $-20^\circ C$, в свою очередь, исходный кластерный комплекс получен взаимодействием $(H_3O)_2[\{W_6Cl_8\}I_6]$ с $[(Ph_3P)_2N]_2I$. Как и при взаимодействии родана с $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$, в данном случае также происходит полное замещение терминальных атомов иода с образованием гексароданидного кластерного комплекса $[(Ph_3P)_2N]_2[\{W_6Cl_8\}(NCS)_6]$ с хорошим выходом (60%) [233].

Также *M. Stallmann* и *W. Preetz* изучали взаимодействие $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ с трифторуксусной кислотой в дихлорметане и последующее взаимодействие полученного раствора с фторидом аммония [234]. Авторы продемонстрировали, что на первой стадии, а именно взаимодействию $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ с трифторуксусной кислотой, происходит частичное замещение терминальных атомов хлора на трифторацетат с образованием смеси соединений $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}(\text{CF}_3\text{COO})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 1-6$. При этом степень замещения напрямую зависит от времени реакции. Так увеличение времени реакции с 20 до 100 часов приводит к образованию продуктов, преимущественно состоящих из комплексов с $n = 4-6$. Затем, при добавлении NH_4F к раствору $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}(\text{CF}_3\text{COO})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ происходит замещение трифторацетатов на атомы фтора, с образованием комплексов $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{F}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$. Более того, авторам удалось получить монокристаллы гексафторидного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{F}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Параллельно с вышеописанной работой, *D.F. Shriver* с соавторами опубликовали серию работ, в которых также были получены кластерные комплексы $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{F}_6]^{2-}$ и $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}(\text{NCS})_6]^{2-}$. Для этого, авторы использовали хорошо зарекомендовавший себя в химии октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена «трифлатный» метод, т.е. сперва получают гексатрифлатный кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ взаимодействием $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ с $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$, а потом вовлекают в реакцию с необходимым лигандом. Таким образом, была получена целая серия кластерных комплексов состава $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{L}_6]$, где $\text{L} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , NCSe^- , NCO^- , а также $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}(\text{OPPh}_3)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ [235, 236]. Однако, в работе [237] авторы отмечают, что гексатрифлатный кластерный комплекс не приемлем для некоторых менее основных лигандов, таких как ацетат или азид. Поэтому, вместо трифлата серебра было предложено использовать тозилат серебра. Так, был получен гексатозилатный кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]$, из которого в дальнейшем были получены как уже описанные, так и новые комплексы с такими лигандами как NCO^- , NCS^- , NCSe^- , CH_3COO^- , а также с электрон-насыщенными металлоорганическими цианидными комплексами как $[\text{CrMn}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$, $\text{CrRu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}$ и $\text{CrOs}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}$.

1.2.1.2.2. Бромидные и иодидные кластерные комплексы вольфрама

В отличие от хлоридных кластерных комплексов вольфрама, бромидные и иодидные на тот период изучались значительно слабее. Возможно, это связано с отсутствием препаративного метода синтеза бромидных и иодидных кластерных комплексов вольфрама. Однако, до 2010 года в литературе все же встречается несколько работ, посвященных бромидам и одна – иодидам.

Несмотря на то, что для хлоридных кластерных комплексов активно изучалась химия замещения терминальных лигандов, для бромидных исследования ограничивались получением кластерных комплексов $[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ с различными катионами. Так в работе [238] описывается метод получения $(\text{PPN})_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ взаимодействием W_6Cl_{12} с

расплавом эвтектической смеси KBr/LiBr (60/40 моль%) при 360°C в течение 30 минут, растворением полученного плава в 6 М HBr, и последующим высаживанием продукта добавлением к раствору избытка PPNCl. В этой же работе авторы изучили взаимодействие полученного $(PPN)_2[\{W_6Br_8\}Br_6]$ с $NOPF_6$ в дегазированном растворе хлористого метилена. В результате взаимодействия был выделен кристаллический продукт тёмно-красного цвета (исходные кристаллы $(PPN)_2[\{W_6Br_8\}Br_6]$ – желтого цвета) отвечающий формуле $(PPN)[\{W_6Br_8\}Br_6]$. Таким образом, в результате окисления кластерного комплекса бы получен и выделен в кристаллической форме $23\bar{e}$ комплекс $[\{W_6Br_8\}Br_6]^-$. Стоит отметить, что в данной работе авторы также получали $23\bar{e}$ кластерные комплексы состава $(Bu_4N)[\{W_6Cl_8\}Cl_6]$, $(Bu_4N)[\{W_6Cl_8\}Br_6]$ и $(Bu_4N)[\{W_6Br_8\}Cl_6]$ взаимодействием с $NOPF_6$ в дегазированном растворе хлористого метилена, однако без выделения в виде твердого продукта.

Кроме бромидных кластерных комплексов с органическими катионами, такими как Bu_4N^+ и PPN^+ , в литературе описывается получение комплексов с катионами одно- или двухвалентных металлов, таких как Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} и Eu^{2+} , состава $M^I_2[\{W_6Br_8\}Br_6]$ и $M^{II}[\{W_6Br_8\}Br_6]$. Общий метод синтеза таких соединений заключается во взаимодействии стехиометрических количеств WBr_5 и W или WBr_2 с бромидными соответствующих металлов в интервале температур 650-800°C [239-242]. Стоит отметить, что при взаимодействии W_6Br_{12} с $AgBr$ при 650°C, кроме желто-зеленых кристаллов $Ag_2[\{W_6Br_8\}Br_6]$ в системе образуются коричнево-черные кристаллы $23\bar{e}$ соединения $Ag[\{W_6Br_8\}Br_6]$ [242].

Помимо примеров получения $23\bar{e}$ кластерных комплексов $[\{W_6Br_8\}Br_6]^-$ в литературе встречается единственный пример получения $22\bar{e}$ соединения состава $[\{W_6Br_8\}Br_6]$ [243]. Данный комплекс был получен в кристаллическом виде прямым взаимодействием W_6Br_{12} с Br_2 при температуре 127°C.

В свою очередь, иодидные октаэдрические кластерные комплексы вольфрама не изучались вовсе. На период с 1986 по 2016 год встречается лишь одна работа, в которой вкратце описывался синтез и структурные данные соединения $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(CF_3SO_3)_6]$ полученного аналогично хлоридному, взаимодействием $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}I_6]$ с CF_3SO_3Ag [244].

1.2.1.2.3. Фотофизические и окислительно-восстановительные свойства октаэдрических кластерных комплексов вольфрама

Как и для октаэдрических кластерных комплексов молибдена, первое упоминание о люминесценции октаэдрических кластеров вольфрама датируется 1981 годом [53]. В этой работе авторы наблюдали люминесценцию $(Bu_4N)_2[\{W_6Cl_8\}Cl_6]$ в растворе ацетонитрила и определили положение максимума эмиссии, который соответствует 825 нм. Позже в работах [55, 245] были детально изучены фотофизические характеристики для 9 кластерных комплексов с общей формулой $(Bu_4N)_2[\{W_6X_8\}X'_6]$, где X и X' – Cl, Br или I (таблица 6).

Отметим, что в отличие от молибденового кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$, обладающего наименее выраженными люминесцентными свойствами среди $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]$, вольфрамовый комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ напротив, обладает наиболее выраженной люминесценцией.

Т а б л и ц а 6

Люминесцентные характеристики кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]$ ($\text{X}, \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Соединение	$\lambda_{эм}, \text{нм}$	$\tau_{эм}, \text{мкс}$	$\Phi_{эм}$
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$	833	1,5	0,02
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Br}_6]$	814	2,3	0,04
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{I}_6]$	802	3,0	0,07
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]$	766	9,7	0,10
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$	758	15	0,15
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{I}_6]$	752	15	0,25
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$	701	10	0,11
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Br}_6]$	698	22	0,25
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$	698	30	0,39

Также как и для молибденовых аналогов, в данной статье авторы показали квази-обратимое одноэлектронное окисление для некоторых кластерных комплексов (потенциалы полуволны $E_{1/2}([\{\text{W}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]^{-/2-})$ приведены в таблице 7).

Т а б л и ц а 7

Потенциалы полуволны $E_{1/2}([\{\text{W}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]^{-/2-})$

Соединение	$E_{1/2}, \text{В}$ (отн. Ag/AgCl)
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$	1,12
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Br}_6]$	1,16
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]$	0,93
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$	0,97
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$	0,71

Одновременно со схожими люминесцентными и окислительно-восстановительными свойствами кластерных комплексов молибдена и вольфрама, соединения вольфрама также способны фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода. В статье [73] вместе с данными для молибденовых кластерных комплексов также приводятся данные для вольфрамовых комплексов. Таким образом, были проведены аналогичные расчеты по определению механизма образования синглетного кислорода. Напомню, что данный процесс может протекать по двум механизмам: путем переноса энергии или переноса электрона (Схема реакций 34-35).



Расчеты ΔG_1 (процесс переноса энергии) и ΔG_2 (процесс переноса заряда) (где $\Delta G_1 = -(E^{T^*} - 0,98)$, $\Delta G_2 = -(E^{T^*} - E^{окисл} - 0,88)$; #0,98 эВ – энергия перехода молекулярного кислорода в синглетное $^1O_2(^1\Delta_g)$; 0,88 эВ – энергия перехода молекулярного кислорода в супероксид радикал O_2^-) приведены в таблице 8.

Т а б л и ц а 8

Значения E^{T^*} , $E^{окисл}$, а также ΔG_1 и ΔG_2 для $[{Mo_6X_8}X'_6]^{2-}$

$[{W_6X_8}X'_6]^{2-}$ ион	E^{T^*} , эВ	$E^{окисл}$, эВ	ΔG_1 , эВ	ΔG_2 , эВ
$[{W_6Cl_8}Cl_6]^{2-}$	1,83	1,06	-0,85	+0,11
$[{W_6Cl_8}Br_6]^{2-}$	1,86	1,11	-0,88	+0,13
$[{W_6Cl_8}I_6]^{2-}$	1,93	1,11	-0,95	+0,06
$[{W_6Br_8}Cl_6]^{2-}$	1,89	0,91	-0,91	-0,10
$[{W_6Br_8}Br_6]^{2-}$	1,91	0,93	-0,93	-0,10
$[{W_6Br_8}I_6]^{2-}$	1,92	0,92	-0,94	-0,12
$[{W_6I_8}Cl_6]^{2-}$	2,07	0,69	-1,09	-0,50
$[{W_6I_8}Br_6]^{2-}$	2,07	0,71	-1,09	-0,48
$[{W_6I_8}I_6]^{2-}$	2,08	0,67	-1,10	-0,53

Исходя из того, что для кластерных комплексов $[{W_6Cl_8}X'_6]^{2-}$, также как и для всех исследованных комплексов молибдена ΔG_1 отрицательная, а ΔG_2 положительная, взаимодействие кислорода с кластерными комплексами протекает по механизму переноса энергии. Однако, для комплексов с кластерными ядрами ${W_6Br_8}^{4+}$ и ${W_6I_8}^{4+}$ ΔG_2 также имеет отрицательное значение, что говорит о возможности реализации процесса переноса заряда и как следствие образования супероксид радикала O_2^- .

Тест на взаимодействие образовавшихся АФК с 1-метилциклогексеном (**1**) и 1,2-диметилциклогексеном (**2**) (схемы реакций 19-22) показал, что в случае с **1**, происходит образование небольшого количества соединения **4** (схема реакций 19-20, таблица 9) Данный факт дополнительно свидетельствует о возможной реализации обоих механизмов образования синглетного кислорода. Также, в статье были определены квантовые выходы генерации синглетного кислорода (таблица 10).

Т а б л и ц а 9

Продукты реакций (мас.%) взаимодействия 1-метилциклогексена и 1,2-диметилциклогексена с кислородом в присутствии различных фотосенсибилизаторов

Фотосенсибилизатор	1-метилциклогексена (1)			1,2-диметилциклогексена (5)		
	2	3	4	6	7	8
$(Bu_4N)_2[Mo_6I_8]I_6$	64	24	2	89	11	0
$(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8]Cl_6$	77	23	0	85	15	0
Бенгальский розовый	41	45	14	89	11	0
Взаимодействие с O_2^-	36	12	40	7	39	54

Квантовый выход генерации синглетного кислорода

Фотосенсибилизатор	Φ_{Δ}	Фотосенсибилизатор	Φ_{Δ}
$[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$	0,80	$[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$	0,92
$[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$	0,84	$[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$	0,96
$[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{I}_6]^{2-}$	0,77	$[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{I}_6]^{2-}$	0,77
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$	0,84	$[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$	0,65
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$	0,79	$[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$	0,76
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{I}_6]^{2-}$	0,72		

1.2.1.3. Современное состояние химии галогенидных кластерных комплексов вольфрама

В период с 2001 по 2010 года в литературе отсутствуют какие-либо работы посвященные химии октаэдрических галогенидных кластерных комплексов вольфрама. Однако, уже после 2010 года начали активно появляться работы, посвященные как получению кластерных комплексов с различными катионами, так и замещению терминальных лигандов.

1.2.1.3.1. Кластерные комплексы вольфрама с различными катионами

Одна из первых работ, опубликованных после практически 10-летнего перерыва, посвящена изучению низкотемпературного фазового перехода для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ [246]. Авторы данной работы показали, что параметры ячейки кристаллической упаковки для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ при комнатной температуре составляют $a = 18.512 \text{ \AA}$, $b = 11.661 \text{ \AA}$, $c = 12.789 \text{ \AA}$, $\beta = 90.17$, в то время как при температуре в 150К $a = 22.3152 \text{ \AA}$, $b = 11.7220 \text{ \AA}$, $c = 22.2786 \text{ \AA}$, $\beta = 112.451$. При этом авторы определили температуру обратимого фазового перехода, которая составляет 267-269К.

В этом же году, была опубликована работа, посвященная новым методам получения бромидных кластерных комплексов вольфрама, а именно изучению взаимодействия WBr_6 с металлическим висмутом при температуре 350°C в течение 48 часов [227]. При этом был выделен продукт состава $\text{Bi}_2\text{W}_6\text{Br}_{18}$ (или $\text{W}_6\text{Br}_{12} \cdot 2\text{BiBr}_3$), который после перекристаллизации из концентрированной бромистоводородной кислоты приводит к образованию кристаллов $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Позже в работе [226] это же соединение было получено растворением W_6Br_{12} в смеси бромистоводородной кислоты и этанола (1:1) при кипячении в течение 48 часов с последующей кристаллизацией.

Похожим образом получали хлоридные кластерные комплексы. Взаимодействие WCl_6 с металлическим висмутом при нагревании до 355°C и выдерживанием в течение суток приводило к образованию $(\text{BiCl})[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$. После чего полученный плав растворяли в концентрированной соляной кислоте при нагревании. При охлаждении раствора образовывался светло-жёлтый кристаллический осадок $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ав-

торы отмечают, что при добавлении к раствору в соляной кислоте избытка Vu_4NBr происходит образование осадка состава $(\text{Vu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, в то время как добавление CsCl или пиридина, вместо Vu_4NBr , приводит к образованию кристаллического осадка $\text{Cs}_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 0.63\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{PyH})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ [224]. Также, авторы исследовали взаимодействие WCl_6 с металлической сурьмой в присутствии NaCl . При экстракции полученного продукта реакции концентрированной соляной кислотой и последующим высаживанием избытком Vu_4NBr также был получен осадок $(\text{Vu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$.

В этой же работе описываются методы получения бромидных комплексов вольфрама. Авторы проводили реакцию взаимодействия металлического вольфрама, бромида натрия и брома при температуре 720°C в течение 72 часов. После реакции, авторы обнаружили небольшое количество кристаллов состава $\text{Na}[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ (выход $\sim 5\%$). Кроме того, экстракция продукта реакции из плава горячим диглимом (150°C , 2 суток) и последующее высаживание продукта диэтиловым эфиром привела к выделению комплекса состава $[\text{Na}(\text{diglyme})]_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ с низким выходом $\sim 10\%$. Авторы отмечают, что полученное соединение быстро гидролизуеться на воздухе.

Единственной на сегодняшний день работой, а которой описывается получение солей иодидных кластерных комплексов с щелочными металлами является статья [247]. В данной работе, опубликованной лишь в 2016 году, методом твердотельного синтеза, взаимодействием W_3I_{12} с MI при температуре 550°C была получена серия соединений состава $\text{M}_x[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$, где $\text{M} = \text{Na}$, $x = 1$; $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, $x = 2$. Как можно заметить, соединение $\text{Na}[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ представляет собой 23-мерный кластерный комплекс. На сегодняшний день это единственный пример иодидного кластерного комплекса вольфрама, содержащего 23 кластерных скелетных электрона.

Также стоит упомянуть работу, выполненную с участием диссертанта, в которой изучалось взаимодействие $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ с CaCl_2 в присутствии трифенилфосфиноксида в водно-ацетонитрильном растворе при разных температурных условиях [248]. Было показано, что при комнатной температуре в данной системе образуется ионное соединение состава $[\text{cis-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, в то время как нагревание системы до 60°C приводит к образованию одномерного (цепочечного) координационного полимера $\text{trans}-[\{\text{Ca}(\text{OPPh}_3)\}\{\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$. Отметим, что нагрев заранее приготовленного кристаллического $[\text{cis-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ также приводит к образованию $\text{trans}-[\{\text{Ca}(\text{OPPh}_3)\}\{\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$ (рис. 40).

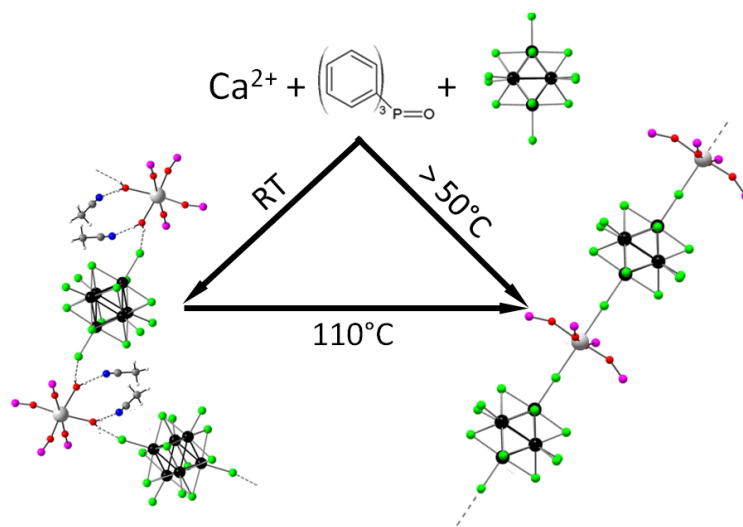


Рис. 40. Схема получения *транс*- $[\{Ca(OPPh_3)_2\}_2\{W_6Cl_8\}Cl_6]_\infty$; RT – комнатная температура

1.2.1.3.2. Замещение терминальных лигандов в кластерных комплексах вольфрама

На развитие координационной химии октаэдрических галогенидных кластерных комплексов вольфрама, как и для молибдена, чрезвычайно сильное влияние оказали работы группы *проф. М.Н. Соколова*, описывающие высокие люминесцентные свойства кластерных комплексов молибдена с перфторированными кислотами [115-119, 249]. Именно эта группа ученых синтезировала и детально исследовала серию кластерных комплексов с различными карбоновыми кислотами, включая их перфторированные производные. При этом основным методом получения новых соединений с остатками различных карбоновых или сульфоновых кислот является взаимодействие $(Bu_4N)_2[\{W_6X_8\}X_6]$ с серебряной солью соответствующей кислоты. Так, был получен хлоридный кластерный комплекс $(Bu_4N)_2[\{W_6Cl_8\}(n-C_3F_7COO)_6]$ [224], а также несколько иодидных $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(OOCR)_6]$ ($R = -CH_3, -C_6H_5, -C_2F_5, -C_3F_7$ и $-C_6F_5$) [250] и $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(OTs)_6]$ [249].

Другая научная группа *Н.-J. Meyer*'а также получила серию соединений как бромидных, так и иодидных кластерных комплексов, а именно $(Bu_4N)_2[\{W_6X_8\}L_6]$, где $L = CF_3COO^-, CF_3SO_3^-$ и OTs^- [251-254].

Стоит отметить, что данная тематика также не обошлась без внимания диссертанта. В работе [255] взаимодействием $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}I_6]$ с $AgNO_3$ или $AgOTs$ были получены кластерные комплексы $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(NO_3)_6]$ и $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(OTs)_6]$, соответственно. Взаимодействием ацетонового раствора $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(NO_3)_6]$ с водным раствором аммиака был получен кристаллический продукт состава $[\{W_6I_8\}(OH)_4(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$.

Кроме того, было показано, что растворение $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(NO_3)_6]$ в ДМСО и выдержка при $100^\circ C$ в течение 48 часов, как и для молибденового аналога $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$, приводит к образованию гексазамещенного кластерного комплекса $[\{W_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$ [133]. Однако, в отличие от $[\{Mo_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$ ком-

плекс вольфрама обладает большей гидролитической устойчивостью и хранение его водного раствора при температуре 37°C приводит к замещению 50% терминальных молекул ДМСО лишь через 34 часа (для $[\{Mo_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$ данное время составляет 52 мин).

Как и для молибденовых кластерных комплексов, в литературе встречается метод синтеза метилатного комплекса $Na_2[\{W_6I_8\}(OMe)_6]$, полученного взаимодействием $Na[\{W_6I_8\}I_6]$ с избытком метилата натрия в абсолютном метаноле [247]. Однако, в отличие от химии молибденовых аналогов, для вольфрамовых кластерных комплексов данный метод не получил какого-либо развития.

Стоит упомянуть, что гексафторидный кластерный комплекс также использовался для получения жидкокристаллических фаз. Для этого кластерный комплекс $(Bu_4N)_2[\{W_6Cl_8\}(CF_3SO_3)_6]$ вовлекали в реакцию с мезогенными лигандами, на основе производных трифенилфосфиноксида $OP(C_6H_4OR)_3$, в хлористом метиле при комнатной температуре. Кроме того, в качестве модельного лиганда был использован *трис(пара-метоксифенил)фосфиноксид* ($OP(C_6H_4OMe)_3$), для соединения с которым, были получены рентгеноструктурные данные на монокристалле [256].

Достаточно нетипично на фоне остальных современных работ смотрится работа, опубликованная в статье [257]. Авторы изучали взаимодействие дихлорида и диодида вольфрама при температуре 600°C. Было показано, что взаимодействие одного эквивалента W_6Cl_{12} с двумя эквивалентами W_6I_{12} приводит к образованию смешанного дигалогенида состава $[\{W_6I_8\}Cl_4]$ (или $[\{W_6I_8\}Cl^{a-a}_{4/2}Cl^{a_2}]$).

1.2.1.3.3. Замещение μ_3 -мостиковых лигандов в кластерных комплексах вольфрама

Аналогично молибденовым галогенидным кластерным комплексам для галогенидных комплексов вольфрама замещение μ_3 -мостиковых лигандов в кластерном ядре является более сложной задачей. При этом замещение лигандов в кластерном ядре часто сопровождается замещением внешнего лигандного окружения. Первая работа, посвященная замещению атомов галогена, а точнее атомов хлора, в кластерном ядре $\{W_6Cl_8\}^{4+}$ на атомы серы, опубликована в 1995 году группой R. E. McCarley [258]. Авторы полностью повторили методику замещения атомов хлора на атомы серы описанную на год раньше для молибденового кластерного комплекса в статье [148]. Сам синтез заключается во взаимодействии дихлорида вольфрама W_6Cl_{12} с избытком $NaHS$ и NaO^tBu в пиридине при нагревании в течении 2 дней. Таким образом, был синтезирован кластерный комплекс состава $[\{W_6S_8\}(Py)_6]$. В этой же работе, авторы изучили продукты замещения атомов хлора на серу при различных условиях реакции и стехиометрии. Так, например, при мольном соотношении $W_6Cl_{12}:NaHS:NaO^tBu = 1:2:0$ через 1 день замещения атомов хлора на серу не происходит. Однако при увеличении концентрации гидросульфида натрия (1:6:0) и увеличении времени реакции до 4 дней авторам удалось выделить кластерный комплекс состава $[\{W_6S_2Cl_6\}(Py)_4Cl_2] \cdot 5Py$. При соотношении реагентов 1:8:0 и времени реакции 3

дня, был выделен продукт отвечающий формуле $[\{W_6S_{6.3}Cl_{1.7}\}(Py)_6]$, а также обнаружено несколько кристаллов $[\{W_6S_2Cl_6\}(Py)_4Cl_2] \cdot 5Py$. При добавлении в последнюю систему 4 эквивалентов NaO^nBu (1:8:4) через 5 дней был выделен продукт состава $[\{W_6S_6Cl_2\}(Py)_6]$.

Чуть позже этой же научной группой были опубликованы работы по замещению мостиковых атомов хлора на селен и теллур. Реакции представляют собой взаимодействие W_6Cl_{12} с Na_2Q ($Q = Se, Te$) в пиридине или пиперидине в течение 3-4 дней в сухой камере [259, 260]. После реакции из полученного коричневого раствора были закристаллизованы кристаллы состава $[\{W_6Se_8\}(Py)_6] \cdot 6Py$, $[Na(Py)_6][\{W_6Te_8\}(Py)_6] \cdot Py$ и $[\{W_6Q_8\}(Pip)_6] \cdot nPip$ ($Q = Se, n = 8; Q = Te, n = 6$), соответственно. В дальнейшем авторы изучили взаимодействия W_6Cl_{12} с Na_2Se и K_2Se в присутствии триэтилфосфина в толуоле в течение 3 дней [261]. После перекристаллизации образовавшихся в результате реакций твердых продуктов из хлороформа были получены коричневые кристаллы кластерных комплексов $[\{W_6Se_{7.0}Cl_{1.0}\}(PEt_3)_6][Cl(CHCl_3)_6]$ и $[\{W_6Se_{6.4}Cl_{1.6}\}(PEt_3)_6][Cl(CHCl_3)_6]$, соответственно.

Одновременно с группой *R. E. McCarley* над этой тематикой начала работать группа *F. J. DiSalvo*, которая также в 1995 году опубликовала синтез и кристаллическую структуру кластерных комплексов $[\{W_6S_8\}(Py)_6]$ и $[\{W_6S_8\}(^tBuPy)_6]$ [262]. Метод синтеза $[\{W_6S_8\}(Py)_6]$ у *F. J. DiSalvo* и *R. E. McCarley* были идентичны. Однако при синтезе $[\{W_6S_8\}(^tBuPy)_6]$ в качестве основного растворителя использовался ДМФА, вместо чистого *трет*-бутилпиридина. Позже эта работа была дополнена получением кластерных комплексов $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]$ и $[\{W_6S_8\}(morpholine)_6]$ [149].

Последняя и достаточно недавняя работа, в которой описывается замещение атомов хлора в кластерном ядре на атом селена, опубликована в 2014 году, и описывает взаимодействие $(H_7O_3)_2[\{W_6Cl_8\}Cl_6] \cdot 3H_2O$ с *in situ* сгенерированным H_2Se [224]. Для этого авторы загружали в ампулу исходный кластерный комплекс, $ZnSe$, 4 М HCl и проводили гидротермальный синтез при $150^\circ C$ в течение 8 ч. По данным масс-спектрометрии полученный таким образом осадок, помимо основной фазы, относящейся к исходному кластерному комплексу, содержит вдвое менее интенсивный сигнал от $[\{W_6SeCl_7\}Cl_6]^{2-}$ ($m/z = 547$).

1.2.1.4. Биологические свойства кластерных комплексов вольфрама

На сегодняшний день, в литературе встречается всего лишь один пример изучения биологических свойств октаэдрических кластерных комплексов вольфрама. Данная работа [133], осуществленная непосредственно с участием диссертанта, посвящена изучению темновой и фотоиндуцированной цитотоксичности и внутриклеточного проникновения свежих и выдержанных водных растворов кластерного комплекса $[\{W_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$. Было показано, что свежеприготовленный водный раствор $[\{W_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$ обладает заметной фототоксичностью, и незначительной темновой цитотоксичностью. В тоже время, выдерживание водного раствора комплекса, в те-

чение 4 и более дней, приводит к увеличению темновой цитотоксичности, что обуславливается гидролизом кластерного комплекса и образованием наночастиц проникающих в профили гранулярного (шероховатого) эндоплазматического ретикулаума.

1.2.2. Халькогенидные кластерные комплексы вольфрама

Как и для октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов молибдена, октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы вольфрама менее активно изучались в сравнении с их галогенидными аналогами. Более того, для кластеров вольфрама не было получено аналогов фазам Шевреля, поэтому число работ, описывающих кластерные комплексы, содержащие кластерное ядро $\{W_6Q_8\}$, весьма ограничено. Также, поскольку в п. 1.2.1.3.3 описывалось замещение μ_3 -мостиковых атомов хлора на атомы халькогена, в результате которых была получена внушительная серия халькогенидных кластерных комплексов, в данной главе эти методы описываться не будут. Однако, так или иначе, исходным соединением для всех халькогенидных кластерных комплексов вольфрама является W_6Cl_{12} , из которого были получены соединения, в дальнейшем используемые для синтеза новых халькогенидных кластерных комплексов.

Первый пример получения октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов вольфрама датируется 1989 годом [263]. В этой работе авторы применили методику, используемую для молибденовых кластерных комплексов [212], а именно восстановление металлическим магнием треугольного халькогалогенидного кластерного комплекса. Однако, в отличие от молибденового аналога, на тот момент подходящих треугольных кластерных комплексов вольфрама получено не было, поэтому авторы сначала восстановлением W_6Cl_{12} элементарной серой при температуре $300^\circ C$ получили $W_3S_7Cl_4$, уже который вовлекали в реакцию с триэтилфосфином и в последующем восстанавливали металлическим магнием. В результате был выделен продукт состава $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]$ с выходом $\sim 10\%$. Также как и молибденовый кластерный комплекс $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]$ подвержен обратимому одноэлектронному окислению и восстановлению с потенциалами полувольты $E_{1/2}([\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]^{+/0}) = -0,34$ В и $E_{1/2}([\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]^{0/-}) = -1,86$ В относительно Fc/Fc^+ в ТГФ.

Остальные халькогенидные кластерные комплексы были получены из заранее синтезированных комплексов. Например, $[\{W_6Te_8\}(PEt_3)_6]$ был получен замещением терминальных молекул пиперидина взаимодействием комплекса $[\{W_6Te_8\}(pip)_6]$ с избытком триэтилфосфина в толуоле при нагревании [264].

Стоит отметить, что все последующие работы, описанные в данной главе, были сделаны группой *F. J. DiSalvo*, при этом стартовыми соединениями для всех синтезов был использован кластерный комплекс $[\{W_6S_8\}(tBuPy)_6]$. В некоторых случаях использовались соединения $[\{W_6S_8\}(pip)_6]$ и $[\{W_6S_8\}(nBuNH_2)_6]$, которые, в свою очередь, были получены из $[\{W_6S_8\}(tBuPy)_6]$. Типовая методика замещения терминальных молекул трет-бутилпиперидина заключается во взаимодействии исходного кластерного комплекса с избытком пролиганда при температуре $70-100^\circ C$ в течение нескольких дней. Таким образом

была получена внушительная серия комплексов с общей формулой $[\{W_6S_8\}L_6]$, где в качестве L выступают триэтил- [265], трициклогексил- [266], трибутил- и трифенилфосфины, метил- и *трет*-бутиламин, *трет*-бутилизоционат, морфолин [267], *бис*(дифенилфосфино)этан, 4,4'-бипиридин [268], изоникотинамид, 4-пиридинацетамид, 4-гидрокси-пиридин, 4-аминопиридин, изоникотиновая кислота [269], а также фосфино-тиофеновые [270] и фосфино-тетратиофульваленовые [271] лиганды.

Однако, кроме гомолептических комплексов, в литературе описаны комплексы со смешаннолигандным окружением. Гетеролептические соединения $[\{W_6S_8\}(PCy_3)_n(^tBuPy)_{6-n}]$ ($n = 1 - 4$; PCy_3 – трициклогексилфосфин) были получены взаимодействием $[\{W_6S_8\}(^tBuPy)_6]$ с PCy_3 в различном соотношении. Мольное соотношение кластера к фосфину 1:1 приводит к образованию смеси продуктов в растворе, в то время как при увеличении количества PCy_3 происходит образование осадка (при увеличении количества пролиганда, увеличивается количество осадка) кластерного комплекса *цис*- $[\{W_6S_8\}(PCy_3)_4(^tBuPy)_2]$ [266]. Гомолептический кластерный комплекс $[\{W_6S_8\}(PCy_3)_6]$ образуется при соотношении $[\{W_6S_8\}(^tBuPy)_6]$ к $PCy_3 = 1:12$.

Аналогичным образом была получена и изучена методом одно- и двухмерного ЯМР на ярах ^{31}P серия кластерных комплексов с триэтилфосфином [272]. Более того, авторам удалось выделить 2 продукта в кристаллическом виде, а именно $[\{W_6S_8\}(PEt_3)(^tBuPy)_5]$ и *цис*- $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_2(^tBuPy)_4]$. Однако авторы утверждают, что в растворе им также удалось зафиксировать присутствие кластерных комплексов *цис*- $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_4(^tBuPy)_2]$, *гран*- $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_3(^tBuPy)_3]$, а также меньшего количества *ос*- $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_3(^tBuPy)_3]$ и $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_5(^tBuPy)]$.

Кроме замещения *трет*-бутилпиридина на триэтилфосфин, в этой же работе, было изучено взаимодействие кластерного комплекса $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]$ с большим избытком 4,4'-бипиридина (более 100 эквивалентов) при 100°C в течение 1 суток. В результате реакции был выделен и охарактеризован основной продукт состава $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_5(bipy)]$.

Еще одной реакцией, которая была изучена в этой работе, является взаимодействие $[\{W_6S_8\}(PCy_3)_6]$ с 2 эквивалентами PEt_3 . При помощи ^{31}P ЯМР было показано, что образовавшийся кристаллический продукт представляет собой осевой изомер *ос*- $[\{W_6S_8\}(PCy_3)_3(PEt_3)_3]$, содержащий небольшую примесь в виде комплексов *гран*- $[\{W_6S_8\}(PCy_3)_3(PEt_3)_3]$ и *цис*- $[\{W_6S_8\}(PCy_3)_4(PEt_3)_2]$, а также следовые количества *цис*- $[\{W_6S_8\}(PCy_3)_2(PEt_3)_4]$.

Поскольку халькогенидные кластерные комплексы, как это отмечалось ранее, подвержены обратимому одноэлектронному окислению, в литературе встречается одна работа, посвященная селективному получению таких кластерных комплексов. При взаимодействии растворов $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]$ или $[\{W_6S_8\}(^tBuPy)_6]$ (обладают 20 КСЭ) с раствором $[Cr_2Fe]PF_6$ в хлористом метиле или бензоле происходит образование кластерных комплексов с 19 КСЭ, а именно $[\{W_6S_8\}(PEt_3)_6]PF_6$ или $[\{W_6S_8\}(^tBuPy)_6]PF_6$, соответственно [273].

Особо стоит выделить, еще одну работу [274], в которой были получены, единственные на сегодняшний момент примеры, водорастворимых халькогенидных кластерных комплексов вольфрама. В данной работе авторы провели замещение терминальных лигандов в $[\{W_6S_8\}(^tBuPy)_6]$ на CN^- . Реакцию взаимодействия $[\{W_6S_8\}(^tBuPy)_6]$ с $NaCN$ или KCN проводили в ДМСО при температуре $100^\circ C$ в течение 24 часов. Образовавшиеся в результате кристаллические продукты представляют собой комплексы состава $Na_6[\{W_6S_8\}(CN)_6]$ и $K_6[\{W_6S_8\}(CN)_6] \cdot 23H_2O$. В этой же работе авторы получили 3 координационных полимера $[M(H_2O)_4]_3[\{W_6S_8\}(CN)_6]$, где $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}$, а также $Na_2[Zn(H_2O)_2]_2[\{W_6S_8\}(CN)_6] \cdot 26H_2O$.

1.3. Октаэдрические кластерные комплексы рения

Первые рентгеноструктурные данные октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения были получены в 1978 году для тройных сульфидов рения состава $Na_2Re_3S_6$, $K_2Re_3S_6$ и $Cs_4Re_6S_{13}$ [275]. По данным рентгеноструктурного анализа (РСА), оказалось, что такие соединения содержат фрагмент $\{Re_6S_8\}$, схожий по строению с аналогичным для галогенидов молибдена и вольфрама. Таким образом, синтезированные соединения оказались октаэдрическими кластерными комплексами рения $M_4[\{Re_6S^i_8\}(S_2)^{a-a_{2/2}}S^{a-a_{4/2}}]$ ($M = Na, K$) и $Cs_4[\{Re_6S^i_8\}(S_2)^{a-a_{4/2}}S^{a-a_{2/2}}]$, соответственно. Позже, в 1983 году были получены первые структурные данные для тройного халькогалогенида рения Re_3Se_4Cl [276], который также оказался октаэдрическим кластерным комплексом $[\{Re_6Se^i_4Se^{i-a_{4/2}}\}Se^{a-i_{4/2}}Cl^a_2]$. Однако анализ литературных данных показал, что ещё в 1971 году были получены тройные халькогалогениды рения состава $Re_3Te_2Br_5$ [277] и $Re_3Se_2X_5$ ($X = Cl, Br$) [277, 278], для одного из которых, а именно $Re_3Se_2Cl_5$, позже, в 1985 году, две группы советских и французских ученых независимо друг от друга провели рентгеноструктурный анализ [279, 280]. Было установлено, что это соединение является октаэдрическим кластерным комплексом рения $[\{Re_6Se^i_4Cl^i_4\}Cl^a_6]$. Таким образом, можно считать, что первые октаэдрические кластерные комплексы рения были получены еще в 1971 году.

На сегодняшний день известны лишь халькогенидные и смешанные халькогалогенидные октаэдрические кластерные комплексы рения. Такие соединения, содержащие халькогенидное $\{Re_6Q_8\}$ и халькогалогенидное $\{Re_6Q_{8-n}X_n\}$ ($n = 1 - 4$) кластерные ядра, соответственно, идут неразрывно друг от друга. Формальная степень окисления атомов Re равна $+3$, а заряд кластерного ядра $\{Re_6Q_{8-n}X_n\}^{2+n}$, соответственно $2+n$, где n от 0 до 4. Таким образом данная система, как и для кластерных комплексов молибдена и вольфрама содержит 24 КСЭ, что формально отвечает за образование 12 двухэлектронных связей $Re-Re$ в октаэдре Re_6 .

Соединений рения, содержащих полностью галогенидное кластерное ядро $\{Re_6X_8\}$ (X – галоген) в литературе не описано.

1.3.1. Халькогенидные кластерные комплексы рения

1.3.1.1. Сера- и селеносодержащие халькогениды рения

Октаэдрические кластерные халькогениды рения, а точнее сульфид $M^I_4Re_6S_{12}$ (или $M^I_4[\{Re_6S^i_8\}(S_2)^{a-a_{2/2}}S^{a-a_{4/2}}]$, $M^I = Na, K$), как отмечалось выше, впервые был получен в 1978 году *W. Bronger*’ом, взаимодействием металлического рения с карбонатом соответствующего щелочного металла в атмосфере H_2S при температуре $800^\circ C$ [275]. Чуть позже другая группа авторов предложила слегка измененный синтез $M^I_4Re_6S_{12}$ из Re , $KReO_4$ или ReS_2 взаимодействием с избытком Na_2CO_3 или K_2CO_3 и элементарной серы при температуре $750^\circ C$ [281].

Однако, основная работа по получению новых халькогенидных кластерных комплексов рения была проделана именно научной группой *W. Bronger*’а. Так, была опубликована серия работ, описывающая синтезы кластерных комплексов состава $Li_4Re_6S_{11}$ и $M^{II}_2Re_6S_{11}$ ($Re_6S_{11} = [\{Re_6S^i_8\}S^{a-a_{6/2}}]$, (рис. 41), ($M^{II} = Sr, Ba, Eu$)) [282-284]. Общая методика синтеза заключается во взаимодействии металлического рения с соответствующим карбонатом лития, стронция или бария, либо с оксидом европия (III) в токе сероводорода при температуре $1200-1350^\circ C$.

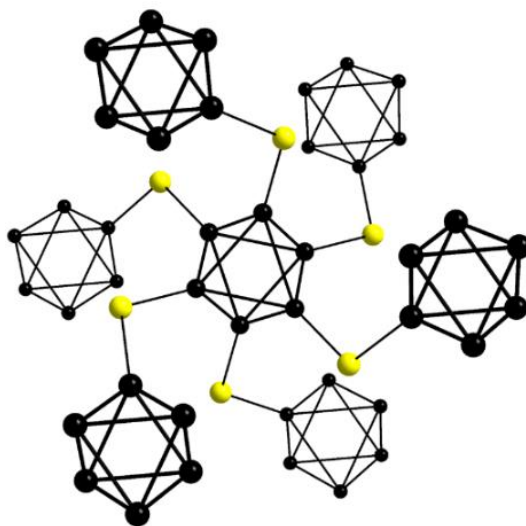


Рис. 41. Фрагмент кристаллической структуры $[\{Re_6S^i_8\}S^{a-a_{6/2}}]^{4-}$;
 μ_3 -мостиковые атомы S^i не показаны для ясности

Тройные сульфиды рения, а также селениды состава $M^I_4Re_6Q_{12}$ (или $M^I_4[\{Re_6Q^i_8\}(Q_2)^{a-a_{2/2}}Q^{a-a_{4/2}}]$, (рис. 42) $M^I = K, Rb, Tl$; $Q = S, Se$) были получены схожим образом, но при температуре $800-900^\circ C$ [285-288]. Отметим, что в случае $M^I = Tl$, вместо карбоната был использован TlQ (или $Tl^ITl^{III}Q_2$, $Q = S, Se$), а также при синтезе с селеном, вместо атмосферы сероводорода использовалась атмосфера водорода.

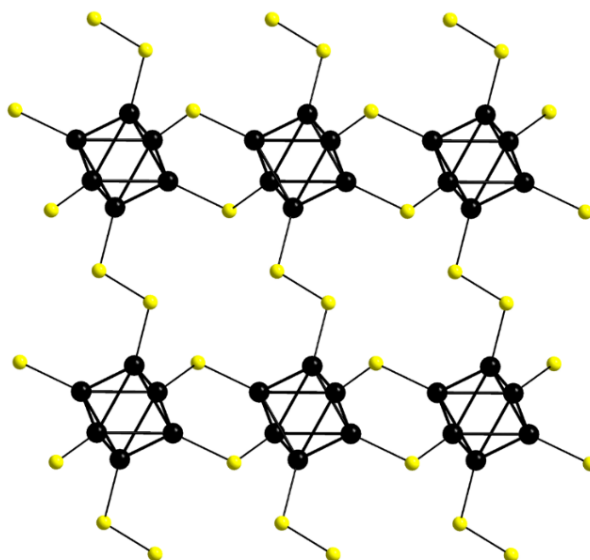


Рис. 42. Фрагмент кристаллической структуры $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{Q}_2)^{a-a/2}\text{Q}^{a-a/2}]^{4-}$;
 μ_3 -мостиковые атомы S^i не показаны для ясности

Использование данной методики при попытке получения тройных халькогенидов рения с более крупными катионами, а именно рубидием и цезием, были получены соединения состава $\text{M}^I_4\text{Re}_6\text{Q}_{13}$ (или $\text{M}^I_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{Q}_2)^{a-a/2}\text{Q}^{a-a/2}]$, (рис. 43) $\text{M}^I = \text{Rb}, \text{Cs}$ [286, 289]. При этом оказалось, что атмосфера, в которой проводится синтез, является важным фактором при формировании той или иной кристаллической фазы. Так было продемонстрировано, что при проведении синтеза сульфидов рения с рубидием в атмосфере сероводорода преимущественно получается фаза $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$, в то время как при аналогичных условиях, но в атмосфере аргона, преимущественно образуется менее сера-обогащённый продукт $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$ [288].

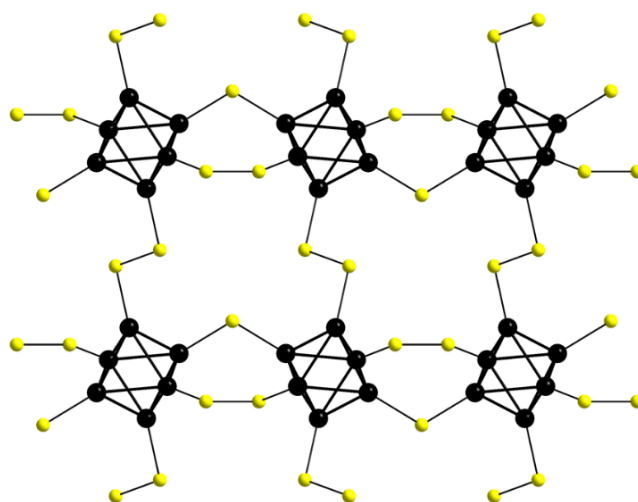


Рис. 43. Фрагмент кристаллической структуры $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{Q}_2)^{a-a/2}\text{Q}^{a-a/2}]^{4-}$;
 μ_3 -мостиковые атомы S^i не показаны для ясности

Похожим образом себя ведет и сульфид рения с цезием. При проведении реакции в атмосфере аргона, происходит образование $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$, в то время как использование атмосферы сероводорода приводит к образованию сера-обогащенной кристаллической фазы состава $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13.5}$ (или $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{S}_3)^{a-a/2}(\text{S}_2)^{a-a/2}\text{S}^{a-a/2}]$ (рис. 44) [289].

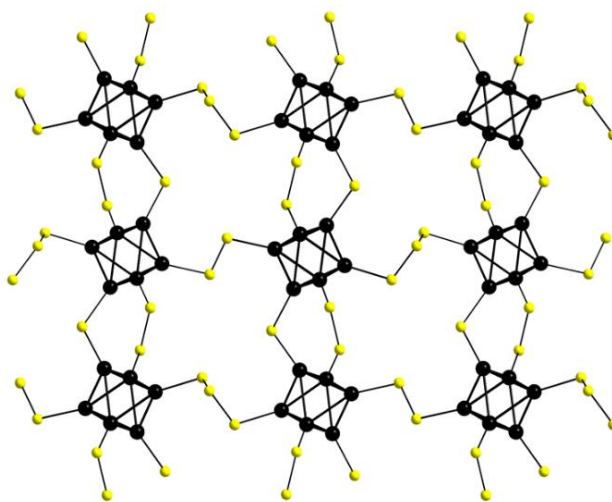


Рис. 44. Фрагмент кристаллической структуры $[\{Re_6S^i_8\}(S_3)^{a-a_1/2}(S_2)^{a-a_3/2}S^{a-a_2/2}]^{4-}$; μ_3 -мостиковые атомы S^i не показаны для ясности

В дальнейшем, детальное изучение системы: карбонат цезия – металлический рений – обогащенная халькогеном атмосфера (сероводород, сера-обогащенный аргон или селен-обогащенный водород), при температуре 800-850°C, привело к выделению кристаллических фаз таких как, $Cs_6Re_6S_{12}$ (или $Cs_6[\{Re_6S^i_8\}S^{a-a_4/2}S^a_2]$) [290], $Cs_6Re_6Q_{15}$ (или $Cs_6Q[\{Re_6Q^i_8\}(Q_2^{a-a})_{6/2}]$) [291, 292] и $Cs_{10}Re_6S_{14}$ (или $Cs_{10}[\{Re_6S^i_8\}S^a_6]$) [14].

1.3.1.2. Теллуриды рения

Как и иодидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама, особое место в химии октаэдрических кластерных комплексов рения занимают их теллуриды.

К настоящему моменту в литературе описан лишь один октаэдрический кластерный теллурид рения состава Re_6Te_{15} или $[\{Re_6Te_8\}Te_7]$, где фрагменты $\{Re_6Te_8\}$ связаны с Te_7 лигандами в полимерную структуру (рис. 45) [293, 294]. Данное соединение получают взаимодействием металлического рения и теллура при температуре 800°C в течение двух недель.

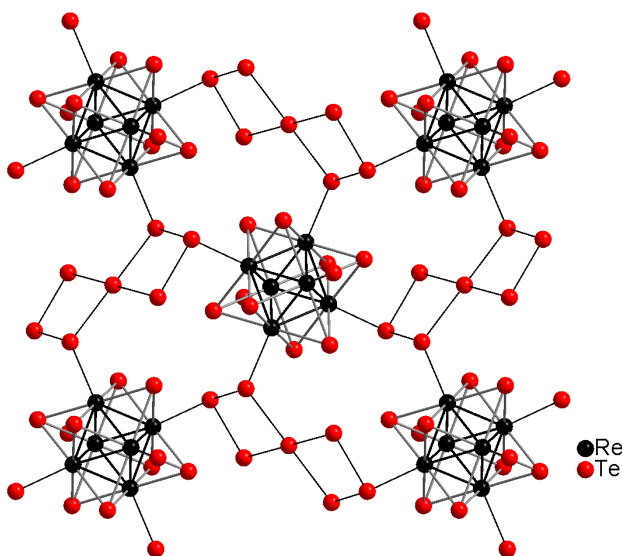


Рис. 45. Фрагмент кристаллической структуры полимерного $[\{Re_6Te_8\}Te_7]$

На настоящий момент каких-либо других “простых” теллуридов рения (без участия атомов галогена или псевдогалогенов) в литературе не описано. Однако, в статье [295]

описывается получение смешанного селенотеллурида рения, состава $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Te}_7]$, взаимодействием металлического рения, селена и теллура при температуре 857°C в течение 2-х недель. Данное соединение является изоструктурным теллуриду рения $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$.

1.3.2. Халькогалогенидные кластерные комплексы рения

В отличие от халькогенидов рения и их солей, содержащих в своем составе только атомы рения, халькогена и катионы металлов, преимущественно щелочных, наиболее изучены халькогалогенидные кластерные комплексы рения. При этом, стоит отметить, что под словом “халькогалогениды” подразумеваются любые октаэдрические кластерные комплексы, содержащие в своем составе одновременно атомы халькогена и галогена. В таких соединениях атомы галогена, могут выступать как в качестве терминальных лигандов, так и в качестве μ_3 -мостиковых.

Самыми простыми представителями халькогалогенидных кластерных комплексов рения являются тройные халькогалогениды рения, т.е. соединения в состав которых входят три типа атомов – рений, халькоген и галоген. Среди всех октаэдрических кластерных комплексов рения именно методы получения халькогалогенидов $[\{\text{Re}_6\text{Te}_4\text{Br}_4^i\}\text{Br}_6^a]$ [278] и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_4\text{X}_4^i\}\text{X}_6^a]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [277, 278] были описаны первыми. Однако, как и для халькогенидов рения, химия тиогалогенидов и селеногалогенидов значительно отличается от химии теллуругалогенидов.

1.3.2.1. Сера- и селеносодержащие халькогалогенидные кластерные комплексы рения

Тройные халькобромиды рения состава $\text{Re}_6\text{S}_4\text{Br}_{10}$ [279], $\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Br}_8$ (или $[\{\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Br}_3^i\}\text{Br}_6^a]$) [296], $\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}_4$, $\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_4$ (или $[\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}_4^i\}\text{Br}_6^a]$) [297], $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ (или $[\{\text{Re}_6\text{Q}_6\text{Q}_2^i\}\text{Q}_4^a]$) [298] и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ [299, 300] были получены исходя из смеси стехиометрических количеств металлического рения, халькогена и брома при температурах 800 - 1100°C . Подобным образом был получен $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$, при этом газообразный хлор конденсировали в кварцевую ампулу при температуре жидкого азота в двойном избытке, после чего смесь нагревалась до 1100°C [301]. Однако, в дальнейшем для получения тройных халькохлоридов рения в роли источника хлора использовали пентахлорид рения (ReCl_5). Взаимодействием смеси стехиометрических количеств ReCl_5 , металлического рения и халькогена при температурах 825 - 1100°C были синтезированы следующие кластерные комплексы: $\text{Re}_6\text{S}_4\text{Cl}_{10}$, $\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_8$ [302], $\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_8$, $\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Cl}_6$ (или $[\{\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Cl}_2^i\}\text{Cl}_4^a]$), $\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Cl}_4$ [297] и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ (для $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ структура отличается от остальных аналогов и представляется как $[\{\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Se}_2^i\}\text{Se}_4^a]$) [276, 303].

Кроме получения тройных халькогалогенидов рения методом высокотемпературного ампульного синтеза, который также известен под термином “самосборка” (*от англ. self-assembly*) в литературе встречаются работы, описывающие получение таких соединений, так называемым методом “конденсации кластерных фрагментов”. Под данным термином подразумевается образование кластеров большей нуклеарности из кластеров с меньшей нуклеарностью. На рис. 46 приведены примеры конденсации трех биядерных

кластеров или двух трехъядерных (треугольных) в октаэдрический. Особенностью реакций конденсации является более низкая температура, необходимая для получения целевого продукта, по сравнению с реакциями самосборки.

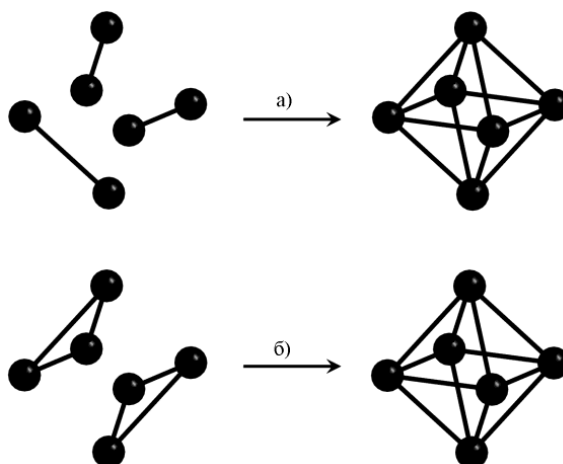


Рис. 46. Конденсация трех биядерных (а) и двух трехъядерных (б) кластерных фрагментов в шестиядерный

Такой метод был успешно применён для синтеза различных халькобромидов рения. Например, халькобромидные кластерные комплексы рения $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) можно получить конденсацией треугольного кластерного бромида рения Re_3Br_9 . Для этого Re_3Br_9 загружался в кварцевую ампулу со стехиометрическим количеством соответствующего халькогенида свинца или кадмия, после чего ампула выдерживалась в печи 2 суток при температуре 600°C [304]. В процессе реакции помимо конденсации металлокластера происходит замещение бромидных лигандов в кластерном ядре на халькогенидные. Полученные соединения идентичны соединениям, синтезированным методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ [298, 299], однако реакция конденсации протекает при существенно более низкой температуре (600°C вместо 1000 и 1100°C , соответственно). Таким же образом, были получены соединения состава $\text{Re}_6\text{Q}_4\text{Br}_{10}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) [304-306].

Четверные халькогалогениды рения образуются при введении в реакционную смесь галогенидов металлов $\text{M}^{\text{I}}\text{X}$ или $\text{M}^{\text{II}}\text{X}_2$, где $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Tl}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Так были получены четверные соединения состава $\text{Tl}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_3]$ (или $\text{Tl}[\{\text{Re}_6\text{Se}^{\text{I}_5}\text{Se}^{\text{I-}3/2}\}\text{Se}^{\text{I-}3/2}\text{Cl}^{\text{I}_3}]$), $\text{Tl}_2[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{Cl}_4]$ (или $\text{Tl}_2[\{\text{Re}_6\text{Se}^{\text{I}_6}\text{Se}^{\text{I-}2/2}\}\text{Se}^{\text{I-}2/2}\text{Cl}^{\text{I}_4}]$), $\text{Tl}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{Cl}_6] \cdot \text{TlCl}$, $\text{Cs}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_3]$, $\text{Cs}_2[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{X}_4]$, $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$, $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6] \cdot \text{CsX}$, $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6] \cdot 2\text{CsI}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [300, 307, 308]. В последующем было синтезировано множество солей октаэдрических кластерных комплексов как с монолигандным, так и со смешаннолигандным кластерным ядром: $\text{M}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) [296, 300, 309], $\text{M}_3[\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{X}\}\text{X}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [296, 300, 310, 311], $\text{M}^{\text{I}}_2[\{\text{Re}_6\text{Q}_6\text{X}_2\}\text{X}_6]$ и $\text{M}^{\text{I}}[\{\text{Re}_6\text{Q}_6\text{X}_2\}\text{X}_6]$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Cs}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) [296, 300, 312-317] и $\text{M}[\{\text{Re}_6\text{Q}_5\text{X}_3\}\text{X}_6]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}$) [300, 317-319], где $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. При этом кристаллическая структура некоторых из них была определена после перекристаллизации из водных растворов, в результате чего в структуре соединений присутствуют молекулы воды, например $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8][\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]$ [313] и

$\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [311]. Безводные четверные соединения легко получают удалением воды путем нагрева до 80-100°C.

Необычное соединение состава $\text{K}_4[\{\{\text{Re}_6\text{S}_5\text{OCl}_2\}\text{Cl}_5\}_2\text{O}]$ было получено взаимодействием металлического рения, ReCl_5 , KCl и элементарной серы в присутствии следового количества воды при температуре 850°C в течение 4 дней [320].

1.3.2.2. *Теллуругалогенидные кластерные комплексы рения*

Химия теллуругалогенидных кластерных комплексов рения достаточно сильно отличается от химии тио- и селенугалогенидов. Большинство теллуругалогенидов являются уникальными и не имеют аналогов для других халькогенов.

Например, в результате реакции пентахлорида рения ReCl_5 с теллуrom, взятых в соотношении 1:3, запаянных в ампулу и нагретых до 450°C, были получены два соединения состава $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ и $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$, которые могут также быть описаны формулами $[\{\text{Re}_6\text{Te}^{\text{i}}_8\}(\text{Te}_8\text{Cl}_{18})^{\text{a-a}}_{6/6}]$ и $[\{\text{Re}_6\text{Te}^{\text{i}}_8\}(\text{Te}_6)^{\text{a-a}}_{4/4}(\text{TeCl}_3)^{\text{a}_2}]$ [321]. Соединения были выделены из одного синтеза и различались по форме кристаллов. Важнейшей особенностью этих кластерных комплексов является наличие в структуре новых, не описанных ранее лигандов: Te_6 , $(\text{Te}_8\text{Cl}_{18})^{2-}$ и $(\text{TeCl}_3)^-$. Также были получены теллурухлоридные кластеры $[\{\text{Re}_6\text{Te}_4\text{Cl}_4\}\text{Cl}_6]$ и $[\{\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Cl}_2\}(\text{TeCl}_2)_2\text{Cl}_4]$, образующиеся при взаимодействии ReCl_5 с расплавом Te при температуре 500 и 450°C, соответственно [322, 323].

Исходя из треугольного Re_3Br_9 , его взаимодействием с элементарным теллуrom (соотношение 2:5) при температуре 450°C был синтезирован еще один уникальный теллуругалогенид $[\text{Re}_6\text{Te}^{\text{i}}_8\}(\text{TeBr}_2)^{\text{a}}_6]\text{Br}_2$ [321]. Интересной особенностью этого соединения является наличие в кластерном катионе неописанных до этой работы лигандов TeBr_2 . Теллурубромид рения состава $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{Te}_6)^{\text{a-a}}_{4/4}(\text{TeBr}_3)^{\text{a}_2}]$ был получен при взаимодействии $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с Te и Br_2 в соотношении 1:2:5 при температуре 450°C [324]. Также реакцией конденсации были получены $[\{\text{Re}_6\text{Te}_4\text{Br}_4\}\text{Br}_6]$ [304] и анионные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Te}_5\text{Br}_3\}\text{Br}_6]^-$ [325].

Единственный известный на сегодняшний день теллуруоидид был получен взаимодействием полимерного $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с I_2 при температуре 400°C [326]. При этом происходит образование соединения $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{TeI}_2)_6]\text{I}_2$, где был обнаружен лиганд TeI_2 .

1.3.2.3. *Халькоцианидные кластерные комплексы рения*

Еще одним не менее важным классом соединений являются халькоцианидные кластерные комплексы рения, т.е. соединения в состав которых входят CN-группы. Такие соединения, а именно $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}^{\text{i}}_8\}\text{S}^{\text{a-a}}_{4/2}(\text{CN})^{\text{a}_2}]$ и $\text{K}_4[\{\{\text{Re}_6\text{Se}^{\text{i}}_8\}(\text{Se}_2)^{\text{a-a}}_{2/2}(\text{CN})^{\text{a}_4}\}]$ (рис. 47а,б) были получены по реакции ReS_2 и ReSe_2 , соответственно, с KCN в мольном соотношении 1:2. Реакции проводились при температуре 800°C (для $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{S}_{4/2}(\text{CN})_2]$) и 650°C (для $\text{K}_4[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{Se}_2)_{2/2}(\text{CN})_4\}]$) в течение 2 суток [327]. Дальнейшее исследование системы $\text{ReS}_2 - \text{KCN}$ привело к неожиданному результату. Оказалось, что в зависимости от температуры образуются разные продукты реакции. Так, если проводить эту реакцию при

температуре 750°C, происходит образование необычного двенадцатиядерного кластерного комплекса $K_8[\{Re_{12}CS_{17}\}(CN)_6]$, представляющего собой два связанных между собой μ_6 -атомом углерода и тремя μ -атомами серы октаэдрических кластерных комплекса [328]. При понижении температуры реакции до 650°C в присутствии CsCl образуется $Cs_4[\{Re_6S^i_8\}S^{a-a}_{2/2}(CN)^a_4]$ (рис. 47в) [329], который можно рассматривать как гомолог ранее полученного $K_4[\{Re_6S^i_8\}S^{a-a}_{4/2}(CN)^a_2]$.

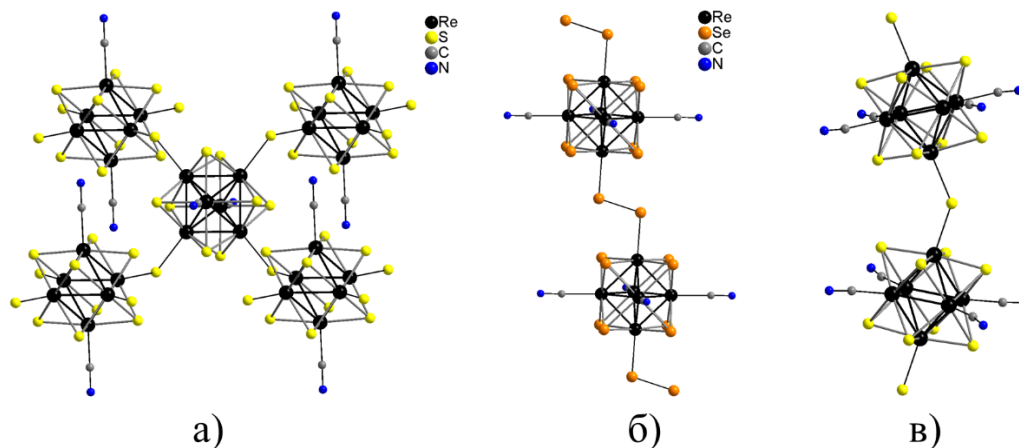


Рис. 47. Фрагмент полимерной структуры халькоцианидных кластерных комплексов: а) $K_4[\{Re_6(\mu_3-S)_8\}S_{4/2}(CN)_2]$; б) $K_4[\{Re_6(\mu_3-Se)_8\}(Se_2)_{2/2}(CN)_4]$; в) $Cs_4[\{Re_6(\mu_3-S)_8\}S_{2/2}(CN)_4]$

Тио-, селено- и теллурицианидные анионные кластерные комплексы $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se, Te$) были синтезированы из полимерных $Re_6S_8Br_2$, $Re_6Se_8Br_2$ и Re_6Te_{15} , соответственно [330-332] (на рис. 48 приведен пример так называемого «вырезания» кластерного ядра из полимера $Re_6S_8Br_2$).

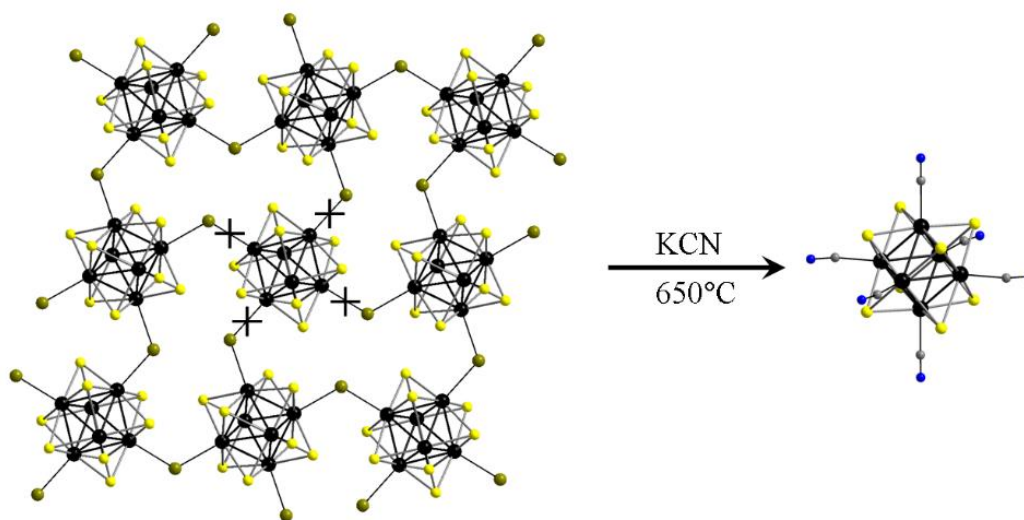


Рис. 48. Схема вырезания кластерного ядра из полимера $Re_6S_8Br_2$ в расплаве KCN с образованием анионного комплекса $[\{Re_6S_8\}(CN)_6]^{4-}$

Весьма важным и интересным свойством всех халькоцианидных кластерных комплексов рения является именно наличие амбидентатных свойств CN-лигандов. В отличие от халькоцианидов молибдена и вольфрама, описанных в *п.п. 1.1.2.2. и 1.2.2.*, координа-

ционные полимеры на основе халькоцианидных кластерных комплексов рения и катионов переходных и редкоземельных металлов, связанных друг с другом через мостиковые CN-группы, весьма многочисленны. Поскольку химия таких соединений достаточно обширна и разнообразна, то рассмотрим данные соединения вкратце.

Впервые такие соединения были получены в 1998 году, а именно $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2[\text{транс-Fe}(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$, $\text{Cs}_2[\text{транс-Fe}(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [333], $\text{Cs}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ [334].

В дальнейшем было получено множество разнообразных соединений различной размерности (0D, 1D, 2D, 3D), описанных в обзорах [335, 336].

В общем случае синтеза проводились, исходя из водных растворов, содержащих соответствующие кластерные анионы и катионы 3d-металлов [337], а также в присутствии аммиака [338] и полиаминов, таких как этилендиамин (**en**) [339], диэтилентриамин (**dien**) [340], триэтилентетраамин (**trien**) [341] и хиральный 1,2S,3S,4-тетрааминобутан (**threo-tab**) [342, 343].

Помимо соединений с 3d металлами, также описаны соединения, содержащие халькоцианидные кластерные комплексы и 4f элементы. Данные соединения были получены из водных растворов [344, 345] либо из смеси вода/ДМФА [346] или вода/глицерин [347].

Общая методика синтеза комплексов с катионами 3d и 4f металлов заключается в реакции взаимодействия водных растворов анионных кластеров $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ с водными или аммиачными растворами катионов металлов. При синтезе комплексов с конкурирующими лигандами (**en**, **dien**, **trien**, **threo-tab**, ДМФА и глицерин) необходимый лиганд добавляется непосредственно в раствор с катионом. В большинстве случаев при смешивании растворов солей кластерных анионов с растворами катионов металлов происходит образование нерастворимых осадков. Для того, чтобы избежать мгновенного выпадения осадка и получить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, было разработано несколько подходов:

- Смешивание сильно разбавленных растворов, что иногда приводит к медленному образованию крупнокристаллического осадка;
- Кристаллизация наслаиванием растворов в тонких стеклянных трубочках с перетяжкой. При этом смешение растворов происходит медленно за счет взаимной диффузии растворов;
- Кристаллизация в U-образных трубочках наполовину заполненной агарозным гелем, что также приводит к медленному смешению растворов за счет их встречной диффузии через гель.

1.3.3. Методы химической модификации кластерных комплексов рения

Как и для октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама, для октаэдрических кластерных комплексов рения также присуще замещение терминальных и μ_3 -мостиковых лигандов в кластерном ядре. При этом, замещение лигандов в кластерном

ядре также нетривиальная задача и часто сопровождается замещением терминальных лигандов.

1.3.3.1. Замещение терминальных лигандов в кластерных комплексах рения

Реакции замещения терминальных лигандов являются одними из самых распространенных методов варьирования свойств кластерных комплексов рения, как, впрочем, и для всех остальных кластерных комплексов. Способы замещения терминальных лигандов в кластерных комплексах рения можно разделить на 3 основные группы 1) реакции в органических растворителях, 2) реакции в воде и 3) реакции в расплавах пролигандов.

1.3.3.1.1. Реакции в органических растворителях

Одна из первых работ, описывающая замещение терминальных лигандов в растворе, опубликована группой *R. H. Holm*'а в 1997 году статье [348]. Данная работа послужила толчком к проведению целого цикла исследований, посвященных данной тематике. В данной статье авторы исследовали взаимодействие соли $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$ с PEt_3 при различных стехиометрических соотношениях и условиях реакции. При этом сам исходный комплекс был получен взаимодействием раствора $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$ в HI с раствором Bu_4NI . Стоит упомянуть, что в результате данной реакции, $24\bar{e}$ кластерный комплекс окисляется кислородом воздуха до $23\bar{e}$ состояния. Отметим, что при проведении аналогичной реакции для кластерного комплекса $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6]$ окисления не происходит, т.е. образуется $24\bar{e}$ комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6]$, который в свою очередь, возможно окислить, проводя реакцию замещения не в HI , а в 1 М серной кислоте.

Таким образом, в результате взаимодействия $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$ с различным количеством PEt_3 были выделены кластерные комплексы *гран*- $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_3\text{I}_3]$, *цис*-/*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{I}]$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_6\text{I}_2]$.

В дальнейшем, аналогичные исследования были проведены с тиобромидными и тиохлоридными кластерными комплексами, в результате чего была получена серия соединений с общей формулой $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_{6-n}\text{Br}_n]^{2-n}$ [349] и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_{6-n}\text{Cl}_n]^{2-n}$ [350].

Стоит отметить, что при замещение терминальных атомов галогена на органические лиганды, происходит обратное восстановление $23\bar{e}$ $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{X}_6]$ в $24\bar{e}$ состояние.

В работе [348] авторы провели взаимодействие исходного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$, а также полученных соединений с триэтилфосфином с солями серебра AgBF_4 или AgSbF_6 , в смеси дихлорметана и ацетонитрила. В результате данных реакций произошло замещение атомов иода на молекулы ацетонитрила с образованием кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{MeCN})_{6-n}]^{2+}$ ($n = 0, 4, 5$). Более того, авторы показали, что нагрев $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})](\text{SbF}_6)_2$ в динамическом вакууме приводит к отлету молекул ацетонитрила и димеризации кластерных комплексов с образованием $[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_6^i\text{Se}^{i-a/2}\}\text{Se}^{a-i/2}(\text{PEt}_3)_5\}_2](\text{SbF}_6)_4$.

Чуть позже взаимодействием $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$ или *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$ с AgSbF_6 в присутствии L (L = ДМФА, ДМСО, триметилацетонитрил, пиридин и 4,4'-бипиридин) в CH_2Cl_2 были получены комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{L}_6](\text{SbF}_6)_2$ и *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{L})_2](\text{SbF}_6)_2$, соответственно [351, 352]. Кроме того, нагрев *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{L})_2](\text{SbF}_6)_2$ в динамическом вакууме привел к образованию димеров *цис*-/*транс*- $[\{\{\text{Re}_6\text{Se}^{\text{i}}_6\text{Se}^{\text{i-a}}_{2/2}\}\text{Se}^{\text{a-i}}_{2/2}(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})\}_2](\text{SbF}_6)_4$.

Подобным образом, кипячением растворов $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{I}]\text{I}$, *цис*-/*транс*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$ с AgCN в хлористом метиле были синтезированы соединения $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{CN})](\text{BPh}_4)$, *цис*-/*транс*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{CN})_2]$, соответственно (при синтезе $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{CN})](\text{BPh}_4)$ к раствору добавлялся NaBPh_4) [353].

Также были получены первые металлоорганические кластерные комплексы рения, состава $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{CO})](\text{SbF}_6)_2$ и *цис*-/*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{CO})_2](\text{SbF}_6)_2$ [354, 355]. Для этого исходные кластерные соединения $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{I}]\text{I}$, *цис*-/*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$ растворяли в CH_2Cl_2 , раствор насыщали CO, добавляли AgSbF_6 и перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов.

Одним из последних комплексов, полученных данным образом, а именно замещением терминальных I-лигандов в присутствии ионов серебра Ag^+ , является $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{OTs})]\text{OTs}$ полученный взаимодействием $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{I}]\text{I}$ с тозилатом серебра в хлористом метиле в течение 12 часов [356]. Позже данный кластерный комплекс был использован при синтезе комплекса, содержащего карбеновый лиганд SIMes (1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-4,5-дигидроимидазол-2-илиден), взаимодействием с 1,4-эквивалентами SIMes в ТГФ при комнатной температуре в течение 1 часа. Таким образом, был получен кластерный комплекс $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{SIMes})](\text{OTs})_2$ [357]. Также авторы провели данную реакцию при более жестких условиях (6 эквивалентов SIMes, 6 часов, нагревание) и выделили кластерный комплекс *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{SIMes})_2](\text{OTs})_2$, в качестве основного продукта.

Другой научной группой Y. Sasaki было изучено взаимодействие $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$ с производными пиридина и пиазином [358-360]. Общая методика заключается во взаимодействии кластерного комплекса с избытком органического пролиганда в ДМФА при кипячении. При этом, несмотря на большой избыток азотистых гетероциклов, происходило лишь частичное замещение терминальных лигандов, что приводило к образованию смеси продуктов и необходимости их хроматографического разделения. Были получены осевые изомеры комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_3\text{L}_3]$ (L = пиридин, 4,4'-бипиридил и 4-фенилпириин) и серия *цис*- и *транс*-изомеров $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}\text{Cl}_4\text{L}_2]$ (L = пиридин, 4-цианопиридин, 4-метилпиридин, 4-(диметиламино)пиридин, 4,4'-бипиридил, 1,2-бис(4-пиридил)этан, 4-фенилпиридин и пиазин).

Этой же группой авторов аналогичным методом была получена серия соединений с дифосфиновыми терминальными лигандами $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (n = 1-

б) [361, 362]. Авторы показали, что дифосфины, содержащие от 1 до 5 CH_2 фрагментов, как и дифосфинмонооксиды координируются одним атомом фосфора по η^1 -типу с образованием комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\eta^1\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)_m\text{I}_{6-m}]^{m-4}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_m\text{I}_{6-m}]^{m-4}$, в то время как при увеличении длины алифатической цепи для дифосфинов до $n = 6$, происходит связывание двух атомов фосфора с одним кластерным ядром с образованием комплексов типа $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2)_2\text{I}_{6-2m}]^{2m-4}$.

Достаточно нетипичный подход к замещению терминальных лигандов был предложен в работе [363]. Авторы провели фотоиндуцированную реакцию замещения одного терминального атома хлора в кластерном комплексе $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$ на молекулу 4-фенилпиридина (4-PhPy) в ацетоне. При длительном облучении (16 часов) ртутной лампой мощностью 100 Вт термостатированного раствора, содержащего кластерный комплекс и большой избыток органического пролиганда, был выделен комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(4\text{-PhPy})\text{Cl}_5]$ с 60% выходом. Данное соединения является первым примером халькогенидного гексарениевого кластерного комплекса с одним N-гетероароматическим и пятью халькогенидными терминальными лигандами.

Получаемые по описанной выше методике комплексы с ацетонитрилом, оказались достаточно удобными прекурсорами для синтеза кластерных соединений с другими органическими терминальными лигандами, по аналогии с «трифлатным» методом для кластерных комплексов молибдена и вольфрама. Поскольку молекулы ацетонитрила, координированные к кластерному комплексу являются лабильными, они могут быть замещены на другие лиганды. Таким образом, можно использовать описанные ранее комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{MeCN})_{6-n}]^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и вовлекать их в реакции с различными нуклеофилами. При этом типичной методикой синтеза является кипячение растворов ацетонитрил-содержащих кластерных комплексов в органических растворителях в присутствии определенных органических пролигандов. Таким образом, было получено большое количество различных кластерных комплексов состава $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{L})_{6-n}]^{2+}$, где $\text{L} = \text{SCN}^-$, пиридин, 4,4'-бипиридил, 1,2-бис(4-пиридил)этан, 1,2-бис(4-пиридил)этилен, никотинамид, изоникотинамид, изоникотиновая кислота, а также производными фосфинов такими как 1,3,5-триаза-7-фосфаадамтан, и со сложными фосфиновыми лигандами, содержащими в своем составе тетратиафульвален или ферроцен и т.д. [351, 352, 364-383].

Достаточно интересная серия соединений описана в статьях [352, 370, 372]. Отличительной особенностью полученных в этих работах соединений является использование в качестве терминальных лигандов полидентатных производных пиридина. Строение продуктов реакции определяется количеством и расположением легко уходящих терминальных ацетонитрильных лигандов в кластерном ядре исходного $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{MeCN})_{6-n}]^{2+}$ и дентатностью органического лиганда.

Так, например, в статье [352] описывается синтез и строение нескольких соединений, в которых кластерные фрагменты связаны терминальными органическими пиридилпроизводными лигандами в ди- и трикластерные олигомерные образования. Катионные димеры $[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{L}_{1/2}(\text{PEt}_3)_5\}_2]^{4+}$ ($\text{L} = 4,4'$ -бипиридил ($4,4'$ -bipy), 1,2-бис(4-пиридил)этилен ($4,4'$ -py₂C₂H₂) и 1,2-бис(4-пиридил)этан ($4,4'$ -py₂C₂H₄)) и тример $[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{L}_{1/2}(\text{PEt}_3)_5\}_2\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{L}_{2/2}(\text{PEt}_3)_4\}]^{6+}$ в соответствующих соединениях имеют линейное строение (рис. 49).

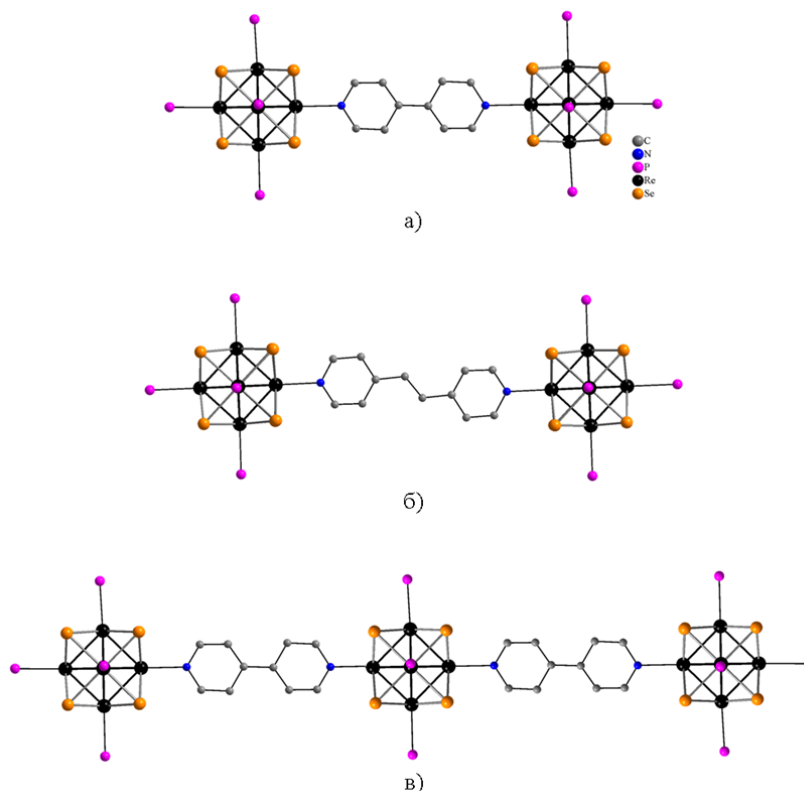


Рис. 49. Строение кластерных димеров $[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{L}_{1/2}(\text{PEt}_3)_5\}_2]^{4+}$ (а), $[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{L}_{1/2}(\text{PEt}_3)_5\}_2]^{4+}$ (б) и тримера $[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{L}_{1/2}(\text{PEt}_3)_5\}_2\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{L}_{2/2}(\text{PEt}_3)_4\}]^{6+}$ (в); атомы водорода и этильные группы лигандов PEt_3 не показаны для ясности

В статье [370] описаны соединения с общей формулой *цикло*- $[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{L}\}_4(\text{SbF}_6)_8]$ ($\text{L} = 4,4'$ -bpy, $4,4'$ -py₂C₂H₂ и $4,4'$ -py₂C₂H₄), в которых четыре кластера связаны в цикл органическими бидентатными лигандами, координированными к *цис*-атомам рения металлокластера (рис. 50). Кластерному катионному «тетрамеру» можно приписать формулу $[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{L})_{2/2}(\text{PEt}_3)_4\}_4]^{8+}$. Еще более сложные гептамерные кластерные комплексы $[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{L})_{1/2}(\text{PEt}_3)_5\}_6\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{L})_{6/2}\}]^{14+}$ ($\text{L} = 4,4'$ -py₂C₂H₂ и $4,4'$ -py₂C₂H₄) были описаны в статье [372]. Здесь один кластер связан через все атомы рения с шестью соседними кластерами мостиковыми бидентатными лигандами L.

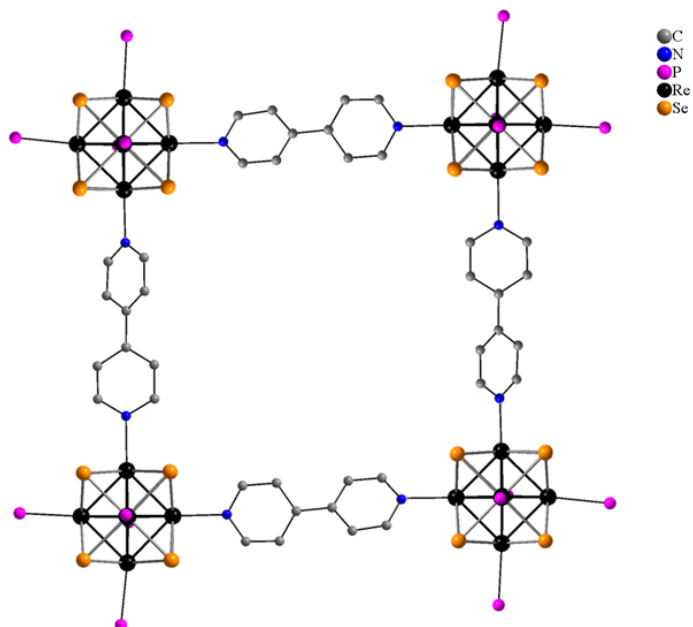


Рис. 50. Строение кластерного циклического «тетрамера» $[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(4,4'\text{-bipy})_{2/2}(\text{PEt}_3)_4\}_4]^{8+}$; атомы водорода и этильные группы лигандов PEt_3 не показаны для ясности

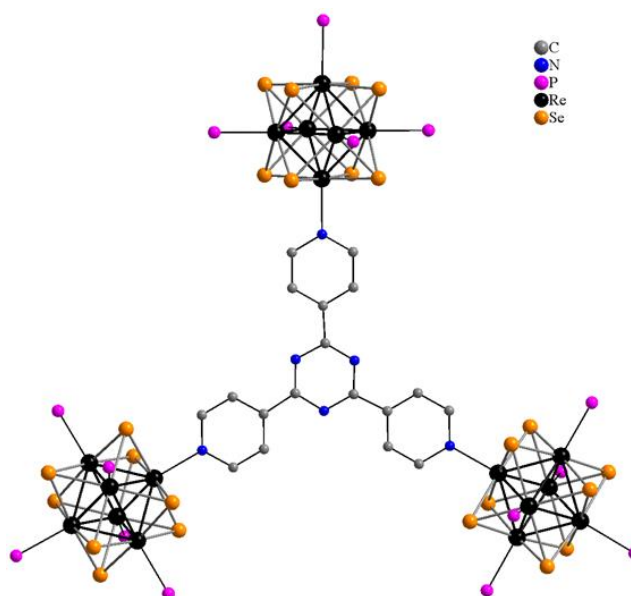


Рис. 51. Строение тримерного кластерного катиона $[\{\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{L})_{1/3}\}_3]^{6+}$, $\text{L} = 2,4,6\text{-три-}4\text{-пиридил-}1,3,5\text{-триазин}$; атомы водорода и этильные группы лигандов PEt_3 не показаны для ясности

Все представленные выше олигомеры образованы посредством связывания кластеров бидентатно-мостиковыми органическими лигандами. Были также получены соединения, в которых три и четыре кластерных фрагмента связаны одним соответствующим полидентатным лигандом [373]. Олигомеры могут быть описаны структурной формулой $[\{\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{L})_{1/n}\}_n]^{2n+}$ ($\text{L} = 2,4,6\text{-три-}4\text{-пиридил-}1,3,5\text{-триазин}$, $n = 3$; $\text{L} = 5,10,15,20\text{-тетра(}4\text{-пиридил)-}21\text{H},23\text{H-порфин}$, $n = 4$). На рис. 51 показано строение тримерного кластерного катиона $[\{\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{L})_{1/3}\}_3]^{6+}$ ($\text{L} = 2,4,6\text{-три-}4\text{-пиридил-}1,3,5\text{-триазин}$).

Кроме замещения терминальных молекул ацетонитрила в кластерных комплексах рения, в литературе встречаются несколько работ, посвященных их химической модификации. При растворении кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})](\text{SbF}_6)_2$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_2$ в метиловом или этиловом спирте, вместо ожидаемой реакции замещения ацетонитрила на спирт, произошло присоединение молекул спирта к координированным молекулам ацетонитрила с образованием комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{HN}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me})]^{2-}$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{HN}=\text{C}(\text{OEt})\text{Me})]^{2-}$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{HN}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me})_2]^{2-}$ [384]. Позже на основе данных химических реакций были получены комплексы, содержащие 2-оксазолины и 1,3-оксазины [385]. Для этого авторы провели взаимодействие $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{RCN})](\text{BF}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) с $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ или $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ в присутствии $n\text{BuLi}$ при $0-25^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. В результате реакции были выделены комплексы состава $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5\text{L}](\text{BPh}_4)_2$, где в качестве L выступали 2-метил-2-оксазолин, 2-фенил-2-оксазолин, 2-метил-1,3-оксазин и 2-фенил-1,3-оксазин.

Кроме взаимодействия со спиртами, в работе [386] была продемонстрировано взаимодействие кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})](\text{SbF}_6)_2$ и *цис*-/*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_2$ с аммиаком в хлористом метиле. В результате такого взаимодействия были получены комплексы с ацетамидином в качестве терминальных лигандов состава $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{Me})](\text{SbF}_6)_2$ и *цис*-/*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{Me})_2](\text{SbF}_6)_2$.

Также была продемонстрирована возможность координированных молекул ацетонитрила участвовать в реакциях 1,3-диполярного присоединения (или $[3 + 2]$ -циклоприсоединения) с азид-ионом [387]. Взаимодействием $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})]^{2+}$ с азидом натрия или тетрабутиламмония при кипячении в ацетоне в течение 24 часов была получена смесь комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(2,5\text{-CH}_3\text{N}_4\text{C})]^+$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-CH}_3\text{N}_4\text{C})]^+$, содержащих тетразолатные лиганды. Более того, было показано, что при проведении этой реакции при комнатной температуре в течение 5 минут происходит образование только $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-CH}_3\text{N}_4\text{C})]^+$. Позже в работе [388] была показана возможность использования в реакциях циклоприсоединения не только координированных молекул ацетонитрила, но также и других нитрилов, таких как бензо-, *n*-аминобензо-, *n*-метоксибензо-, 4-нитробензо- и 4-ацетилбензонитрил.

Однако, в работе Z. Zheng 'а было показано, что если в таких реакциях использовать не простой азид-ион, а органические азиды такие как азидометилбензол и (1-азидоэтил)бензол, то при кипячении реакционной смеси в течение 30 часов образование тетразолов не происходит. Вместо этого происходит замещение ацетонитрила на органический азид и последующее его фоторазложение с образованием кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{PhN}=\text{CHCH}_3)_{6-n}]^{2+}$ или $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{HN}=\text{CHPh})_{6-n}]^{2+}$ с имидами в качестве лигандов [389, 390].

С другой стороны, было показано, что азидные комплексы также могут участвовать в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения. Так, при взаимодействии кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{N}_3]\text{BF}_4$ и *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{N}_3)_2]$ с диметилацетилендикарбонилатом в хлористом метиле при комнатной температуре в течение 2 часов происходит образование соответствующего триазолатного лиганда. В свою очередь, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{N}_3]\text{BF}_4$ и *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{N}_3)_2]$ получали взаимодействием $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{py}](\text{BF}_4)_2$ и *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{py})_2](\text{BF}_4)_2$, соответственно, с азидом натрия в ДМФА в течение 3 часов [379].

1.3.3.1.2. Реакции в воде

Кроме многочисленных примеров замещения терминальных лигандов в халькогенидных кластерных комплексах рения, протекающих в органических растворах, известны, хоть и в меньшем количестве, примеры их замещения в водной среде.

Одна из первых работ, описывающая такие реакции была опубликована в 2003 году. Авторы провели реакцию взаимодействия водных растворов $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]$ и азидата натрия при комнатной температуре, в результате чего был выделен гексаазидный кластерный комплекс $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{N}_3)_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [112].

Позже в статье [391] было описано получение комплекса состава $[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}(\text{NH}_3)_6][\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Данное соединение получается при взаимодействии $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]$ с концентрированным раствором аммиака в течение 24 ч при комнатной температуре.

Однако, наибольшее развитие “водной” химии октаэдрических кластерных комплексов рения произошло после открытия в 2005 году гексагидрокси кластерных комплексов состава $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]$ полученных методом расплавной химии (см. далее п. 1.3.3.1.3) [392]. Было успешно показано, что данный кластерный комплекс прекрасно взаимодействует с различными органическими и неорганическими веществами с замещением терминальных гидроксо-групп.

В одной из работ, посвященной данной тематике, были получены кластерные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{tBuPy})_4(\text{OH})_2]$ (Q = S, Se). Авторы отмечают, что в данной реакции образуется только тетразамещенная форма $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{tBuPy})_4(\text{OH})_2]$, даже если *трет*-бутилпиридин берется в большом избытке. При этом преимущественно происходит образование *транс*-изомера (~ 90%) (рис. 52), который легко отделяется от *цис*-изомера после двух перекристаллизаций. В дальнейшем авторы заместили две оставшиеся гидроксогруппы на производные галловой кислоты (HL = 3,4,5-триметоксибензойная кислота и 3,4,5-триоксиметоксибензойная кислота) в хлорбензоле с образованием комплексов состава *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{tBuPy})_4\text{L}_2]$. Также во время реакции произошла частичная изомеризация кластера с образованием небольшого количества *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{tBuPy})_4\text{L}_2]$ (~10%) [393].

Кроме *трет*-бутилпиридина, также были использованы такие N-гетероциклы как 4-аминопиридин и 4,4'-бипиридин. При этом были получены нейтральные комплексы *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_4(\text{OH})_2]$ [394].

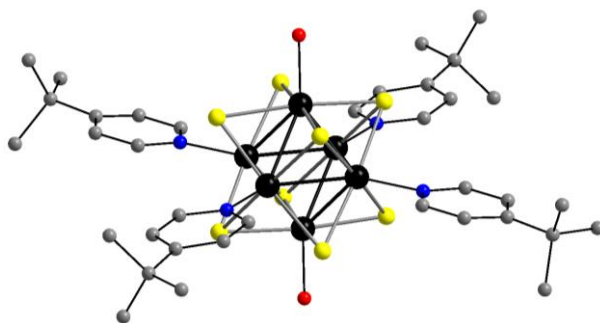


Рис. 52. Строение кластера *транс*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$; атомы водорода не показаны для ясности

Кроме изучения взаимодействия с N-донорными органическими гетероциклами было проведено исследование взаимодействия гексагидроксикомплексов с кислотами. Например, кипячение $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]$ с раствором HCl или HBr (pH ~ 2) приводит к замещению всех гидроксогрупп на Cl^- или Br^- , соответственно [392]. Также было показано, что в результате взаимодействия гексагидрокси кластерных комплексов с муравьиной и уксусной кислотами происходит замещение гидроксо-групп на остатки органических кислот с образованием гексаформиатного $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]^{4-}$ [395] или гексаацетатного $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{4-}$ [396] анионных комплексов. При этом, если в дальнейшем растворить калиевые соли полученных комплексов в воде без добавления соответствующей карбоновой кислоты, происходит гидролиз данных соединений с образованием кристаллов нейтральных аквагидроксикомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$.

Образование аквагидроксикомплексов не является неожиданностью. Ранее было показано, что хранение водного раствора гексагидроксикомплекса $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]$ приводит к его частичному протонированию с образованием кристаллов малорастворимых аквагидроксикомплексов $\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [397]. Однако авторы отмечают, что для получения гексааквакомплекса к раствору необходимо добавить небольшое количество H_2SO_4 . Таким образом был получен комплекс состава $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6][\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$ ($[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8\}]^{2-}$ был добавлен в реакционную смесь в качестве противоиона).

Позже взаимодействием $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]$ с раствором азидата натрия также был получен гексаазидный кластерный комплекс $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{N}_3)_6]$ [398].

Интересный результат был получен при изучении взаимодействия $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]$ с цианистым калием. В отличие от азидата, в данном случае полного замещения гидроксогрупп на CN^- не произошло, даже при нагревании. Оказалось, что в случае сера-содержащего комплекса $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]$ происходит замещение лишь двух OH-лигандов на CN^- , с образованием *транс*- $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]$ [399], в то время как в селен-содержащем

комплексе замещается четыре ОН-группы с образованием комплекса *транс*- $K_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_4(OH)_2]$ [400].

1.3.3.1.3. Реакции в расплавах пролигандов

Как отмечалось в п. 1.3.2.3 реакции взаимодействия полимерных $Re_6Q_8Br_2$ или Re_6Te_{15} с расплавом KCN приводят к образованию кластерного комплекса $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$. Этот процесс также можно считать реакциями замещения терминальных лигандов, протекающими одновременно с деполимеризацией исходных кластерных полимеров [330-332]. Гексацианидные кластерные комплексы состава $NaCs_3[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]$ ($Q = S, Se$) были получены по реакции $Cs_4[\{Re_6Q_8\}Br_6] \cdot CsBr$ и $Cs_4[\{Re_6Se_8\}I_6]$, соответственно с расплавом NaCN при $635^\circ C$ [333].

Еще один пример деполимеризации полимерных кластерных комплексов, сопровождающийся замещением терминальных лигандов, описан в статьях [392, 401]. Авторы провели реакции взаимодействия кластерных полимерных комплексов $Re_6Q_8Br_2$ с расплавом KOH или CsOH при температуре $280^\circ C$ для $Q = S$ и $200^\circ C$ для $Q = Se$ в стеклоуглеродном тигле на воздухе. После перекристаллизации из воды были выделены соединения состава $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ или $Cs_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 6H_2O$ и $Cs_4[\{Re_6Se_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$. При использовании в качестве стартового кластерного полимера тиоцианидный комплекс $Cs_4[\{Re_6S_8\}S_{2/2}(CN)_4]$ вместо гексагидрокси кластерного комплекса образуется смешаннолигандный цианогидрокси комплекс *транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_2]^{4-}$, геометрия которого определяется геометрией исходного полимера [402]. Стоит отметить, что были проведены исследования взаимодействия данного кластерного комплекса с растворами соляной, бромистоводородной и серной кислот, а также пиридином и 4-метилпиридином (4-MePy). В результате чего была продемонстрирована инертность CN-групп и достаточная лабильность ОН-групп. Таким образом, были получены смешаннолигандные комплексы *транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_4L_2]$, где $L = Cl, Br, H_2O, Py$ и 4-MePy [402-404].

Гексароданидный кластерный комплекс $(Bu_4N)_4[\{Re_6S_8\}(NCS)_6]$ был получен нагреванием смеси $(Bu_4N)_3[\{Re_6S_8\}Cl_6]$ и KSCN при температуре $200^\circ C$ [368]. Также стоит отметить, что кластерный комплекс $[\{Re_6Se_8\}(NCS)_6]^{4-}$ был получен не реакцией в расплаве KSCN, а путем механохимической активации смеси полимерного $Cs_2Re_6Se_8Br_4$ с KSCN в этаноле [368].

Единственные фторсодержащие октаэдрические кластерные комплексы рения, а именно $[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_4F_2] \cdot 12H_2O$ ($Q = S, Se$), $K[\{Re_6S_8\}(H_2O)_3F_3] \cdot 7H_2O$ и $H_3O[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_3F_3] \cdot 7H_2O$ были получены взаимодействием $Cs_4[\{Re_6S_8\}Br_6] \cdot 2H_2O$ и $Cs_3[\{Re_6Se_8\}Br_6] \cdot H_2O$ с расплавом $KF \cdot HF$ при температуре $270-300^\circ C$ с последующей перекристаллизацией из воды или плавиковой кислоты, соответственно [405].

Серия работ, посвященная взаимодействию халькогалогенидных кластерных комплексов рения с расплавами органических пролигандов, была сделана совместно с дис-

сертантом. В работах [406, 407], была впервые продемонстрирована возможность замещения терминальных атомов галогена на органический лиганд. При взаимодействии $Cs_4[Re_6S_8]Br_6 \cdot 2H_2O$ и $Cs_3[Re_6Se_8]Br_6 \cdot H_2O$ с расплавом 3,5-диметилпиразола (3,5- Me_2pzH) при температуре $200^\circ C$ в течение 48 часов были получены кластерные комплексы состава $[Re_6S_8(3,5-Me_2pzH)_6]Br_2 \cdot 2(3,5-Me_2pzH)$ [406]. При проведении аналогичной реакции с расплавом 4-аминопиридина или имидазола ($imzH$), также были выделены шестизамещенные кластерные комплексы состава $[Re_6Q_8(4-NH_2-Py)_6]Br_2$ [408] и $[Re_6Q_8(imzH)_4(imz)_2]$ [409].

Позже такая методика была применена для таких органических молекул L, как трифенилфосфин, трифениларсин, трифенилстибин и пиразин. Однако, при взаимодействии халькогалогенидных кластерных комплексов состава $Cs_4[Re_6Q_8]X_6$ ($Q = S, Se; X = Cl, Br, I$) с расплавом этих органических веществ происходило образование лишь четырехзамещенных нейтральных кластерных комплексов *транс*- $[Re_6Q_8]L_4X_2$. При этом в качестве основной фазы выступал именно *транс*-изомер [410-413].

Также было показано, что при использовании в качестве исходных соединений кластерные комплексы со смешанным халькобромидным кластерным ядром, а именно $Cs_3[Re_6Q_7Br]Br_6$, их взаимодействие с трифенилфосфином, трифениларсином и пиразином приводит к образованию граневого изомера нейтрального кластерного комплекса *гран*- $[Re_6Q_7Br]L_3X_3$ [410, 411, 414].

Более интересная ситуация была показана при взаимодействии $K_2[Re_6S_6Br_2]Br_6$ с расплавом трифенилфосфина. В результате реакции была получена смесь продуктов, которую удалось разделить хроматографически. В результате было выделено 2 новых кристаллических фазы состава *цис*- $[Re_6S_6Br_2](PPh_3)_2Br_4$ и *транс*- $[Re_6S_6Br_2](PPh_3)_2Br_4$. Однако детальный анализ кристаллической структуры показал, что как *цис*-, так и *транс*-изомер образуется лишь для определенного изомера кластерного ядра (рис. 53) Таким образом, очевидно, что состав и строение кластерного ядра играют важную роль в формировании кластерного комплекса при его получении расплавным методом [410].

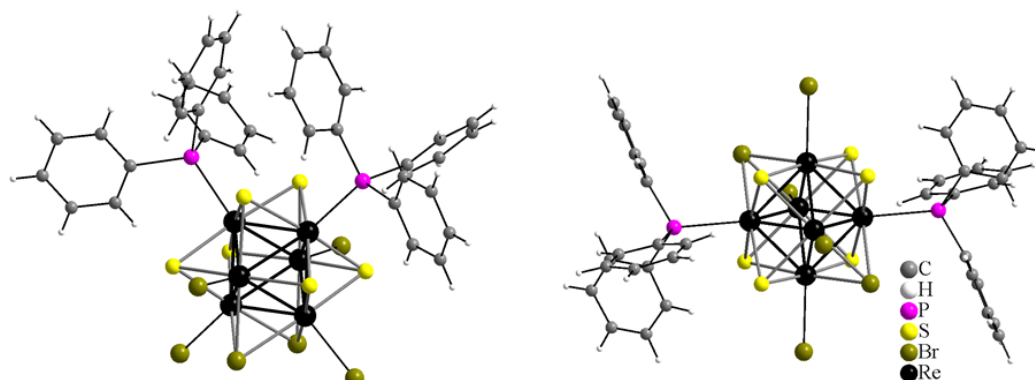


Рис. 53. Структура кластерных комплексов *цис*- $[Re_6S_6Br_2](PPh_3)_2Br_4$ (слева) и *транс*- $[Re_6S_6Br_2](PPh_3)_2Br_4$ (справа)

Более того, было сделано предположение, что при взаимодействии халькогалогенидных кластерных комплексов рения с расплавами апротонных лигандов, к которым относятся PPh_3 , $AsPh_3$, $SbPh_3$ и пиразин, происходит образование конкретного изомера

нейтрального кластерного комплекса, состав и строение которого напрямую зависит от состава и строения кластерного ядра исходного соединения. В свою очередь, при использовании протонных лигандов (например, 3,5- Me_2pzH , 4- $\text{NH}_2\text{-Py}$) происходит замещение всех 6 терминальных галогенов с образованием апикально-гомолептических катионных комплексов.

Синтез еще одного примера смешаннолигандного кластерного комплекса рения, продемонстрирован в работе [399]. Авторы использовали в качестве исходного соединения цианогидрокси кластерный комплекс $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Такой комплекс был вовлечен в реакцию с расплавом 3,5- Me_2pzH при температуре 180°C , в результате чего было выделено соединение состава *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_4(\text{CN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т.е. в результате реакции произошло замещение лишь четырех гидроксо-групп, в то время как два CN-лиганда в реакции не участвовали.

1.3.3.2. Замещение μ_3 -мостиковых лигандов в кластерных комплексах рения

Во всех описанных случаях замещения μ_3 -мостиковых лигандов в кластерном ядре сопутствуют реакции замещения терминальных лигандов.

Например, в работах [415-417] исследовалось ступенчатое замещение теллура в кластерном ядре в соединении $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ на серу и селен. Реакции $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с различными количествами S и Se проводили в запаянных ампулах при температуре 550°C . Полученные соединения вовлекали в реакции с расплавом цианида калия, что привело в итоге к образованию водорастворимых солей $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_x\text{Q}_{8-x}\}(\text{CN})_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; x = 1-8$), водные растворы которых исследовали методом ЯМР на ядрах ^{77}Se и ^{125}Te . Авторы отмечают, что во всех исследованных растворах обнаруживается несколько химических форм с разной степенью замещения теллура в кластерном ядре в различных соотношениях. В случае же реакции $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с серой при повышенных температурах результат оказывается достаточно необычным. Как оказалось, взаимодействие $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с более чем двумя эквивалентами серы при температуре выше 700°C приводит к образованию четырехъядерного тиотеллурида состава $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Te}_4$ [416].

Для тиокластера описана также альтернативная методика синтеза $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_x\text{S}_{8-x}\}(\text{CN})_6]$: соединение было получено реакцией $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с расплавом KSCN [418]. Получаемый в итоге анионный тиоцианидный комплекс содержит незначительное количество теллура в кластерном ядре и может быть описан формулой $[\{\text{Re}_6\text{S}_{7.4}\text{Te}_{0.6}\}(\text{CN})_6]^{4-}$. Также был получен смешанный кластер состава $[\{\text{Re}_6\text{S}_{6.68}\text{Te}_{1.32}\}(\text{CN})_6]^{4-}$ [419]. Соединение $\text{K}_3[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]$ было получено в результате замещения атомов брома на серу в кластерном ядре исходного молекулярного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_4\text{Br}_4\}\text{Br}_6]$ в реакции с расплавом роданида калия (550°C , 72 часа) [326].

В работе [420] описывается замещение внутренних лигандов в кластерном ядре за счёт реакции взаимодействия $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ с расплавом KOH (280°C) на воздухе с последующей перекристаллизацией из водного раствора CsCl в присутствии HCl . Полученный

продукт состава $\text{Cs}_{11}(\text{H}_3\text{O})[\{\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_4\}\text{Cl}_6]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ содержит кластерное ядро $\{\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_4\}$, в котором четыре атома кислорода занимают грань куба Se_4O_4 .

Еще один кластерный комплекс, содержащий атом кислорода в кластерном ядре, а именно $[\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}\}(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 3,5\text{-Me}_2\text{pzH}$ был получен при взаимодействии $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}\}\text{Br}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с расплавом 3,5-диметилпиразола при температуре 200°C в течение 48 часов [406].

Кроме реакций замещения внутренних лигандов при достаточно жестких условиях, в литературе описываются реакции, проводимые в более мягких условиях растворной химии. Так, соединения $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\{\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]$ были получены при комнатной температуре взаимодействием $\text{Pr}_4\text{N}[\{\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_3\}\text{Cl}_6]$ и $\text{Bu}_4\text{N}[\{\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_3\}\text{Cl}_6]$ с Li_2Se в тетрагидрофуране, соответственно [421]. В этой же работе было показано, что взаимодействие дисперсии $[\{\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_4\}\text{Cl}_6]$ с Pr_4NCl в ДМФА при небольшом нагреве приводит к образованию комплекса $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\{\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]$.

Взаимодействием $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Re}_6\text{Q}_5\text{Cl}_3\}\text{Cl}_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) при комнатной температуре в инертной атмосфере были получены кластерные комплексы состава $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Re}_6\text{Q}_5\text{ECl}_2\}\text{Cl}_6]$ [422]. Кроме того, взаимодействием $\text{Ca}[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]$ с $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}$ ($\text{E} = \text{NH}, \text{P}, \text{AsPh}, \text{O}$ или S) и трипропилфосфином в смеси тетрагидрофурана с ацетонитрилом при комнатной температуре были получены кластерные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{X}_2\}(\text{PPr}_3)_6][\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]$ ($\text{X} = \text{NH}, \text{O}$ или S) и $[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{X}_2\}(\text{PPr}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{As}$ или P) [423].

Эта же научная группа в работе [155] исследовала взаимодействие $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Re}_6\text{Q}_5\text{Cl}_3\}\text{Cl}_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}$). Так при $\text{R} \neq \text{H}$, был выделен комплекс состава $[\{\text{Re}_6\text{Q}_5\text{Cl}_2(\text{NR})\}\text{Cl}_6]^{2-}$, в то время как при $\text{R} = \text{H}$ образуется $[\{\text{Re}_6\text{Q}_5\text{Cl}_2(\text{NSiMe}_3)\}\text{Cl}_6]^{2-}$. Кроме того, взаимодействие $[\{\text{Re}_6\text{Q}_5\text{Cl}_2(\text{NSiMe}_3)\}\text{Cl}_6]^{2-}$ с Bu_4NF приводит к образованию $[\{\text{Re}_6\text{Q}_5\text{Cl}_2(\text{NH})\}\text{Cl}_6]^{2-}$. Если же такое взаимодействие проводить в присутствии $\text{PhCH}_2\text{Cl}/\text{Et}_3\text{N}$, то образуется $[\{\text{Re}_6\text{Q}_5\text{Cl}_2(\text{NCH}_2\text{Ph})\}\text{Cl}_6]$.

1.3.3.3. *Материалы на основе кластерных комплексов рения*

В сравнении с количеством работ, посвященных получению различных материалов на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена, для халькогенидных кластерных комплексов рения их количество весьма ограничено. Хотя в литературе все же встречаются работы, посвященные данной тематике. Такое различие можно попытаться объяснить несколькими причинами, однако наиболее весомыми являются соотношение “цены и качества” кластерных комплексов молибдена и рения. Прежде всего, очевидно, что материалы содержащие комплексы рения, ввиду дороговизны последнего, будут дороже, чем аналогичные для молибдена. Однако, наиболее значимым отличием являются различия в их люминесцентных свойствах. Как отмечалось выше, октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена проявляют ярко-выраженную люминесценцию в красной/ближней-ИК областях спектра с высокими квантовыми выходами (вплоть

до 0,67). Халькогенидные кластерные комплексы рения, также проявляют флуоресценцию в этом спектральном диапазоне, способны фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода, однако квантовый выход люминесценции не превышает 0,2 [424].

Однако, даже несмотря на вышеперечисленные причины в литературе встречаются работы, посвященные получению материалов на основе кластерных комплексов рения и матриц различной природы.

1.3.3.3.1. Материалы на основе кластерных комплексов рения и неорганических матриц

Первые работы, описывающие получение материалов, содержащих кластерные комплексы рения датируются 2010 годом. Одна из таких работ описывает включение кластерных комплексов $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]$ ($Q = S, Se$), $Cs_{1.68}K_{2.32}[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_2]$ и $Cs_4[\{Re_6S_8\}Br_6]$ в матрицу наноразмерного диоксида кремния (~50 нм) [425]. Авторы показали, что кластерные комплексы успешно включаются в SiO_2 , однако в случае с $Cs_4[\{Re_6S_8\}Br_6]$ происходит полное замещение терминальных атомов брома в результате чего образуется материал который получается из $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6]$.

В этом же году другая группа авторов включила в матрицу SiO_2 кластерные комплексы $[\{Re_6S_8\}(Bu_3P)_5X]X$ и $[\{Re_6S_8\}(Et_3P)_5X]X$ ($X = Br, I$) [426]. В данном случае были получены кластер-содержащие частицы диоксида с диаметром 10-20 нм. Используя ловушку на синглетный кислород, а именно 2,3-дифенил-*para*-диоксен, авторы впервые для кластерных комплексов рения показали их способность выступать в качестве фотосенсибилизаторов процесса генерации синглетного кислорода.

Позже в 2015 году была опубликована работа, в которой кластерные комплексы $K_4[\{Re_6S_8\}Cl_6]$, $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6]$ и $[\{Re_6S_8\}(H_2O)_6]SO_4$ наносились на силикагель, после чего изучалась их каталитическая способность по отношению к реакциям присоединения тиолов к эпоксидам с раскрытием цикла [427].

Помимо материалов на основе матрицы диоксида кремния, в литературе встречается работа, посвященная включению кластерного комплекса $K_4[\{Re_6S_8\}(CN)_6]$ в модифицированную гидроксидом меди матрицу диоксида титана ($Cu(OH)_2/TiO_2$). Такой материал $K_4[\{Re_6S_8\}(CN)_6]@Cu(OH)_2/TiO_2$ показал достаточно высокие значения выхода (149 мкмоль/0,1 г кат.) каталитической реакции восстановления CO_2 до метанола [428].

Также как и для кластерных комплексов молибдена, соединение рения *транс*- $[\{Re_6Se_8\}(^tBuPy)_4(OH)_2]$ было прикреплено к модифицированной кремниевой подложке Si (111) через карбоксильную группу ундециловой кислоты, связанной с поверхностью кремния [168, 429].

1.3.3.3.2. Материалы на основе кластерных комплексов рения и органических матриц

Октаэдрические кластерные комплексы рения, были включены в органические полимерные матрицы. Первая работа по данной тематике опубликована совместно с диссертантом в 2010 году [430]. Для этого взаимодействием *транс*- $[\{Re_6Se_8\}(^tBuPy)_4(OH)_2]$ с метакриловой кислотой (МАО) был синтезирован кластерный комплекс *транс*-

$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{tBuPy})_4(\text{MAA})_2]$, способный вступать в реакцию сополимеризации с метилметакрилатом. Таким образом, была получена серия образцов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{tBuPy})_4(\text{MAA})_2]^n@PMMA$ с различным содержанием кластерного комплекса ($n = 0, 0.025, 0.05, 0.1$ мас.%) (рис. 54). Авторы отмечают, что на тот момент эти соединения имели наибольшее значение квантового выхода люминесценции (0,07), среди органических полимерных люминофоров, допированных неорганическими соединениями. Более того было показано, что даже через 9 месяцев не происходило фотовыгорания материала.

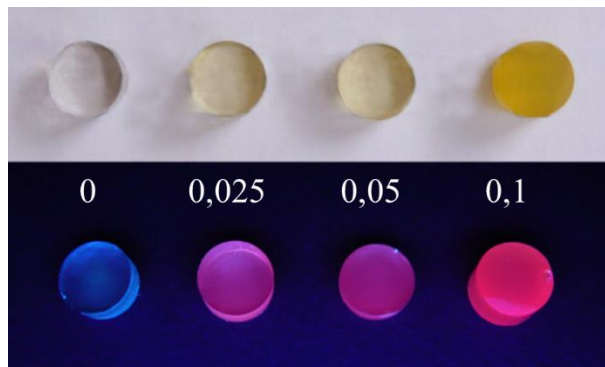


Рис. 54. Фотография таблетированных образцов PMMA (слева) и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{tBuPy})_4(\text{MAA})_2]@PMMA$ с различным содержанием кластерного комплекса (снизу под УФО)

По аналогии с *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{tBuPy})_4(\text{MAA})_2]@PMMA$ в работе [431] были получены сополимеры кластерного комплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{tBuPy})_4(\text{VB})_2]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) с метилметакрилатом, стиролом и N-винилкарбазолом. Кластерный комплекс с 4-винилбензоатом (**VB**) получали аналогично *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{tBuPy})_4(\text{MAA})_2]$, взаимодействием *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{tBuPy})_4(\text{OH})_2]$ с 4-винилбензойной кислотой. Авторы получили целую серию образцов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{tBuPy})_4(\text{VB})_2]@PMMA$, *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{tBuPy})_4(\text{VB})_2]@PS$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{tBuPy})_4(\text{VB})_2]@PVK$ (**PS** – полистирол, **PVK** – поли-N-винилкарбазол). Стоит упомянуть, что на базе сополимера *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{tBuPy})_4(\text{VB})_2]@PVK$ авторы успешно продемонстрировали электролюминесцентные свойства данного материала, а также сделали первый кластер-содержащий светодиод.

Также в качестве контейнеров для кластерных комплексов было предложено использовать полипропиленаминовые дендримеры (**POPAM**) 4 и 5 генерации, декорированные мальтозой [432]. Включение кластерного комплекса $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]$ в дендримеры проводили в водном растворе. Такой подход позволил получить наноразмерные материалы с четко фиксированным размером, а функционализирование концевых фрагментов дендримера мальтозой придало веществу высокие гидрофильные свойства и, как следствие, хорошую растворимость в воде. Также было показано, что кластерный комплекс, включенный в POPAM, но не связанный с ним прочными химическими связями, в изотонических растворах вымывается из дендримера.

Совсем новые работы [433, 434], также выполненные с участием диссертанта, описывают включение кластерных комплексов рения в γ -циклодекстрин. В результате проделанных исследований были получены соединения включения состава

$\{[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6\}\text{C}\gamma\text{-CD}\}^{2+}$, $\text{K}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6\}\text{C}2(\gamma\text{-CD})\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 40\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6\}\text{C}2\gamma\text{-CD}\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Было успешно продемонстрировано, что включение кластерных комплексов в гамма-циклодекстрин приводит к увеличению квантового выхода люминесценции, но уменьшению квантового выхода генерации синглетного кислорода, что связано с экранированием кластерного комплекса циклодекстрином.

1.3.3.3.3. *Материалы на основе кластерных комплексов рения и металл-органических координационных полимеров*

Кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ также, как и ранее описанный комплекс молибдена $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, был включен (см. п. 1.1.1.5.4) в металл-органический координационный полимер MIL-101. При этом полученный гибридный материал приобрел свойства кластерного комплекса, что привело к появлению люминесценции в области спектра типичной для люминесценции кластерных комплексов рения [182].

1.3.4. Биологические свойства кластерных комплексов рения

Поскольку большинство кластерных комплексов рения, в отличие от молибденовых аналогов, стабильны в водных растворах и физиологических жидкостях, все имеющиеся исследования проводились исключительно на самих соединениях, без включения их в какие-либо матрицы. Кроме того, большая часть работ, посвященная изучению биологических свойств кластерных комплексов рения, выполнена диссертантом, и будет представлена в разделе “*Результаты и их обсуждение*”.

Первая работа, посвященная изучению поведения кластерных комплексов рения в биологических системах опубликована в 2008 году [8]. Авторы изучали цитотоксичность, внутриклеточное проникновение кластерных комплексов $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а также конъюгата состава $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5(\text{OOC}\text{-LeuPheGlyLeuPheGly}\text{-NH}\text{-OCC}\text{H}_2\text{-MPEG550})]$. Значения IC_{50} для данных соединений на клеточных линиях HeLa составили 262, 298 и 252 мкМ, соответственно. Кроме того, было показано, что кластерный комплекс $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]$ не проникает в клетку, в то время как два остальных проникают и локализуются преимущественно в цитоплазме и ядре.

Серия работ была опубликована совместно двумя научными группами Z. Zheng’a и R. Ramirez-Tagle [435-437]. Авторы изучали влияние дисперсии кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$ на клеточную пролиферацию, внутриклеточное поглощение, влияние на эритроциты, а также способность проходить сквозь гематоэнцефалический барьер. В результате таких исследований было показано, что данный кластерный комплекс 1) имеет бóльшую цитотоксичность по отношению к раковым клеткам, по сравнению с нормальными; 2) проникает в клетки и локализуется в ядре; 3) высокие дозы кластерного комплекса приводят к минимальному разрушению эритроцитов (гемолизу), при этом наличие в системе альбумина, предотвращает процесс гемолиза; 4) способен проникать через гематоэнцефалический барьер. Таким образом, по совокупности проделанных исследований авторы сделали вывод, что кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$ является перспективным терапевтическим препаратом для лечения различных онкологических заболеваний.

1.4. Октаэдрические кластерные комплексы технеция

Область исследования октаэдрических кластерных комплексов технеция является самой молодой среди всех описанных в данном обзоре литературы. Поскольку технеций не имеет стабильных изотопов, работа с этим металлом весьма затруднена. Однако, в литературе, все же, встречается четыре статьи, посвященные синтезу октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов технеция.

Впервые, такие комплексы были получены в 1993 году *W. Bronger*’ом путем высокотемпературного ампульного синтеза [15]. Авторы нагревали смесь порошков металлического технеция, серы или селена и карбоната щелочного металла до температуры 800°C в запаянной ампуле с атмосферой аргона (для S) или водорода (для Se) и выдерживали систему при данной температуре 8 часов. В результате было получено 6 кластерных халькогенидов технеция состава $K_4Tc_6Q_{12}$ и $Rb_4Tc_6S_{13}$, $Rb_4Tc_6Se_{12}$ и $Cs_4Tc_6Q_{13}$ ($Q = S, Se$). Используя нотацию Шаффера данные кластерные комплексы можно записать как $[\{Tc_6Q^i_8\}Q^{a-a/2}(Q_2)^{a-a/2}]^{4-}$ и $[\{Tc_6Q^i_8\}Q^{a-a/2}(Q_2)^{a-a/2}]^{4-}$, т.е. полученные соединения содержат кластерное ядро $\{Tc_6Q_8\}^{2+}$, а также терминальные атомы халькогена, связывающие кластерные ядра друг с другом.

Чуть позже эта же группа авторов опубликовала работу, в которой было синтезировано еще два соединения технеция, содержащих кластерное ядро $\{Tc_6S_8\}^{2+}$, а именно $M_{10}[\{Tc_6S^i_8\}S^a_6]$, где $M - Rb$ или Cs [14]. Данные соединения были получены нагреванием карбоната цезия или рубидия и металлического теллура в парах серы, в токе водорода при температуре 800°C.

Позже, в 2010 году, *T. Yoshimura* опубликовал еще 2 работы, посвященные синтезу новых октаэдрических кластерных комплексов технеция. В работе [438] была получена серия халькогалогенидных кластерных комплексов технеция аналогичных ренийевым, а именно $Cs_4[\{Tc_6S_8\}Br_6] \cdot CsBr$, $(PPh_4)_4[\{Tc_6S_8\}Br_6]$, $(PPh_4)_4[\{Tc_6S_8\}I_6]$, $[\{Tc_6Se_8\}I_2]$ и $[\{Tc_6Te_8\}Te_7]$. Методы синтеза данных соединений полностью повторяют аналогичные для рения.

Также были получены гексацианидные кластерные комплексы технеция, взаимодействием $Cs_4[\{Tc_6S_8\}Br_6] \cdot CsBr$ и $[\{Tc_6Se_8\}I_2]$ с $NaCN$ при температуре 640°C [439].

1.5. Гетерометаллические октаэдрические кластерные комплексы

Кроме гомометаллических кластерных комплексов молибдена, вольфрама, технеция и рения, в литературе встречаются примеры октаэдрических кластерных комплексов с несколькими металлами одновременно.

Одними из первых представителей октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов являются соединения $[\{Mo_2Re_4Q_8\}]$ ($Q = S, Se$) и $[\{Mo_4Re_2Te_8\}]$. Данные соединения были получены в 1978 году взаимодействием металлических Mo , Re и соответствующего халькогена при температуре 1200-1300°C [440]. Другими представителями гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов молибдена/рения являются соединения $Cs_{5-z}K_z[\{Re_{6-x}Mo_xS_{8-y}Te_y\}(CN)_6]$, где $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq z \leq 1$. В отличие от предыдущего метода синтеза данные соединения были получены, исходя из кубановых

кластерных комплексов [$\{\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\}\text{Te}_{12/3}$] ($0 \leq x \leq 2$) [441]. При этом кубановые кластеры подвергались взаимодействию с расплавом KCN – CsCl в интервале температур 800-850°C, что приводило к образованию октаэдрических комплексов с кластерным ядром $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_{8-y}\text{Te}_y\}$ [442, 443]. Авторы отмечают, что при температуре 850°C атомы серы вытесняют все лиганды $\mu_3\text{-Te}$ соответственно с образованием анионных комплексов [$\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}(\text{CN})_6$]⁵⁻.

В недавней работе [444], взаимодействием ReS_2 , MoS_2 взятых в соотношении 1 к 1 и KCN был получен кластерный комплекс точного стехиометрического состава $\text{K}_6[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{CN})_{2/2}]$. Последующее растворение данного полимерного соединения в горячей воде в присутствии CN^- и последующим добавлением CaCl_2 привело к образованию комплекса состава $\text{CaK}_4[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Позже данное соединение, также, как и его Re_6 -аналог, был успешно вовлечен в реакции с различными катионами переходных металлов с образованием координационных полимеров разного строения и состава [445, 446].

Осмий-содержащие кластерные комплексы рения были получены методом высокотемпературного ампульного синтеза из стехиометрического количества Re , ReCl_5 , Os , Se и CsCl или KCl в интервале температур 500-850°C. Таким образом был получен ряд соединений содержащих от 1-го до 3-х гетероатомов Os в металлическом остове кластерного ядра, а именно $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6]$, $\text{Cs}_2[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]$ и $\text{K}_2[\{\text{Re}_3\text{Os}_3\text{Se}_8\}\text{Cl}_6][\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_7\text{Cl}\}\text{Cl}_6]$ [447]. В дальнейшем были получены растворимые в органических растворителях соли $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]$, которые были использованы в качестве прекурсоров для синтеза комплексов с триэтилфосфином. Для этого тетрабутиламмониевые соли кластерных комплексов растворяли в ДМФА, добавляли необходимое количество PEt_3 и грели на протяжении нескольких дней. Таким методом были синтезированы соединения [$\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{PEt}_3)_6\text{Cl}_3$], [$\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_6\text{Cl}_4$] и *транс*-[$\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_4$].

Молибденово/вольфрамовые гетерометаллические кластерные комплексы $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_{6-n}\text{W}_n\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ ($n = 0-6$) были получены взаимодействием металлического молибдена и WCl_6 при температуре 600°C [448]. Последующее замещение терминальных атомов хлора на атомы фтора взаимодействием $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_{6-n}\text{W}_n\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ с Bu_4NF позволило впоследствии исследовать получившуюся смесь соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_{6-n}\text{W}_n\text{Cl}_8\}\text{F}_6]$ методом ^{19}F ЯМР.

Еще одним примером гетерометаллических октаэдрических комплексов является ниобий-содержащий кластерный комплекс молибдена состава [$\{\text{Mo}_{4.7}\text{Nb}_{1.3}\text{I}_8\}\text{I}^{a-a}_{6/3}$] и его производные [449]. Данное соединение было получено взаимодействием стехиометрического количества молибдена, ниобия и иода (5:1:5.5) при температуре 650°C. Полученный таким образом кластерный комплекс [$\{\text{Mo}_{4.7}\text{Nb}_{1.3}\text{I}_8\}\text{I}_3$] был растворен в растворе KOH и закристаллизован в различных условиях, что привело к образованию соединений состава [$\{\text{Mo}_5\text{NbI}_8\}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$] и $\text{K}_3[\{\text{Mo}_5\text{NbI}_8\}(\text{OH})_6]$. Добавление к раствору соляной кислоты

или цианистого калия (с последующим добавлением Pr_4NBr) приводит к образованию комплексов $\text{K}[\{\text{Mo}_5\text{NbI}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ и $(\text{Pr}_4\text{N})_3[\{\text{Mo}_5\text{NbI}_8\}(\text{CN})_6]$, соответственно.

1.6. Заключение

В данном обзоре литературы систематизированы достижения в области химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама, технеция и рения, начиная от первых примеров получения таких кластерных комплексов и открытия и изучения различных физико-химических свойств, до демонстрации их возможного практического применения в различных областях науки и техники. В последнее время в литературе встречается все большее количество работ по получению различных материалов потенциально применимых в таких областях как оптика, фотовольтаика, фотокатализ и т.д., однако несмотря на очевидную перспективность кластерных комплексов в области биомедицинских технологий, работ в данном направлении на момент начала данного диссертационного исследования практически не было.

Таким образом, перед нами была поставлена цель – изучить возможность и перспективу использования таких кластерных соединений в различных областях биологии и медицины. Данная цель подразумевает исследование ранее описанных и новых кластерных комплексов и кластер-содержащих материалов с точки зрения их влияния на различные биологические системы. При этом выбор области исследований должен опираться как на их физико-химические свойства, так и на первичные данные, полученные в ходе биологических экспериментов.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные реагенты и измерительные приборы

Кластерные комплексы $K_4[\{Re_6S_8\}(CN)_6]$, $K_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$, $K_4[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]$, $K_6[\{Mo_6S_8\}(CN)_6]$ и $K_6[\{Mo_6Se_8\}(CN)_6]$ были получены высокотемпературными реакциями соответствующих полимерных соединений $Re_6S_8Br_2$, $Re_6Se_8Br_2$, Re_6Te_{15} , $ZnMo_6S_8$ и Mo_6Se_8 с KCN по методикам, описанным в [217, 330-332, 450]. $K_2[\{Mo_6Br_8\}(CN)_6]$ и $K_2[\{Mo_6I_8\}(CN)_6]$ были получены в соответствии с методикой приведенной в [102] взаимодействием $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ ($X = Br, I$) с KCN в ацетоновом растворе. Натриевые соли $Na_4[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]$ ($Q = S, Se$) получали аналогично методике приведено для $Na_4[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]$ (см. п. 2.2.1) из $(Bu_4N)_4[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]$ взаимодействием с $NaBPh_4$ в ацетонитриле. $(Bu_4N)_4[\{Re_6S_8\}(CN)_6]$, $(Bu_4N)_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$ и $(Ph_4P)_4[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]$ получали взаимодействием водных растворов $K_4[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]$ с Bu_4NBr ($Q = S, Se$) или Ph_4NCl ($Q = Te$). $Na_2[\{Mo_6X_8\}(CN)_6]$ ($X = Cl, Br, I$) были получены из соответствующих $K_2[\{Mo_6X_8\}(CN)_6]$ по методике аналогичной для $Na_4[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]$ ($Q = S, Se$). $Na_6[\{Mo_6Q_8\}(CN)_6]$ ($Q = S, Se$) получали аналогично $K_6[\{Mo_6Q_8\}(CN)_6]$ с использованием NaCN вместо KCN. $Na_6[\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_6]$ был любезно предоставлен к.х.н. Я.М. Гайфулиным (ИНХ СО РАН).

$K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ ($Q = S$ или Se) получали исходя из соответствующего полимерного соединения $Re_6Q_8Br_2$ посредством реакции с расплавом KOH при температурах $280^\circ C$ ($Q = S$) или $200^\circ C$ ($Q = Se$) с последующими отмывкой избытка KOH изопропанолом, растворением продукта реакции в воде, отфильтровыванием нерастворимых примесей и кристаллизацией указанных калиевых солей из сконцентрированного упариванием водного раствора по методике, описанной в статье [392]. $Na_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]$ получали из $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]$ последовательным взаимодействием с разбавленной серной кислотой, приводящей к выпадению нейтрального аквагидрокси комплекса $[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_4(OH)_2]$ [397] и последующим взаимодействием с водным раствором NaOH.

$(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}X_6]$ получали согласно методикам, описанным в [106, 113]. $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ ($X = Cl, Br$) были получены по методике, описанной в [106] взаимодействием соответствующего $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}X_6]$ с $AgNO_3$ в ацетоне. $Cs_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$ получали либо по методике описанной в [114] взаимодействием MoI_2 с CsI при $700^\circ C$, либо из CsI, Mo и I_2 при аналогичных условиях. Стирол и метилметакрилат фирмы Sigma Aldrich дестабилизированный путем экстракции 1 M водным раствором NaOH, высушили над $MgSO_4$. Тиол-модифицированные сферические частицы полистирола были синтезированы по ранее описанной методике [451]. 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 или Bruker DUO; Рентгенофазовый анализ выполнен на Philips APD 1700 с длиной волны возбуждения $\lambda_{\text{Cu}}(K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}) = 1,54059, 1,54439 \text{ \AA}$; Элементный CHN-анализ был проведен на CHN-анализаторе Eurovector 600; ИК-спектры записаны с помощью ИК Фурье спектрометра VERTEX 80; Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали для растворов соединений в соответствующем растворителе на спектрометре Ultrospec 3300 pro; Спектры диффузного отражения записаны с помощью UV-Vis-NIR 3101 PC spectrophotometer (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan); Исследование методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) выполнено на спектрографе PGS-2 (Carl Zeiss Jena, Germany) и на высокоразрешающем спектрометре iCAP-6500 (Thermo Scientific) с распылительной камерой циклонного типа и распылителем «SeaSpray»; Энергодисперсионный анализ (EDS) проведен на Hitachi TM3000 TableTop SEM с приставкой Bruker QUANTAX 70 EDS; ^1H ЯМР спектры записаны на приборе Bruker Avance 200; Твердотельные ^{29}Si CP-MAS ЯМР-спектры записаны на приборе 500 MHz Bruker Advance II; Молекулярно-массовые характеристики получены на гель-проникающем хроматографе Agilent LC 1200 с хроматографической колонкой PL-gel-Mixed B; морфологию образцов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 5700 CarryScore и JEOL JSM 6700F и просвечивающего электронного микроскопа Libra 120 (Zeiss), распределение элементов по образцу выполнено при помощи спектроскопии характеристических потерь энергии электрона (Bios Scientific Publishers Ltd, 2001); Для изучения распределения комплексов по объему материала также использовали лазерный сканирующий конфокальный микроскоп Zeiss LSM 780 NLO (Carl Zeiss Inc., Jena, Germany), построенный на базе микроскопа AxioObserver Z1 (Zeiss) и оборудованный лазерным диодом (405 нм) и объективом APOCHROMAT 63 \times /1.4 Oil DIC LD; масс-спектры получены на масс-спектрометре высокого разрешения Maxis 4G (Bruker Daltonics, Germany); Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился на термовесах TG 209 F1 Iris (NETZSCH) в интервале температур 25 – 850 $^{\circ}\text{C}$ и скоростью нагрева 10 К/мин в токе гелия (30 мл/мин); Измерение размера частиц и дзета-потенциала в растворе проводили при помощи ZetaSizer Nano-ZS; Масс-спектры получены на масс-спектрометре высокого разрешения Maxis 4G (Bruker Daltonics, Germany); Элементный состав образцов внутренних органов крысы определяли при помощи метода рентгенофлюоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (метод **РФА-СИ**; ВЭПП-3, Институт ядерной физики СО РАН).

Для измерений эмиссии порошковых образцов их помещали между двумя не флуоресцентными стеклянными пластинами. Для измерений эмиссии растворов их поглощение было задано $< 0,1$ при 355 нм. Каждый раствор помещали в две кварцевые кюветы и одну из них деаэрировали продувкой Ar в течение 30 мин, а затем кювету запаивали. Измерения проводились при 298К. Образцы возбуждались лазерными импульсами 355 нм (длительность 6 нс, LOTIS ТП, LS-2137/3). Корректированные спектры эмиссии регистрировались на многоканальном фотодетекторе (Hamamatsu Photonics, PMA-12). Затухание

эмиссии анализировали с помощью системы со streak-камерой (Hamamatsu Photonics, C4334 и C5094). Квантовые выходы излучения были определены с использованием системы измерения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции (Hamamatsu Photonics, C9920-03), которая содержит ксеноновую лампу в качестве источника возбуждения (длина волны возбуждения задана на 380 нм), интегрирующую сферу и многоканальный фотодетектор (Hamamatsu Photonics, PMA-12).

2.2. Методы синтеза и характеристики новых кластерных комплексов

2.2.1. Синтез октаэдрических кластерных комплексов рения

Синтез $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$

$\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ получали взаимодействием растворов $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ (3 г, 0,817 ммоль) в 500 мл ацетонитрила с NaBPh_4 (1,68 г, 4,08 ммоль) в 25 мл ацетонитрила при перемешивании. Полученный осадок ($\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$) отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре и промывали ацетонитрилом. Затем $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ растворяли в 15 мл воды и снова фильтровали на пористом стеклянном фильтре. Водный раствор желаемого кластерного комплекса $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ упаривают досуха. Выход: 1,38 г (70%). Вычислено для $\text{C}_6\text{N}_6\text{Re}_6\text{Te}_8\text{Na}_4$: С 2,99; N 3,49%. Найдено: С 3,02; N 3,51%. EDS: соотношение Na:Re:Te = 3,9:6:7,8. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путем диффузии диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в ДМФА.

Синтез $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$

Кластерный комплекс $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$ был синтезирован гидротермальной реакцией $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]$ с *трис*-(2-цианоэтил)фосфином $(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3)$ при 130°C. Для этого $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]$ (0,972 г, 0,50 ммоль) растворяли в 10 мл дистиллированной воды. Оранжевый раствор помещали в толстостенную пробирку Ругех с завинчивающейся крышкой и добавляли в пробирку $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ (0,966 г, 5,0 ммоль). Пробирку плотно закрывали и нагревали при температуре 130°C в течение 72 часов. Стоит отметить, что при комнатной температуре фосфин плохо растворим в воде; тем не менее, он легко растворим в горячей воде. После реакции полученный темно-коричневый раствор упаривали до 5 мл и охлаждали до комнатной температуры, что привело к кристаллизации избытка фосфина. Раствор фильтровали для удаления кристаллизованного фосфина и затем упаривали досуха. Полученное коричневое твердое вещество промывали горячим метанолом (3×20 мл), чтобы удалить оставшийся избыток фосфина, и снова растворяли в 5 мл воды. Затем при перемешивании к раствору добавляли изопропанол (100 мл) при комнатной температуре что привело к выпадению коричневого хлопьевидного осадка. Осадок фильтровали и сушили при 120°C в течение 12 часов. Выход (рассчитанный для формулы $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$) составил 1,23 г (75%). EDS Na:Re:Se:P теоретическое 2:6:8:6, практическое 1,9:6:7,7:6,2. Элементный анализ: Вычислено для $\text{C}_{54}\text{H}_{92}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_{30}\text{P}_6\text{Re}_6\text{Se}$ С 19,7; Н 2,8; N 2,6%. Найдено:

C 19,4; H 2,9; N 2,5. ESI-MS (-): 1620 $\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]^{2-}$. Структура и строение комплекса была определена методами EDS, элементного анализа, а также масс-спектрометрически.

Синтез $\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$

$\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$ (Q = S или Se) были получены гидротермальной реакцией $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]$ с *трис*-(2-карбоксиэтил)фосфином гидрохлоридом $(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{HCl})$ при температуре 130°C в течение 48 часов и выделялся как описано выше для $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$.

Синтез $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

150 мг (0,062 ммоль) $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или 150 мг (0,056 ммоль) $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 150 мг (0,58 ммоль) $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ были смешаны и загружены в стеклянную ампулу, который затем запаивали и нагревали до температуры 200°C. Через 48 ч ампулу медленно охлаждали до комнатной температуры и вскрывали. Полученный плав растворяли в ацетоне и фильтровали. Затем раствор ацетона выпаривали и оставшийся твердый продукт сушили на воздухе.

$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Выход: 144 мг (75%). В ИК-спектрах присутствуют все характерные полосы, ν , cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O}) - 1720$, $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H}) - 1412$, $\nu(\text{C}-\text{O}) - 1234$, все остальные ожидаемые пики для фосфинового лиганда наблюдались без каких-либо существенных сдвигов. Вычислено для $\text{C}_{90}\text{H}_{92}\text{Br}_2\text{O}_{13}\text{P}_6\text{Re}_6\text{S}_8$: C 34,8; H 3,0; S 8,2%. Найдено: C 34,5; H, 2,9; S 8,1%. EDS: Re:S:Br теоретическое 6:8:2, практическое 6:7,9:2,1. ESI-MS (+): 1461,9938 ($[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]^{2+}$). Согласно термогравиметрическому анализу (ТГА), соединение стабильно до 300°C с потерей массы приблизительно 0,6% между 50 и 200°C (теоретическая потеря 1 молекулы H_2O составляет 0,6%).

$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Выход: 137 мг (70%). В ИК-спектрах присутствуют все характерные полосы, ν , cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O}) - 1720$, $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H}) - 1413$, $\nu(\text{C}-\text{O}) - 1234$, все остальные ожидаемые пики для фосфинового лиганда наблюдались без каких-либо существенных сдвигов. Вычислено для $\text{C}_{90}\text{H}_{92}\text{Br}_2\text{O}_{13}\text{P}_6\text{Re}_6\text{Se}_8$: C 31,0; H 2,7%. Найдено: C 31,2; H 2,7%. EDS: Re:Se:Br теоретическое 6:8:2, практическое 6:8,2:2,2. ESI-MS (+): 1649,7744 ($[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]^{2+}$). ТГА показала стабильность до 300°C с потерей веса приблизительно на 0,4% между 50 и 200° C (теоретическая потеря 1 молекулы H_2O составляет 0,5%). Монокристаллы пригодные для РСА были получены путем диффузии диэтилового эфира в раствор в ацетонитриле.

Синтез $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, n = 18; Q = Se, n = 16)

100 мг (0,032 ммоль) $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или 100 мг (0,029 ммоль) $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл воды, добавляя 50 мг NaOH. Затем к раствору добавляли избыток NaCl, что приводило к осаждению $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Порошок промывали небольшим количеством холодной воды и сушили на воздухе.

$Na_4[Re_6S_8](PPh_2CH_2CH_2COO)_6 \cdot 18H_2O$: Выход: 102 мг (95%). В ИК-спектрах присутствуют все характерные полосы, ν , cm^{-1} : $\nu_s(COO^-)$ – 1392 (пл.), все остальные ожидаемые пики для фосфинового лиганда наблюдались без каких-либо существенных сдвигов. Вычислено для $C_{90}H_{120}Na_4O_{30}P_6Re_6S_8$: C, 32,4; H 3,6; S 7,7%. Найдено: C 32,1; H, 3,7; S 7,9%. EDS: Re:S:Na теоретическое 6:8:4, практическое 6:8,2:4,2. ESI-MS (–): 729,4856 ($[{Re_6S_8}(PPh_2CH_2CH_2COO)_6]^{4-}$); 980,3113 ($[Na[{Re_6S_8}(PPh_2CH_2CH_2COO)_6]^{3-}]$); 1481,9602 ($[Na_2[{Re_6S_8}(PPh_2CH_2CH_2COO)_6]^{2-}]$). ТГА показывает стабильность до 300°C и потерю массы приблизительно на 9,5% между 50 и 200°C (теоретическая потеря 18 молекул H_2O составляет 9,7%).

$Na_4[Re_6Se_8](PPh_2CH_2CH_2COO)_6 \cdot 16H_2O$: Выход: 100 мг (95%). В ИК-спектрах присутствуют все характерные полосы, ν , cm^{-1} : $\nu_s(COO^-)$ – 1394, все остальные ожидаемые пики для фосфинового лиганда наблюдались без каких-либо существенных сдвигов. Вычислено для $C_{90}H_{116}Na_4O_{28}P_6Re_6Se_8$: C 29,3; H 3,2%. Найдено: C 29,1; H 3,2%. EDS: Re:Se:Na теоретическое 6:8:4, практическое 6:7,8:4,0. ESI-MS (–): 823,3777 ($[{Re_6Se_8}(PPh_2CH_2CH_2COO)_6]^{4-}$); 1105,4989 ($[Na[{Re_6Se_8}(PPh_2CH_2CH_2COO)_6]^{3-}]$); 1669,7404 ($[Na_2[{Re_6Se_8}(PPh_2CH_2CH_2COO)_6]^{2-}]$). Согласно TGA, соединение стабильно до 300°C и демонстрирует потерю массы приблизительно на 9,5% между 50 и 200°C (теоретическая потеря 16 молекул H_2O составляет 9,7%).

Синтез кристаллических $Na_4[Re_6Q_8](PPh_2CH_2CH_2COO)_6 \cdot 4H_2O$

150 мг (0,095 ммоль) $Na_4[Re_6S_8](OH)_6$ или 150 мг (0,077 ммоль) $Na_4[Re_6Se_8](OH)_6$ и 150 мг (0,58 ммоль) $PPh_2CH_2CH_2COOH$ были смешаны и загружены в стеклянную ампулу, которую затем запаяли и нагревали до 200°C. Через 48 ч пробирку медленно охладили до комнатной температуры и вскрыли. Образовавшийся плавл промыли этанолом и водой и сушили на воздухе. Монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа отделяли вручную из плава.

$Na_4[Re_6S_8](PPh_2CH_2CH_2COO)_6 \cdot 4H_2O$: Выход: 265 мг (90%). В ИК-спектрах присутствуют все характерные полосы, ν , cm^{-1} : $\nu_{as}(COO^-)$ – 1612, $\nu_s(COO^-)$ – 1395, $\delta(COO^-)$ – 820, все остальные ожидаемые пики для фосфинового лиганда наблюдались без каких-либо существенных сдвигов. Вычислено для $C_{90}H_{92}Na_4O_{16}P_6Re_6S_8$: C 35,0; H 3,0; S 8,3%. Найдено: C 34,9; H 3,1; S 8,2%. EDS: Re:S:Na теоретическое 6:8:4, практическое 6:7,9:4,1. ТГА показывает стабильность до 300°C и потерю массы приблизительно на 3,8% между 50 и 250°C (теоретическая потеря 4 молекул H_2O составляет 3,4%).

$Na_4[Re_6Se_8](PPh_2CH_2CH_2COO)_6 \cdot 4H_2O$: Выход: 239 мг (90%). В ИК-спектрах присутствуют все характерные полосы, ν , cm^{-1} : $\nu_{as}(COO^-)$ – 1609, $\nu_s(COO^-)$ – 1393, $\delta(COO^-)$ – 818. Вычислено для $C_{90}H_{92}Na_4O_{16}P_6Re_6Se_8$: C, 31,1; H 2,7%. Найдено: C 31,0; H 2,7%. EDS: Re:Se:Na теоретическое 6:8:4, практическое 6:8,0:4,1. ТГА показывает стабильность до 300°C и потерю массы приблизительно на 2,0% между 50 и 250°C (теоретическая потеря 4 молекул H_2O составляет 2,1%).

Синтез $K_4\{Re_6S_8\}(BTA)_6\cdot 3.5EtOH\cdot 4H_2O$ и $K_{2.75}H_{1.25}\{Re_6Se_8\}(BTA)_6\cdot 3EtOH\cdot 7H_2O$
200 мг (0,113 ммоль) $K_4\{Re_6S_8\}(OH)_6\cdot 8H_2O$ или 200 мг (0,093 ммоль) $K_4\{Re_6Se_8\}(OH)_6\cdot 8H_2O$ смешали с 200 мг (1,679 ммоль) 1,2,3-бензотриазола и нагревали в запаянной ампуле при 150°C в течение 48 часов. После охлаждения реакционной смеси ее растворяли в 100 мл горячего этанола и фильтровали. Раствор выпаривали при 70°C до образования оранжевого кристаллического осадка. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе.

$K_4\{Re_6S_8(BTA)_6\}\cdot 3.5EtOH\cdot 4H_2O$: Выход: 253 мг (91%). Вычислено для $C_{43}H_{53}K_4N_{18}O_{7.5}Re_6S_8$: С, 20,9; Н 2,2; N 10,2; S 10,4%. Найдено: С 20,2; Н 1,8; N 10,5; S 10,6%. EDS: К:Re:S теоретическое 6:8:4, практическое 4,2:6:8,1. ЭСП в MeCN: $\lambda_{\max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1}) = 330$ нм (пл., 27850), 297 (пл. 44800), 279 (пл, 59150), 273 (пл, 62700), 250 (пл., 66600), 211 (205000); ЭСП в 0,1 М водном растворе KOH, $\lambda_{\max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1}) = 330$ (пл., 25450), 297 (пл., 42500), 279 (пл., 60100), 274 (61950). ИК-спектры содержат все ожидаемые пики для 1,2,3-бензотриазола. Кристаллы, пригодные для определения структуры рентгеновских лучей, отделяли от осадка, образовавшегося в растворе этанола во время испарения.

$K_{2.75}H_{1.25}\{Re_6Se_8\}(BTA)_6\cdot 3EtOH\cdot 7H_2O$: Выход: 230 мг (88%). Вычислено для $C_{42}H_{57.25}K_{2.75}N_{18}O_{10}Re_6Se_8$: С 17,8; Н 2,0; N 8,9%. Найдено: С 17,9; Н 1,9; N 8,8%. EDS: К:Re:Se теоретическое 6:8:4, практическое 2,6:6:7,9. ЭСП в MeCN: $\lambda_{\max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1}) = 340$ (ш, 15750), 310 (ш, 28150), 282 (ш, 63250), 276 (64500), 258 (ш, 72700), 251 (74950), 211 (ш, 200550); ЭСП в 0,1 М водном растворе KOH, $\lambda_{\max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1}) = 340$ (ш, 13050), 310 (ш, 24950), 282 (ш, 66050), 274 (70950). ИК-спектры содержат все ожидаемые пики для 1,2,3-бензотриазола.

Синтез $K_4\{Re_6Q_8\}(1H-BTA)_4(BTA)_2$

Соединения $K_4\{Re_6Q_8\}(1H-BTA)_4(BTA)_2$ (Q = S, Se) количественно осаждали в виде оранжевых порошков путем подкисления водного раствора $K_4\{Re_6S_8\}(BTA)_6\cdot 3.5EtOH\cdot 4H_2O$ или $K_{2.75}H_{1.25}\{Re_6Se_8\}(BTA)_6\cdot 3EtOH\cdot 7H_2O$, соответственно, 0,1 М раствором HCl до тех пор, пока pH не становился равным ~ 2. Порошки отделяли центрифугированием и затем сушили при 110°C в течение 1 часа. Вычислено для $C_{36}H_{28}N_{18}Re_6S_8$: С 20,7; Н 1,4; N 12,1; S 12,3%. Найдено: С 21,1; Н 1,6; N 12,5; S 11,8%. Вычислено для $C_{36}H_{28}N_{18}Re_6Se_8$: С 17,6; Н 1,1; N 10,2%. Найдено: С 18,0; Н 1,4; N 10,5%. EDS показывает отсутствие калия и хлора в обоих образцах.

Синтез $[цис-Ca(OPPh_3)_4(H_2O)_2]\{Re_6S_6Br_2\}Br_6\cdot 2MeCN$

Соединение получали нагреванием смеси, состоящей из $K_2\{Re_6S_6Br_2\}Br_6$ (64 мг, 0,03 ммоль), $OPPh_3$ (100 мг, 0,35 ммоль) и $CaCl_2\cdot 6H_2O$ (10 мг, 0,045 ммоль) в водно-ацетонитрильном растворе (25 мл ацетонитрила и 5 мл воды). Раствор кипятили 3 – 4 минуты, затем упаривали до начала выпадения кристаллического осадка. Выход вещества 81 мг (80%). Монокристаллы для рентгеноструктурного анализа получали диффузией паров эфира в раствор комплекса в CH_3CN . Вычислено для $C_{76}H_{70}Br_8CaN_2O_6P_4Re_6S_6$: С 28,4; Н

2,2; N 0,9; S 6,0%. Найдено: С 28,4; Н 2,3; N 0,8; S 6,0%. ИК-спектры ν , см^{-1} : $\nu(\text{P}=\text{O}) - 1120$ (с.).

Синтез $[\text{H}(\text{OPPh}_3)_2]_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$

$\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$ (100 мг, 0,04 ммоль) растворяли в ацетонитриле (10 мл) и OPPh_3 (100 мг, 0,36 ммоль) растворяли в ацетонитриле (10 мл). Полученные растворы перемешивали, добавляли каплю HBr и раствор кипятили 2-3 мин. Затем реакционную смесь фильтровали и фильтрат упаривали до объема 10 мл, после чего проводили диффузию с использованием паров диэтилового, в результате чего образовались ярко-красные кристаллы. Монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа отделяли от осадка вручную. Выход 95 мг (63%). Дополнительное количество соединения может быть получено из маточного раствора выпариванием. Вычислено для $\text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{Br}_8\text{O}_4\text{P}_4\text{Re}_6\text{S}_6$: С 28,2; Н 2,0%. Найдено: С 28,4, Н 2,2%.

2.2.2. Синтез октаэдрических кластерных комплексов молибдена

Синтез $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$

500 мг (0,20 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ и 239 мг (3,68 ммоль) NaN_3 растворяли в 50 мл ацетона. Смесь нагревали при температуре 55°C в течение 18 часов. Красный раствор, содержащий продукт, отделяли от темно-красного осадка центрифугированием. Растворитель удаляли на роторном испарителе и продукт снова растворяли в 3 мл ацетона. Продукт выделяли из раствора путем добавления избыточного количества диэтилового эфира с последующим центрифугированием и затем сушили на воздухе. Выход: 332 мг (70%). Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{N}_{20}$: С 16,5; Н 3,1; N 12,0%. Найдено: С 16,2; Н 3,0; N 11,9%. Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены медленной диффузией паров диэтилового эфира в ацетоновый раствор комплекса. Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах: ν , см^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) - 2046$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) - 1330$; $\sigma(\text{N}_3) - 634$.

Синтез $[\text{cis-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{MeCN}$

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (93 мг, 0,42 ммоль) и OPPh_3 (465 мг, 1,68 ммоль) растворяли в 20 мл раствора вода/ацетонитрил (1:4). После этого $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (170 мг, 0,14 ммоль) добавляли к реакционной смеси и перемешивали в течение 5 минут. Желтый раствор медленно охлаждали до комнатной температуры и оставляли на ночь на воздухе для кристаллизации. Желтые кристаллы $[\text{cis-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ собирали фильтрацией. Монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа отбирали из образовавшегося осадка. Выход: 290 мг (88%). Вычислено для $\text{C}_{76}\text{H}_{70}\text{CaCl}_{14}\text{Mo}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_4$: С 38,9; Н 3,0; N 1,2%. Найдено: С 38,5; Н 3,0; N 1,2%. EDS: Mo:Ca:Cl:P теоретическое 6:1:14:4, практическое 6:1,1:13,6:3,9. Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах: ν , см^{-1} : 539 (с.), 693 (с.), 719 (с.), 995 (ср.), $\nu(\text{P}=\text{O}) - 1118$ (с.), 1167 (с.), 1434 (с.), 1652 (ср.), $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) - 2260$ (сл.), 3053 (ср.), $\nu(\text{H}_2\text{O}) - 3495$ (ср.).

Синтез транс- $[\{Ca(OPPh_3)_4\}\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]_\infty$

$[цис-Ca(OPPh_3)_4(H_2O)_2][\{Mo_6Cl_8\}Cl_6] \cdot 2CH_3CN$ (100 мг, 0,042 ммоль) нагревали при температуре 110 °С в течение 10 мин. После охлаждения был получен порошок транс- $[\{Ca(OPPh_3)_4\}\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]_\infty$.

Также транс- $[\{Ca(OPPh_3)_4\}\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]_\infty$ получали, нагревая смесь $(H_3O)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6] \cdot 6H_2O$ (122 мг, 0,10 ммоль), $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (22 мг, 0,10 ммоль) и $OPPh_3$ (167 мг, 0,6 ммоль) в 25 мл водно-ацетонитрильного раствора (вода/ацетонитрил = 1:4) в течение 30 мин при 60 °С, что привело к образованию желтого кристаллического осадка. Выход: 220 мг (99%). Монокристаллы для рентгеноструктурного анализа отделяли вручную из образовавшегося осадка. Вычислено для $C_{72}H_{60}CaCl_{14}Mo_6O_4P_4$: С 38,9; Н 2,7%. Найдено: С 38,9; Н 2,8%. EDS: Мо:Са:Сl:Р теоретическое 6:1:14:4, практическое 6:0,9:14,0:4,1. Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах: ν , cm^{-1} : 539 (с.), 689 (с.), 724 (с.), 995 (ср.), $\nu(P=O)$ – 1122 (с.), 1178 (с.), 1438 (с.), $\nu(H_2O)$ – 3495 (ср.).

Синтез $[H_3O(OPPh_3)_3]_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$

$(H_3O)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6] \cdot 6H_2O$ (100 мг, 0,08 ммоль) растворяли в ацетонитриле (10 мл) и $OPPh_3$ (300 мг, 1,1 ммоль) растворяли в ацетонитриле (10 мл). Полученные растворы перемешивали, кипятили в течение 5 минут и упаривали до образования кристаллического осадка. Затем раствор охлаждали. Кристаллы отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром (5 мл). Выход: 170 мг (61%). Монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа отделяли от осадка. Вычислено для $C_{108}H_{96}Cl_{14}Mo_6O_8P_6$: С 46,7; Н 3,5%. Найдено: С 46,6; Н 3,6%.

Синтез $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$

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} : $\nu_{as}(NO_2)$ -1488, $\nu_s(NO_2)$ - 1263 и $\nu(NO)$ - 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%. ЭСП 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 $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(PhSO_3)_6]$ и $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(OTs)_6]$ ($X = Cl, Br, I$)

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.

$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}(PhSO_3)_6]$: Выход: 101 мг (67%). Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах, ν , cm^{-1} : $\nu_{as}(SO_2)$ – 1298 (с.), 1285 (с.); $\nu_s(SO_2)$ – 1161 (с.); $\nu(SO)$ – 957. Вычислено для $C_{68}H_{102}Cl_8Mo_6N_2O_{18}S_6$: С 35,7; Н 4,5; N 1,2; S 8,4%. Найдено: С 35,7; Н 4,5; N 1,3; S 8,1%. ЭСП в CH_2Cl_2 : $\lambda_{max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1}) = 348$ нм (пл., 3500). 1H ЯМР (ацетон- d_6) δ : 7,85 – 7,72 [12H, m, $6 \times 2H^{ortho}$], 7,54 – 7,41 [18H, m, $6 \times (2H^{meta} + H^{para})$], 3,43 [16H, t, $2 \times 4CH_2$], 1,80 [16H, quin, $2 \times 4CH_2$], 1,42 [16H, sex, $2 \times 4CH_2$], 0,96 [24H, t, $2 \times 4CH_3$]. Кристаллы желтого цвета.

$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}(PhSO_3)_6]$: Выход: 90 мг (72%). Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах, ν , cm^{-1} : $\nu_{as}(SO_2)$ – 1282 (с.); $\nu_s(SO_2)$ – 1162 (с.); $\nu(SO)$ – 965. Вычислено для $C_{68}H_{102}Br_8Mo_6N_2O_{18}S_6$: С 30,9; Н 3,9; N 1,1; S 7,3%. Найдено: С 30,6; Н 3,7; N 1,0; S 7,6%. ЭСП в CH_2Cl_2 : $\lambda_{max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1}) = 317$ нм (5200), 367 (3600). 1H ЯМР (ацетон- d_6) δ : 7,80 – 7,71 [12H, m, $6 \times 2H^{ortho}$], 7,55 – 7,41 [18H, m, $6 \times (2H^{meta} + H^{para})$], 3,43 [16H, t, $2 \times 4CH_2$], 1,80 [16H, quin, $2 \times 4CH_2$], 1,43 [16H, sex, $2 \times 4CH_2$], 0,98 [24H, t, $2 \times 4CH_3$]. Кристаллы желтого цвета.

$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(PhSO_3)_6]$: Выход: 94 мг (87%). Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах, ν , cm^{-1} : $\nu_{as}(SO_2)$ – 1272 (с.); $\nu_s(SO_2)$ – 1156 (с.); $\nu(SO)$ – 985. Вычислено для $C_{68}H_{102}I_8Mo_6N_2O_{18}S_6$: С 27,1; Н 3,4; N 0,9; S 6,4%. Найдено: С 27,4; Н 3,3; N 0,9; S 6,2%. ЭСП в CH_2Cl_2 : $\lambda_{max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1}) = 347$ нм (5800), 391 (4700). 1H ЯМР (ацетон- d_6) δ : 7,75 – 7,67 [12H, m, $6 \times 2H^{ortho}$], 7,52 – 7,43 [18H, m, $6 \times (2H^{meta} + H^{para})$], 3,43 [16H, t, $2 \times 4CH_2$], 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 оранжевого цвета.

$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}(OTs)_6]$: Выход: 130 мг (86%). Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах, ν , cm^{-1} : $\nu_{as}(SO_2)$ – 1295 (с.), 1283 (с.); $\nu_s(SO_2)$ – 1159 (с.); $\nu(SO)$ – 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%. ЭСП в CH_2Cl_2 : $\lambda_{max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1}) = 350$ нм (пл., 3200). 1H ЯМР (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.

$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}(OTs)_6]$: Выход: 112 мг (90%). Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах, ν , cm^{-1} : $\nu_{as}(SO_2)$ – 1293 (с.), 1277 (с.); $\nu_s(SO_2)$ – 1158 (с.); $\nu(SO)$ – 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%. ЭСП в CH_2Cl_2 : $\lambda_{max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1}) = 320$ нм (5000), 363 (пл., 3400). 1H ЯМР (ацетон- d_6) δ : 7,64 [12H, d, $6 \times 2H^{ortho}$], 7,28 [12H, d, $6 \times 2H^{meta}$], 3,44 [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.

$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$: Выход: 95 мг (87%). Присутствуют все характерные полосы в ИК-спектрах, ν , cm^{-1} : $\nu_{as}(SO_2)$ – 1269 (с.); $\nu_s(SO_2)$ – 1157 (с.); $\nu(SO)$ – 982. Вычислено

для $C_{74}H_{114}I_8Mo_6N_2O_{18}S_6$: С 28,6; Н 3,7; N 0,9; S 6,2%. Найдено: С 28,7; Н 3,6; N 0,9; S 6,0%. ЭСП в CH_2Cl_2 : $\lambda_{\max}(\epsilon, M^{-1}cm^{-1}) = 347 \text{ нм} (5200), 394 (4300)$. 1H ЯМР (ацетон- d_6) δ : 7,59 [12H, d, $6 \times 2H^{\text{ortho}}$], 7,27 [12H, d, $6 \times 2H^{\text{meta}}$], 3,43 [16H, t, $2 \times 4CH_2$], 2,39 [18H, s, $6CH_3$], 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 оранжевого цвета.

Синтез $(Bu_4N)_2\{Mo_6I_8\}Cl_6$

1 грамм кластерного комплекса $(Bu_4N)_2\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6$ (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 $\frac{1}{2}$: теоретическое 902,2387, практическое 902,2224; M/z значение, равное 1: теоретическое 2046,7637, практическое 2046,7377, EDS: Mo:I:Cl теоретическое 6:8:6, практическое 6:7,7:5,8. Вычислено для $C_{32}H_{72}N_2Mo_6I_8Cl_6$: С 16,79; Н 3,17; N 1,22%. Найдено: С 16,1; Н 3,0; N 1,3%.

Синтез $(Bu_4N)\{Mo_6I_8\}Cl_6$

Кластерный комплекс был получен двумя способами.

Способ 1. Химическое окисление

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 $C_{16}H_{36}NM_6I_8Cl_6$: С 9,39; Н 1,78; N 0,68%. Найдено: С 8,4; Н 1,7; N 0,7%. Кристаллы темно-зеленого цвета были получены аналогичным образом при использовании меньшего количества азотной кислоты.

Способ 2. Электрохимическое окисление

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 $C_{16}H_{36}NM_6I_8Cl_6$: С 9,39; Н 1,78; N 0,68%, найдено: С 9,3; Н 1,7; N 0,7%. EDS: Mo:I:Cl теоретическое 6:8:6, практическое 6:7,7:5,3.

Синтез $(4-ViBnNMe_3)_2\{Mo_6I_8\}I_6$

Комплекс $(4-ViBnNMe_3)_2\{Mo_6I_8\}I_6$ получали подобно комплексу взаимодействием 200 мг (0,076 ммоль) твердого соединения $Cs_2\{Mo_6I_8\}I_6$ с 20 мл раствора 4-

ViBnNMe₃Cl (200 мг, 0,940 ммоль) в ацетоне в течение 1 суток. Полученный раствор красного цвета отфильтровывали и упаривали досуха с образованием мелкокристаллического вещества красного цвета, которое промывали дистиллированной водой (3 × 10 мл) для удаления избытка 4-ViBnNMe₃Cl и высушивали на воздухе. Выход 200 мг (97%). EDS: Mo:I теоретическое 6:14, практическое 6:14,2. Следов присутствия Cs⁺ в кристаллах не обнаружено, что свидетельствует о его полном замещении на органический катион. Вычислено для C₂₄H₃₆I₁₄N₂Mo₆: C 10,7; H 1,3; N 1,0%. Найдено: C 10,9; H 1,2; N 1,0. По данным термогравиметрического анализа соединения (4-ViBnNMe₃)₂[{Mo₆I₈}I₆] не наблюдается потери массы вплоть до 300°C, что указывает на отсутствие сольватных молекул растворителей. Монокристалл, пригодный для РСА, получен диффузией паров диэтилового эфира в разбавленный раствор в ацетоне.

Синтез dMDAEMA, (dMDAEMA)₂{Mo₆I₈}I₆ и (dMDAEMA)₂{Mo₆I₈}(OTs)₆

Синтез [2-(метакрилоилокси)этил]диметилдодециламмоний иодида (dMDAEMA)

Смесь 2,2-диметиламиноэтилметакрилата (5 мл, 0,030 моль) и 1-иодододекана (7,5 мл, 0,030 моль) растворяли в хлороформе (50 мл) и нагревали при 50°C в течение 18 часов. Реакционную смесь концентрировали с использованием ротационного испарителя и осаждали в холодном диэтиловом эфире. Полученное белое твердое вещество собирали фильтрацией и сушили в вакууме. Выход: 12,0 г (88%). Вычислено для C₂₀H₄₀INO₂: C 53,0; H 8,9; N 3,1%. Найдено: C 53,1; H 9,0; N 3,2%. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 6,15 [1H, s, CHN], 5,68 [1H, s, CHN], 4,65 [2H, m, OCH₂], 4,13 [2H, m, CH₂N]. 3,62 – 3,58 [2H, m, NCH₂] 3,49 [6H, s, N(CH₃)₂], 1,94 [3H, s, CH₃], 1,75 [2H, m, CH₂CH₂], 1,40 – 1,12 [18H, (CH₂)₉], 0,86 [3H, t, J = 6,7 Гц, CH₃]. ¹³C ЯМР (CDCl₃) δ: 166,3, 135,1, 127,5, 65,8, 62,5, 58,1, 31,9, 29,6 – 28,5, 26,2, 23,0, 22,7. ИК-спектры (см⁻¹): 2918, δ(CH) – 2850, δ(C=O) – 1721, δ(C=C) – 1632, ν_s(CH₃) – 1464, ν_{as}(C–O–C) – 1298, ν_s(C–O–C) – 1167, δ(-(CH₂)_n) – 961.

Синтез (dMDAEMA)₂{Mo₆I₈}I₆}

1,0 г (0,38 ммоль) Cs₂{Mo₆I₈}I₆ и 1,0 г (2,21 ммоль) dMDAEMA перемешивали в ацетоне (150 мл) в течение 24 часов. Полученный раствор фильтровали и растворитель выпаривали. Твердый остаток промывали смесью CH₃OH/H₂O (1:1), получая порошкообразный продукт бордового цвета. Выход: 0,82 г (72%). Вычислено для C₄₀H₈₀I₁₄Mo₆N₂O₄: C 16,0; H 2,7; N 0,9%. Найдено: C 16,3; H 2,5; N 1,0%. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ: 6,17 [1H, s, CHN], 5,74 [1H, s, CHN], 4,71 [2H, m, OCH₂], 3,93 [2H, m, CH₂N]. 3,40 [8H, m, NCH₂ + N(CH₃)₂], 1,97 [3H, s, CH₃], 1,67 [2H, m, NCH₂], 1,40 – 1,12 [18H, (CH₂)₉], 0,87 [3H, t, J = 6,7 Гц, CH₃]. ИК-спектры (см⁻¹): 2918, δ(CH) – 2849, δ(C=O) – 1715, δ(C=C) – 1635, ν_s(CH₃) – 1455, 1384, ν_{as}(C–O–C) – 1291, ν_s(C–O–C) – 1152, δ(-(CH₂)_n) – 941.

Синтез (dMDAEMA)₂{Mo₆I₈}(OTs)₆}

500 мг (0,166 ммоль) 1 и 325 мг (1,16 ммоль) AgOTs добавляли к 100 мл сухого дихлорметана в колбе Шлэнка. Смесь перемешивали в течение 7 дней в колбе, покрытой алюминиевой фольгой, при комнатной температуре. По истечении этого времени смесь приобрела янтарный цвет. Раствор фильтровали и концентрировали в вакууме. Наслоением диэтилового эфира поверх раствора дихлорметана осаждали продукт в виде мелкого

оранжевого порошка. Продукт выделяли центрифугированием (4000 об/мин, 2 мин), дважды промывали диэтиловым эфиром (30 мл), сушили в вакууме и хранили в вакуумированном эксикаторе. Выход: 278 мг (51%). Вычислено для $C_{82}H_{122}I_8Mo_6N_2O_{22}S_6$: С 30,1; Н 3,8; N 0,9; S 5,9%. Найдено: С 30,4; Н 4,2; N 1,0; S 5,5%. 1H ЯМР ($CDCl_3$) δ : 7,51 [12H, d, $J = 8,2$ Гц, $6 \times 2H^{ortho}$], 7,12 [2H, d, $J = 8,2$ Гц, $6 \times 2H^{meta}$], 6,04 [2H, s, $2 \times CHH$], 5,57 [1H, s, $2 \times CHH$], 4,52 [4H, m, $2 \times OCH_2$], 3,76 [4H, m, $2 \times CH_2N$], 3,27 [12H + 4H, s, $2 \times (N(CH_3)_2 + NCH_2)$], 2,31 [18H, s, $6 \times CH_3$], 1,84 [6H, s, $2 \times CH_3$], 1,50 [4H, m, $2 \times CH_2CH_2$], 1,32 – 1,08 [36H, $2 \times (CH_2)_9$], 0,81 [6H, t, $J = 6,7$ Гц, $2 \times CH_3$]; ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$) δ : 166,3, 135,1, 127,5, 65,5, 62,4, 58,0, 31,9, 29,7 – 29,1, 26,3, 22,8, 22,7 (dMDAEMA⁺); 141,3, 139,6, 129,2, 126,4, 21,5 (OTs⁻). ESI-MS (+): найдено для dMDAEMA⁺ – 326,26, рассчитано – 326,53. ESI-MS (-): найдено для [$\{Mo_6I_8\}(OTs)_6\]^{2-}$ 1308,81, рассчитано – 1309,02. ИК-спектры (cm^{-1}): 2951, 2923, $\delta(CH)$ – 2852, $\delta(C=O)$ – 1720, $\delta(C=C)$ – 1635, $\nu_s(CH_3)$ – 1458, 1272, $\nu_{as}(SO_2)$ – 1197, $\nu_s(SO_2)$ – 1157, $\nu_{as}(SO)$ – 980, $\delta(CS)$ – 567.

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

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 $C_{30}H_{68}N_2Mo_6I_{14}$: С 13; Н 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%, найдено: 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%, найдено С 38,0; Н 5,1; N 1,0%.

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

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 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$

Растворили 259 мг (0,09 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ в 20 мл ацетона. Добавили 300 мг серебряной соли $\text{AgOCoC}_7\text{F}_{15}$ (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 $\frac{1}{2}$: теоретическое 2034,7274, практическое 2034,7274.

2.3. Методы получения материалов, содержащих кластерные комплексы

2.3.1. Получение материалов на основе органических матриц

Синтез полистиролсульфоната натрия (PSS)

Полистиролсульфонат натрия (PSS) был получен путём радикальной полимеризации согласно методике, описанной в работах [452, 453]. Для этого 10 г стиролсульфоната натрия моногидрата и 10 мг персульфата аммония помещали в колбу объёмом 250 мл, растворяли в 100 мл дистиллированной воды и при перемешивании продували аргоном в течение 1 часа. Далее реакционную смесь нагревали до температуры 80°C и продолжали перемешивание в течение 24 ч. Затем образовавшийся вязкий раствор медленно прикапывали к 1,5 л этилового спирта при интенсивном перемешивании. Полученный полимер белого цвета промывали этиловым спиртом и сушили на воздухе при температуре 70°C. Выход составил 9,1 г (91%). Вычислено для $(\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$: С 39,7; Н 4,6; N 0, S 13,2%. Найдено: С 39,5; Н 4,6; N 0; S 13,0%.

Получение $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^n@\text{PSS}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Все процедуры проводились при комнатной температуре. Материалы $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^n@\text{PSS}$ (где $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, а $n = 1, 5, 10$ или 100 – масса кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ в миллиграммах на 100 мг исходного полимера) получали согласно следующей методике: 100 мг PSS помещали в стеклянную вials, добавляли 5 мл раствора ацетона, содержащего кластерный комплекс (1, 5, 10 или 100 мг), и перемешивали в течение 18 часов при комнатной температуре. Затем жёлтый отделяли от раствора путём центрифугирования (7700 об/мин в течение 10 минут), промывали ацетоном до потери окраски раствора, затем несколько раз этиловым спиртом и сушили на воздухе при температуре 70°C. Для $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{100}@\text{PSS}$ найдено: С 37,2; Н 4,8; N 0; S 12,2% ($X = \text{Cl}$); С 35,7; Н 4,5; N 0; S 12,5% ($X = \text{Br}$); С 36,7; Н 4,7; N 0; S 12,5% ($X = \text{I}$).

Получение $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}@\text{PS-SH}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Все этапы синтеза проводились при комнатной температуре. 20 мг $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ растворили в 2 мл CH_2Cl_2 , добавили суспензию тиол-модифицированного полистирола растворённого в CH_2Cl_2 (200 мг полимера в 2 мл растворителя). Полученную смесь сонировали в течение 5 минут в УЗ-ванне, 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 поливинилпирролидона (PVP) 50 кДа, далее так же просонировали, взболтали, отцентрифугировали (20 мин, 7000 об/мин), раствор слили. Осадок дважды промыли (по аналогии с ДМФА). Ресуспезировали в 2 мл воды.

Получение $\{Mo_6X_8\}@PS-COOH$ и $\{Mo_6X_8\}@PS-Py$ ($X = Cl, Br, I$)

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. Ресуспезировали в 5 мл воды.

Получение $\{Mo_6I_8\}(OTs)_6\}@PMMA$

Общая методика полимеризации без растворителя

Образцы, обозначенные как $\{Mo_6I_8\}(OTs)_6\}@PMMA_{bulk}$ (где n – количество $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ в мг на 1 мл мономера метилметакрилата (ММА)), были синтезированы с использованием следующего протокола: Растворы $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ в ММА в концентрациях 0,10, 0,25, 1,0, 2,0 и 4,0 мг/мл готовили с использованием ультразвуковой ванны для содействия растворению образца и дегазировали путем продувки азотом. Пробирки для образцов были заполнены 1 мл растворов и AIBN (10 мг, 0,6 мас.%). Каждую пробирку закрывали резиновой септой, охлаждали до -77°C и дегазировали тремя короткими (~1 мин) циклами вакуум/азот. Затем смесь выдерживали в течение 18 ч при 70°C что приводил к образованию сополимера в виде таблеток. Таблетку из чистого $PMMA_{bulk}$ также готовили в качестве контроля, следуя той же процедуре.

Общая методика полимеризации в растворе

Образцы, обозначенные как $\{Mo_6I_8\}(OTs)_6\}@PMMA_{solut}$ (где n – количество $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ в мг на 1 мл мономера), были синтезированы по следующему протоколу: 5, 10, 50 или 100 мг $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ растворяли в 5 мл свежего дегазированного дополнительного осушенного хлорбензола, используя ультразвуковую баню и осторожный нагрев, чтобы способствовать растворению кластерного

комплекса. К каждому раствору добавляли ММА (1 мл), AIBN (10 мг, 0,6 мас.%) и магнитный якорёк. Каждую смесь герметизировали резиновой септой, обрабатывали ультразвуком в течение 5 минут, дегазировали путем продувки азотом в течение 10 минут и нагревали при 70°C в течение 18 часов. Полученные растворы смешивали с 10 мл толуола и осаждали в гексане (150 мл). Порошкообразный осадок каждого полимера собирали фильтрацией и сушили в вакууме. Образец чистого РММА (в качестве контроля) также готовили, следуя той же процедуре.

Получение пленок $[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6\}^{2-}@Φ-32Л$

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 $(Vi_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CF_3(CF_2)_6COO)_6]@Φ-32Л$ различной морфологии

Пленочные образцы

Методика аналогична получению образцов $(C_{15}H_{34}N)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]@Φ-32Л$ и $(C_{38}H_{80}N)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]@Φ-32Л$, описанных выше.

Микро- и наноразмерные волокна

Волокна получали методом электроспиннинга из раствора кластерного комплекса с полимерным материалом Φ-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.

Микро- и наночастицы

Количество кластерного комплекса может варьироваться в зависимости от необходимой концентрации. Приготовили два раствора: в 8 мл этилацетата растворили 200 мг Φ-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 PVP (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.

2.3.2. Характеризация материалов на основе органических матриц

Гель-проникающая хроматография

Среднечисловые молекулярные массы (M_n) и полидисперсность образцов измеряли на хроматографе Agilent-LC 1200, оснащенном колонкой PL-aquagel-OH mixed C и детектором показателя преломления. 0,7% раствор NaN_3 в деионизированной воде использовали в качестве элюента при скорости потока 1 мл/мин. Калибровка проводилась с использованием стандартов PEO (Agilent). Образцы полимерных материалов растворяли в деионизированной воде (0,3 мг в 1 мл) и выдерживали в течение 24 часов перед анализом для обеспечения полного растворения.

Вискозиметрия

Значения относительной вязкости (или соотношения вязкости) η_r определяли с использованием вискозиметра Уббелоде для концентрации 0,05 г/л в дистиллированной воде при 25°C. $\eta_r = t/t_0$, где η_r – коэффициент вязкости, t – среднее время истечения раствора и среднее время истечения чистого растворителя.

Оценка цитотоксичности материалов, МТТ-тест

Эксперимент проводили аналогично приведенному в п. 2.4.2. Использовали клетки линий HeLa или Нер-2. Диапазон концентраций PSS и $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{100}\text{@PSS}$ – 3,2-3300 мг/мл.

Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (КЛСМ)

Эксперимент проводили аналогично приведенному в п. 2.4.2. Использовали клетки линий HeLa или Нер-2. Концентрации PSS и $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{100}\text{@PSS}$ – 100 мг/мл.

Проточная цитометрия

Клетки линий Нер-2 и HeLa инкубировали с 100 мг/мл PSS или $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{100}\text{@PSS}$ при 37°C в атмосфере 5% CO_2 в течение 24 часов. Затем клетки промывали натрий-фосфатным буфером (PBS) и изучали с использованием проточного цитометра FACS Canto II (Becton Dickinson). Использовали источник излучения 488 нм и фильтр излучения 695 нм. Все данные усредненной интенсивности флуоресценции были полученной с популяции 10000 клеток. Данные были проанализированы с использованием программного обеспечения FlowJo Software.

Оценка фотоиндуцированной цитотоксичности

Эксперимент проводили аналогично приведенному в п. 2.4.2. Использовали клетки линий Нер-2 и HeLa. Диапазон концентраций $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{100}\text{@PSS}$ – от 3,2 до 51,6 мг/мл.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{@PS-COOH}$, $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{@PS-Pu}$ 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 рефрактометрическом 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 $\{Mo_6X_8\}@PS-COOH$, $\{Mo_6X_8\}@PS$ - Ru 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. В качестве внутреннего стандарта использовали PVP. Методика подсчета основана на соотношении площадей пиков от PVP (2.8–4 ppm) и полистирола (6,0 – 6,73 м.д.) с учетом добавленных молей стирола и PVP в начале реакций:

$$\text{Конверсия (\%)} = \frac{I(6.0-6.73 \text{ м.д.})}{I(2.8-4.0 \text{ м.д.})} \frac{3}{5} \frac{n(PVP)}{n(\text{стирол})} 100\%$$

2.3.3. Получение материалов на основе MIL-101

Синтез MIL-101

Наноразмерный MIL-101 был синтезирован в соответствии с немного модифицированной процедурой, описанной в статье [454]. Типичная методика синтеза заключается в следующем: в автоклаве с тефлоновой вставкой смешивали нитрат хрома (1,2 г, 3 ммоль), терефталевую кислоту (500 мг, 3 ммоль), 3 М HF (1 мл, 3 ммоль) и H_2O (15 мл), затем нагревали до $220^\circ C$ в течение 3 часов и выдерживали при этой температуре 6 часов, после чего смесь охлаждали до комнатной температуры. Полученный осадок отфильтровывали с использованием стеклянного фильтра с размером пор 160 мкм для удаления избытка терефталевой кислоты. Дополнительную очистку MIL-101 проводили в четыре этапа: обрабатывали горячим ДМФА ($60^\circ C$) в течение 1 часа – два раза, а затем горячим этанолом ($70^\circ C$) в течение 3 часов (два раза). Полученный материал высушивали при $80^\circ C$ в течение 12 часов.

Получение $\{Re_6S_8\}(HCOO)_6\}@MIL-101$

К раствору 300 мг кластерного комплекса $K_4[\{Re_6S_8\}(HCOO)_6]$ в 4 мл воды добавили 160 мг MIL-101. Реакционную массу перемешивали 1 ч при $\sim 20^\circ C$, после чего порошок отфильтровали, промыли минимальным количеством воды и высушили на воздухе. Мольное отношение, полученное методом ИСП-АЭС – Cr/Re = 1,56. Вычислено для $\{Re_6S_8\}(HCOO)_6\}_{0.32}@[Cr_3O(H_2O)_3(bdc)_3] \cdot 8H_2O$ ($C_{25.92}Cr_3H_{35.92}O_{27.84}Re_{1.92}S_{2.56}$): C 22,4; H 2,6%. Найдено: C 21,9; H 3,2%. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3413 (шир.), 1666 (пл.), 1620 (с.), 1546 (с.), 1506 (с.), 1429 (пл.), 1402 (с.), 1321 (сл.), 1298 (сл.), 1161 (сп.), 1105 (сл.), 1018 (сп.), 920 (сл.), 885 (сл.), 829 (сл.), 748 (с.), 652 (сп.), 584 (с.).

Получение $\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6\}@MIL-101$

Кластерный комплекс $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$ (50 мг, 0,020 ммоль) растворяли в 4 мл CH_2Cl_2 и добавляли MIL-101 (300 мг, ~0,3 ммоль). Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. После пропитки твердый продукт $\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6\}@MIL-101$ отфильтровывали, промывали двумя порциями CH_2Cl_2 (2×500 мкл) и сушили на воздухе при 70°C. Выход: 330 мг. Мольное отношение, полученное методом ИСП-АЭС – Mo/Cr = 1/8,37. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3100 (ср., шир.), 1698 (пл.), 1654 (с.), 1614 (с.), 1550 (пл.), 1506 (ср.), 1433 (пл.), 1400 (с.), 1292 (ср.), 1157 (сл.), 1105 (сл.), 1018 (сл.), 926 (сл.), 881 (сл.), 829 (сл.), 808 (сл.), 777 (сл.), 746 (ср.), 704 (сл.), 663 (сл.), 577 (ср.).

Синтез MIL-101-bipy

MIL-101 (500 мг, ~0,5 ммоль) активировали в динамическом вакууме в течение 6 ч при 180°C для полного удаления воды (остаточное давление составляло 5×10^{-2} мбар). После этого порошок MIL-101 добавляли к 10 мл раствора 4,4'-бипиридила (bipy) (140 мг, 0,9 ммоль) в толуоле. Реакционную массу перемешивали 12 ч при 60°C. Твердый продукт MIL-101-bipy отфильтровывали, промыли малыми порциями CH_2Cl_2 и высушили на воздухе при ~20°C. Выход 200 мг. Вычислено для $C_{54}H_{58}Cr_3FN_6O_{24}$ ($[Cr_3O(bipy)_3(bdc)_3]F \cdot 11H_2O$): C 48,0; H 4,3; N 6,2%. Найдено: C 48,1; H 5,2; N 6,2. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3433 (шир.), 1668 (сл.), 1622 (с.), 1553 (сл.), 1537 (сл.), 1506 (ср.), 1431 (пл.), 1402 (с.), 1384 (пл.), 1219 (сл.), 1159 (сл.), 1107 (сл.), 1067 (сл.), 1018 (ср.), 883 (сл.), 833 (сл.), 808 (сл.), 746 (с.), 660 (ср.), 631 (сл.), 586 (с.).

Получение $\{Re_6S_8\}@MIL-101-bipy$

В раствор 300 мг кластерного комплекса $K_4[\{Re_6S_8(HCOO)_6\}]$ в 4 мл воды поместили 140 мг соединения 2. Реакционную массу перемешивали 1 ч при ~20°C. Продукт отфильтровывали, тщательно промыли водой и высушили на воздухе. Мольное отношение, полученное методом ИСП-АЭС – Cr/Re = 1,79. Вычислено для $C_{55.4}Cr_3H_{49.4}N_6O_{21.8}Re_{1.68}S_{2.24}$ ($\{Re_6S_8\}(HCOO)_5\}_{0.28}@[Cr_3O(bipy)_3(bdc)_3] \cdot 6H_2O$): C 39,4; H 2,9; N 5,0%. Найдено: C 38,8; H 3,5; N 4,8%. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3430 (ш.), 1667 (сл.), 1621 (с.), 1554 (сл.), 1538 (сл.), 1505 (ср.), 1430 (пл.), 1403 (с.), 1384 (пл.), 1219 (сл.), 1158 (сл.), 1106 (сл.), 1067 (сл.), 1017 (ср.), 882 (сл.), 832 (сл.), 808 (сл.), 745 (с.), 660 (ср.), 632 (сл.), 586 (с.).

Синтез MIL-101-pyz

К активированному в вакууме в течение 6 ч при 180°C (остаточное давление составило $5 \cdot 10^{-2}$ мбар) MIL-101 (300 мг) в токе аргона добавили 10 мл дегазированного раствора пиразина в толуоле (84 мг, 1,05 ммоль). Полученную смесь перемешивали в течение 6 ч при 80°C а затем 2 дня при комнатной температуре. Порошок MIL-101-pyz отфильтровывали, промывали двумя порциями толуола (2×5 мл) и сушили на воздухе при 70°C. Выход составил 270 мг. Вычислено для $C_{30.8}H_{30.8}Cr_3FN_{3.4}O_{19}$ ($Cr_3OF(C_8H_4O_4)_3(C_4H_4N_2)_{1.7}(H_2O)_6$): C 39,9; H 3,3; N 5,1%. Найдено: C 39,9; H 3,3; N 5,1%. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3100 (ср., шир.), 1701 (ср.), 1655 (с.), 1612 (с.), 1549 (с.), 1506 (с.), 1433 (пл.), 1400 (с.), 1319 (ср.), 1294 (ср.), 1254 (ср.), 1157 (ср.), 1124 (пл.), 1105 (ср.), 1057 (сл.), 1018 (ср.), 924 (сл.), 881 (сл.), 827 (ср.), 808 (ср.), 746 (с.), 704 (с.), 663 (ср.), 579 (с.), 463 (ср.).

Получение $\{Mo_6I_8\}@MIL-101-pyz$

Кластерный комплекс $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$ (50 мг, 0,020 ммоль) растворяли в CH_2Cl_2 (4 мл) и добавляли MIL-101-pyz (150 мг, ~0,16 ммоль). Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. После реакции твердый продукт 3-MIL-101-pyz отфильтровывали, промывали двумя порциями CH_2Cl_2 (2×500 мкл) и сушили на воздухе при 70°C. Выход: 170 мг. Мольное отношение, полученное методом ИСП-АЭС Mo/Cr = 1/3,83. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3428 (с., шир.), 1695 (пл.), 1670 (пл.), 1624 (с.), 1549 (ср.), 1508 (ср.), 1400 (с.), 1159 (сл.), 1109 (сл.), 1059 (сл.), 1016 (сл.), 883 (сл.), 831 (сл.), 748 (с.), 665 (ср.), 588 (с.).

Экстракция кластерного комплекса из $[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]@MIL-101$ и $\{Mo_6I_8\}@MIL-101-pyz$

3 мг $[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]@MIL-101$ и $\{Mo_6I_8\}@MIL-101-pyz$ помещали в стеклянную вials объемом 10 мл и добавляли 3 мл физиологического раствора. Полученные смеси оставляли на 24 часа. В качестве контрольных экспериментов MIL-101 и MIL-101-pyz также были помещены в аналогичные экспериментальные условия. После экстракции реакционные смеси центрифугировали (10 мин, 7000 об/мин) и декантировали. Супернатант желтого цвета, полученный из $[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]@MIL-101$, исследовали с помощью электроспрей масс-спектрометрии (ESI-MS). В качестве образца сравнения использовали раствор, полученный гидролизом 40 мг $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$ в 30 мл дистиллированной воды.

2.3.4. Характеризация материалов на основе MIL-101

Площадь поверхности и структура пор

Измерения адсорбции азота (N_2) при 77K проводились с использованием Autosorb iQ (Quantachrome Instruments). Образцы предварительно дегазировали в динамическом вакууме при 450K в течение 20 часов. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 измерялись в диапазоне относительных давлений p/p_0 от 10^{-4} до 0,99. Удельная площадь поверхности рассчитывалась по данным, полученным на основе моделей Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и Ленгмюра. Подходы Гурвича и Сайто и Фоули, как наиболее подходящие для изучаемых материалов, использовались для оценки общего объема пор и распределения размеров пор соответственно.

Оценка эффективности генерации синглетного кислорода

Эксперимент проводили аналогично приведенному в п. 2.4.1. Исследование было проведено для MIL-101, MIL-101-pyz, $[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]@MIL-101$ и $\{Mo_6I_8\}@MIL-101-pyz$.

Оценка цитотоксичности материалов, МТТ-тест

Эксперимент проводили аналогично приведенному в п. 2.4.2. Использовали клетки линии Нер-2. Диапазон концентраций для MIL-101, MIL-101-pyz, $[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]@MIL-101$ и $\{Mo_6I_8\}@MIL-101-pyz$ – 0,5-500 мкг/мл.

Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (КЛСМ)

Эксперимент проводили аналогично приведенному в п. 2.4.2 Использовали клетки линии Нер-2. Концентрация MIL-101, MIL-101-pyz, $\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6@MIL-101$ или $\{Mo_6I_8\}@MIL-101-pyz$ – 62,5 мкг/мл.

Детектирование и количественное определение уровня генерации АФК, индуцированных $\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6@MIL-101$ на клетках линии Нер-2

Эксперимент проводили аналогично приведенному в п. 2.4.2 Использовали клетки линии Нер-2. Концентрации $\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6@MIL-101$ – 125, 62,5 и 31,25 мкг/мл.

Оценка фотоиндуцированной цитотоксичности

Эксперимент проводили аналогично приведенному в п. 2.4.2 Использовали клетки линии Нер-2. Концентрации $\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6@MIL-101$ и $\{Mo_6I_8\}@MIL-101-pyz$ – от 500 до 125 мкг/мл.

2.3.5. Получение материалов на основе аморфного SiO₂

Получение микрочастиц $\{Mo_6X_8\}^n@SiO_2$ (MPs) – метод Штобера

Общая методика синтеза $\{Mo_6X_8\}^n@SiO_2$ MPs (где X = Cl, Br, I, n – загрузка исходных кластерных комплексов $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ в граммах на 1 г получаемого SiO₂, равного 0,0001, 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4 или 5) заключалась в следующем: 6 мл раствора ацетона, содержащего кластерный комплекс $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ (0,0135, 0,135, 0,675, 1,35, 6,75, 13,5, 67,5, 135, 270, 405, 540 или 675 мг) помещали в 10 мл виалу. TEOS (0,5 мл), H₂O (0,75 мл) и 25% водный раствор аммиака (0,5 мл) добавляли к раствору при интенсивном перемешивании. После этого виалы плотно закрывали и перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре. Полученные растворы, окрашенные в цвета от желтого до красного в зависимости от содержания X (X = Cl, Br, I), центрифугировали (10 мин, 7000 об/мин), промывали несколькими циклами обработки ультразвуком/центрифугирования: 5 раз ацетоном и 5 раз водой и сушили при 60°C на воздухе.

Получение наночастиц $\{Mo_6I_8\}^n@SiO_2$ (NPs) – микроэмульсионный метод

Общая методика синтеза $\{Mo_6I_8\}^n@SiO_2$ NPs (где n = 0, 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1) заключалась в следующем: комплекс $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$ (0,7, 8,5, 17, 85 или 170 мг) растворяли в этаноле (2,5 мл). Затем к полученному этанольному раствору $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$ добавляли дистиллированную воду (2,5 мл). В отдельной колбе на 250 мл ПАВ Brij L4 (15 мл) растворяли в n-гептане (47 мл). Для получения микроэмульсии в колбу с раствором ПАВ добавляли раствор $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$ в смеси этанол/вода (1,6 мл) и 25% водный раствора аммиака (1,3 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин для обеспечения гомогенности микроэмульсии, затем добавляли 2 мл TEOS и перемешивали в течение 3 дней. После этого полученный желтоватый раствор центрифугировали (10 мин, 7000 об/мин), промывали несколькими циклами обработки ультразвуком/центрифугированием: 3 раза этанолом, 2 раза водой и 1 раз ацетоном, а затем сушили при 60°C на воздухе.

Получение комплексов $A(X)$ и $B(X)$ $[\{Mo_6X_8\}(H_2O)_2(OH)_4]$ из $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$

Осадки $A(X)$ и $B(X)$, где X относится к исходным соединениям $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$, были получены согласно следующим процедурам: 500 мг $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ (0,291 ммоль для $X = Cl$, 0,241 ммоль для $X = Br$ или 0,204 ммоль для $X = I$) растворяли в ацетоне (30 мл). Затем добавляли 2,5% водный раствор аммиака (3,2 мл). При этом наблюдалось осаждение твердого вещества (желтого цвета в случае $X = Cl$, оранжевого в случае $X = Br$ и темно-оранжевого в случае $X = I$). Осадок $A(X)$ отфильтровывали через 12 часов после высаживания. Осадки $B(X)$ получали после полного испарения маточного раствора на воздухе. Все осадки промывали 3 раза ацетоном и сушили на воздухе. В случае $B(Br)$ и $B(I)$ были получены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Выходы, рассчитанные для продукта состава $[\{Mo_6X_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 2H_2O$, составили 278 мг (95,5%), 319 мг (97,6%) и 298 мг (84,3%) для $X = Cl$, Br и I соответственно.

Модификация поверхности $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ MPs эпокси-группами ($mod-\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ MPs)

50 мг порошка $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ MPs диспергировали в 2,5 мл гексана посредством обработки ультразвуком в течение 30 мин. Затем к дисперсии добавляли 7,5 мкл Et_3N и 0,05 мл (3-глицидилоксипропил)триметоксисилана и полученную смесь нагревали при $55^\circ C$ в течение 3,5 часов при осторожном перемешивании. Продукт реакции, то есть функционализированные MPs, отделяли центрифугированием (10 мин, 7000 об/мин), промывали пять раз гексаном и один раз ацетоном и сушили при комнатной температуре на воздухе.

Конъюгация $mod-\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ MPs с GFP (Зеленый флуоресцентный белок – Green Fluorescent Protein)

10 мг $mod-\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ MPs промывали дважды 5 мл буфера для промывания (0,1 М NaCl) и ресуспендировали в 1 мл буфера для проведения конъюгации (Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ в концентрациях 5,8 мг/мл и 3,8 мг/мл соответственно, pH = 10). 30 мкл GFP (10 мг/мл), смешанного с 1 мл буфера для проведения конъюгации, добавляли к дисперсии частиц и перемешивали в течение 24 часов. После этого полученную дисперсию промывали 5 мл буфера для промывания, ресуспендировали в 2 мл раствора для связывания свободного белка (глицин : Triton X-100 : H_2O = 50 мг : 0,014 мл : 20 мл) и осторожно перемешивали в течение 30 минут. Наконец, конъюгат снова промывали 5 мл буфера для промывания и ресуспендировали в 1 мл буфера для хранения (Triton X-100 : PBS = 0,023 мл : 50 мл, pH = 7,4). Конечная концентрация конъюгата составляла 10 мг/мл. Эксперимент был повторен для нефункционализированных $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ MPs, чтобы продемонстрировать необходимость функционализации для связывания GFP.

2.3.6. Характеризация материалов на основе аморфного SiO₂

Площадь поверхности

Удельную площадь поверхности MPs и NPs измеряли с помощью технологии крио-адсорбции азота с использованием Autosorb iQ (Quantachrome Instruments) при 77К. Образцы сначала дегазировали в вакууме при 393К в течение ночи. Изотермы адсорбции-десорбции N₂ измерялись в диапазоне относительных давлений 10⁻⁵ – 0,99 и рассчитывались по данным, полученным на основе стандартной модели БЭТ.

Оценка эффективности генерации синглетного кислорода

Эксперимент проводили аналогично приведенному в п. 2.4.1. Исследование было проведено для {Mo₆I₈}ⁿ@SiO₂ ($n = 0,0001, 0,0005, 0,001, 0,002, 0,003, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1$ для MPs и $n = 0,001, 0,005, 0,01$ для NPs).

Оценка цитотоксичности материалов, МТТ-тест

Эксперимент проводили аналогично приведенному в п. 2.4.2. Использовали клетки линии Нер-2. Диапазон концентраций: SiO₂ и {Mo₆I₈}ⁿ@SiO₂ ($n = 0,01$ для MPs и $0,001, 0,01$ для NPs) – 0,0015 – 1,5 мг/мл; {Mo₆I₈}^{0,01}@SiO₂-GFP – от 0,001 до 1 мг/мл.

Исследование кинетики поглощения частиц клетками

Клетки Нер-2 высевали в 6-луночные планшеты с концентрацией 3×10^5 клеток/луночка для каждого момента времени и инкубировали в течение 24 ч для достижения конфлюэнтности более 50%. {Mo₆I₈}ⁿ@SiO₂ ($n = 0,01$ для MPs и $0,001, 0,01$ для NPs) разводили в среде ЕМЕМ до конечной концентрации 0,1 мг/мл, {Mo₆I₈}^{0,01}@SiO₂-GFP и чистого GFP до 20 мкг/мл. Частицы обрабатывали ультразвуком в течение ~15 мин перед всеми экспериментами. Затем клетки инкубировали с MPs, {Mo₆I₈}^{0,01}@SiO₂-GFP и GFP в питательной среде в течение 0, 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 8 и 16 ч или с NPs в течение 0, 0,25, 0,5, 1, 2, 4 и 8 ч при 37°C в атмосфере 5% CO₂. После инкубации клетки трижды промывали ледяным PBS для удаления свободных NPs. Затем клетки трипсинизировали и ресуспендировали в свежем PBS с 10% эмбриональной бычьей сыворотки. Суспензии клеток анализировали с использованием FACSCanto II (Becton Dickinson, USA). Для {Mo₆I₈}^{0,01}@SiO₂ использовали источник излучения с длиной волны 488 нм и фильтр эмиссии 695 ± 40 нм, для {Mo₆I₈}^{0,01}@SiO₂-GFP и GFP – 488 нм и 530 ± 30 нм. Данные выражали в величинах усредненного значения флуоресценции, полученного из популяции 10 000 клеток.

Исследование кинетики высвобождения наночастиц из клеток

Клетки Нер-2 высевали в 6-луночные планшеты с концентрацией 3×10^5 клеток/луночка для каждой временной точки (0, 0,25, 0,5, 1, 2, 4 и 24 ч) и инкубировали в течение 24 ч для достижения конфлюэнтности более 50%. {Mo₆I₈}ⁿ@SiO₂ NPs ($n = 0,001, 0,01$) разводили в среде ЕМЕМ до конечной концентрации 0,1 мг/мл и обрабатывали ультразвуком в течение ~ 15 мин перед всеми экспериментами. Затем клетки инкубировали с NPs в течение 2 ч при 37°C в атмосфере 5% CO₂. После инкубации питательную среду,

содержащую NPs, заменяли свежей средой и инкубировали в течение 0,25, 0,5, 1, 2, 4 и 24 ч. Затем клетки трипсинизировали и ресуспендировали в свежем PBS с 10% эмбриональной бычьей сыворотки. Суспензии клеток анализировали с использованием FACSCanto II (Becton Dickinson, USA). Условия аналогичны предыдущему абзацу.

Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (КЛСМ)

Эксперимент проводили аналогично приведенному в п. 2.4. Использовали клетки линии Нер-2. Концентрация $\{Mo_6I_8\}^n@SiO_2$ NPs ($n = 0,001, 0,01$) – 0,1 мг/мл.

Изучение распределения микрочастиц в клетке (флуоресцентная микроскопия)

Клетки Нер-2 высевали на 96-луночные планшеты с концентрацией 7×10^3 клеток/луночка и инкубировали в течение ночи при 37°C в атмосфере 5% CO₂. Затем культуральную среду заменяли свежей средой, содержащей 0,1 мг/мл $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ MPs или 0,02 мг/мл $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ -GFP или 20 мкг/мл GFP и инкубировали в течение 18 ч. Клетки, инкубированные в чистой среде, использовали в качестве контроля. После инкубации клетки дважды промывали PBS, фиксировали в 4% параформальдегиде и визуализировали с использованием IN Cell Analyzer IN (GE Healthcare, USA). Ядра клеток были окрашены Hoechst 33342 (Thermo Fisher scientific), цитоскелеты визуализировали окрашиванием Alexa Fluor™ 532 Phalloidin (Sigma Aldrich). Для визуализации частиц использовали источник возбуждения с длиной волны 375 нм и фильтр эмиссии 700 нм, для Hoechst – 375/488, для Phalloidin – 531/554 и для $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ -GFP и GFP – 488/530.

Изучение распределения частиц в клетке (ПЭМ)

Клетки Нер-2 выращивали в культуральном матрасе площадью 25 см² (6×10^5 клеток на колбу) в течение 24 ч, после чего клетки инкубировали с 0,1 мг/мл чистых SiO₂ NPs или $\{Mo_6I_8\}^n@SiO_2$ ($n = 0,01$ для MPs и 0,001, 0,01 для NPs) в течение 24 часов. Клетки промывали PBS и трипсинизировали. Затем 1 мл среды, содержащей 1×10^6 клеток центрифугировали при 1000g в течение 5 мин при комнатной температуре для образования гранул на дне микропробирки. Клетки фиксировали 2% глутаральдегидом в PBS в течение 2 ч, затем два раза подвергали промывке PBS по 30 мин каждая. После этого к осажденным фиксированным клеткам добавляли 1% раствор OsO₄ в PBS (1 мл) и оставляли на 1 час. Ультратонкие срезы (70 нм) были получены с использованием ультрамикротомы Leica EM UC7 и помещены на медные сеточки. Образцы изучали с использованием просвечивающего электронного микроскопа Libra 120 (Zeiss).

Оценка фотоиндуцированной цитотоксичности

Эксперимент проводили аналогично приведенному в п. 2.4. Использовали клетки линий Нер-2 и HeLa Диапазон концентраций $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ MPs – от 0,0046 до 0,15 мг/мл, SiO₂ NPs и $\{Mo_6I_8\}^n@SiO_2$ NPs ($n = 0,001, 0,01$) – 0,0125-0,22 мг/мл. В качестве позитивного контроля использовали коммерчески доступный фотосенсибилизатор Радахлорин® в концентрациях, типичных для исследований *in vitro* (0,0025-0,1 мг/мл).

2.4. Общие методы характеристики полученных материалов

2.4.1. Физико-химические методы исследования

Измерение рентгеноконтрастности кластерных комплексов

Сравнительные исследования рентгеновской контрастности соединений были выполнены с использованием компьютерного томографа Toshiba Aquilion 64 с параметрами КТ-сканирования: 120 кВ и 40 мА на твердых образцах и растворах. Таблетирование образцы (диаметр 15 мм, толщина 2,1 мм) готовили из смеси 500 мг моногидрата α -лактозы с различными количествами (0,03, 0,015, 0,007, 0,004 и 0,002 ммоль) кластерных комплексов с помощью лабораторного гидравлического пресса под давлением до 4 тонн. Измерения рентгеновской плотности также проводилось для растворов кластерных комплексов в дистиллированной воде или ДМСО. А именно, 0,2 мл растворов кластерных комплексов помещали в многолуночный планшет для культивирования клеток с плоским дном (0,4 мл).

Оценка осмоляльности комплексов

Осмоляльность водных растворов кластерных комплексов измеряли с помощью криоскопического осмометра (ОСКР-1, KIVI Osmometry, Санкт-Петербург, Российская Федерация). Каждую точку измеряли три раза и определяли среднее значение.

Оценка генерации синглетного кислорода кластерными комплексами

По методике, приведенной в [455] был получен 2,3-дифенил-*para*-диоксан (чистота полученного 2,3-дифенил-*para*-диоксан была оценена по спектру ^1H ЯМР). 2,3-дифенил-*para*-диоксан используют в качестве «ловушки» на наличие синглетного кислорода. В ампулах для ЯМР приготовили по 600 мкл 0,002 М растворов кластерных комплексов или дисперсии материалов в ацетоне- d_6 , добавили по 29 мг 2,3-дифенил-*para*-диоксана (0,2 М). 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.

Квантовый выход генерации синглетного кислорода

Кинетику люминесценции синглетного кислорода регистрировали при 1270 нм под прямым углом к импульсному лазеру с длиной волны 425 нм (лазер на красителе FL3002, ширина импульса ~ 28 нс) с использованием самодельного Ge-детектора. Графики тушения синглетного кислорода, зарегистрированные при 1270 нм, были усреднены (1000 – 5000 точек) для улучшения отношения сигнал/шум. Начальные части сигналов были пропущены для устранения рассеяния света и свечения кластерных комплексов. Кроме того, все измерения проводились в насыщенном кислороде D_2O , где времена жизни люминесценции кластерных комплексов довольно короткие (< 2 мкс). Чистые сигналы люминесценции $^1\text{O}_2$ затем были получены как разность между исходным сигналом и сигналом после добавления NaN_3 , гасителя $^1\text{O}_2$. Правильность этой процедуры была подтверждена измерениями переходного поглощения, показывающими, что добавление NaN_3 не влияет

на кинетику триплетного состояния. Квантовые выходы образования синглетного кислорода (Φ_{Δ}), в насыщенном кислороде D_2O были измерены сравнительным методом с использованием 5,10,15,20-тетраakis(4-сульфонатофенил)порфирина (TPPS; $\Phi_{\Delta} = 0,62$) в качестве стандарта.

Измерение рентгенолюминесцентных свойств

Спектры рентгенолюминесценции, были записаны на спектрометре MARY со спектральным разрешением, адаптированном для измерения порошковых образцов. Рентгеновское излучение генерировали с использованием рентгеновской трубки (БСВ-27-Мо, Светлана, Санкт-Петербург, Россия), работающей при 40 кВ и 20 мА. Для возбуждения образцов использовался полный спектр полученного излучения, и луч покрывал всю полосу образца. Канал обнаружения включал в себя кварцевую оптическую систему визуализации и монохроматор (MDR-206, LOMO Photonics, Санкт-Петербург, Россия, длина объектива фокусировки 180 мм, решетка 1200 линий на мм, обратная линейная дисперсия $4,3 \text{ нм} \cdot \text{мм}^{-1}$) с установленными прорезями 2,2 мм/2,2 мм (спектральное разрешение около 10 нм). Чтобы расширить спектральный диапазон обнаружения до красной области, оригинальный детектор был заменен на фотодатчик Hamamatsu H10493-012 с повышенной чувствительностью вплоть до ближнего ИК-диапазона, и вся система была перекалибрована для увеличения спектральной чувствительности.

Для приготовления исследуемых образцов на плоскую горизонтальную медную основу помещали медный трафарет толщиной 100 мкм с прямоугольным отверстием 3×8 мм. Исследуемые соединения были тщательно измельчены в ступке и нанесены через отверстие, полностью покрывая его. Избыток порошка сгребали плоским медным лезвием, а трафарет отрывали вертикально, оставляя островок порошка с достаточно хорошо контролируемыми размерами $3 \times 8 \times 0,1$ мм. Затем из листа толщиной 0,8 мм была вырезана прямоугольная алюминиевая пластина с размерами 9×10 мм, и с обеих сторон была нанесена двухсторонняя скотч-лента. Подкладочный слой снимали с одной из поверхностей, и полученный “сэндвич” взвешивали на лабораторных весах (Ohaus Analytical Plus) с разрешением 0,01 мг. После взвешивания пластина плотно прижималась липкой стороной вниз к островку порошка, что обеспечивало чистый и полный перенос порошкообразного образца на пластину, обеспечивая достаточную адгезию, чтобы образец мог безопасно выдерживать дальнейшую обработку. Планшет снова взвешивали, и разницу в показаниях веса отмечали как массу образца. Во время измерения образец устанавливался вертикально под углом 45 градусов к направлениям как падающего рентгеновского луча, так и системы детектирования, которые были горизонтальными и нормальными друг к другу. Геометрия и расположение используемого образца обеспечивали однородное облучение образца и воспроизводимость детектирования для каждого образца, что было критическим для количественного сравнения между соединениями.

Кислотно-основное титрование

Соединение [Re_6Q_8](1H-ВТА) $_4$ (ВТА) $_2$ (Q = S, 130 мг, 0,0625 ммоль; Q = Se, 154 мг, 0,0625 ммоль) растворили в 30,0 мл деаэрированной воды. Титрование проводили 0,1М водным раствором КОН с использованием рН-метра Hanna HI 9024.

Калибровку рН-метра производили с использованием стандартных титрантов на значениях рН 9,18 (первичный стандарт – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 6,86 (первичный стандарт – KH_2PO_4) и 4,01 (первичный стандарт – $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$).

Циклическая вольтамперометрия

Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) выполняли с использованием прибора Metrohm 797 V A Computrace с стеклоуглеродным электродом в качестве рабочего электрода и насыщенным серебро/хлорид серебра (Ag/AgCl) в 3,5 М KCl и платиновым электродом в качестве вспомогательного электрода. В качестве электролита использовали 0,15 М раствор перхлората тетра-*n*-бутиламмония в ацетонитриле. Растворы образцов в электролите (1 - 2 мМ) дегазировали путем продувки аргоном до записи измерений ЦВА.

Измерение магнитных свойств

Анализ электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводился при комнатной температуре на спектрометре E109 (Varian) с частотой 9,5 ГГц. 2,2-Дифенил-1-пикрил-гидразил ($g = 2,0036$) использовали для калибровки поля в спектрометре ЭПР.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости измерялась методом Фарадея при 7,3 кЭ в интервале температур 80-300-80К. В ходе измерений образец помещался в гелиевую атмосферу при давлении 10 Торр. Стабилизация температуры контролировалась пид-регулятором Delta DTB9696. Данные записывали с использованием кварцевых микровесов и прецизионного цифрового вольтметра Keysight 34465A.

2.4.2. Исследование биологических свойств *in vitro*

Культуры клеток

Перитонеальные макрофаги мыши (MPh) были получены от мышей Balb/C массой 20 – 22 г. Животных умерщвляли путем смещения шейных позвонков после однонедельного периода акклиматизации (температура $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажность 60%, свободный доступ к воде и стандартному корму). Мышам внутрибрюшинно вводили 3 мл фосфатного буферного солевого раствора, затем промывали жидкостью для перитонеального лаважа, собирали перитонеальные макрофаги и высевали в соответствующие чашки, готовые для экспериментов *in vitro*.

Клеточная линия карциномы гортани человека (Нер-2), клеточная линия карциномы шейки эпителия человека (HeLa) и диплоидная линия культуры клеток человека (MRC-5) были приобретены в Государственном исследовательском центре вирусологии и биотехнологии “ВЕКТОР” (Российская Федерация). Все клетки были культивированы в культуральных средах (MEM, EMEM или DMEM, рН = 7,4), дополненную 10% фетальной бычьей сывороткой в увлажненной атмосфере (5% CO_2 и 95% воздуха) при 37°C .

Оценка цитотоксичности кластерных комплексов и 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 ($C = 5$ 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% CO_2 . Спустя 4 часа в образцах отмечалось выпадение фиолетовых кристаллов формазана. Далее раствор слили. Добавили по 100 мкл ДМСО и оставили в инкубаторе при 37°C и 5% CO_2 на 1 час, после чего измерили оптическую плотность (ОП) на длине волны 492 нм. Нормировали на оптическую плотность контрольных лунок ($\text{ОП}_{\text{эксперимент}}/\text{ОП}_{\text{контроль}}$).

Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (КЛСМ)

Клетки Нер-2 высевали на покровные стекла ($1,5 \times 10^5$ клеток/стекло) и инкубировали в течение ночи при 37°C в атмосфере 5% CO_2 . Затем культуральную среду заменяли свежей средой, содержащей определенное количество исследуемого образца и инкубировали клетки в течение 24 часов. Клетки, инкубированные в отсутствие исследованных соединений, использовали в качестве контроля. Далее клетки дважды промывали фосфатным буфером (PBS), фиксировали в 4% параформальдегиде и визуализировали с использованием конфокального микроскопа Zeiss LSM 510 (Carl Zeiss Inc., Jena, Germany), снабженного лазерным диодом (405 нм) для флуоресценции и с $100\times$ масляным иммерсионным объективом. Изображения были получены и проанализированы с помощью программного обеспечения ZEN 2009.

Детектирование и количественное определение уровня генерации АФК на клетках линии Нер-2

Клетки линии Нер-2 высевали в 96-луночный планшет (1×10^4 клеток/лунка) и инкубировали в течение ночи при 37°C в атмосфере 5% CO_2 . Затем питательную среду заменяли свежей средой, содержащей определенное количество исследуемого вещества и инкубировали в течение 24 часов. Клетки, инкубированные в чистой среде и в присутствии 100 мкМ H_2O_2 , использовали как отрицательный и положительный контроль соответственно. Перед проведением эксперимента клетки инкубировали с 10 мкМ 5,6-карбокситетракарбокси-2',7'-дихлорфлуоресцеиндиацетатом (DCFH-DA) (Sigma-Aldrich) в HEPES (4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота) в течение 5 мин при 37°C , а затем облучали галогеновой лампой 500 Вт ($\lambda \geq 400$ нм) в течение 15 мин. Ядро клетки окрашивали Hoechst 33342. Для автоматической флуоресцентной визуализации использовали IN Cell Analyzer 2200 (GE Healthcare, UK) с увеличением $200\times$. Полученные изображения использовались для анализа интенсивности флуоресценции DCFH-DA с использованием

программного обеспечения IN Cell Investigator (GE Healthcare, UK). Данные представляют собой усредненную интенсивность флуоресценции DCFH-DA.

Оценка фотоиндуцированной цитотоксичности

Клетки линии Нер-2 высевали в 96-луночные планшеты с плотностью 5×10^3 клеток/луночка и культивировали в течение 24 часов. Затем питательную среду заменяли свежей средой, содержащей от определенное количество исследуемого вещества, инкубировали в течение 24 ч, а затем облучали галогеновой лампой мощностью 500 Вт ($\lambda \geq 400$ нм) в течение 30 мин. Клетки, культивируемые в среде без материалов, служили отрицательным контролем. Облученные клетки окрашивали Hoechst 33342 (Sigma-Aldrich) в течение 30 мин при 37°C и PI (от англ. Propidium iodide, Пропидиум иодид) (Sigma-Aldrich) в течение 10 мин при 37°C. Для автоматической флуоресцентной визуализации использовали IN Cell Analyzer 2200 (GE Healthcare, UK) с увеличением 100×. Полученные изображения были использованы для анализа живых, апоптотических и мертвых клеток среди всей популяции с использованием программного обеспечения IN Cell Investigator (GE Healthcare, UK).

Оценка антибактериальной активности

Штаммы микроорганизмов *E. coli* ATCC25922, *S. aureus* ATCC25923, *S. typhimurium* ATCC14028, *PS. 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.

Определение бактериальной адгезии к пленкам

Суспензию бактерий инкубировали в 0,1 М карбонатном буфере (pH = 9,5), содержащем 1 мг/мл изотиоцианата флуоресцеина (FITC). После 30 мин инкубации при 37°C FITC-меченные бактерии тщательно промывали фосфатно-солевым буфером (PBS). Затем порции по 50 мкл бактериальных суспензий по каплям наносили на предметные стекла (в качестве контроля), на предметные стекла, покрытые слоем полимера, или на предметное стекло, покрытое сеточкой из микроволокна размером 10 × 10 мм, и инкубировали в течение 30 мин при комнатной температуре во влажной камере. После этого суспензия была тщательно декантирована. Для фиксации бактерий субстраты погружали в 4% нейтральный забуференный формалин на 10 минут. Затем предметные стекла были визуализированы и проанализированы с использованием стандартного алгоритма в CellProfiler для определения количества прилипших бактерий. Все эксперименты были выполнены в трех экземплярах с доверительным интервалом для P = 0,95.

Антибактериальная активность плёнок (C₁₅H₃₄N)₂{Mo₆I₈}(OTs)₆]@Ф-32Л

При помощи бактерицидной лампы OSRAM Germicidal HNS 30W G13 (Россия) 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 се-

кунд. 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 $(C_{15}H_{34}N)_2[Mo_6I_8](OTs)_6@Ф-32Л$, 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.

Антибактериальная активность плёнок $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](CF_3(CF_2)_6COO)_6@Ф-32Л$

При помощи бактерицидной лампы OSRAM Germicidal HNS 30W G13 (Россия) 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 $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](CF_3(CF_2)_6COO)_6^{1\%}@Ф-32Л$, 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.

Антибактериальная активность микроволокон $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](CF_3(CF_2)_6COO)_6@Ф-32Л$

Часть сетки размерами $[0,5 - 1 \times 0,5 - 1 \text{ см}^2]$ 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.

2.4.3. Исследование биологических свойств *in vivo*

Определение острой токсичности кластерных комплексов

Работа была выполнена на 8 недельных самках мышей линии BALB/c массой 20 ± 2 г. Мыши предоставлены ФГБНУ НИИКЭЛ. Группы животных содержались в отдельных клетках со свободным доступом к стандартному корму и воде. Все работы по исследованию острой токсичности проводили в соответствии с этическими нормами обращения с лабораторными животными (директива 2010/63/EU Европейского Парламента и совета по защите животных, используемых в научных целях, от 22 сентября 2010 г.), Хельсинкской декларацией Второй медицинской ассоциации (1964), “Международными положениями проведения биомедицинских исследований с использованием животных”

(1985) и “Правил лабораторной практики в Российской Федерации” (приказ МЗ РФ № 267 от 19.06.2003 г.).

Мыши разделялись на несколько групп (обычно по 5 – 10 мышей в каждой). Животным в боковую вену хвоста вводили стерильные растворы исследуемых кластерных комплексов в определенных дозах. Контрольной группе вводили стерильный водный раствор 0,9% NaCl. За животными наблюдали в течение 2 недель. После введения растворов и на протяжении всего эксперимента оценивали внешний вид, общее состояние, поведенческие реакции изменения массы тела и потребления пищи и воды. По окончании эксперимента выживших животных выводили из опыта под эфирным наркозом и проводили макроскопический и гистологический анализ внутренних органов: печени, почек, легких, селезенки и сердца. Образцы органов фиксировали 4% формалином и заключали в парафиновые блоки по стандартной методике.

Для проводки материала использовали автомат STP-120 (“Thermo Scientific”). На ротационном микротоме “Microm HM340E” (“Thermo Scientific”) с подготовленных блоков делали срезы толщиной 4 мкм. Затем срезы окрашивали гематоксилином и эозином по стандартной методике. Гистологические препараты исследовали с использованием оптического микроскопа “AxioStarplus” (“Carl Zeiss”) и документировали с помощью цифровой камеры “AxioCam ICC 1” и программного обеспечения “AxioVision Rel.4.8” (“Carl Zeiss”).

Исследование распределения $\text{Na}_4\{\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6\}$ по органам лабораторных мышей

Двадцать четыре мыши были случайным образом распределены на 8 групп, каждая из которых содержала три мыши. Водный раствор $\text{Na}_4\{\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6\}$ вводили в дозе 300 мг(Re)/кг массы тела в хвостовую вену мышей. Животных умерщвляли через 5 мин, 1, 3, 6, 24, 48 ч и 1 неделю после инъекции. Образцы крови собирали, используя стандартную методику забора крови из глазных вен, и образцы различных внутренних органов (печени, почек, сердца и селезенки) от всех мышей получали и взвешивали для определения рения. Эти образцы растворяли при 120°C в 1 мл смеси азотной кислоты и перекиси водорода (3:1) в течение 2 ч, пока раствор не становился прозрачным. Деионизированную воду затем добавляли к 5 мл перед определением рения. Концентрация рения измерялась с помощью атомно-эмиссионной спектрофотометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), и полученные концентрации были нормализованы до 1 г веса образца ткани.

Ангиография

Самцов крыс линии Вистар весом 320 г анестезировали внутрибрюшинной инъекцией 50 мг/кг натрия пентобарбитала и 2 мг/кг буторфанола и инъецировали 1 мл водного раствора $\text{Na}_4\{\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6\}$ с концентрацией 80 мг(Re)/мл через бедренную вену. Ангиографию выполняли с использованием ангиографа GE 9800-Cardio (General Electric).

Компьютерная томография лабораторной крысы

Пути выведения кластерного комплекса $\text{Na}_2\text{H}_8\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6\}$ из организма лабораторной крысы линии Вистар было исследовано с использованием компьютерного томографа Brivo CT 325 (GE Healthcare) с параметрами

КТ-сканирования: 120 кВ и 80 мА и временем полного сканирования 70 – 74 с. 1,5 мл водного раствора кластера 8 в концентрации 160 мг/мл (в дозе 800 мг/кг) вводили внутривенно в хвост одной крысы весом 300 г. Крысу предварительно анестезировали (0,5 мл Zoletil («Virbac», Франция) / внутривенно). Изображения были сделаны до инъекции и через 3 и 15 минут после этого.

ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение

Обзор литературы, представленный в данной диссертационной работе, весьма наглядно демонстрирует перспективность исследования октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения в различных областях науки и техники. Тем не менее, можно заметить, что первые исследования таких соединений, с точки зрения их биологических свойств, датируются лишь 2008 г. для комплексов рения [8], 2012 г. для комплексов молибдена [199] и 2018 г. для комплексов вольфрама [133]. Таким образом, отсутствие подобных исследований и побудило начать разработку данного направления, и на данный момент подавляющее большинство работ, посвященных изучению возможностей применения кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения, а также содержащих их материалов, опубликовано именно диссертантом.

В качестве основных объектов исследований в данной диссертационной работе были выбраны октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения, обладающие люминесцентными свойствами. Отдельно стоит отметить, что исследования биологических свойств кластерных комплексов вольфрама не входят в представленную диссертационную работу и единственный пример такого исследования описан в обзоре литературы (*n. 1.2.1.4*). Таким образом, в данном разделе будут представлены и детально обсуждены результаты, полученные в ходе исследований, посвященных получению и изучению, с точки зрения их возможного применения в различных областях биологии и медицины, ранее известных и новых октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и халькогенидных кластерных комплексов рения, а также содержащих материалов.

При рассмотрении октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, с точки зрения их возможного применения в биологии и медицине, можно выделить несколько важных свойств. Прежде всего, высокая локальная концентрация тяжелых элементов в составе кластерного комплекса способствует высокому поглощению рентгеновского излучения делая такие вещества прекрасными кандидатами на роль рентгеноконтрастных препаратов.

С другой стороны – наличие люминесцентных свойств, а именно яркая эмиссия в области наименьшего поглощения живых тканей (550-900 нм) и высокие (до 70%) значения квантовых выходов люминесценции [115, 118]. Более того, известно, что такие кластерные комплексы способны выступать в роли эффективных фотосенсибилизаторов в процессах генерации синглетного кислорода [122, 125, 126, 131]. Наличие таких свойств позволяет предположить их перспективность в таких областях как люминесцентная визуализация живых систем или фотодинамическая терапия.

3.1 Водорастворимые октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения

Одним из важных требований, предъявляемых к веществам, рассматриваемым с точки зрения изучения на живых системах является хорошая растворимость или, как минимум, способность образовывать устойчивые коллоиды, в воде при рН крови равном 7.4, а также стабильность исследуемых растворов в этих условиях продолжительное время.

3.1.1 Исследование гексацианидных комплексов в биомедицинских приложениях

3.1.1.1 Рентгеноконтрастные свойства кластерных комплексов молибдена и рения

Одними из наиболее хорошо изученных кластерных комплексов молибдена и рения и при этом хорошо растворимых в воде, являются гексацианидные кластерные комплексы состава $Me_x[\{M_6Q_8\}(CN)_6]$ ($Me = Na, K; M = Mo, Re; Q = S, Se, Te, Cl, Br, I$). Такие соединения с одной стороны обладают кластерным ядром, состоящим из тяжелых элементов и, как следствие, рентгеноконтрастны, а с другой стороны катионы натрия или калия, а также CN-лиганды рентгенопрозрачны, т.е. не вносят существенного вклада в поглощение рентгеновского излучения. Все это делает их кандидатами для изучения рентгеноконтрастных свойств. Таким образом, совокупность всех этих свойств позволило нам оценить вклад именно “кластерного ядра” в рентгеноконтрастность водных растворов различных кластерных комплексов рения и молибдена.

Для первичной оценки рентгеноконтрастности были выбраны следующие соединения: $K_4[\{Re_6S_8\}(CN)_6]$, $K_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$, $K_4[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]$, $K_6[\{Mo_6S_8\}(CN)_6]$, $K_6[\{Mo_6Se_8\}(CN)_6]$, $K_2[\{Mo_6Br_8\}(CN)_6]$ и $K_2[\{Mo_6I_8\}(CN)_6]$. Для этого приготовленные водные растворы указанных комплексов в эквимольной концентрации (0,0895 М; 0,0448 М; 0,0224 М) помещались в многолуночный планшет с плоским дном и изучались при помощи компьютерного томографа (рис. 55). В качестве положительного контроля использовался коммерческий рентгеноконтрастный препарат Омнипак (Omnipaque®) содержащий в качестве рентгеноконтрастного вещества Йогексол (Iohexol) (рис. 56).

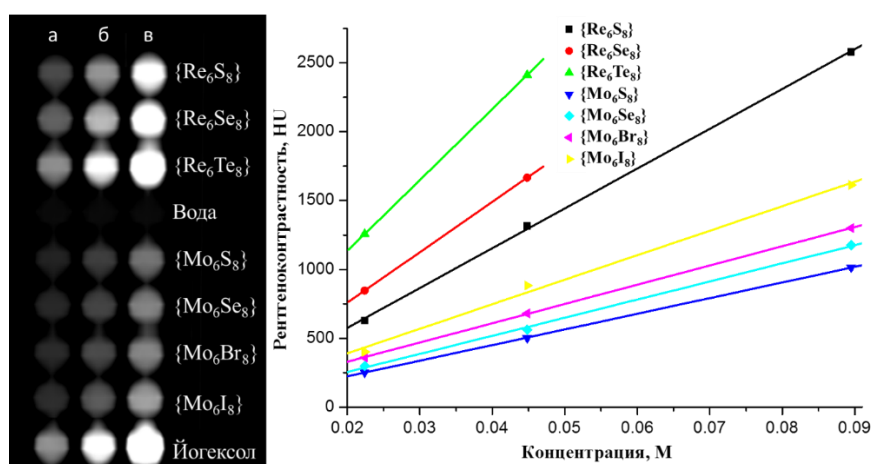


Рис. 55. Компьютерная томограмма многолуночного планшета содержащего различные гексацианидные кластерные комплексы и Йогексол (слева); зависимость рентгеновской плотности в ед. Хаунсфилда (HU) от концентрации кластерных комплексов (справа)

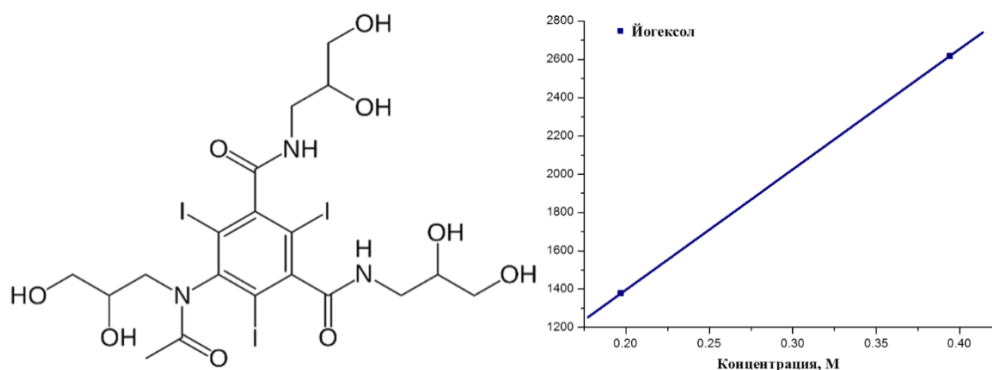


Рис. 56. Структура молекулы Йогексола (*слева*); зависимость рентгеновской плотности в ед. Хаунсфилда (HU) от концентрации Йогексола (*справа*)

Т а б л и ц а 11

Рентгеновская плотность водных растворов гексацианидных кластерных комплексов и Йогексола в шкале Хаунсфилда

Кластерный комплекс	Рентгеновская плотность, HU			Молярная рентгеновская плотность, [HU/M]
	0,0224 М водный раствор	0,0448 М водный раствор	0,0895 М водный раствор	
$K_4[Re_6S_8(CN)_6]$	630	1315	2579	28937±570
$K_4[Re_6Se_8(CN)_6]$	846	1666	3071	36607
$K_4[Re_6Te_8(CN)_6]$	1257	2412	3071	51563
$K_6[Mo_6S_8(CN)_6]$	252	502	1014	11370±72
$K_6[Mo_6Se_8(CN)_6]$	299	561	1176	13168±510
$K_2[Mo_6Br_8(CN)_6]$	360	680	1300	13989±103
$K_2[Mo_6I_8(CN)_6]$	400	882	1612	17816±1285
	0.197 М водный раствор	0.394 водный раствор	0.788 водный раствор	
Йогексол	1377	2617	3071	6294
Вода	18	24	21	

Как видно из таблицы 11, значения рентгеновской плотности для 0,0895 М растворов $K_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ и $K_4[Re_6Te_8(CN)_6]$, а также 0,788 М раствора Йогексола соответствуют 3071 HU, что является верхней границей диапазона измеряемой рентгеновской плотности используемого оборудования и для расчетов не использовались. Полученные данные, а именно молярная рентгеновская плотность, вычисляемая из тангенса угла наклона аппроксимированной прямой зависимости рентгеновской плотности от концентрации исследуемого образца, является численным показателем эффективности рентгеноконтрастности. Очевидно, что поскольку одна молекула кластерного комплекса содержит большее количество тяжелых элементов (6 атомов металла и 8 мостиковых лигандов)

в сравнении с Йогексом (3 атома иода), молярная рентгеновская плотность для них в несколько раз превосходит такую для иодистого контраста. Таким образом, исследование октаэдрических металлокластерных комплексов с точки зрения возможности их применения в качестве рентгеноконтрастных препаратов весьма оправдано.

Поскольку, первый оценочный эксперимент показал весьма высокую рентгеновскую контрастность различных кластерных комплексов, но оценка рентгеноконтрастности была проведена лишь по 2 – 3 точкам, следующим этапом исследований было более тщательное изучение таких свойств. Для этого, была получена серия кластерных комплексов с общей формулой $\text{Na}_n[\{\text{M}_6\text{X}_8\}(\text{CN})_6]$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, n = 4; \text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}; n = 6; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; n = 2$), а также гетерометаллический комплекс $\text{Na}_6[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$.

Для более точного определения рентгеновской плотности кластерных комплексов был сделан планшет, содержащий водные растворы всех соединений с равными концентрациями и с последующим двукратным разбавлением растворов вплоть до концентраций равных 1/32 от исходных. В качестве положительного контроля сравнения был использован Йогексол, а также проводилось сравнение с водой и воздухом для контроля точности проводимого эксперимента (рис. 57а). В случае комплекса $\text{Na}_6[\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{Na}_6[\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ не удалось достичь концентрации 0,131 М, в связи с чем первая точка отсутствует на планшете. Более того, в данном эксперименте был использован более современный компьютерный томограф, обладающий большей верхней границей диапазона измеряемой рентгеновской плотности. Также были получены снимки планшета с использованием ангиографа (рис. 57б,в).

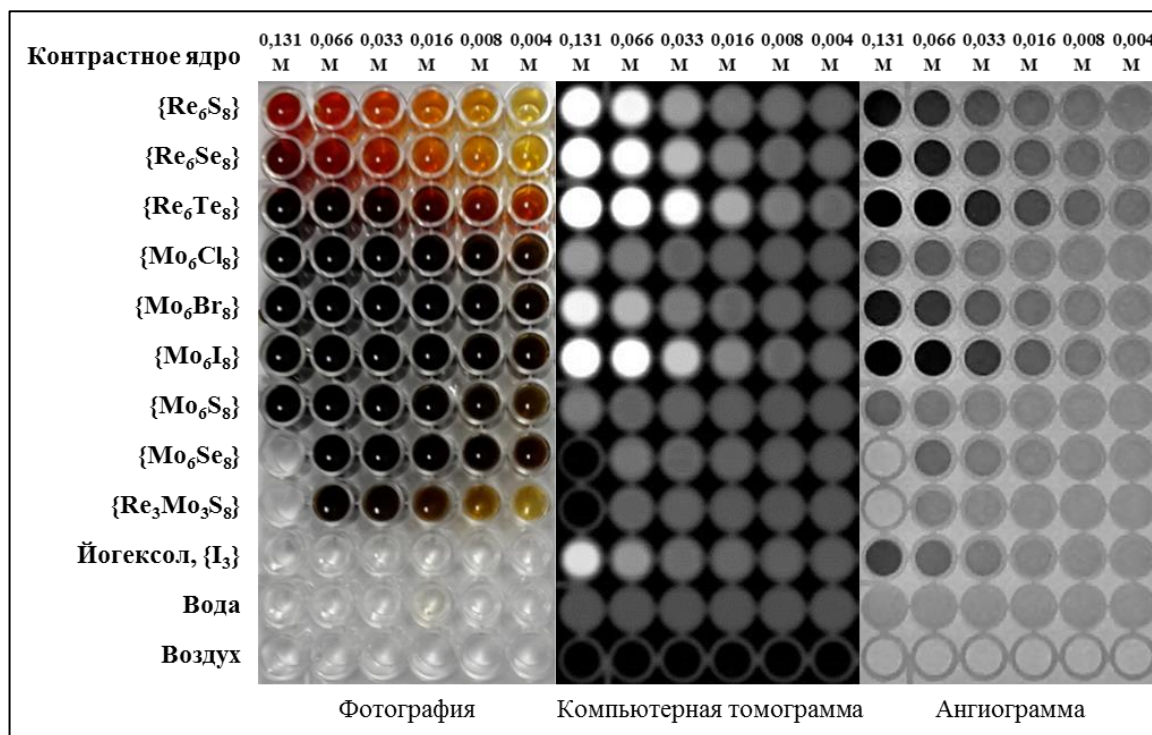


Рис. 57. а) Фотография б) томограмма и в) ангиограмма планшета, содержащего водные растворы кластерных комплексов с равными концентрациями и их двукратными разведениями

Значения рентгеноконтрастности в шкале Хаунсфилда, (таблица 12), а также молярная рентгеновская плотность (рис. 58), соответствующая тангенсу угла наклона интерполированной прямой зависимости рентгеновской плотности от концентрации вещества, были определены из массива данных, полученных на компьютерном томографе (рис. 57б), с помощью программы eFilm Workstation® 3.4. Данные получены при усреднении рентгеноконтрастности в окружности площадью 2 см².

Из таблицы 12 видно, что наибольшей молярной рентгеновской контрастностью обладают комплексы, содержащие в своем составе кластерные ядра {Re₆Te₈}²⁺, {Re₆Se₈}²⁺, {Re₆S₈}²⁺ и {Mo₆I₈}⁴⁺, превосходящие Йогексол в 4.7, 2.9, 2.2 и 3.8 раза, соответственно. Остальные комплексы показали либо близкие, либо более низкие результаты по сравнению с коммерческим препаратом.

Основываясь на полученных результатах рентгеновской контрастности кластерных комплексов молибдена и рения различного состава, можно выбрать четыре структурных единицы – кластерные ядра {Re₆Q₈}²⁺ (Q = S, Se, Te) и {Mo₆I₈}⁴⁺, как перспективные объекты для дальнейших исследований в качестве рентгеноконтрастных препаратов.

Т а б л и ц а 12

Значения рентгеновской плотности (со среднеквадратичным отклонением) водных растворов кластерных комплексов и Йогексола в шкале Хаунсфилда

Кластерное ядро	Рентгеновская плотность, HU						Молярная рентгеновская плотность, [HU/M]
	0,131 М	0,066 М	0,033 М	0,016 М	0,008 М	0,004 М	
{Re ₆ S ₈ }	2859 ± 239	1641 ± 74	747 ± 48	346 ± 26	263 ± 18	150 ± 14	21731 ± 784
{Re ₆ Se ₈ }	3804 ± 343	2027 ± 183	1032 ± 95	505 ± 28	223 ± 20	211 ± 9	28814 ± 497
{Re ₆ Te ₈ }	6250 ± 607	3386 ± 194	1754 ± 126	895 ± 26	428 ± 25	226 ± 35	47466 ± 946
{Mo ₆ Cl ₈ }	714 ± 41	414 ± 30	180 ± 27	97 ± 11	42 ± 8	30 ± 9	5511 ± 217
{Mo ₆ Br ₈ }	1595 ± 104	981 ± 46	425 ± 19	208 ± 44	167 ± 6	111 ± 8	12060 ± 663
{Mo ₆ I ₈ }	2920 ± 250 [#]	2487 ± 97	1189 ± 46	533 ± 25	222 ± 31	188 ± 9	38006 ± 1127
{Mo ₆ S ₈ }	582 ± 27	279 ± 17	152 ± 9	117 ± 13	62 ± 8	42 ± 4	4148 ± 166
{Mo ₆ Se ₈ }	–	443 ± 18	183 ± 24	162 ± 7	98 ± 11	57 ± 7	5843±701
{Re ₃ Mo ₃ S ₈ }	–	328 ± 18	163 ± 9	92 ± 8	46 ± 8	28 ± 6	4810±91
{I ₃ }	1374 ± 76	657 ± 38	267 ± 15	215 ± 9	140 ± 14	83 ± 9	10079±512
Вода*	14 ± 3	9 ± 5	5 ± 4	8 ± 3	6 ± 5	8 ± 5	
Воздух**	–963 ± 78	–977 ± 48	–984 ± 34	–991 ± 25	–988 ± 27	–987 ± 30	

[#] Данное значение является выбросом, вероятно за счет выпадения осадка в процессе эксперимента ввиду гидролиза кластерного комплекса.

*Значение рентгеновской контрастности должно быть близко нулевому значению.

**Значение рентгеновской контрастности должно быть близко значению –1000.

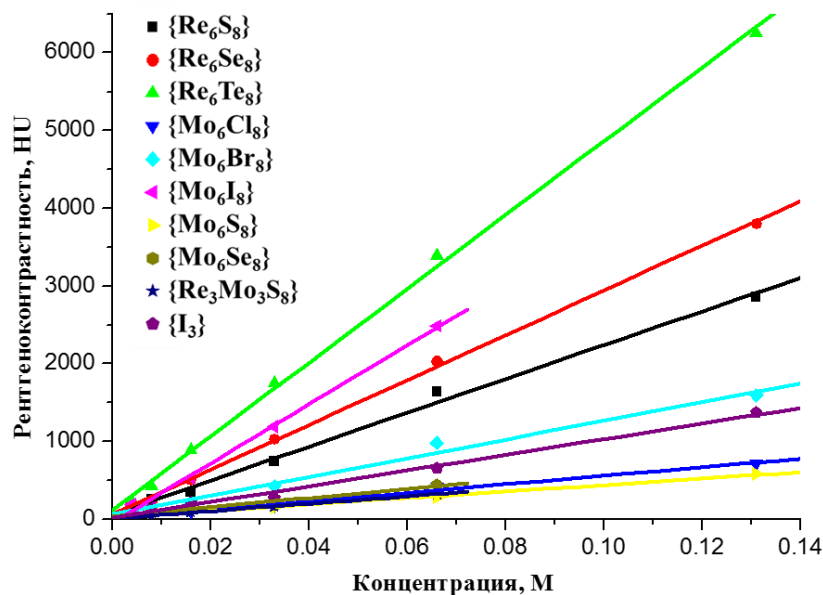


Рис. 58. Зависимость рентгеновской плотности в ед. Хаунсфилда (HU) от концентрации кластерных комплексов и Йогексола

3.1.1.2 Фотосенсибилизационные свойства $K_4\{Re_6Q_8\}(CN)_6$ ($Q = S, Se, Te$)

Кроме вышеописанных рентгеноконтрастных свойств, гексацианидные октаэдрические кластерные комплексы рения также обладают флуоресценцией в красной/ближней инфракрасной областях спектра описанной в статье [456]. Кроме того, в работе [426] авторы успешно продемонстрировали способность наночастиц диоксида кремния содержащих кластерные комплексы $[\{Re_6S_8\}(Bu_3P)_5X]X$ и $[\{Re_6S_8\}(Et_3P)_5X]X$ ($X = Br, I$) выступать в качестве фотосенсибилизаторов процесса генерации синглетного кислорода. Наличие таких свойства для кластерных комплексов рения сподвигло нас провести эксперименты по изучению фотосенсибилизационных свойств растворов кластерных комплексов $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se, Te$).

Первый оценочный эксперимент был проведен аналогично литературным данным с использованием органической ловушки на синглетный кислород – 2,3-дифенил-*para*-диоксена [73]. Для этого были получены кластерные комплексы $(Bu_4N)_4[\{Re_6S_8\}(CN)_6]$, $(Bu_4N)_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$ и $(Ph_4P)_4[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]$, растворены в дейтерированном ацетоне с добавлением 2,3-дифенил-*para*-диоксена, растворы были насыщены кислородом и облучены видимым светом ($\lambda \geq 400$ нм). В результате облучения синглетный кислород, образовавшийся за счет переноса энергии с возбужденного кластерного комплекса на триплетный кислород, взаимодействует с органической молекулой-ловушкой что приводит к образованию продукта – этиленгликольдибензоата. Детектирование продукта реакции производилось по спектрам 1H ЯМР, где отчетливо видны пики, относящиеся к протонам *a* и *b*, отмеченным на рис. 59, таблица 13.

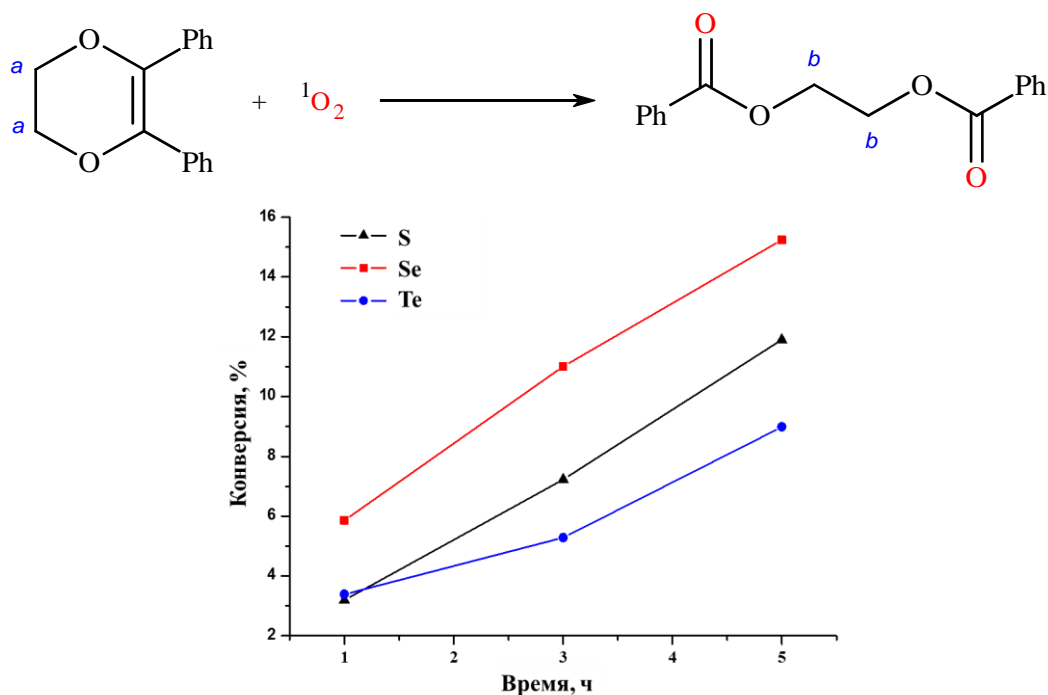


Рис. 59. Взаимодействие 2,3-дифенил-*para*-диоксена с синглетным кислородом (*сверху*); конверсия 2,3-дифенил-*para*-диоксена в этиленгликоль дибензоат в присутствии кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{2-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) после облучения видимым светом ($\lambda \geq 400$ нм) (*снизу*)

Т а б л и ц а 13

Конверсия 2,3-дифенил-*para*-диоксена в этиленгликоль дибензоат в присутствии кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{2-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) после облучения видимым светом ($\lambda \geq 400$ нм)

Комплекс	Конверсия, %			$\Phi_{эм}^a$
	1 ч	3 ч	5 ч	
$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$	3,19	7,23	11,9	0,056
$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$	5,86	11,01	15,24	0,140
$(\text{Ph}_4\text{P})_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$	3,39	5,28	8,99	0,004

^a[456]

Полученные результаты показывают, что наиболее значение конверсии достигается для кластерного комплекса содержащего атомы селена в кластерном ядре, в то время как теллур-содержащий кластер проявляет наименьшее значение конверсии ловушки. Эти данные хорошо коррелируют с литературными значениями квантовых выходов люминесценции приведенных в таблице 13.

Более детальное исследование фотосенсибилизационных свойств гексацианидных кластерных комплексов рения было проведено для растворов соединений $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) в H_2O и D_2O . Все полученные данные приведены в таблице 14.

**Фотофизические характеристики кластерных комплексов в сравнении
с фотосенсибилизатором TPPS**

Соединение	Раств-ль	τ_{T0} , мкс	$\Phi_{эм}$	k_{O_2} , $M^{-1}c^{-1}$	$F_T^{O_2}(O_2)$	$F_T^{O_2}(air)$	Φ_{Δ}	τ_{Δ} , мкс
$K_4[\{Re_6S_8\}(CN)_6]$	H ₂ O	1,7	0,009 ^a	$(4,9 \pm 0,6) \times 10^8$	0,56	0,35	–	–
$K_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$	H ₂ O	2,1	0,015 ^a	$(7,5 \pm 0,3) \times 10^8$	0,68	0,25	–	–
$K_4[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]$	H ₂ O	0,41	0,004 ^a	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^9$	0,61	0,19	–	–
$K_4[\{Re_6S_8\}(CN)_6]$	D ₂ O	15	0,07	$(3,7 \pm 0,1) \times 10^8$	0,89	0,64	0,57	45
$K_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$	D ₂ O	27	0,19	$(7,2 \pm 0,1) \times 10^8$	0,97	0,85	0,59	31
$K_4[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]$	D ₂ O	0,61	< 0,01	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^9$	0,69	0,26	0,22	18
TPPS	D ₂ O	330	–	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^9$	1,00	1,00	0,62 ^b	51

τ_{T0} – время жизни триплетного возбужденного состояния; k_{O_2} – константа скорости взаимодействия возбужденного триплетного состояния с молекулой кислорода; $F_T^{O_2}(X) = 1 - \tau_T/\tau_{T0}$ – доля возбужденных триплетных состояний, затухающих молекулярным кислородом в растворе насыщенном кислородом ($X = O_2$) и воздухом ($X = air$); Φ_{Δ} – квантовый выход синглетного кислорода; τ_{Δ} – время жизни синглетного кислорода; TPPS – 5,10,15,20-тетракис(4-сульфonatoфенил)порфирин
^a[456]; ^b[457]

Значения квантовых выходов люминесценции $\Phi_{эм}$ и времен жизни триплетных состояний τ_{T0} измеренные в D₂O превосходят таковые для измеренных в H₂O. Такое поведение указывает на то, что передача энергии из возбужденных состояний в колебательные моды растворителя является важным процессом в безызлучательной дезактивации. Очевидно, что более сильное взаимодействие между молекулами кластера и окружающими молекулами H₂O приводит к большему значению константы скорости безызлучательной дезактивации и, следовательно, к более низким значениям $\Phi_{эм}$, чем в D₂O.

Интенсивность люминесценции и время жизни триплетного состояния зависят от концентрации кислорода, что позволяет предположить, что все три кластерных комплекса могут фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода. Константы скорости k_{O_2} для тушения триплетных состояний кислородом воздуха возрастают в ряду S < Se < Te (рис. 60, таблица 14).

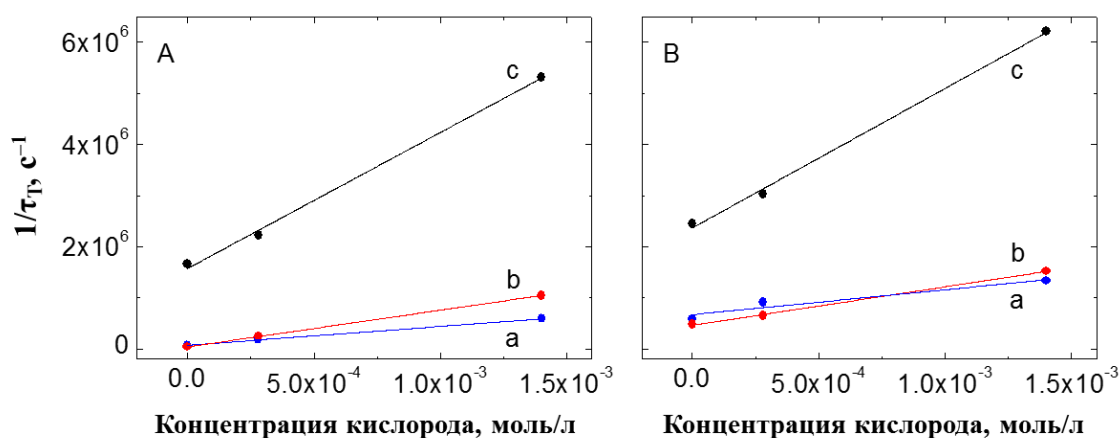


Рис. 60. Анализ Штерна-Фольмера тушения возбужденного триплетного кластерных комплексов $K_4[\{Re_6S_8\}(CN)_6]$ (a), $K_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$ (b) и $K_4[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]$ (c) молекулярным кислородом в D₂O (A) и H₂O (B)

Изучение образования синглетного кислорода с разрешением по времени измеряли в растворе D₂O насыщенном кислородом для увеличения времени жизни ¹O₂, которое составляет всего ~3,5 мкс в H₂O [458]. Эффективность образования ¹O₂ оценивалось путем сравнения амплитуд люминесценции ¹O₂, создаваемых кластерными комплексами, с TPPS, использованным в качестве стандарта. Учитывая эффективность образования синглетного кислорода, кластерные комплексы K₄[{Re₆S₈}(CN)₆] и K₄[{Re₆Se₈}(CN)₆] являются хорошими фотосенсибилизаторами в D₂O с высокими значениями Φ_Δ, равными 0,57 и 0,59, соответственно (таблица 14). Меньшее значение Φ_Δ, равное 0,22 для K₄[{Re₆Te₈}(CN)₆], согласуется с тем фактом, что время жизни триплетных состояний в дезоксигенированном растворе D₂O (0,61 мкс) не значительно превышает таковое в насыщенном кислородом растворе (0,19 мкс), что указывает на то, что только 69% состояний тушатся молекулярным кислородом. Аналогичные значения для K₄[{Re₆S₈}(CN)₆] и K₄[{Re₆Se₈}(CN)₆] составляют 89 и 97%, соответственно (таблица 14). Таким образом, безызлучательная дезактивация триплетных состояний K₄[{Re₆Te₈}(CN)₆] более эффективна, чем тушение этих состояний молекулярным кислородом в бимолекулярном процессе.

Мы также проанализировали время жизни синглетного кислорода, продуцируемого соответствующими кластерными комплексами. Уменьшение значений τ_Δ в серии S > Se > Te указывает на то, что кластерные комплексы сами тушат синглетный кислород и что эффективность этого процесса возрастает в серии S < Se < Te. На основании этих данных K₄[{Re₆Te₈}(CN)₆], демонстрирует наибольшую эффективность самотушения.

Используя данные, представленные в таблице 14, мы можем качественно проанализировать значения Φ_Δ в физиологических жидкостях, таких как цитоплазма клетки, которые недоступны для прямых измерений. Квантовый выход образования ¹O₂ задается уравнением Φ_Δ = Φ_T × F_T × S_Δ, где Φ_T – квантовый выход образования триплетных состояний, а F_T – доля триплетных состояний, затухенных кислородом в экспериментальных условиях, т.е. эффективность улавливания кислорода, а S_Δ – эффективность образования ¹O₂ во время тушения триплетных состояний кислородом, на которую не влияют растворители одинаковой, или схожей полярности [459]. Таким образом, достаточно эффективная дезактивация триплетных состояний с помощью растворителя (низкие значения F_T) в насыщенных воздухом растворах H₂O по сравнению с D₂O указывает на то, что кластерные комплексы будут иметь более низкие значения Φ_Δ в клетках, чем измеренные в D₂O.

Основываясь на полученных данных, можно сделать вывод, что кластерные комплексы K₄[{Re₆S₈}(CN)₆] и K₄[{Re₆Se₈}(CN)₆] являются достаточно эффективными фотосенсибилизаторами процесса генерации синглетного кислорода, в то время как K₄[{Re₆Te₈}(CN)₆] обладает весьма посредственными фотосенсибилизационными свойствами.

3.1.1.3 Рентгенолюминесцентные свойства $K_4\{Re_6Q_8\}(CN)_6$ ($Q = S, Se, Te$)

Помимо возбуждения ультрафиолетовым/видимым светом, шестиядерные кластерные комплексы молибдена и вольфрама могут возбуждаться под электронным пучком или рентгеновскими лучами [125, 255, 460]. Однако, в литературе отсутствуют какие-либо данные, касающиеся рентген-индуцированной люминесценции октаэдрических кластерных комплексов рения. Чтобы заполнить этот пробел, нами впервые были исследованы рентгенолюминесцентные свойства гексацианидных комплексов рения $K_4\{Re_6Q_8\}(CN)_6$ ($Q = S, Se, Te$). Спектры рентген-индуцированной люминесценции изучали для порошковых образцов (рис. 61). Полученные спектры, нормализованные на число молей вещества, идентичны соответствующим спектрам фотолюминесценции [456], что говорит о возникновении идентичных возбужденных состояний в обоих случаях.

Для удобства сравнения полученных данных, нами был введен параметр χ_x , который является интегралом левой половины спектра, нормированного на число молей исследуемого вещества. Из полученных данных (рис. 61, таблица 15) видно, что, как и в случае с квантовым выходом фотолюминесценции, показатели χ_x убывают в ряду $Se > S \gg Te$.

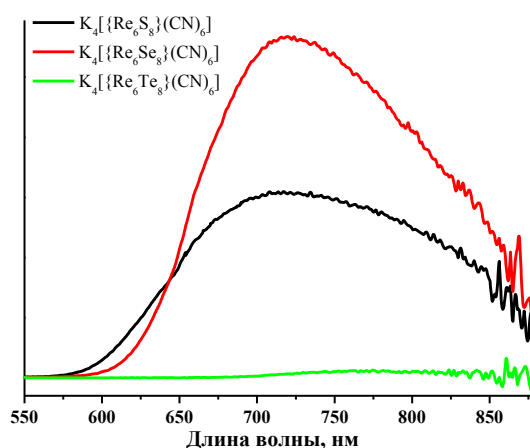


Рис. 61. Корректированные спектры рентгенолюминесценции порошков $K_4\{Re_6Q_8\}(CN)_6$ ($Q = S, Se, Te$)

Т а б л и ц а 15

Параметры рентгенолюминесценции кластерных комплексов $K_4\{Re_6Q_8\}(CN)_6$

Соединение	$\lambda_{эм}, \text{нм}$	χ_x	$\Phi_{эм}$
$K_4\{Re_6S_8\}(CN)_6$	720	761	0,009 ^a
$K_4\{Re_6Se_8\}(CN)_6$	720	1807	0,015 ^a
$K_4\{Re_6Te_8\}(CN)_6$	770	125	0,004 ^a

^a[456]

Такое поведение кластерных комплексов позволяет предполагать, что данные комплексы могут выступать как в качестве агентов для рентген-индуцированной люминесцентной визуализации, так и как перспективные рентген-индуцируемые фотосенсибилизаторы в процессах генерации синглетного кислорода. Такие свойства кластерных комплексов позволяют говорить о перспективности их исследования в концепции "Деер-

PDT" [461]. "Deep-PDT" или глубинная фотодинамическая терапия предлагает использование для возбуждения люминофоров ближнее ИК или рентгеновское излучения, которые, как известно, свободно проникают вглубь живых тканей и, как следствие, могут активировать процессы генерации синглетного кислорода напрямую в области опухоли внутри организма.

3.1.1.4 Изучение влияния $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) на биологические системы

Как можно видеть из предыдущих глав, гексаанидные кластерные комплексы рения обладают весьма интересными свойствами с точки зрения практических биомедицинских приложений. Так, комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$, где $\text{Q} = \text{S}$ или Se , интересны прежде всего с точки зрения их фотосенсибилизационных свойств, в то время как кластерный комплекс, где $\text{Q} = \text{Te}$ – с точки зрения его высокой рентгеноконтрастности. Поскольку, токсичность соединений играет решающую роль для их возможного применения в биологических и медицинских приложениях, одной из первых задач стало изучение их токсических показателей как на культурах клеток, так и на животных. Однако, отметим, что для устранения токсического влияния катионов K^+ биологические исследования проводились на натриевых солях кластерных комплексов.

3.1.1.4.1 Цитотоксичность кластерных комплексов $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$),

Цитотоксичность (*т.е. токсическое воздействие комплексов на культуры клеток*) кластерных комплексов была изучена на трех различных клеточных линиях, а именно на раковой клеточной линии карциномы гортани человека (Нер-2), эпителиальной карциномы шейки матки человека (HeLa) и нормальной клеточной линии фибробластов легких эмбриона человека (MRC-5). Кластерный комплекс $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ исследовался лишь на 2 клеточных линиях: Нер-2 и MRC-5. В качестве основного метода оценки цитотоксичности использовался МТТ-тест (*колориметрический тест для оценки метаболической активности клеток*).

Клетки инкубировали с $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6$ и $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6$ в широком диапазоне концентраций от 3,9 до 1000 мкМ (для $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ в диапазоне от 4 до 1024 мкМ). Полученные результаты (рис. 62-63, таблица 16) демонстрируют различия в значениях концентрации полумаксимального ингибирования (IC_{50}) в зависимости, как от клеточной линии, так и от атомов халькогена в кластерном ядре. Так, цитотоксичность сильно зависит от атомов халькогена в кластерных соединениях и уменьшается в ряду $\text{S} > \text{Se} \gg \text{Te}$. Также, можно сказать, что раковые клеточные линии HeLa и Нер-2 оказываются менее устойчивыми к кластерным комплексам, чем нормальные клетки MRC-5. Однако различия невелики и не позволяют говорить о селективной токсичности между опухолевыми и нормальными клетками. Отметим, что ранее было показано, что кластерный комплекс $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]^{3-}$ обладает селективностью к опухолевым клеткам [435].

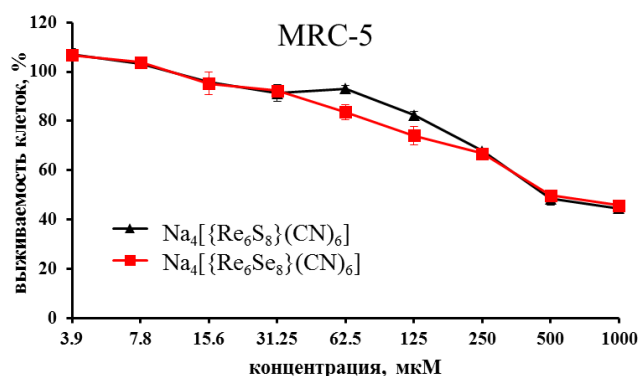
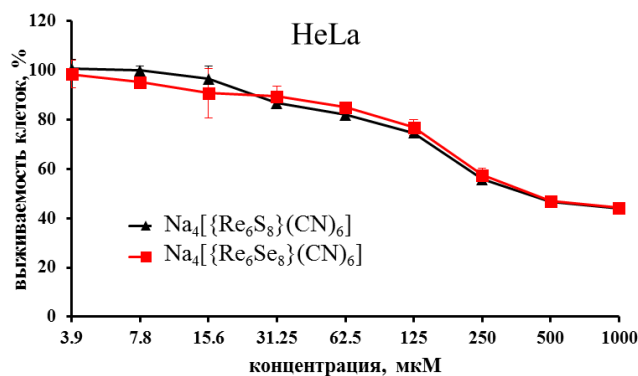
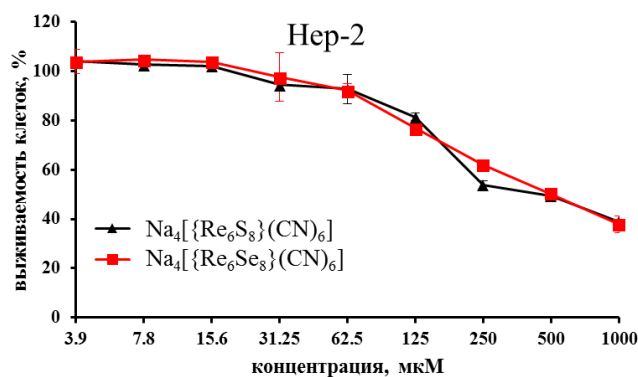


Рис. 62. Влияние $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) на жизнеспособность клеток линий Hep-2, HeLa и MRC-5, определённое с помощью МТТ-теста

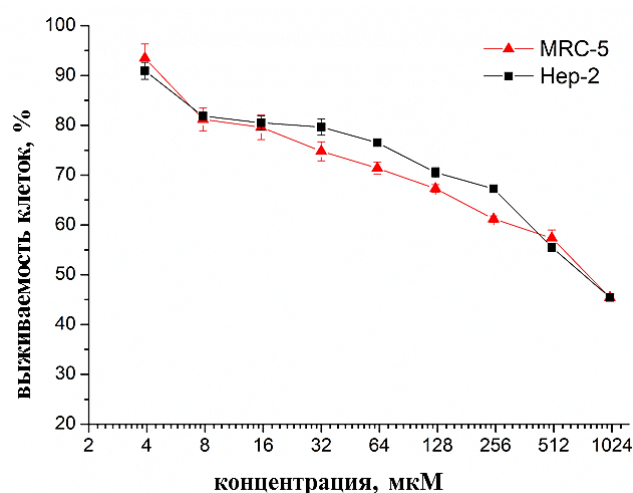


Рис. 63. Влияние $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) на жизнеспособность клеток линий Hep-2 и MRC-5, определённое с помощью МТТ-теста

Т а б л и ц а 16
Цитотоксичность кластерных комплексов $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) на различных клеточных культурах

$\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6$	IC ₅₀ , мкМ		
	Hep-2	HeLa	MRC-5
Q = S	417±4	401±7	471±13
Q = Se	478±8	410±5	551±21
Q = Te	721±36	–	815±41

3.1.1.4.2 Оценка острой токсичности $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) на мышинной модели

Кроме изучения токсических показателей на клеточных культурах, не менее важным исследованием является детальное изучение влияния кластерных комплексов на организм животных. Для проведения такого исследования, четырём группам мышей вводились 3 кластерных комплекса $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) в дозировке по 500 мг(Re) на 1 кг массы животного, что соответствует дозе в 725,8 мг($\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6$)/кг, 893,7 мг($\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6$)/кг и 1067,9 мг($\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$)/кг.

В результате внутривенного введения комплекса $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ в дозе 500 мг(Re)/кг в течение 1х суток погибла одна мышь, остальные жили на протяжении всего

эксперимента без каких-либо признаков интоксикации. Внутривенная инъекция комплекса $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ в дозе 500 мг (Re)/кг привела к гибели двух мышей. В то же время, введение $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ в дозе 500 мг(Re)/кг вызвало мгновенную смерть животного, в связи с чем доза была уменьшена в 2 раза. После снижения дозы $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ до 250 мг(Re)/кг 3 мыши жили на протяжении всего эксперимента, одна погибла в течение 1х суток после инъекции.

У выживших мышей во всех опытных группах в течение всего эксперимента не наблюдали признаков интоксикации, изменения массы тела и потребления пищи и воды.

Морфологический анализ внутренних органов выживших животных выявил негативное воздействие на печень высоких доз кластерных комплексов, введенных внутривенно. После инъекции $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ в дозе 250 мг(Re)/кг на гистологических препаратах печени наблюдались дистрофические изменения гепатоцитов, особенно в области печеночных триад. После инъекции $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ в дозе 500 мг(Re)/кг, дистрофические изменения гепатоцитов были менее выражены, несмотря на большую вводимую дозу. После введения $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ в дозе 500 мг(Re)/кг ткань печени была в лучшем состоянии, чем после введения $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$. Морфологический анализ почек, селезенки, легких и сердца выживших животных не показал каких-либо структурных изменений по сравнению с животными контрольной группы.

Результаты данного исследования показали, что характер внутреннего лиганда имеет значительное влияние на острую токсичность октаэдрических кластерных комплексов рения. Таким образом, кластерный комплекс на основе $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$ наиболее безопасен для дальнейшего биомедицинского применения. Единственным внутренним органом, на который внутривенное введение исследуемых соединений оказывает негативное влияние, является печень.

3.1.1.5 Детальное изучение кластерного комплекса рения $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ с точки зрения рентгеноконтрастных свойств

Из данных, описанных в предыдущих главах, видно, что с одной стороны наиболее рентгеноконтрастным кластерным комплексом является соединений содержащее кластерное ядро $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$, а с другой именно $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ имеет наименьшую токсичность как для клеточных культур, так и для мышей. Именно по этой причине следующим этапом работы стало более детальное изучение такого кластерного комплекса с точки зрения его возможного применения в качестве рентгеноконтрастных агентов.

3.1.1.5.1 Синтез и кристаллическая структура $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{DMF}$

Кластерный комплекс $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ ранее в литературе описывался лишь как промежуточный продукт в смеси с NaCN и охарактеризован как индивидуальная фаза не был [415]. По этой причине, в настоящей работе был предложен метод синтеза и очистки

данного кластерного комплекса, а также получен монокристалл гексасольвата $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{DMF}$ и определена его кристаллическая структура.

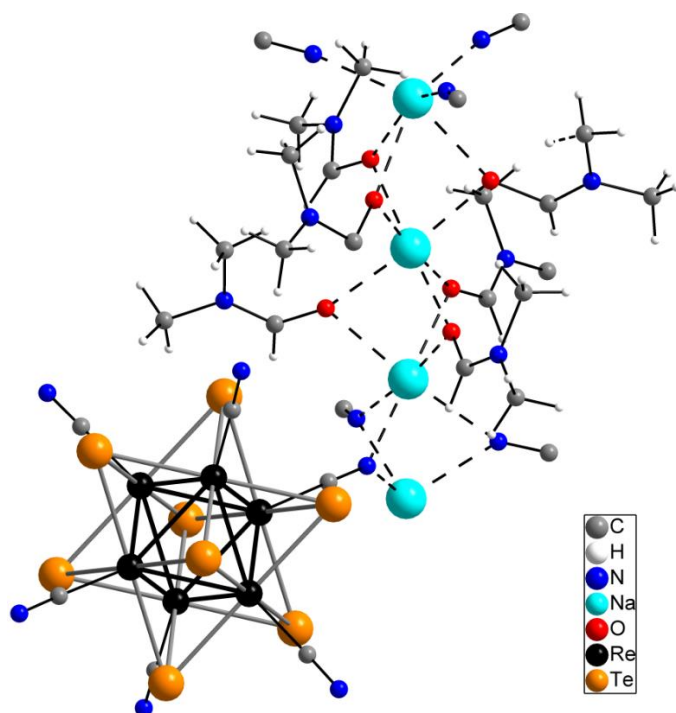


Рис. 64. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{DMF}$

Т а б л и ц а 17

Кристаллографические данные для кластерного комплекса

$\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{DMF}$ (I)

Параметр	I
Эмпирическая формула	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_{12}\text{Na}_4\text{O}_6\text{Re}_6\text{Te}_8$
Молекулярная	2824,66
Сингония	Кубическая
Пр.гр.	$P 2_1 3$
Z	4
T (К)	150(2)
a (Å)	17,5639(4)
V (Å ³)	5418,3(2)
$\rho_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	3,463
μ (мм ⁻¹)	17,650
Размер кристалла	0,07 × 0,06 × 0,06
Диапазон измерений угла θ (°)	2,01 - 27,50
Пределы по h, k, l	$-22 \leq h \leq 22$ $-22 \leq k \leq 13$ $-22 \leq l \leq 15$
Число измеренных отражений	29698
Число независимых отражений	4159
Число уточняемых параметров	186
R_{int}	0,0563
GOOF	1,058
R_1^a/wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	0,0380/0,0848
R_1^a/wR_2^b (все отражения)	0,0562/0,0901
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	2,445/-0,959

Так взаимодействие $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с избытком NaCN при температуре 600°C в герметичной кварцевой ампуле приводит к образованию $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$. Для того чтобы отделить полученный кластерный комплекс от избытка NaCN и других продуктов реакции, реакционную смесь растворяли в воде, фильтровали и затем кластерный комплекс осаждали из супернатанта добавлением избытка Ph_4PCl . Целевое соединение, а именно

$\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$, было получено замещением катионов тетрафенилфосфония в $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ путем добавления NaBPh_4 . Монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в раствор $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ в диметилформамиде. Соединение кристаллизуется в кубической пространственной группе $P 2_1 3$, $Z = 4$. Кристаллографические данные приведены в таблице 17. По данным рентгеноструктурного анализа исследуемый комплекс кристаллизуется в виде гексасольвата, а именно $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{DMF}$ (рис. 64).

Средние межатомные расстояния составляют 2,6841, 2,6925 и 2,086 Å для связей Re–Re, Re–Te и Re–C соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными для других гексацианидных кластерных комплексов [345, 415].

3.1.1.5.2 Внутриклеточное проникновение и локализация кластерного комплекса $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$

Данные цитотоксических исследований для кластерного комплекса $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ представлены в п. 3.1.1.4.1. В данном исследовании линия раковых клеток Нер-2 была выбрана в качестве стандартной и в дальнейшем все проведенные нами исследования на клеточных культурах проводились на данной линии клеток. Такой подход позволяет нам сравнивать цитотоксические показатели разных кластерных комплексов. Клеточная линия MRC-5 была выбрана поскольку является широко используемой неопухоловой клеточной линией в исследованиях цитотоксичности *in vitro* [462-464]. Как отмечалось выше, кластерный комплекс $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ обладает наименьшей цитотоксичностью среди гексацианидных кластерных комплексов рения ($\text{IC}_{50} = 478$ мкМ для Нер-2). Такой невысокий показатель цитотоксичности является очень многообещающим результатом, поскольку анализ цитотоксичности в культуре клеток *in vitro* является моделью для оценки повреждения клеток, которое может следовать за введением лекарственного средства *in vivo*.

Поскольку октаэдрические кластерные комплексы рения обладают люминесцентными и рентгеноконтрастными свойствами, мы изучили кинетику клеточного поглощения $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ и его внутриклеточную локализацию с использованием проточной цитометрии, лазерной конфокальной и просвечивающей электронной микроскопий без какого-либо дополнительного окрашивания флуоресцентным зондом или контрастным агентом.

Так исследование влияния продолжительности инкубации клеток с $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ на поглощение кластерного комплекса было изучено методом проточной цитометрии. На рис. 65а-б представлены результаты этого исследования в виде средней интенсивности люминесценции количества люминесцентных событий в зависимости от времени инкубации. Результаты показали, что количество люминесцентных клеток быстро увеличивалось и составляло $57 \pm 7\%$ уже после 15 минут инкубации и $79 \pm 5\%$

после 30 минут инкубации клеток с $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ (рис. 65б). После чего наблюдалось медленное увеличение количества люминесцентно-положительных клеток и после 24 ч периода инкубации люминесцентный отклик был у $97 \pm 3\%$ клеток. Максимальное значение клеточного проникновения было достигнуто после 32 ч инкубации и составило $99,3 \pm 0,7\%$.

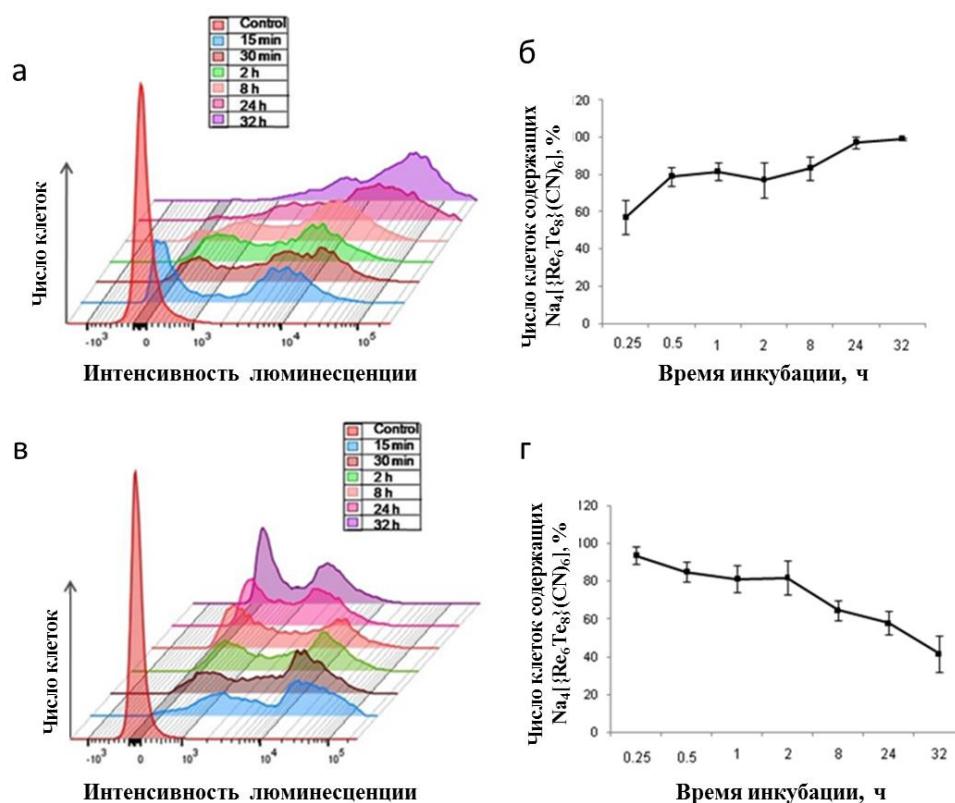


Рис. 65. Кинетика (а,б) внутриклеточного проникновения $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ и (в,г) выведения из клеток линии Нер-2

Определение кинетики выведения кластерного комплекса из клеток также проводили методом проточной цитометрии. Поскольку, более 99% клеток были люминесцентно-положительными после 32 ч инкубации, исследование кинетики выведения комплекса из клеток проводили именно после 32 ч периода инкубации. В результате проведенных экспериментов было показано, что кластерный комплекс медленно выводится из клеточной культуры в течение первых 2 ч, после чего скорость выведения кластерного комплекса значительно падала, при этом даже через 32 часа содержание кластерного комплекса оставалось весьма на высоком уровне (рис. 65в-г).

Так как, уже при 24 ч инкубации, кластерный комплекс включался в 95% клеток, данное время инкубации было выбрано для анализа клеточной локализации с использованием методов лазерной конфокальной и просвечивающей электронной микроскопий. Ярво-красная люминесценция на изображениях, полученным методом КЛСМ клеток Нер-2, инкубированных с кластерным комплексом (рис. 66), показывает диффузную и не компартментализированную внутриклеточную локализацию $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ с возможной внутриядерной локализацией.

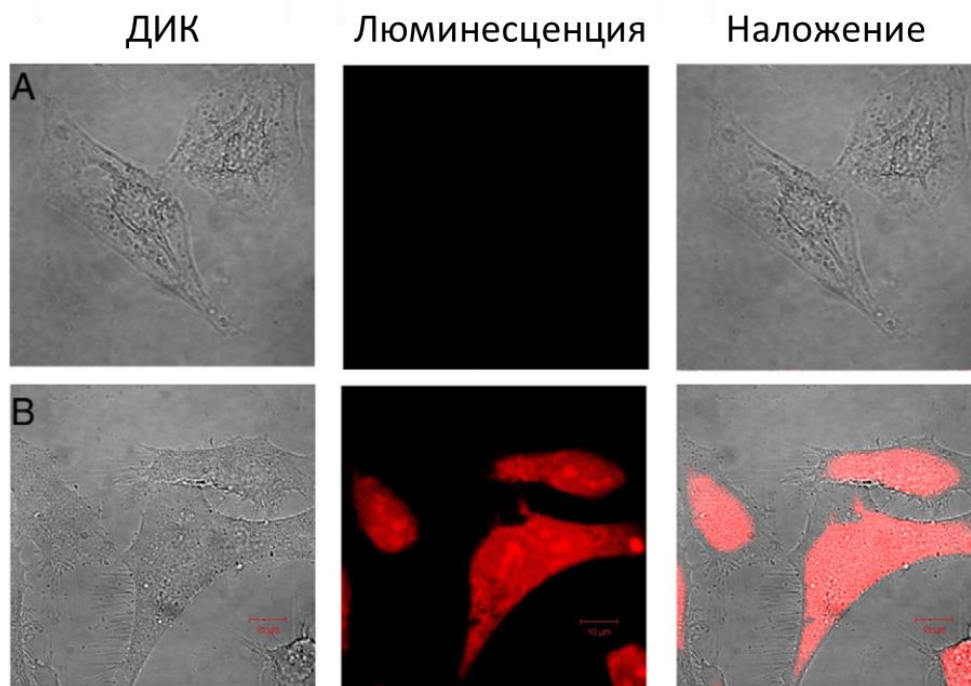


Рис. 66. Микрофотографии, полученные методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии клеток Нер-2: а) контрольные клетки, б) после инкубирования с $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$

Изображения ПЭМ с встроенным элементным анализом (картирование по атомам рения) показали, что рений локализован диффузно по всей цитоплазме и ядру клетки (рис. 67). Способность октаэдрических комплексов рения локализоваться в цитоплазме и в ядре клеток также была продемонстрирована в нескольких исследованиях [8, 435]. Мы предполагаем, что кластерный комплекс проходит сквозь клеточную мембрану диффузным путем ввиду его небольшого размера. Кроме того, интересно отметить, что ПЭМ-изображения клеток, инкубированных с кластерным комплексом, очень контрастны по сравнению с контрольными клетками. Это наблюдение свидетельствует о возможном применении таких кластерных комплексов в качестве альтернативных контрастных агентов для ПЭМ.

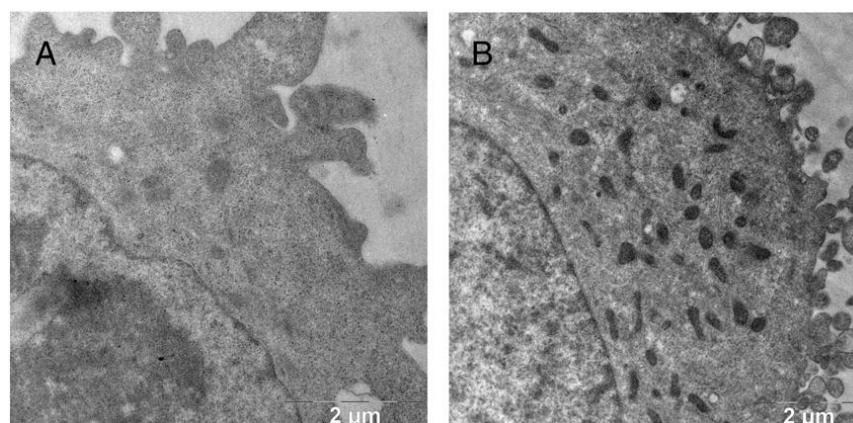


Рис. 67. Микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии клеток Нер-2: А) контрольные клетки, В) после инкубирования с $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$

Способность $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ проникать в клетки весьма благоприятна с точки зрения его возможного применения в качестве агентов для фотодинамической терапии,

биовизуализации и ПЭМ [465, 466], но нежелательна при рассмотрении данного кластерного комплекса с точки зрения внутрисосудистого контрастного агента [467], поскольку может привести к повреждению клеток организма после введения препарата.

3.1.1.5.3 Острая токсичность водного раствора $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ на лабораторных мышах

Оценочные данные по острой токсичности кластерного комплекса $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$, приведенные в п. 3.1.1.4.2, показывают, что данный кластерный комплекс обладает наименьшей токсичностью, в сравнении с серу- и селенсодержащими кластерными комплексами. Так, введение комплекса в дозе 500 мг (Re)/кг (или 1067,9 мг($\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$)/кг) не привело к гибели лабораторных мышей, а морфологический анализ тканей внутренних органов, за исключением печени, не выявил каких-либо структурных изменений по сравнению с животными контрольной группы.

По этой причине, определение полулетальной дозы LD_{50} (средняя доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы) для кластерного комплекса $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ является первым шагом к пониманию токсического воздействия кластерного комплекса на организм животных, что позволит заложить основу для последующих исследований субхронической и хронической токсичности таких соединений.

Для определения значения LD_{50} было использовано 70 мышей, разделенных на 7 групп по 10 особей (5 мужского и 5 женского пола) и введены растворы кластерного комплекса в дозах 50, 150, 300, 500, 650 и 750 мг(Re)/кг (рис. 68а). Так, после введения кластерного комплекса в дозе до 300 мг(Re)/кг включительно не было выявлено никакого токсического воздействия комплекса. Однако, введение дозы в 500 мг(Re)/кг привело к гибели 5 мышей в первые сутки эксперимента. 8 мышей умерли в группе, получившей дозу в 650 мг(Re)/кг, и все мыши умерли в последней группе, используя дозу в 750 мг(Re)/кг (рис. 68б). Таким образом, средняя летальная доза равна 507 ± 39 мг(Re)/кг, что соответствует 1082 ± 83 мг($\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$)/кг. Согласно проекту классификации токсичности химических веществ в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 [468] исследуемое соединение можно отнести к четвертому, самому безопасному классу соединений.

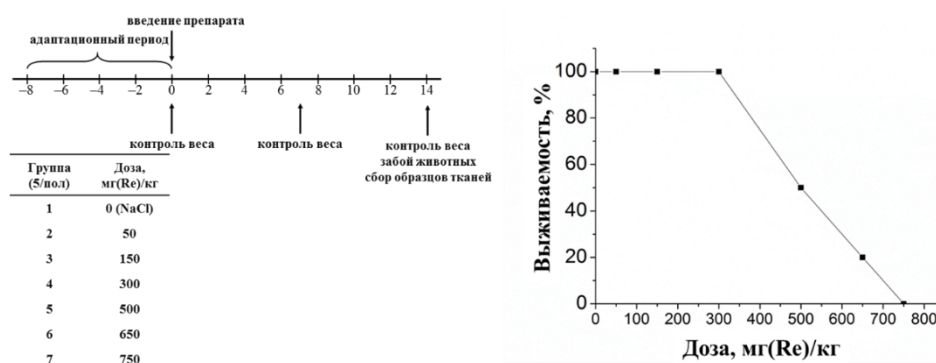


Рис. 68. а) Дизайн эксперимента по определению острой токсичности $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$; б) Процент выживших мышей после введения 0,1 мл раствора кластерного комплекса в различных дозах

У выживших животных из всех обработанных групп не наблюдалось необычного поведения в течение экспериментального периода. Только у мышей из групп с высокими

дозами (500, 650 и 750 мг(Re)/кг) симптомы отравления (пассивное поведение, гипопноз и тремор) проявлялись в первый день после инъекции.

Гематологический анализ, биохимический анализ крови и морфологический анализ, проведенный через 2 недели после внутривенной инъекции кластерного комплекса, показали, что не было статистически значимых различий между группами животных, что свидетельствует о хорошей переносимости внутривенной инъекции $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ в больших дозах *in vivo*.

3.1.1.5.4 Анализ распределения кластерных комплексов по внутренним органам лабораторных животных

Анализ содержания рения в различных внутренних органах у мышей, после введения $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$, в дозе 300 мг (Re)/кг при помощи метода ИСП-АЭС, показал, что рений в основном распределяется в печени и почках. Количество рения в каждом образце приведено в таблице 18, рис. 69. Количество рения во всех измеряемых органах увеличивались сразу после инъекции комплекса. В печени высокая концентрация рения обнаруживалась в течение первых 3 ч после внутривенной инъекции $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$, после чего достаточно быстро понижалась. В тоже время кластерный комплекс быстро выводится из сердца, селезенки и крови через мочевые пути, и мы можем наблюдать значительное снижение уровня содержания рения уже через 1 ч, после чего остаточное содержание постепенно снижалось в течение 7 дней. Однако при этом наблюдается повышение концентрации рения в почках, т.е. повышенное содержание рения наблюдается в интервале от 1 ч до 48 ч после внутривенного введения комплекса. Мы предполагаем, что кластерный комплекс может диффундировать из крови в клетки почечных протоков, поскольку кластерное соединение воздействует на эти клетки в течение длительного периода. Другими словами, клетки почечных протоков «инкубируются» с кластерным соединением, выводящимся из организма через мочевую систему. Как можно видеть из данных кинетики клеточного поглощения *in vitro*, описанных в предыдущей главе, кластерное соединение $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ способно быстро проникать в клетки и медленно выводится из них. Эти факты могут объяснить медленное выведение рения из почек в течение длительного периода.

Т а б л и ц а 18

Распределение кластерного комплекса $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ во внутренних органах мышей*

Время после введения	Печень	Сердце	Почки	Селезенка	Кровь
10 мин	451,45 ± 32,9	281,93 ± 38,07	608,59 ± 122,12	211,51 ± 50,75	385,06 ± 126,59
1 час	351,41 ± 98,59	108,55 ± 8,62	231,52 ± 25,68	122,35 ± 2,46	64,98 ± 16,66
3 часа	375,72 ± 25,77	77,17 ± 6,62	248,59 ± 38,64	98,18 ± 14,89	51,71 ± 1,69
6 часов	101,49 ± 28,55	51,45 ± 6,69	270 ± 21,41	83,98 ± 14,21	19,96 ± 10,02
24 часа	61,45 ± 4,24	35,24 ± 1,93	383,59 ± 38,64	75,28 ± 2,51	3,25 ± 0,06
48 часов	62,9 ± 2,79	50,48 ± 11,45	428,59 ± 90	76,53 ± 12,37	2,29 ± 1,02
7 дней	28,55 ± 1,56	22,9 ± 2,03	87,83 ± 4,13	51,16 ± 3,26	0,12 ± 0,04

*Результаты получены методом ИСП-АЭС на рений (мкг(Re)/г(ткани)) после внутривенного введения $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ в дозе 300 мг(Re)/кг.

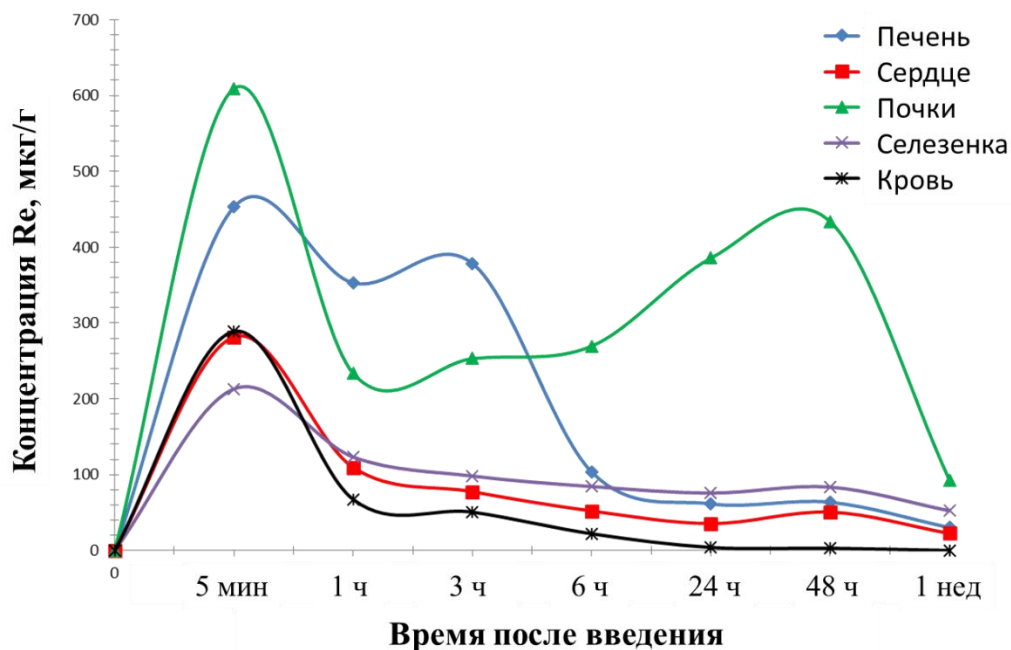


Рис. 69. Графическое отображение распределения рения во внутренних органах мышей от времени

Стоит упомянуть, что чуть раньше мы также изучали распределение кластерного комплекса рения $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$ методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения также была получена карта распределения кластерного комплекса по органам лабораторных крыс. Полученные данные (таблица 19), достаточно хорошо согласуются с аналогичными для $Na_4[Re_6Te_8(CN)_6]$, однако кроме того для $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$, также наблюдалось накопление кластера в селезенке, что в свою очередь делает перспективным разработку на его основе препаратов, предназначенных для диагностики и лечения лимфопролиферативных заболеваний.

Таблица 19

Распределение кластерного комплекса $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$ во внутренних органах крыс*

Ткани и органы крысы	Относительное содержание Re в тканях
Печень	1,83
Селезенка	1,52
Миокард свободной стенки левого желудочка	0,38
Корковое вещество почек	0,87
Мозговое вещество почек	1,70
Скелетная мышца	0,33
Красный костный мозг	0,25

*Результаты получены методом РФА-СИ. В таблице представлено относительное содержание рения в тканях после внутрибрюшинного введения $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$ в дозе 200 мг/кг.

3.1.1.5.5 Ангиография лабораторной крысы с использованием водного раствора $\text{Na}_4\{\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6\}$

Принимая во внимание низкую *in vitro* и *in vivo* токсичность и, несмотря на клеточное проникновение $\text{Na}_4\{\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6\}$, мы провели ангиографический эксперимент на крысе с использованием кластерного соединения в качестве сосудистого контрастного вещества. Поскольку комплекс содержащий $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}$ -кластерное ядро имеет высокую рентгеноконтрастность нам удалось получить изображения кровеносных сосудов с небольшим диаметром достаточно высокого качества и четкости (рис. 70). Так, четыре изображения, приведенные на рис. 70 являются кадрами из видео, которые демонстрируют наиболее важные моменты ангиографии. рис. 70А демонстрирует тело крысы перед инъекцией, и мы можем видеть только скелет животного. рис. 70В,С демонстрируют процесс инъекции, и мы можем четко различить бедренную вену, подвздошную вену, нижнюю полую вену, сердце и легочную артерию крысы. На рис. 70D показано тело крысы после того, как введенный раствор распространился по сосудам, и мы можем наблюдать только скелет крысы.

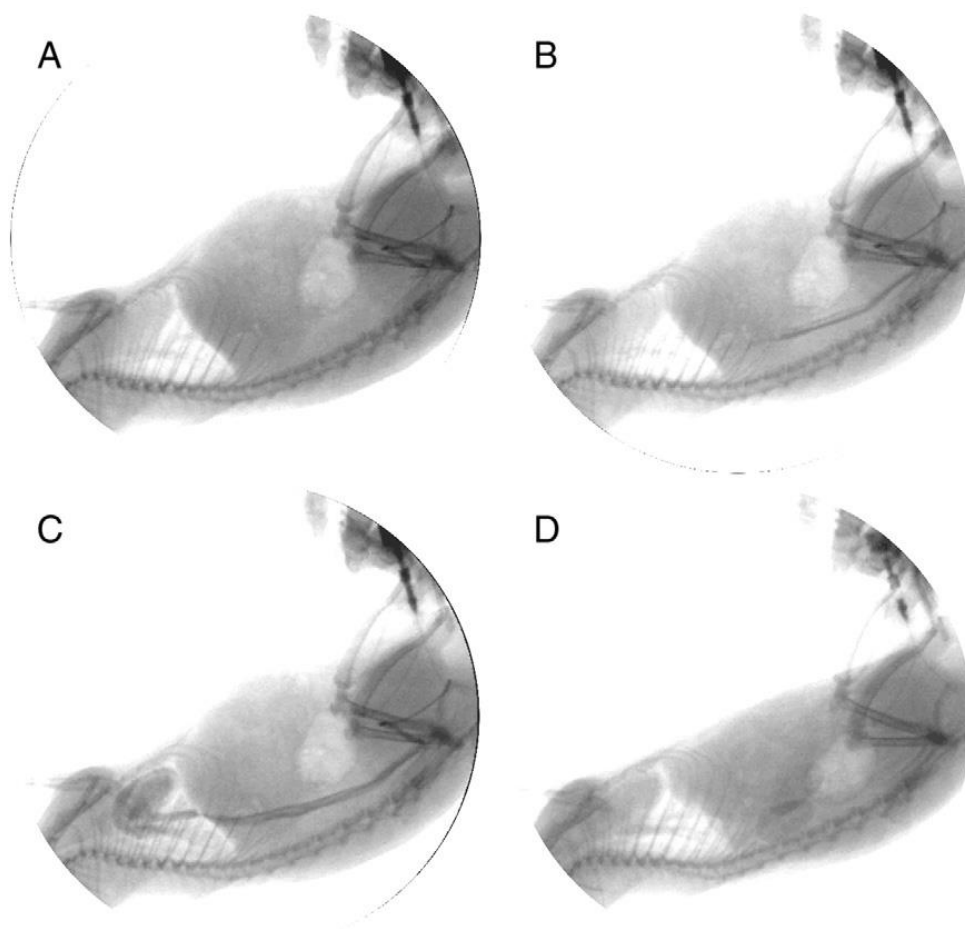


Рис. 70. Ангиограмма живой лабораторной крысы с использованием раствора $\text{Na}_4\{\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6\}$ в качестве рентгеноконтрастного препарата (А) до введения, (В) через 0,05 с после введения, (С) через 2 с после введения и (D) через 4 с после введения препарата

3.1.1.6 Изучение кластерных комплексов рения $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) с точки зрения фотодинамической терапии и люминесцентной визуализации

Кроме высоких рентгеноконтрастных свойств, кластерные комплексы также обладают заметными фотосенсибилизационными свойствами процесса генерации синглетного кислорода (см. п.3.1.1.3). По этой причине изучение фотоиндуцированной цитотоксичности кластерных комплексов $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) также представляется весьма интересной задачей.

3.1.1.6.1 Внутриклеточное проникновение и локализация

Любой фотосенсибилизатор, который подразумевается использовать в живых системах, должен обладать двумя важными параметрами, а именно низкой темновой и высокой фотоиндуцированной цитотоксичностью. Кроме того, если для внутрисосудистых рентгеноконтрастных препаратов важно отсутствие клеточного поглощения, то в случае фотосенсибилизаторов способность проникать внутрь клетки является краеугольным.

Как описано в предыдущей главе (п. 3.1.1.5.2), кластерный комплекс $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ достаточно быстро проникает внутрь клеток линии Нер-2 и локализуется диффузно по всей цитоплазме и ядру клетки. Аналогичный эксперимент был проведен и для кластерных комплексов $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6$ и $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6$.

По данным проточной цитометрии (рис. 71) кластерные комплексы $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) также проникают в клетку. Однако в отличие от $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ скорость проникновения ниже. Так через 15 минут инкубации клеток Нер-2 с $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6$ количество люминесцентно-положительных клеток наблюдалось лишь у $5 \pm 3\%$ клеток, а для $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6$ у $30 \pm 12\%$. В то же время для комплекса $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ это значение составляло $57 \pm 7\%$. Такая тенденция, а именно наихудшее проникновение комплекса с атомами серы в кластерном ядре и наилучшее для теллуридного комплекса сохраняется вплоть до 24 часов инкубации: $61 \pm 10\%$ для $\text{Q} = \text{S}$, $90 \pm 10\%$ для Se и $97 \pm 3\%$ для Te .

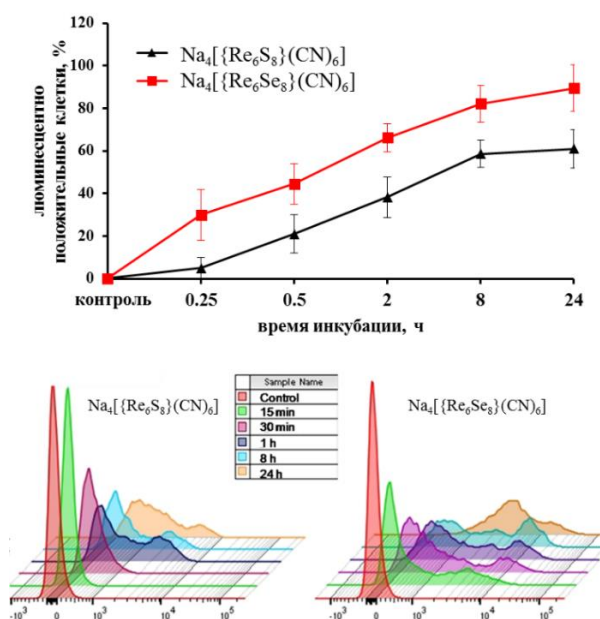


Рис. 71. Кинетика внутриклеточного проникновения $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) на линии Нер-2

Исследование локализации кластерных комплексов в клетке, был проведен методами конфокальной лазерной сканирующей, а также просвечивающей электронной микроскопией (рис. 72-73). Полученные данные подтверждают проникновение кластерных комплексов внутрь клетки. Стоит упомянуть, что клетки инкубированные с кластерным комплексом $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ проявляют большую интенсивность внутриклеточного свечения, что обуславливается как лучшими люминесцентными свойствами самого кластерного комплекса, так и его лучшим проникновением в сравнении с $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$.

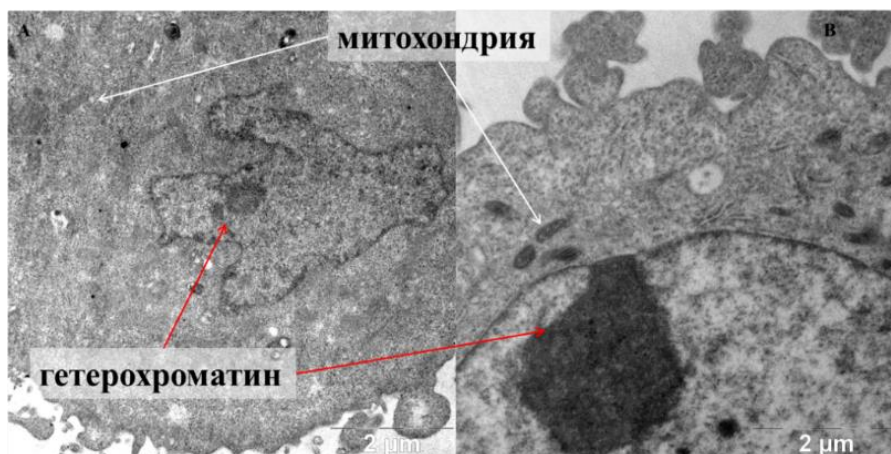


Рис. 72. Микрофотографии, полученные методом ПЭМ клеток Нер-2: после инкубации с $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ (слева) и $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ (справа)

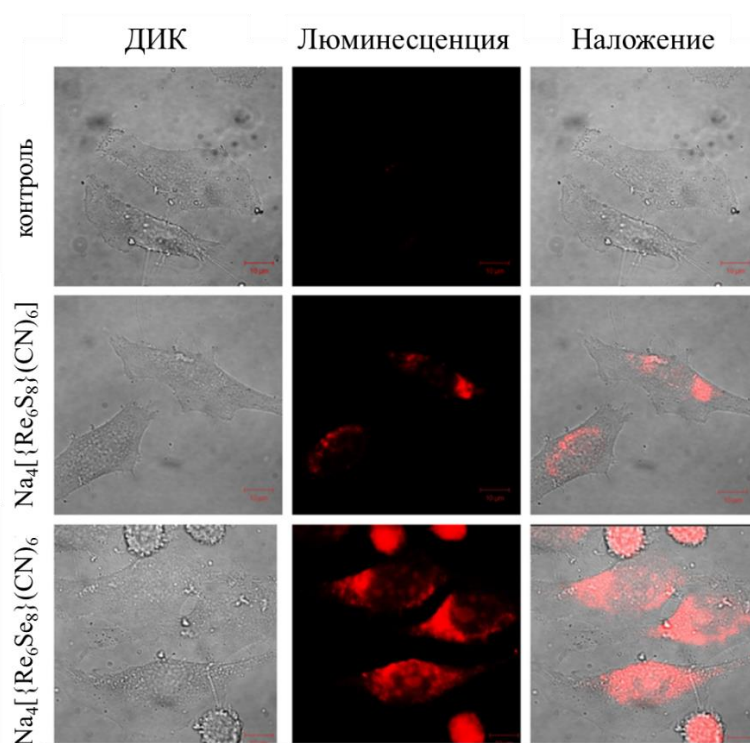


Рис. 73. Микрофотографии, полученные методом КЛСМ клеток Нер-2, контрольные клетки, после инкубации с $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$

Элементное картирование по атомам рения (рис. 74), полученное при помощи ПЭМ, показывает распределение кластерных комплексов по всему внутриклеточному

пространству. Однако наблюдается более высокое контрастирование митохондрий и гетерохроматина, что свидетельствует о наличии некой тропности к накоплению кластерных комплексов именно в этих клеточных органеллах. Кроме того, концентрация кластеров в ядре является самой высокой вблизи ядерной мембраны, что предполагает проникновение кластера из эндоплазматического ретикулума в ядерные поры. Такая локализация указывает на то, что $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$ накапливаются в области с самой высокой плотностью белка, что является положительным фактором при рассмотрении кластерных комплексов с точки зрения их фотосенсибилизационных свойств.

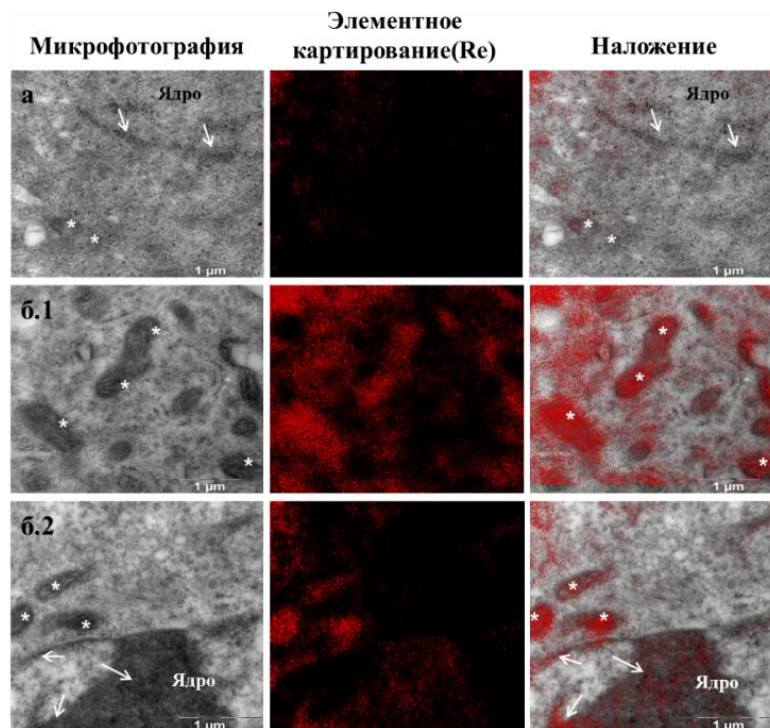


Рис. 74. Элементное картирование по атомам рения клеток линии Нер-2 после инкубирования с а) $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и б) $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$; звездочки – митохондрии, стрелки – гетерохроматин (увеличение $\times 12\,000$)

3.1.1.6.2 Фотоиндуцированная цитотоксичность

Оценка фотоиндуцированной цитотоксичности кластерных комплексов $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) проводилась на клеточной линии Нер-2. Для этого, во-первых, было количественно оценен уровень внутриклеточного окислительного стресса, вызванного кластерными комплексами в клетках Нер-2 после фотооблучения с использованием проникаемого для клеток 5,6-карбокситетракарбокси-2',7'-дихлорфлуоресцеина диацетата (DCFH-DA). Этот флуоресцентный зонд чувствителен к окислению активными формами кислорода (АФК), в том числе синглетного кислорода. Клетки, инкубированные в чистой культуральной среде и с добавлением H_2O_2 , то есть независимой от облучения АФК, использовались в качестве отрицательного и положительного контролей, соответственно. В присутствии H_2O_2 интенсивность флуоресценции DCFH-DA указывает на высокий уровень АФК, тогда как уровень АФК в клетках, инкубированных в чистой среде, незначителен как до, так и после облучения (рис. 75).

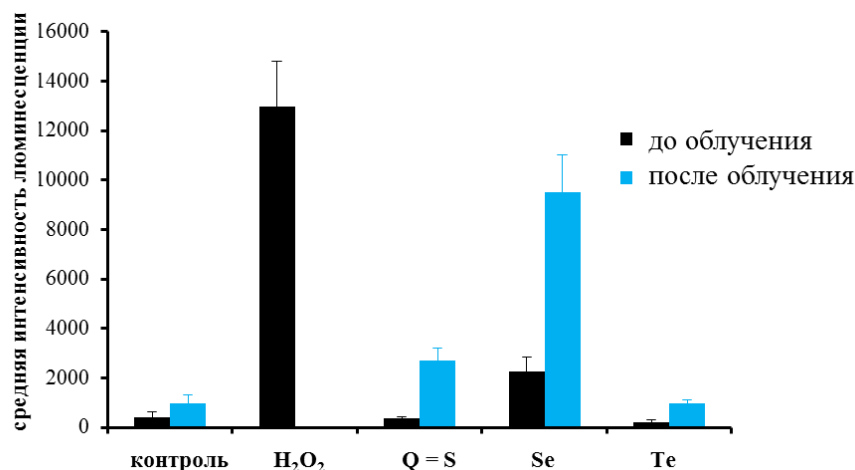


Рис. 75. Детектирование и количественное определение уровня генерации АФК внутри клеток Нер-2, инкубированных с $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Клетки, инкубированные с $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$, демонстрируют ярко-зеленую флуоресценцию после облучения, что является четким признаком фотопродукции АФК. Сравнение средней интенсивности флуоресценции показывает, что $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ фотосенсибилизирует примерно в 3 раза более высокий уровень АФК, чем $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$, тогда как фотопродукция АФК $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ находится в пределах уровня отрицательного контроля (рис. 75). Такое различие между $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ может быть связано с более эффективным поглощением света в видимой области (рис. 76) и более эффективным накоплением $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ в клетках (рис. 71). Отсутствие продуцирования АФК в случае $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$, несмотря на то, что оно обладает лучшими абсорбционными свойствами, может быть связано с самым низким квантовым выходом образования синглетного кислорода и наиболее эффективным самотушением $^1\text{O}_2$ из всей серии.

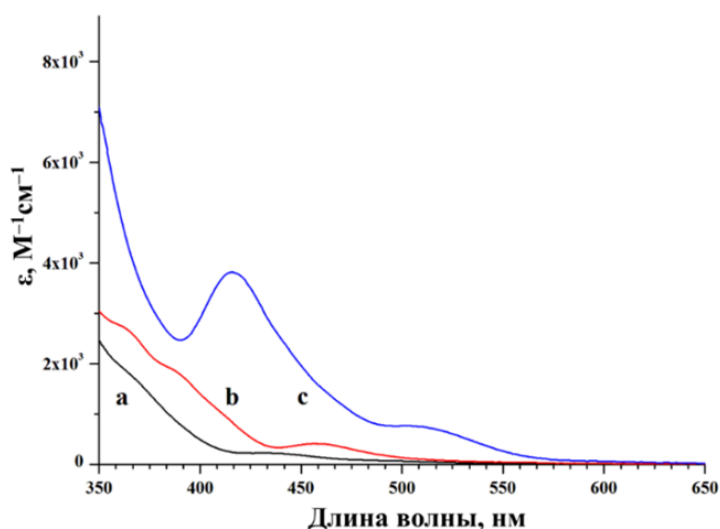


Рис. 76. Электронные спектры поглощения кластерных комплексов $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$ в D_2O

Во-вторых, была оценена фотоиндуцированная цитотоксичность кластерных комплексов *in vitro* по отношению к клеткам Нер-2. Для этого клеточную культуру обрабатывали кластерными комплексами $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$ в диапазоне концентраций от 12,5 до

100 мкМ: т.е. с использованием концентраций с незначительной темновой цитотоксичностью (рис. 62-63). Затем обработанные и необработанные контрольные клетки облучали галогенной лампой мощностью 500 Вт с использованием светового фильтра ($\lambda \geq 400$ нм) (рис. 77). Согласно нашим данным, $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ являются умеренно фототоксичными по отношению к клеткам Нер-2, тогда как $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ не проявлял никакой фототоксичности (рис. 77). Стоит отметить, что $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ является наиболее фототоксичным среди исследованных гексацианидных кластерных комплексов рения. Таким образом, выживаемость клеток после обработки 50 мкМ $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и облучения составила $87 \pm 9\%$ ($94 \pm 10\%$ без облучения), но $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ снизил выживаемость до $77 \pm 6\%$ ($95 \pm 8\%$). Гораздо более значительный эффект может быть достигнут после обработки 100 мкМ $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ ($63 \pm 2\%$ против $90.0 \pm 0,4\%$ без облучения).

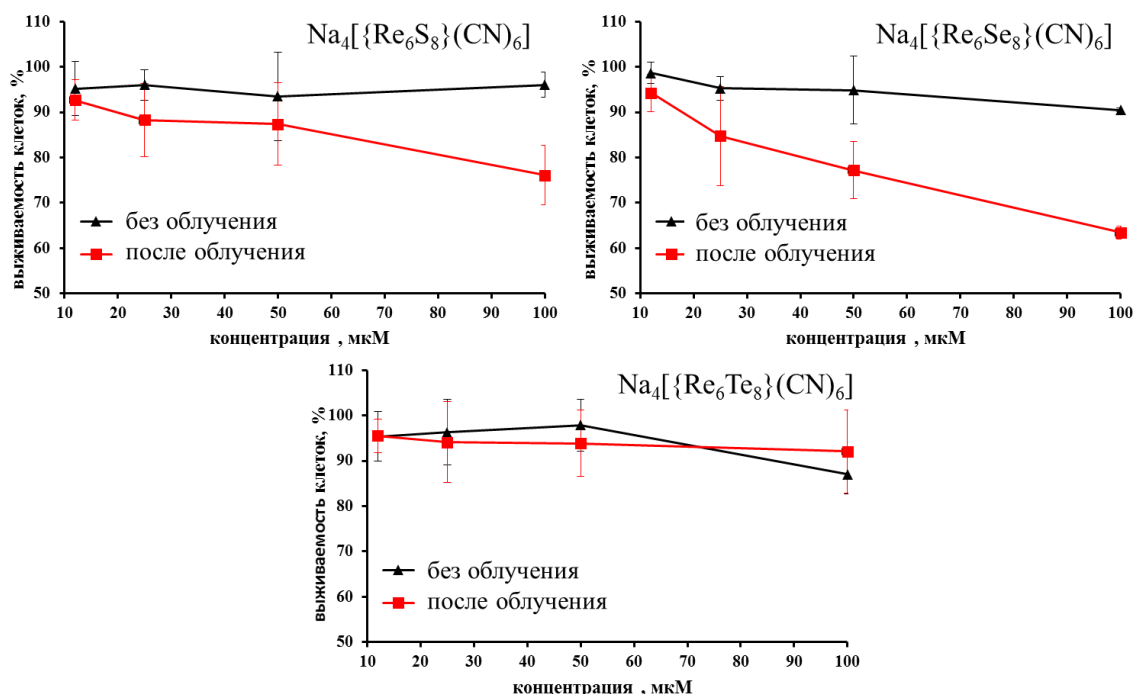


Рис. 77. Фотоиндуцированная цитотоксичность $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$ на клетках Нер-2

Таким образом, в заключение п. 3.1.1 можно сказать, что результаты, полученные для модельных октаэдрических гексацианидных кластерных комплексов рения $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$, где Q = S, Se, Te, ясно указывают на высокий потенциал таких соединений в биомедицинских применениях. Так, ввиду наименьшей токсичности *in vitro* и *in vivo*, а также наибольшей рентгеновской контрастности кластерного комплекса $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ можно сделать предположение, что такое соединение наиболее интересно с точки зрения именно рентгеноконтрастных препаратов. Однако, очевидно, что биобезопасность самого $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ недостаточна для реальных коммерческих применений в рентгенологии, поскольку эти агенты вводятся в кровоток пациентов в

очень высоких концентрациях (т.е. 300-350 мг(И)/кг для йодированных контрастных веществ) и в довольно больших объемах (40-100 мл для пациента) [467].

Поэтому синтез новых комплексов, содержащих высокорентгеноконтрастное кластерное ядро $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$ является чрезвычайно важной и интересной с точки зрения возможного практического применения задачей. Однако, ввиду отсутствия в литературе каких-либо других примеров растворимых октаэдрических теллуридов рения, эта задача является весьма нетривиальной.

С другой стороны, кластерные комплексы $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$, обладающие меньшей рентгеноконтрастностью, весьма уверенно проявили себя при их рассмотрении с точки зрения фотосенсибилизационных свойств. Такие соединения также стоит рассматривать именно с точки зрения модели, однако в отличие от теллуридного аналога химия $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$ - и $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$ -содержащих комплексов развита во много большей степени. Химическая вариабельность таких кластерных комплексов, обусловленная модифицируемостью внешнего лигандного окружения, позволяет нам синтезировать кластерные комплексы с необходимыми для той или иной цели свойствами.

3.1.2 Октаэдрические кластерные комплексы рения с фосфиновыми лигандами

Октаэдрические кластерные комплексы рения с терминальными фосфиновыми лигандами были впервые описаны в конце XX века *R.H. Holm'ом* с соавторами [348, 349]. Замещение терминальных лигандов в $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{3-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]^{3-}$ на PEt_3 приводит к образованию кластерных комплексов с общей формулой $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_n\text{X}_{6-n}]^{n-4}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{X} = \text{Br}; \text{Q} = \text{Se}, \text{X} = \text{I}; n = 2-6$) [348, 349]. Позже также было продемонстрировано замещение терминальных хлоридных лигандов в $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]^{4-}$ на PEt_3 [350]. Из-за сильной и относительно инертной природы связи $\text{Re}-\text{P}$ оставшиеся галогениды в $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt})_n\text{X}_{6-n}]^{n-4}$ могут быть замещены другими нуклеофилами [348, 351-356]. Однако, все соединения, описанные выше, имеют ограниченную растворимость в воде, что препятствует их возможному применению в биологии и медицине.

Поскольку $\text{Re}-\text{P}$ связь весьма прочная, то получение кластерных комплексов с фосфинами содержащими гидрофильные группы может привести к получению водорастворимых устойчивых комплексов, пригодных для дальнейшего изучения в различных биомедицинских приложениях.

3.1.2.1 Кластерные комплексы рения с высокогидрофильными фосфинами

В качестве органических фосфинов содержащих гидрофильные группы были использованы *трис*(2-цианоэтил)фосфин и *трис*(2-карбоксиил)фосфин. В то время как *трис*(2-карбоксиил)фосфин уже содержит 3 гидрофильные карбоксиильные группы, *трис*(2-цианоэтил)фосфин таковыми не обладает, однако в условиях гидротермального синтеза нитрильные группы могут быть гидролизваны с образованием гидрофильных амидных или карбоксиильных групп.

3.1.2.1.1 Синтез и характеристика кластерных комплексов рения с высокогидрофильными фосфинами

Кластерный комплекс $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$ (рис. 78) был получен взаимодействием $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]$ и $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ в гидротермальных условиях при температуре 130°C в течение 48 ч. Полученный кластерный комплекс содержит октаэдрическое кластерное ядро $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ к которому координированы 6 терминальных лигандов $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ через атомы фосфора. Таким образом, в результате гидротермального синтеза помимо замещения шести терминальных OH-групп на фосфины, также произошёл частичный гидролиз нитрильных групп с образованием амидной и карбоксильных групп.

Кластерные комплексы $\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) были получены аналогично предыдущему комплексу из $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]$ и $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{HCl}$. Состав полученных кластерных комплексов был подтвержден методами EDS, элементного анализа, а также масс-спектрометрически.

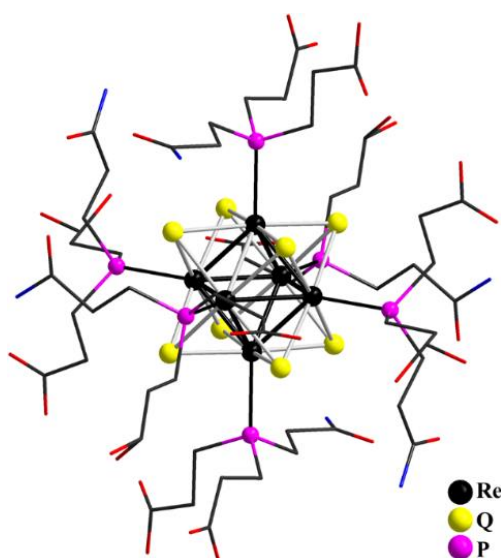


Рис. 78. Структура кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]^{10-}$

Если сравнивать полученные соединения друг с другом, то можно сделать вывод, что общий заряд кластерных анионов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]^{16-}$ значительно выше, чем у $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]^{10-}$ из-за химического состава и заряда органического лиганда, трианион $[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3]^{3-}$ против дианиона $[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]^{2-}$. Кроме того, кластерные комплексы $\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$ были синтезированы для двух халькогенов – сера и селен. Чтобы оценить влияние этих различий в химическом составе на биологические свойства кластерных комплексов, были изучены клеточная токсичность и внутриклеточное проникновение с использованием трех различных клеточных линий, а также оценена острая токсичность на мышинной модели.

3.1.2.1.2 Цитотоксичность и внутриклеточное проникновение и локализация

Влияние кластерных комплексов на метаболическую активность клеток определяли с помощью колориметрического анализа МТТ. Использовались три разные клеточные линии в качестве моделей для оценки токсического действия исследуемых соединений: две линии раковых клеток – Нер-2 и HeLa, а также нормальная клеточная линия – перитонеальные макрофаги (MPh). Макрофаги - это клетки мононуклеарной фагоцитарной системы, ответственные за уничтожение патогенных микроорганизмов и химических соединений в результате фагоцитоза и пиноцитоза. Также данные клетки участвуют в воспалительных реакциях [469, 470].

Результаты, полученные с помощью МТТ-теста в диапазоне концентраций от 0,0056 до 5,76 мМ, представлены на рис. 79, а значения IC_{50} в таблице 20. Данные показывают, что $Na_2H_{14}[\{Re_6Se_8\}(P(CH_2CH_2COO)_3)_6]$ имеет самый высокий цитотоксический эффект, тогда как $Na_2H_8[\{Re_6Se_8\}(P(CH_2CH_2CONH_2)(CH_2CH_2COO)_2)_6]$ обладает наименьшей цитотоксичностью на всех трех модельных клеточных линиях. Анализ МТТ-теста также показывает, что перитонеальные макрофаги заметно более чувствительны к $Na_2H_{14}[\{Re_6Q_8\}(P(CH_2CH_2COO)_3)_6]$, чем клетки HeLa и Нер-2. Однако, все три исследованных кластерных комплекса не показали какого-либо негативного влияния на жизнеспособность клеток в концентрациях 0,18 мМ.

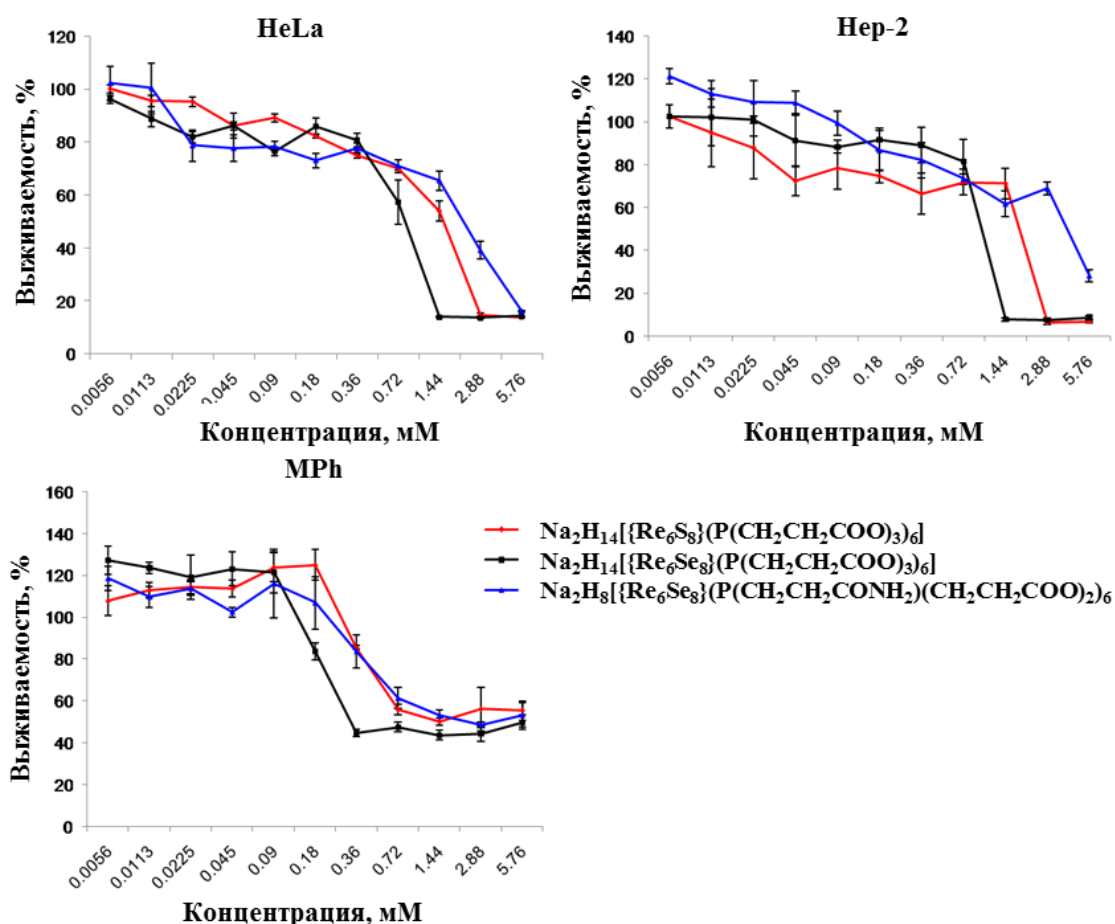


Рис. 79. Влияние $Na_2H_{14}[\{Re_6Q_8\}(P(CH_2CH_2COO)_3)_6]$ ($Q = S, Se$) и $Na_2H_8[\{Re_6Se_8\}(P(CH_2CH_2CONH_2)(CH_2CH_2COO)_2)_6]$ и на жизнеспособность клеток линий Нер-2, HeLa и MPh, определённое с помощью МТТ-теста

Цитотоксичность кластерных комплексов с высокогидрофильными фосфиновыми лигандами на различных клеточных культурах

Кластерный комплекс	IC ₅₀ , мМ		
	Hep-2	HeLa	MPh
Na ₂ H ₁₄ [{Re ₆ S ₈ } (P(CH ₂ CH ₂ COO) ₃) ₆]	1,80 ± 0,64	1,42 ± 0,07	1,27 ± 0,03
Na ₂ H ₁₄ [{Re ₆ Se ₈ } (P(CH ₂ CH ₂ COO) ₃) ₆]	1,07 ± 0,08	0,82 ± 0,03	0,36 ± 0,06
Na ₂ H ₈ [{Re ₆ Se ₈ } (P(CH ₂ CH ₂ CONH ₂)(CH ₂ CH ₂ COO) ₂) ₆]	5,60 ± 0,17	1,66 ± 0,14	1,72 ± 0,58

Наличие ярко-красной люминесценции октаэдрических кластерных комплексов рения, позволяет достаточно легко контролировать клеточное проникновение этих соединений с помощью конфокальной микроскопии. На рис. 80 показаны репрезентативные изображения, полученные с помощью конфокальной микроскопии клеток, инкубированных с 0,18 мМ растворами комплексов в течение 24 часов. Эти изображения показывают, что кластерные комплексы не проникают в раковые клетки (G - R), в то время как явное красное свечение наблюдается в цитоплазме макрофагов (A - F). Таким образом, можно заключить, что кластерные комплексы успешно поглощаются перитонеальными макрофагами. Отсутствие поглощения комплексов раковыми клетками легко объясняется высоким отрицательным зарядом кластерного аниона, который препятствует клеточному поглощению, поскольку мембрана клетки в целом имеет отрицательный заряд, что приводит к отталкиванию комплекса от клеточной мембраны. С другой стороны, макрофаги способны эффективно поглощать как положительно, так и отрицательно заряженных частиц и молекулы [471, 472].

Макрофаги – это клетки мононуклеарной фагоцитарной системы, которые широко распространены в ткани и играют важную противовоспалительную роль. Клеточное воспаление является одним из основных симптомов многих развивающихся патологий, включая атеросклероз, диабет 2 типа, болезнь Альцгеймера, рак и другие заболевания [473-475]. Один из основных подходов, используемых в настоящее время для обнаружения и визуализации воспаления, основан на визуализации КТ из твердых тканей. Рентгенография, основанная на использовании рентгеноконтрастных агентов, избирательно накапливающихся в макрофагах, была недавно предложена в качестве альтернативного метода обнаружения клеточного воспаления в мягких тканях [476-480]. Способность кластерных комплексов избирательно легко накапливаться именно в макрофагах делает такие соединения потенциальными кандидатами на роль агентов для визуализации воспалений.

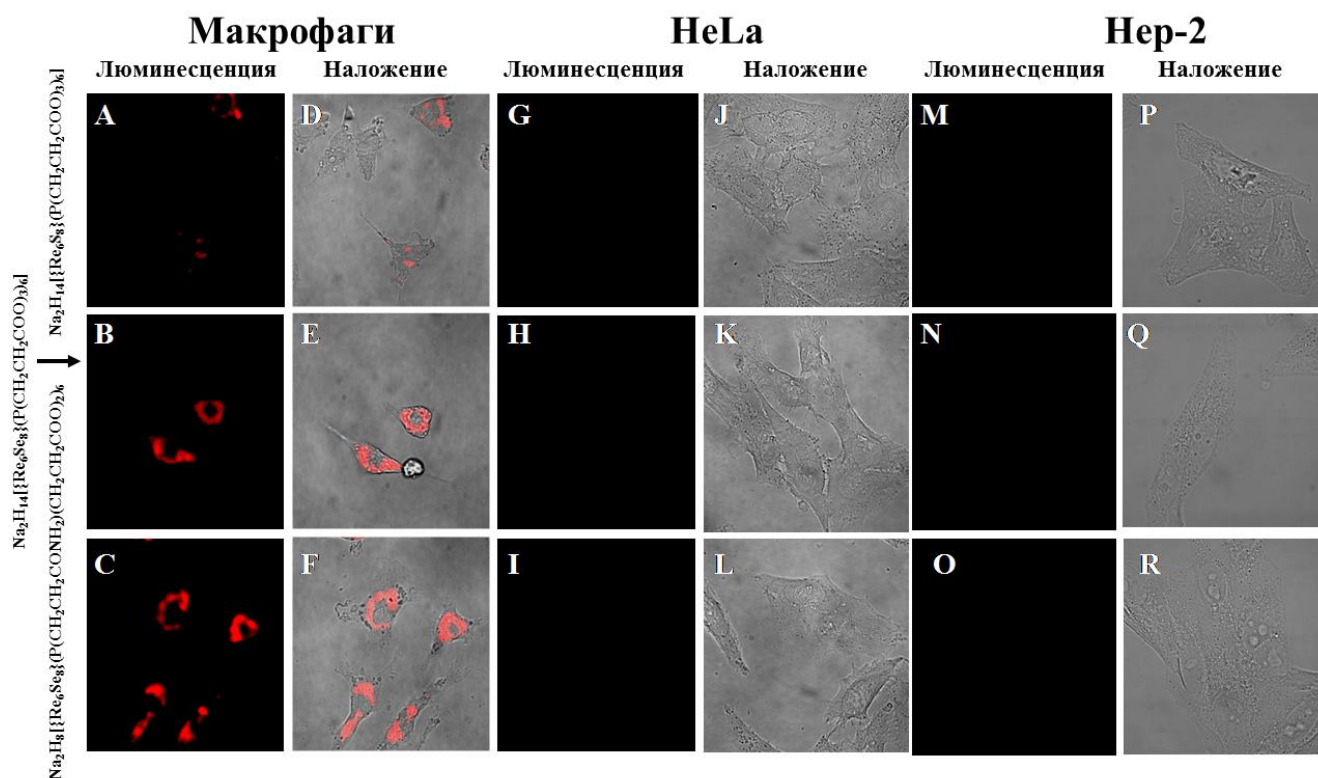


Рис. 80. Микрофотографии, полученные методом КЛСМ перитонеальных макрофагов (A – F), HeLa (G – L) и Hep-2 (M – R) после инкубирования с кластерными комплексами рения, содержащими высокогидрофильные фосфины

3.1.2.1.3 Оценка острой токсичности водных растворов кластерных комплексов *in vivo*

Отсутствие внутриклеточного проникновения на линиях Hep-2 и HeLa, а также весьма невысокая цитотоксичность кластерных комплексов в сравнении с гексацианидными аналогами, является весьма хорошим знаком при исследовании данных комплексов *in vivo*. Такое, весьма инертное, поведение комплексов с гидрофильными фосфиновыми лигандами на клеточных культурах, позволяет предположить более низкую токсичность по отношению к лабораторным животным т.е. можно ожидать бóльшие значения полулетальной дозы LD₅₀.

Исследования острой токсичности для кластерных комплексов $\text{Na}_2\text{H}_{14}\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3\}_6$ (Q = S, Se) и $\text{Na}_2\text{H}_8\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\}_6$ проводили независимо друг от друга. Исследование токсичности $\text{Na}_2\text{H}_{14}\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3\}_6$ (Q = S, Se) проводилось на 90 лабораторных мышах. Животных случайным образом разделяли на 9 групп по 10 мышей в каждой группе (по 4 группы на каждый кластерный комплекс) и внутривенно вводили растворы кластерных комплексов в дозах 50, 150, 250 и 350 мг(Re)/кг, а также физиологический раствор в качестве контроля (рис. 81а).

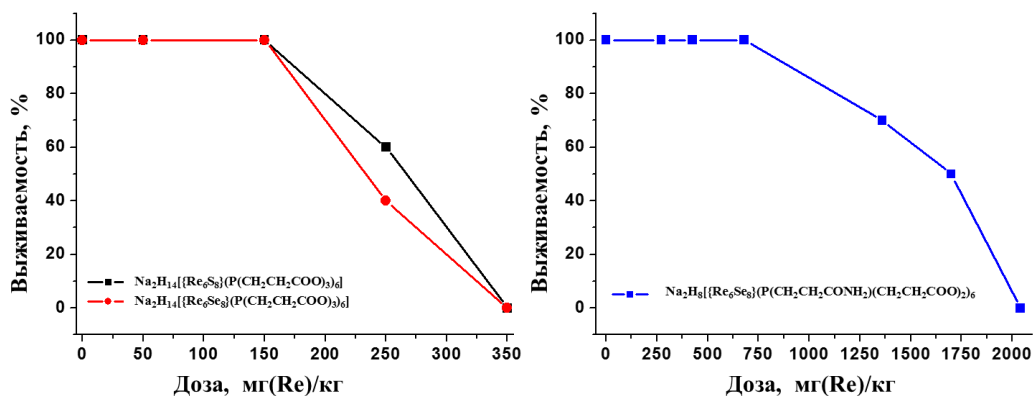


Рис. 81. Процент выживших мышей после введения раствора кластерных комплексов
 (а) $\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$ (Q = S, Se) и
 (б) $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$ в различных дозах (n = 10)

Введение кластерных комплексов в дозе до 150 мг(Re)/кг не привело к появлению каких-либо признаков токсичности. В группах, в которых лабораторным мышам вводили 250 мг(Re)/кг, 6 (Q = S) и 4 (Q = Se) мыши умерли в течение первого дня эксперимента. Доза в 350 мг(Re)/кг для обоих кластеров была смертельной для всех десяти мышей в каждой группе. Средняя летальная доза для $\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$ была определена как 256 ± 25 мг(Re)/кг и 232 ± 24 мг(Re)/кг для комплексов Q = S и Se, соответственно.

Поскольку при пробном эксперименте по внутривенному введению кластерного комплекса $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$ в дозе 350 мг(Re)/кг лабораторное животное не проявило признаков токсического отравления, для определения значения LD₅₀ для данного соединения использовались более высокие дозы комплекса. Так, эксперимент был проведен на 70 лабораторных мышах разделенным на 7 групп по 10 животных. Каждой группе внутривенно вводился кластерный комплекс в дозах 247, 386, 617, 1235, 1543, 1852 мг(Re)/кг, что соответствует 800, 1250, 2000, 4000, 5000 и 6000 мг(комплекса)/кг (рис. 81б). Внутривенная инъекция водного раствора $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$ в дозах 2000 мг/кг (или 617 мг(Re)/кг) показала 100% выживаемость животных в течение двух недель. Однако при введении кластерного комплекса в дозе 4000 мг/кг (1235 мг(Re)/кг) привела к гибели трех мышей в первый день. Доза в 5000 мг/кг (1543 мг(Re)/кг) привела к гибели пяти мышей в первый день эксперимента. Последующее увеличение дозы до 6000 мг/кг (1852 мг(Re)/кг) привело к гибели всех животных. Таким образом, расчетное значение LD₅₀ составило $4,67 \pm 0,69$ г/кг, что соответствует $1,59 \pm 0,23$ г(Re)/кг.

У выживших животных из всех групп не наблюдалось гибели или необычного поведения, такого как вокализация, затрудненное дыхание, трудности с передвижением, сгущение или необычные взаимодействия с клетками. Масса тела и потребление пищи и воды в исследуемых группах животных были аналогичны таковым в контрольной группе.

Основные внутренности мышей во всех экспериментальных группах выглядели макроскопически нормальными после вскрытия.

Таким образом, из всех трех исследованных соединений комплекс $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$ является наименее токсичным как *in vitro*, так и *in vivo*. Одним из факторов, который может значительно повлиять на острую токсичность таких близкородственных соединений, может быть осмоляльность их водных растворов. По этой причине, были проведены измерения осмотической концентрации растворов всех трех кластерных комплексов концентрациях, которые были использованы при внутривенном введении мышам, а именно 10, 30, 50, 70 мг(Re)/мл (таблица 21).

Т а б л и ц а 21

Осмоляльность водных растворов кластерных комплексов с высокогидрофильными фосфиновыми лигандами при различной концентрации

Кластерный комплекс	C, мг(Re)/мл	C, мМ	Осмоляльность, мосмоль/кг
$\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$	70	62,7	580 ± 1
	50	44,8	398 ± 2
	30	26,9	257 ± 4
	10	9,0	96 ± 1
$\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$	70	62,7	613 ± 5
	50	44,8	425 ± 2
	30	26,9	255 ± 1
	10	9,0	99 ± 1
$\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$	70	62,7	279 ± 2
	50	44,8	198 ± 1
	30	26,9	122 ± 1
	10	9,0	51 ± 1

Растворы комплекса $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$ при всех измеренных концентрациях показали осмоляльность ниже, чем у сыворотки крови (285 ± 10 мосмоль/кг). Однако растворы $\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$ (Q = S, Se) обладали приемлемой осмоляльностью только в концентрациях 10 и 30 мг(Re)/мл. При концентрациях 50 и 70 мг(Re)/мл осмоляльность растворов была выше, чем осмоляльность сыворотки крови человека. Такая заметная разница в осмоляльности кластерных комплексов вызвана значительным увеличением заряда кластерных анионов, что, как следствие, приводит к большему количеству ионов в растворах. Действительно, увеличение осмоляльности плазмы за счет введения высокоосмоляльных растворов кластеров могут влиять на поляризацию или функцию клеточной мембраны и вызывать изменения формы клеток,

которые также могут изменять поведение клеток крови [481, 482]. Кроме того, внутривенное введение гипертонического раствора может привести к значительным изменениям в кислотно-основном равновесии и концентрации электролита [483] крови, а также увеличивают её вязкость, нарушая при этом гемодинамику и вызывая тромбоз. Измеренная осмоляльность растворов $\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$ в исследуемых на мышах концентрациях, оказалась примерно в два раза выше, чем у эквивалентных растворов $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$, и, очевидно, такое увеличение осмоляльности оказалось достаточным для шестикратного увеличения острой токсичности (то есть значения LD_{50}) для кластерных комплексов $\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$ по сравнению с менее осмоляльным аналогом.

3.1.2.1.4 Компьютерная томография лабораторной крысы с использованием водного раствора $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$

Поскольку наименее токсичным кластерным комплексом рения известным на настоящий момент оказался $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$ нами была проведена компьютерная томография лабораторной крысы с использованием раствора кластерного комплекса в качестве контрастного агента. Для этой цели 1,5 мл раствора кластерного комплекса в концентрации 160 мг/мл, (или 54 мг(Re)/мл, что соответствует такой же рентгеновской плотности как для йогексола с концентрацией 104 мг(I)/мл), вводили внутривенно в хвостовую вену лабораторной крысы. Изображения КТ до инъекции и через 3 и 15 минут после инъекции раствора показаны на рис. 82. На рис. 82б,в показано, что кластерные комплексы не концентрируются в печени или селезенке, или любых других органах, но контрастируют почки и мочевой пузырь, что отчетливо говорит об его пути выведения из организма подопытного животного. Более того, кластерный комплекс выводится через почки весьма быстро. Для кластерного комплекса $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ также наблюдается выведение через почки, но в отличие от фосфинового комплекса накапливается в печени.

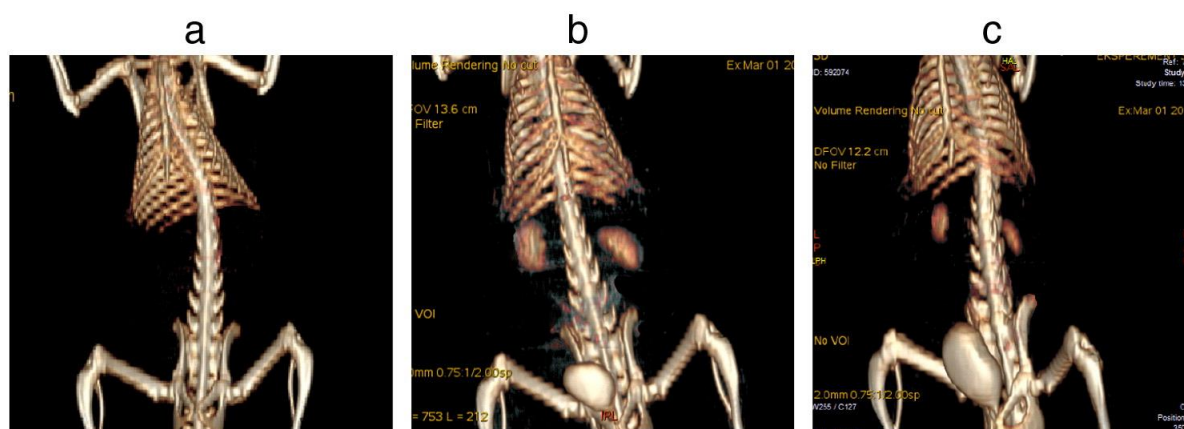


Рис. 82. Компьютерная томограмма крысы линии Вистар а) до введения б) через 3 минуты и в) через 15 минут после введения раствора $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$

Согласно литературным данным для йодированных контрастных веществ выделение в почечную лоханку происходило в течение 30 мин [484], что сопоставимо со временем для исследуемого кластерного комплекса. Время экскреции препарата чрезвычайно важно, поскольку сами контрастные вещества могут быть нефротоксичными (повреждать почки) и потому могут вызвать осложнения, как в работе самих почек, так и сердечно-сосудистой системы [485]. Таким образом, в случае кластерного комплекса $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6]$ быстрая почечная экскреция может минимизировать эти побочные эффекты.

3.1.2.2 Кластерные комплексы рения с амфифильными фосфинами

Как описано в предыдущей главе (п.3.1.2.1), октаэдрические кластерные комплексы рения, содержащие фосфиновые лиганды, имеют низкую токсичность *in vitro*, низкую острую токсичность *in vivo* и быстро выводятся из организма через мочеточник. Эти уникальные свойства обусловлены, прежде всего, стабильной инертной отрицательно-заряженной оболочкой из гидрофильных фосфиновых лигандов, прочно связанных с кластерным ядром через связь Re–P. Отрицательный заряд кластерного комплекса в целом препятствует внутриклеточному проникновению этих комплексов из-за отталкивания от отрицательно-заряженной клеточной мембраны и положительно влияет на пролиферацию и жизнеспособность клеток. Однако перитонеальные макрофаги (MPh) могут фагоцитировать эти комплексы в высоких дозах, сохраняя при этом активность и жизнеспособность. Так, например, IC_{50} для $\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$ на MPh составлял 1,27 мМ, тогда как линии раковых клеток HeLa и Hep-2, которые не усваивали комплекс, имели значения IC_{50} равное 1,42 и 1,80 мМ соответственно. Таким образом, степень внутриклеточного проникновения комплекса не обязательно сильно влияет на его цитотоксичность. Таким образом, получение кластерных комплексов с фосфиновыми лигандами, которые способны проникать сквозь клеточную мембрану, могут обладать весьма низкими токсическими показателями, и как следствие оказаться весьма перспективными препаратами с точки зрения клеточной визуализации или фотодинамической терапии.

Одним из достаточно распространенных методов увеличения степени клеточного поглощения химических веществ, является увеличение его липофильности [486-489]. Таким образом, использование фосфина $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, содержащего два фенильных заместителя и одну карбоксильную группу, вместо, ранее использованных $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3$ и $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$, должно привести к увеличению липофильности кластерного комплекса, что будет способствовать его проникновению внутрь клетки.

3.1.2.2.1 Синтез, кристаллическая структура и характеристика кластерных комплексов рения с $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

Взаимодействием $\text{Cs}_n[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{Br}_6]$ (Q = S, n = 4; Q = Se, n = 3) с расплавом (2-карбок시에тил)дифенилфосфина при температуре 200°C в течение 2 дней были получены со-

единения состава $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ т.е. произошло замещение шести терминальных атома брома на молекулы органического фосфина образованием катионных кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]^{2+}$ с двумя Br^- в качестве противоионов и одной сольватной молекулой воды (рис. 83). Идентичность полученных соединений была подтверждена элементным анализом (CHNS, EDS), электро-спрей масс-спектрометрией, ^1H ЯМР, а также ИК-спектроскопиями.

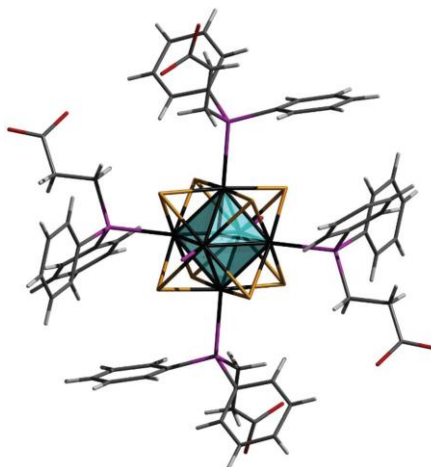


Рис. 83. Структура кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]^{2+}$.
Два фосфиновых лиганда не показаны для ясности

Реакция халькогалогенидных кластерных комплексов рения с расплавами органических пролигандов известна достаточно давно и детально описана в обзоре литературы (*n. 1.3.3.1*). Важно отметить, что реакции $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{X}_6]^{3-/4-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с расплавом трифенилфосфина приводит к образованию нейтральных *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{X}_2]$ [410, 412], тогда как в нашем случае были получены гомолептические катионные кластерные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]^{2+}$. Данные результаты прекрасно согласуются с гипотезой о взаимодействии анионных халькогалогенидных кластеров с расплавами апротонных или протонных пролигандов, сформулированной в нашей предыдущей работе [412], а именно: «образование нейтральных кластерных комплексов происходит в реакциях анионных халькогалогенидных кластеров рения с расплавленными апротонных пролигандов, в то время как взаимодействие с расплавами протонных пролигандов, приводящими к полному замещению всех шести терминальных атомов галогена».

Медленной диффузией диэтилового эфира в ацетонитрильный раствор $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нам удалось вырастить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Соединение кристаллизуется в тригональной пространственной группе $R \bar{3}c$, $Z = 6$ в виде сольвата $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Кристаллографические данные приведены в таблице 22. Элементарная ячейка в кристаллической структуре содержит один независимый атом рения и два атома селена, принадлежащих к одной кластерной единице, тогда как один из атомов Se расположен на оси третьего порядка $(0, 0, z)$. Центр кластера совпадает с частной позицией $(0, 0, 0)$ с точечной группой симметрии C_{3i} . Все остальные

атомы кластерного катиона находятся в общих позициях. Органические лиганды координируются с атомами Re через атом фосфора. Расстояния связи Re–P равны 2.481 (2) Å, что характерно для гексарениевых кластеров с терминальными фосфиновыми лигандами. Все межатомные расстояния в кластерном комплексе хорошо согласуются с литературными данными (таблица 23) [392, 407, 408, 490] Анионы Br⁻, расположенные на оси третьего порядка (0, 0, z), взаимодействуют с кластерными катионами через Br⁻⋯H контакты с расстоянием около 2,78 Å (атом H принадлежит к фенильной группе лиганда). Каждый кластерный комплекс взаимодействует с шестью соседними кластерами через водородные связи O–H⋯O между карбоксильными группами лигандов (расстояния от 2,54 до 3,11 Å), образуя слои, параллельные плоскости *ab* (рис. 84-85). Кроме того, кристаллическая структура содержит одну сольватную молекулу диэтилового эфира и шесть молекул воды.

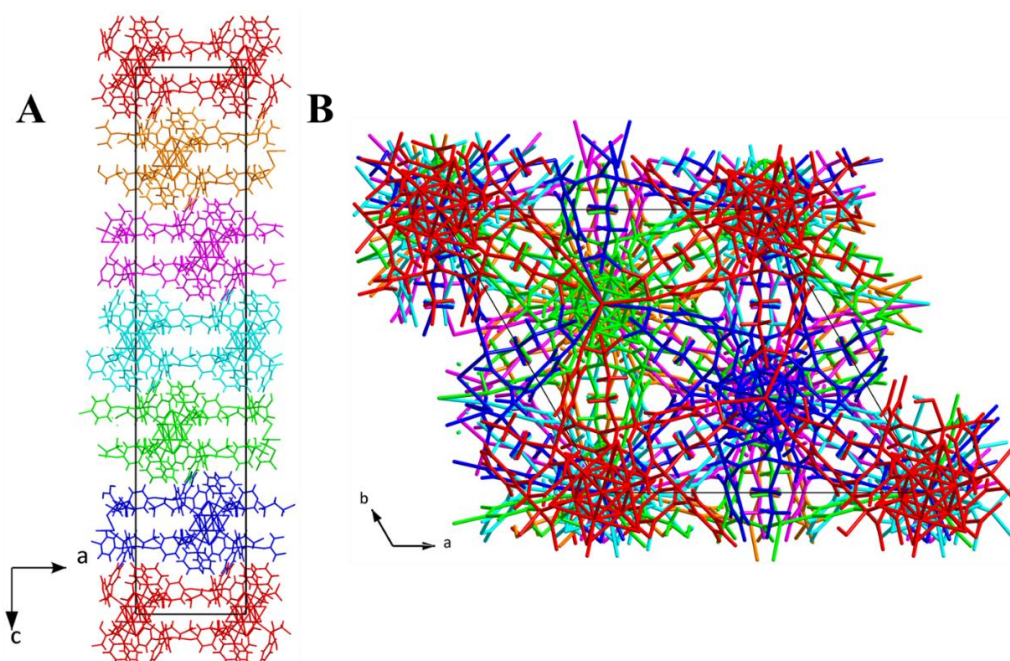


Рис. 84. Слои параллельные кристаллографической плоскости *ab* в соединении $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Et}_2\text{O}$

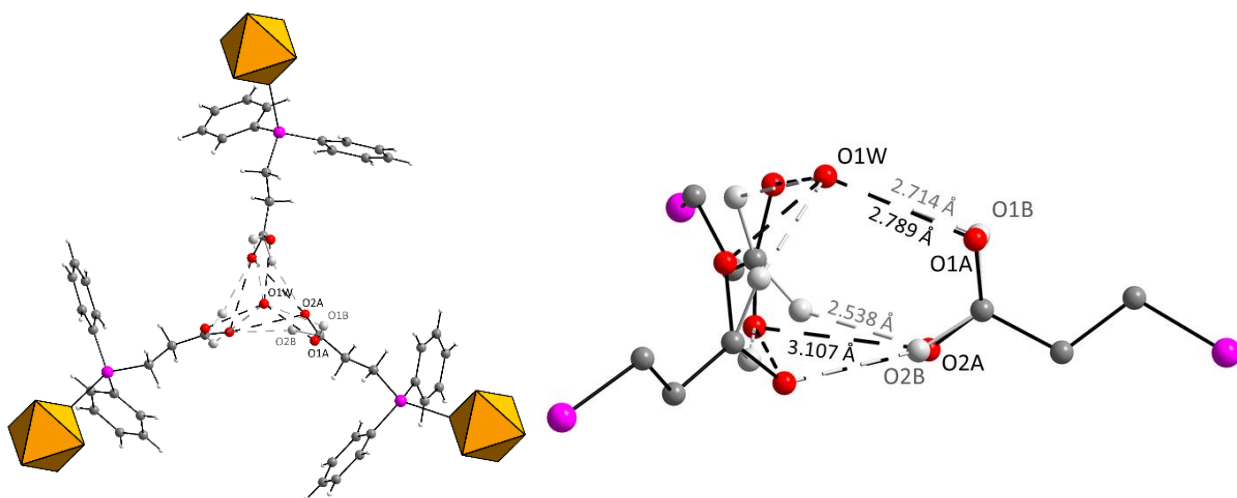


Рис. 85. Наблюдаемые водородные связи в соединении $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Кристаллографические данные для кластерных комплексов
 $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (II), $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6]$ (III) и
 $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6]$ (IV)

Параметр	II	III	IV
Эмпирическая формула	$\text{C}_{94}\text{H}_{112}\text{Br}_2\text{O}_{19}\text{P}_6\text{Re}_6\text{Se}_8$	$\text{C}_{90}\text{H}_{92}\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{P}_6\text{Re}_6\text{S}_8$	$\text{C}_{90}\text{H}_{92}\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{P}_6\text{Re}_6\text{Se}_8$
Молекулярная масса	3640,35	3081,09	3456,29
Сингония	Гексагональная	Триклинная	Триклинная
Пр.гр.	$R \bar{3}c$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
Z	6	1	1
T (K)	150(2)	150(2)	150(2)
a (Å)	17,6727(5)	13,9958(3)	14,1316(15)
b (Å)	17,6727(5)	14,5841(3)	14,6796(15)
c (Å)	75,9637(19)	14,8362(4)	14,8908(15)
α (°)	90	61,351(1)	60,961(3)
β (°)	90	78,554(1)	78,277(3)
γ (°)	120	63,323(1)	63,097(3)
V (Å ³)	20546,7(13)	2374,12(10)	2374,12(10)
$\rho_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	1,765	2,155	2,384
μ (мм ⁻¹)	8,110	7,977	10,715
Размер кристалла (мм)	0,395 × 0,195 × 0,185	0,20 × 0,12 × 0,10	0,20 × 0,20 × 0,16
Диапазон измерений угла θ (°)	1,709 - 26,372	2,283 - 26,371	1,564 - 28,426
Пределы по h, k, l	$-22 \leq h \leq 22$ $-21 \leq k \leq 22$ $-94 \leq l \leq 93$	$-17 \leq h \leq 17$ $-18 \leq k \leq 17$ $-18 \leq l \leq 18$	$-18 \leq h \leq 18$ $-19 \leq k \leq 19$ $-19 \leq l \leq 18$
Число измеренных отражений	52436	20301	21291
Число независимых отражений	4675	9667	11836
Число уточняемых параметров	236	603	601
R_{int}	0,0256	0,0304	0,0181
GOOF	1,116	1,028	1,055
R_1^a/wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	0,0355/0,0979	0,0192/0,0464	0,0205/0,0467
R_1^a/wR_2^b (все отражения)	0,0433/0,1034	0,0215/0,0472	0,0261/0,0486
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	1,986/-1,316	1,274/-1,004	1,631/-1,037

Межатомные расстояния в соединениях $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (I), $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6]$ (II), $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6]$ (III) и других Re_6 -кластеров с терминальными фосфинами

Соединение	Длины связей, Å		
	Re–Re	Re–Q	Re–P
I	2,6389(4) – 2,6455(4)	2,5060(7) – 2,5244(6)	2,4807(15)
II	2,60495(16) – 2,61506(15)	2,3864(7) – 2,4129(7)	2,4842(8) – 2,4913(7)
III	2,6363(3) – 2,6515(3)	2,4994(4) – 2,5269(4)	2,4849(8) – 2,4909(8)
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2^a$	2,610(1) – 2,615(1)	2,397(2) – 2,413(2)	2,481(2) – 2,488(2)
$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_6](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CHCl}_3^b$	2,643(2) – 2,648(2)	2,507(5) – 2,526(6)	2,478(14) – 2,481(2)
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]^c$	2,5884(3) – 2,5972(3)	2,381(2) – 2,413(2)	2,517(2) – 2,522(2)
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]^c$	2,6284(4) – 2,6542(4)	2,5013(7) – 2,5267(7)	2,515(2) – 2,522(2)

^a[349]; ^b[348]; ^c[410]

Несмотря на наличие карбоксильных групп в фосфинового лиганда в $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, эти соединения растворимы в органических растворителях, таких как ацетон, ацетонитрил, этанол и ДМФА, но не растворимы в воде. Однако повышение pH до 13 путем добавления водного раствора NaOH приводит к полному растворению соединений в воде с образованием натриевых солей $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6]$. Об образовании этих соединений в основных растворах также свидетельствуют данные полученные методом ESI-MS (рис. 86), а также ¹H ЯМР. Более того, состав твердых $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, n = 18; Q = Se, n = 16), полученных путем высаливания избытком хлорида натрия, был подтвержден элементным и термогравиметрическим анализами и ИК-спектроскопией. Важно отметить, что последующее растворение $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде приводит к образованию растворов с pH чуть выше 7. Соединения остаются растворимыми в нейтральных или слабокислых водных растворах, но выпадают в осадок при значениях pH ниже 6,5.

К сожалению, нам не удалось получить из растворов монокристаллы $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Однако взаимодействие гексагидрокси комплексов $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]$ с расплавом $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ приводит к образованию большого количества хорошо ограненных красных кристаллов. Кристаллические структуры и элементный анализ этих кристаллов ясно показали, что составы соответствуют формуле $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Удивительно, но эти кристаллические соединения не растворимы ни в одном растворителе даже при нагревании, в отличие от тех, которые получены из щелочных водных растворов. Детальный анализ кристаллических структур $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ показал, что эти соединения являются

непористыми 3D-координационными полимерами на основе октаэдрических кластерных анионов и катионов щелочных металлов. Насколько нам известно, координационные полимеры, построенные из катионов металлов s-блока, хорошо известны, но гораздо менее развиты, чем катионы d-блоков [248, 491-493].

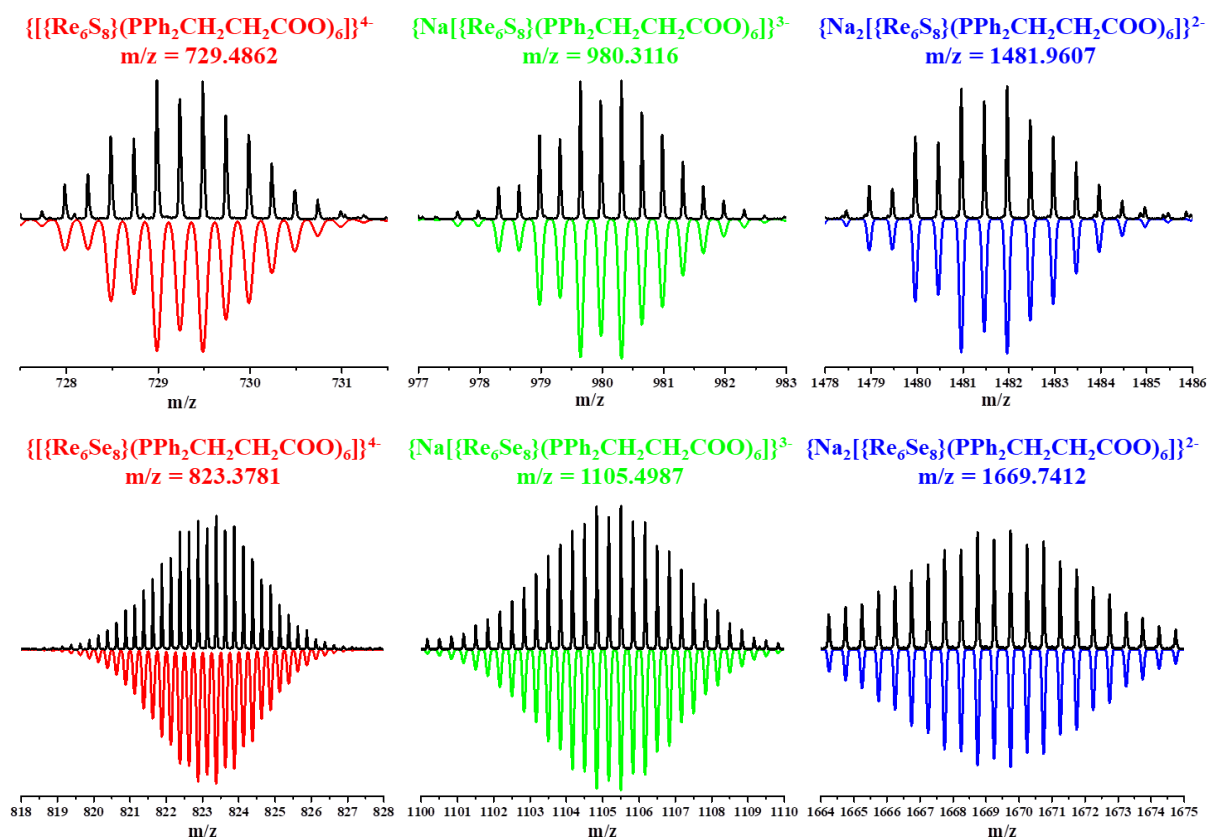


Рис. 86. ESI-MS спектры водных растворов $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}$, *сверху*; $\text{Q} = \text{Se}$, *снизу*). Экспериментальные – черные, симулированные – цветные

Соединения $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$, $Z = 1$ (таблица 22). Элементарные ячейки содержат три независимых атома рения и четыре халькогена, принадлежащих одному кластерному комплексу. Все атомы находятся в общих позициях, а центры кластеров совпадают с центросимметричными позициями $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. Атомы рения координируются (2-карбокситил)дифенилфосфином через фосфор с расстояниями $\text{Re}-\text{P} = 2,4842(8) - 2,4913(7) \text{ \AA}$ для $\text{Q} = \text{S}$ и $2,4849(8) - 2,4909(8) \text{ \AA}$ для $\text{Q} = \text{Se}$. Все остальные межатомные расстояния также хорошо согласуются с литературными данными (таблица 23) [392, 407, 408, 490]. В кристаллических структурах каждая карбоксильная группа кристаллографически независимых органических лигандов координируется с катионами натрия тремя различными способами (рис. 87), с образованием вторичного строительного блока Na_4O_{12} (рис. 88а). Кроме того, присутствующие в структуре сольватные молекулы воды связаны с фрагментом Na_4O_{12} водородными связями $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, образуя бесконечные цепочки, показанные на рис. 88. Длины связей $\text{Na}-\text{O}$, а также водородных взаимодействий приведены в таблице 24.

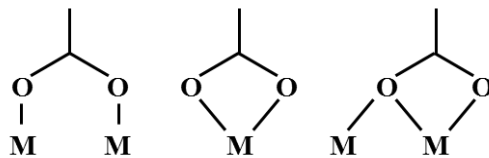


Рис. 87. Типы взаимодействия карбоксильных групп и катионов Na, реализованные в кристаллической структуре

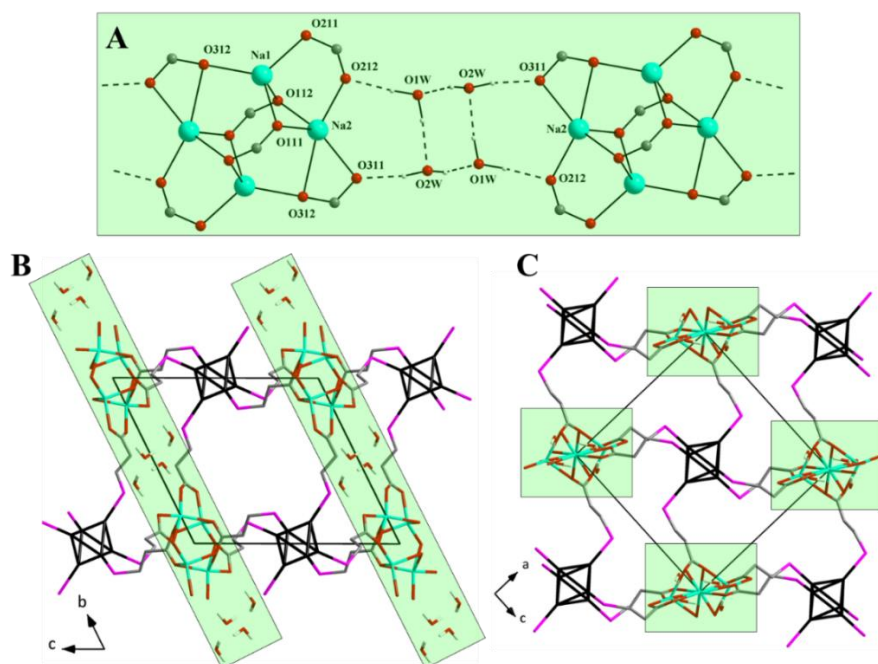


Рис. 88. Непористый координационный полимер, построенный из октаэдрических кластерных комплексов и катионов натрия в $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Т а б л и ц а 24

Рассотания Na–O и водородных связей в соединениях $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Связь	Длины связей, Å	
	Q = S	Q = Se
O1W···O212	2,774	2,771
O2W···O311	2,804	2,825
O1W···O2W	2,764 и 2,890	2,780 и 2,895
Na1···O111	2,297	2,289
Na1···O112	2,357	2,367
Na1···O211	2,262	2,257
Na1···O312	2,231	2,227
Na2···O111	2,347	2,368
Na2···O112	2,364	2,384
Na2···O212	2,265	2,293
Na2···O311	2,313	2,308
Na2···O312	2,615	2,696

Интересно, что аналогичный фосфиновый лиганд, содержащий карбоксильную группу, а именно (4-карбоксифенил)дифенилфосфин, ранее использовался в качестве линкера для получения координационного полимера на основе кластера молибдена с палладием [124]. Однако в этом случае органические лиганды были координированы через карбоксильные группы, а атомы палладия через фосфор, что противоположно нашему случаю. Хотя авторам не удалось вырастить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, из элементного анализа и метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии они предположили, что полимер имеет формулу $\{[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_{5.4}(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{POPh}_2)_{0.6}]\text{Pd}^{\text{II}}\text{Pd}^0_{0.6}\}$.

3.1.2.2 Люминесцентные свойства $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

Фотолюминесцентные свойства $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ были изучены для порошковых образцов и в растворах ацетонитрила. Спектры люминесценции и кривые затухания люминесценции показаны на рис. 89, а фотофизические характеристики, приведены в таблице 25.

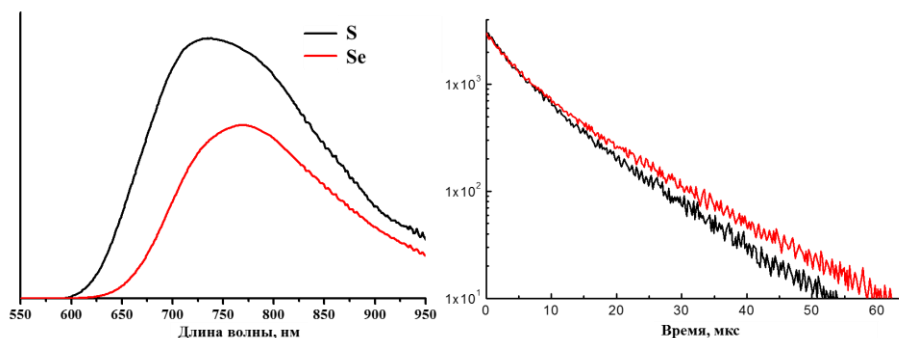


Рис. 89. Спектры люминесценции (слева) и кривые затухания люминесценции (справа) порошков $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

Т а б л и ц а 25

Параметры люминесценции кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Соединение	Порошок			Раствор в ацетонитриле			Раствор в PBS		
	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$
Q = S	740	6,4	0,06	740	6,7	0,02	720	5,5	0,02
Q = Se	770	7,4	0,04	770	11,1	0,03	770	5,4	0,05

* $\tau_0 = \tau_1 \times A_1 + \tau_2 \times A_2$ – среднее время жизни люминесценции по амплитуде

Оба соединения показывают широкие полосы люминесценции, характерные для октаэдрических кластерных комплексов рения, с максимумами примерно при 740 ($\text{Q} = \text{S}$) и 770 ($\text{Q} = \text{Se}$) нм. Квантовые выходы люминесценции составляли 0,06 ($\text{Q} = \text{S}$) и 0,04 ($\text{Q} = \text{Se}$) для порошков, тогда как в деаэрированном растворе ацетонитрила они составляли 0,02 и 0,03, соответственно. Профили затухания люминесценции $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле хорошо соответствовали моноэкспоненциальным функциям, характеризующимся значениями $\tau_{эм}$, равными 6,7 и 11,1 мкс соответственно, тогда как твердые образцы демонстрировали биэкспоненциальное

затухание со средними временами жизни по амплитуде равными 6,4 и 7,4 мкс, соответственно. Аэрированные растворы ацетонитрила показали более короткое время жизни с $\tau_{эм}$ равными 6,0 и 10,6 мкс. Значения $\Phi_{эм}$ были сопоставимы со значениями $\Phi_{эм}$ в деаэрированных растворах, а интенсивности излучения были примерно на 10% ниже, чем в деаэрированных растворах.

Фотолюминесцентные свойства также были изучены в натрий-фосфатном буфере (англ. *Phosphate buffered saline*, PBS), который является подходящей средой для биологических исследований (таблица 25). Квантовые выходы люминесценции в деаэрированных растворах составляли 0,02 и 0,05 для Q = S и Se соответственно и оставались неизменными через 24 часа. Это подтверждает хорошую стабильность фотофизических свойств в PBS. Анализ кинетики затухания люминесценции в бескислородном PBS выявил двухфазное затухание со средними временами жизни по амплитуде равными 5,5 и 5,4 мкс. Уменьшение интенсивности и времени жизни люминесценции наблюдалось в насыщенных кислородом растворах PBS обоих соединений, при этом среднее время жизни по амплитуде уменьшилось до 4,9 и 4,6 мкс, соответственно. Эти особенности указывают на наличие тушения триплетных состояний кластера кислородом, что свидетельствует об образовании синглетного кислорода.

Помимо возбуждения ультрафиолетовым/видимым светом, октаэдрические кластерные комплексы рения могут возбуждаться рентгеновским излучением, как было показано в п. 3.1.1.3 для $K_4[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]$ (Q = S, Se, Te). Спектры рентген-индуцированной люминесценции для $[\{Re_6Q_8\}(PPh_2CH_2CH_2COOH)_6]Br_2 \cdot H_2O$, нормированные на число молей (рис. 90а), как и для $K_4[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]$ были идентичны соответствующим спектрам фотолюминесценции (рис. 90б,в), что также означает, наличие идентичных возбужденных состояний в обоих случаях. Значения χ_x , для исследуемых комплексов оказались меньше, чем для гексацианидных аналогов с соответствующим халькогеном в кластерном ядре, однако превышают значение χ_x для $K_4[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]$ (таблица 26).

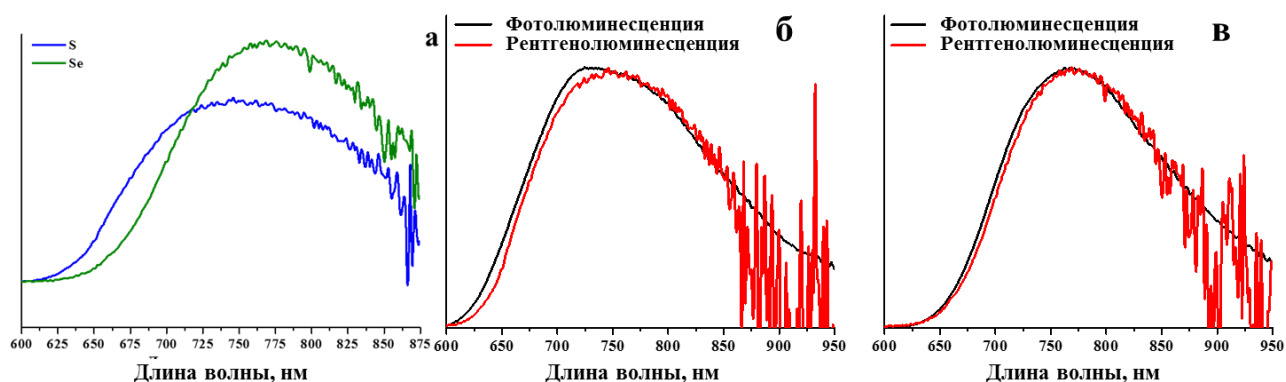


Рис. 90. Корректированные спектры рентгенолюминесценции порошков $[\{Re_6S_8\}(PPh_2CH_2CH_2COOH)_6]Br_2 \cdot H_2O$ (а); наложение спектров фото- и рентгенолюминесценции (б) Q = S и (в) Q = Se

**Параметры рентгенолюминесценции кластерных комплексов
 $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$**

Соединение	$\lambda_{\text{эм}}, \text{нм}$	χ_x
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	750	310
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	770	485
$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$	720	761
$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$	720	1807
$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$	770	125

*3.1.2.2.3 Цитотоксичность, внутриклеточное проникновение и локализация
 $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6\text{Br}_2$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)*

Поскольку определение цитотоксичности является критическим этапом в оценке биологических свойств каждого соединения, было исследовано влияние кластеров на метаболическую активность клеток Нер-2 с использованием МТТ-теста (рис. 91).

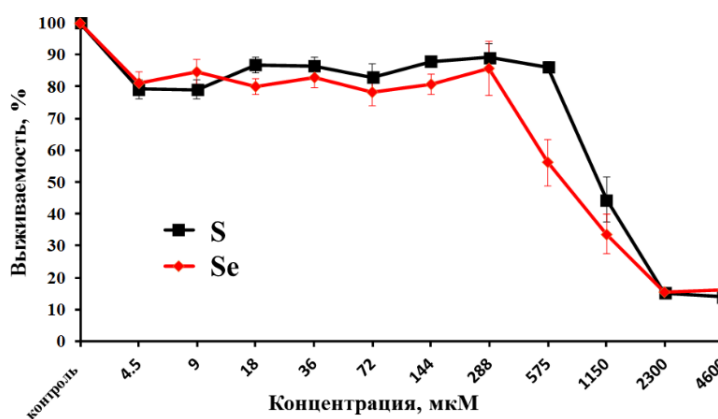


Рис. 91. Влияние $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6\text{Br}_2$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) на жизнеспособность клеток линии Нер-2, определенное с помощью МТТ-теста

Значения IC_{50} для $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6\text{Br}_2$ и ранее изученных кластеров рения представлены в таблице 27. Согласно значениям IC_{50} , $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6\text{Br}_2$ имеют несколько более высокую цитотоксичность по сравнению с другими фосфин-содержащими аналогами. В тоже время, изображения, полученные методом флуоресцентной микроскопии, показали красную люминесценцию в цитоплазме клеток Нер-2 (рис. 92), что четко указывает на поглощение клетками обоих соединений. Таким образом, можно заключить, что данные соединения являются наименее токсичными представителями октаэдрических кластерных комплексов переходных металлов способных проникать в клетки, среди описанных в литературе и изученных нами.

Цитотоксичность кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]^{4-}$, а ранее изученных кластеров рения на культурах клеток Нер-2 и HeLa

Кластерный комплекс	IC ₅₀ , мкМ		Внутриклеточное поглощение	Ссылка
	Нер-2	HeLa		
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]^{4-}$	1150	-	Да	<i>n. 3.1.2.2</i>
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]^{4-}$	728	-	Да	<i>n. 3.1.2.2</i>
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6\text{H}_{14}]^{2-}$	1800	1420	Нет	<i>n. 3.1.2.1</i>
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6\text{H}_{14}]^{2-}$	1070	820	Нет	<i>n. 3.1.2.1</i>
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2)_6\text{H}_8]^{2-}$	5600	1660	Нет	<i>n. 3.1.2.1</i>
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$	124	-	Да	<i>n. 3.1.2.3</i>
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$	123	-	Да	<i>n. 3.1.2.3</i>
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$	417	401	Да	<i>n. 3.1.1.4</i>
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$	478	410	Да	<i>n. 3.1.1.4</i>
$[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$	721	-	Да	<i>n. 3.1.1.4</i>
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$	366	262	Нет	[8], <i>n. 3.1.3.2</i>
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$	647	298	Да	[8], <i>n. 3.1.3.1</i>
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4-*}$	-	252	Да	[8]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]^{3-}$	59**	-	Да	[435]
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]^{2-}$	-	183	Нет	[131]
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NCS})_6]^{2-}$	-	48	Нет	[131]
$[\{\text{W}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO}_3)_6]^{4+}$ (свежеприготовленный)	> 1600	-	Нет	[133]
$[\{\text{W}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO}_3)_6]^{4+}$ (состаренный раствор)	890	-	Да	[133]

*L - MPEG550-CH₂CONH-GlyPheLeuGlyPheLeu-COO⁻; **DC₅₀ – значение полулетальной дозы для клеточных культур

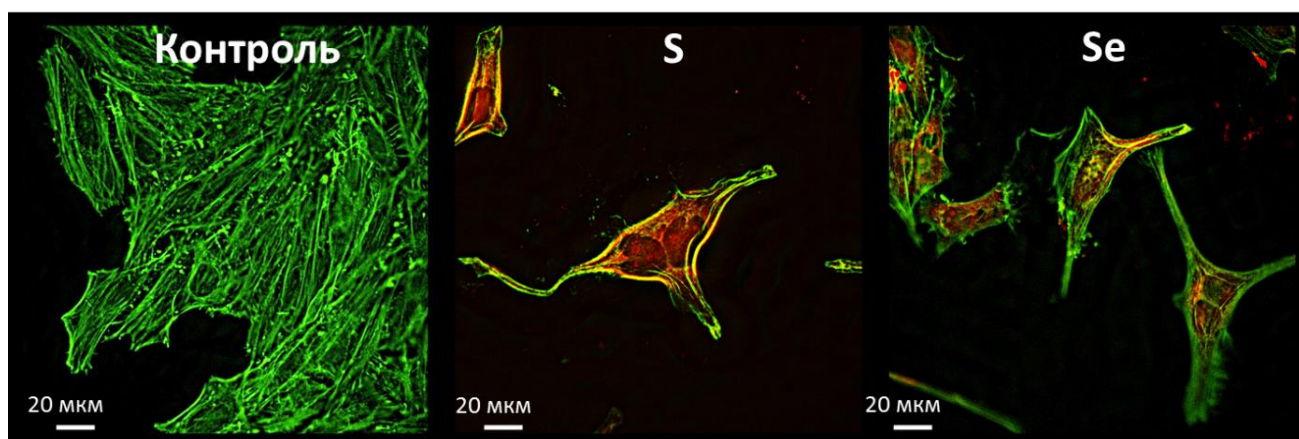


Рис. 92. Микрофотографии, полученные методом КЛСМ клеток Нер-2: а) контрольные клетки, б) и в) после инкубирования с $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2$ (Q = S (б), Se(в))

3.1.2.2.4 Фотоиндуцированная цитотоксичность

Для проверки потенциала $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2$ в качестве потенциальных фотосенсибилизаторов, мы оценили их фототоксичность по отношению к клеткам Нер-2. Клетки обрабатывали кластерными комплексами в диапазоне концентраций с незначительной темновой цитотоксичностью, а затем облучали галогенной лампой мощностью 500 Вт ($\lambda \geq 400$ нм) (рис. 93). По нашим данным, кластерные комплексы проявляли некоторую фототоксичность: при самой высокой концентрации (460 мкМ) жизнеспособность клеток составляла $43 \pm 8\%$ (против $76 \pm 5\%$ в темноте) для Q = S и $72 \pm 6\%$ (против $90 \pm 3\%$ в темноте) для Q = Se. Жизнеспособность клеток Нер-2 после обработки $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ при его максимальной нетоксичной концентрации (100 мкМ) составила $63 \pm 2\%$ (против $90 \pm 0,4\%$ в темноте), тогда как жизнеспособность клеток для $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2$ при той же концентрации составила $68 \pm 2\%$ (против $72 \pm 5\%$ в темноте) и $79 \pm 8\%$ (против $88 \pm 5\%$ в темноте) для Q = S и Se, соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что фосфин-содержащие соединения обладают весьма плохой фототоксичностью. Однако, наличие такой низкой фототоксичности делает их перспективными агентами для био- и медицинской визуализации, т.е. при их использовании в качестве люминесцентных меток, даже при возбуждении рентгеновским излучением.

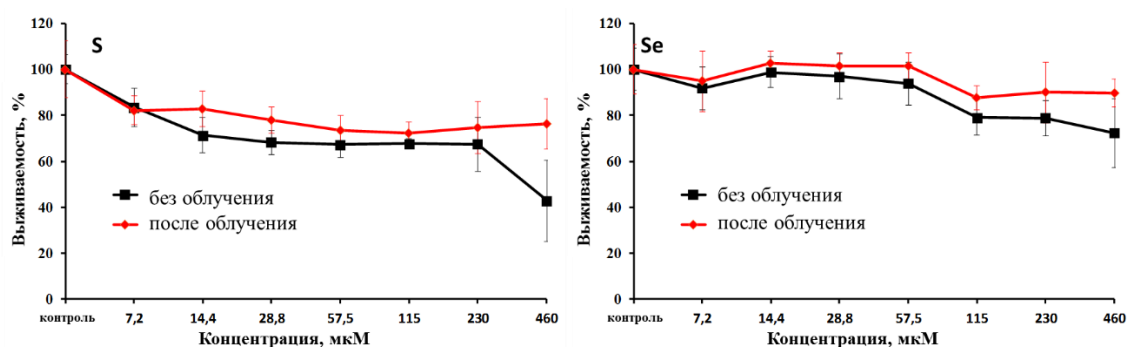


Рис. 93. Фотоиндуцированная цитотоксичность $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2$ на клетках Нер-2

Кроме того, наличие шести карбоксильных групп в $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2$ позволяет дополнительно модифицировать кластерные комплексы специфическими таргетными молекулами такими как пептиды или антитела, которые могут повысить селективность кластеров к клеткам-мишеням или клеточным органеллам. К примеру, было успешно продемонстрирована возможность такой модификации при растворении $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2$ в этаноле и последующего добавления NBr , что привело к этерификации карбоксильных групп даже при комнатной температуре, что было подтверждено ESI-MS (рис. 94).

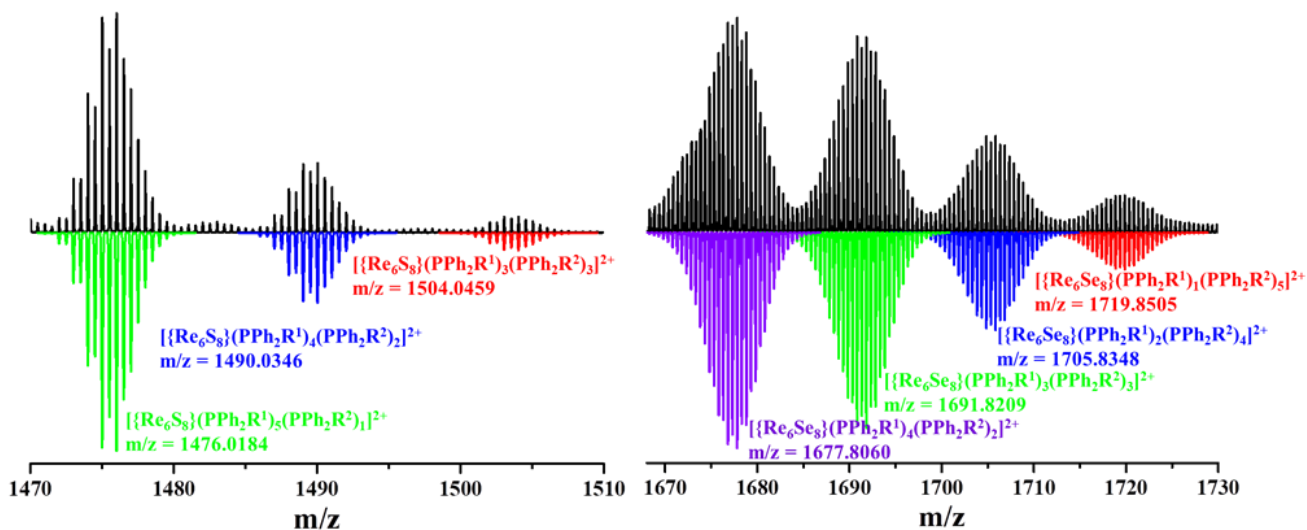


Рис. 94. Фрагмент ESI-MS спектров $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2$ ($\text{Q} = \text{S}$ (слева), Se (справа)) в этаноле содержащем NH_4Br (черный); $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$; экспериментальные – черные, симулированные – цветные

3.1.2.3 Кластерные комплексы рения с условно амфифильным азотистым гетероциклом – 1,2,3-бензотриазолом

Помимо октаэдрических кластерных комплексов в фосфиновыми лигандами, в литературе описывается достаточно большое количество кластерных комплексов, в которых в качестве терминальных лигандов выступают азотистые гетероциклические соединения. Однако, как и в случае с фосфиновыми кластерными комплексами ни одно из описанных комплексов не растворимы в воде и как следствие возможности их изучения в биологических системах весьма ограничены. Таким образом, для того, чтобы исправить сложившуюся ситуацию, были получены кластерные комплексы рения с азотистым гетероциклическим соединением, 1,2,3-бензотриазолом (1Н-ВТА). Данное соединение представляет собой биологически устойчивое вещество, растворимое в воде и в то же время в неполярных растворителях, таких как бензол и толуол, демонстрируя одновременную гидрофильность и липофильность т.е. амфифильность. Однако, поскольку, такое соединения весьма маленького размера, и как следствие, не обладает явно-выраженными липофильными и гидрофильными частями, его амфифильность можно выделить лишь условно.

3.1.2.3.1 Синтез, строение и характеристика кластерных комплексов рения с 1,2,3-бензотриазолом

Взаимодействие гексагидрокси комплексов $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с расплавленным 1Н-ВТА приводит к замещению всех OH -лигандов на молекулы азотистого гетероцикла. Полученные кластерные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]^{4+}$ (рис. 95) кристаллизуются в виде солей $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3.5\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_{2.75}\text{H}_{1.25}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, структуры которых были определены с помощью рентгеноструктурного анализа на монокристаллах (пространственные группы $P \bar{1}$, $Z = 1$ и $P 2_1/c$, $Z = 4$, соответственно) (таблица 28).

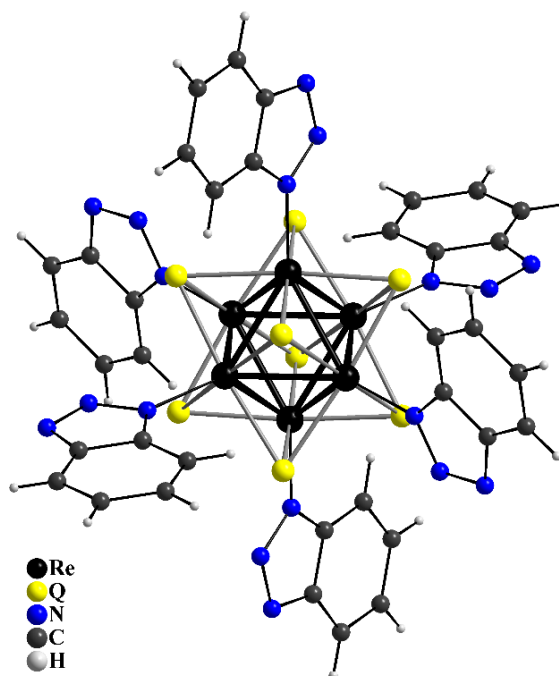


Рис. 95. Структура кластерного комплекса $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{BTA})_6]^{4+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

Средние межатомные расстояния находятся в кластерном комплексе хорошо согласуются с литературными данными для кластерных комплексов с пятичленными N-гетероциклами в качестве терминальных лигандов (таблица 29). Поскольку 1,2,3-бензотриазол является слабой кислотой ($\text{pK}_a = 8,2$) [494] соединение $\text{K}_{2.75}\text{H}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{BTA})_6] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать как сокристаллизат двух кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{1H-BTA})(\text{BTA})_5]^{3-}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{1H-BTA})_2(\text{BTA})_4]^{2-}$ в соотношении 3:1 вместе с катионами калия и сольватными молекулами.

Различие в формулах $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{BTA})_6] \cdot 3.5\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_{2.75}\text{H}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{BTA})_6] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ может быть объяснено предположением, что кислотность координированного 1H-BTA увеличивается из-за электроноакцепторных свойств кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), где кластерное ядро серосодержащего комплекса является более сильным акцептором, чем кластерное ядро, содержащее селен. Таким образом, сульфидный кластерный комплекс является более сильной кислотой, чем селен-содержащий комплекс, что объясняет полную диссоциацию 1H-BTA-лигандов в $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{BTA})_6]$ и их частичную в $\text{K}_{2.75}\text{H}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{BTA})_6]$. Для подтверждения данного предположения, водные растворы кластерных комплексов были изучены кислотно-основном титрованием. Несмотря на многоосновность исследуемых кластерных комплексов, кривые титрования показывают только одну выраженную ступень (рис. 96). Однако кривая титрования для $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{1H-BTA})_4(\text{BTA})_2]$ лежит ниже кривой $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{1H-BTA})_4(\text{BTA})_2]$ явно подтверждая, что сульфидный кластерный комплекс является более сильной кислотой, чем селенидный.

Кристаллографические данные для кластерных комплексов
 $K_4\{Re_6S_8\}(BTA)_6 \cdot 3.5EtOH \cdot 4H_2O$ (V) и $K_{2.75}H_{1.25}\{Re_6Se_8\}(BTA)_6 \cdot 3EtOH \cdot 7H_2O$ (VI)

Параметр	V	VI
Эмпирическая формула	$C_{43}H_{53}K_4N_{18}O_{7.5}Re_6S_8$	$C_{42}H_{57.25}K_{2.75}N_{18}O_{10}Re_6Se_8$
Молекулярная масса	2472,11	2830,71
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр.гр.	$P \bar{1}$	$P 2_1/c$
Z	1	4
T (K)	150(2)	150(2)
a (Å)	11,8923(4)	15,3922(4)
b (Å)	13,1430(4)	21,7391(5)
c (Å)	13,7070(4)	23,2431(6)
α (°)	64,751(1)	90
β (°)	66,522(1)	92,935(1)
γ (°)	75,384(1)	90
V (Å ³)	1768,52(10)	7767,2(3)
$\rho_{выч}$ (г см ⁻³)	2,321	2,421
μ (мм ⁻¹)	10,754	13,264
Размер кристалла (мм)	0,09 × 0,07 × 0,05	0,20 × 0,14 × 0,10
Диапазон измерений угла θ (°)	1,72 - 27,57	1,75 - 27,14
Пределы по h, k, l	-15 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 17 -27 ≤ l ≤ 17	-19 ≤ h ≤ 18 -27 ≤ k ≤ 20 -28 ≤ l ≤ 29
Число измеренных отражений	15636	58707
Число независимых отражений	8133	17134
Число уточняемых параметров	406	821
R _{int}	0,0213	0,0415
GOOF	1,050	1,140
R_1^a/wR_2^b [I > 2σ(I)]	0,0307/0,0753	0,0387/0,1186
R_1^a/wR_2^b (все отражения)	0,0443/0,0792	0,0743/0,1318
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e·Å ⁻³)	1,524/-2,110	2,651/-1,609

Наличие условно амфифильных наружных лигандов в исследуемых комплексах делает их растворимыми как в воде, так и в полярных органических растворителях, таких как этанол, ацетон, ацетонитрил и т. д. Комплексы хорошо растворимы в основных водных растворах, но растворимость ограничена рН: снижение рН ниже ~ 8 вызывает образование труднорастворимых оранжевых аморфных осадков, которые, согласно элементному анализу, соответствуют формуле $[Re_6Q_8](1H-BTA)_4(BTA)_2$, которые и использовались при кислотно-основном титровании.

Межатомные расстояния в кластерных соединениях
 $K_4\{Re_6S_8\}(BTA)_6 \cdot 3.5EtOH \cdot 4H_2O$ (V) и $K_{2.75}H_{1.25}\{Re_6Se_8\}(BTA)_6 \cdot 3EtOH \cdot 7H_2O$ (VI)

Соединение	Длины связей, Å		
	Re–Re	Re–Q	Re–N
V	2,5870(3)–2,5945(3)	2,397(1)–2,416(1)	2,132(5) – 2,142(5)
VI	2,6142(5)–2,6330(4)	2,5160(9)–2,5346(8)	2,141(7) – 2,171(6)
$[\{Re_6S_8\}(3,5-Me_2pzH)_6]Br_2 \cdot 2(3,5-Me_2PzH)^a$	2,5921(7)–2,6036(7)	2,396(2)–2,417(2)	2,164(7) – 2,195(7)
$[\{Re_6Se_8\}(3,5-Me_2PzH)_6]Br_2 \cdot 2(3,5-Me_2PzH)^a$	2,505(2)–2,532(2)	2,620(1)–2,637(1)	2,175(9) – 2,198(9)
$[\{Re_6S_8\}(imzH)_4(imz)_2]^b$	2,5841(3)–2,6024(3)	2,3991(13)–2,4078(13)	2,139(4) – 2,170(4)
$[\{Re_6Se_8\}(imzH)_6]Br_2 \cdot 4DMSO^b$	2,6153(4)–2,6200(4)	2,5176(7)–2,5330(8)	2,169(6) – 2,170(7)
$[\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_5(N_3C_2(COOMe_2))]BF_4^b$	2,6205(4)–2,6564(4)	2,5036(7)–2,5255(7)	2,13(1) – 2,18(1)
$[\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_5(1,5-CH_3CN_4)]Cl \cdot 2CH_2Cl_2^c$	2,6366(5)–2,6549(5)	2,511(1)–2,527(1)	2,143(8)

^a[407], ^b[409], ^c[379], ^d[387]

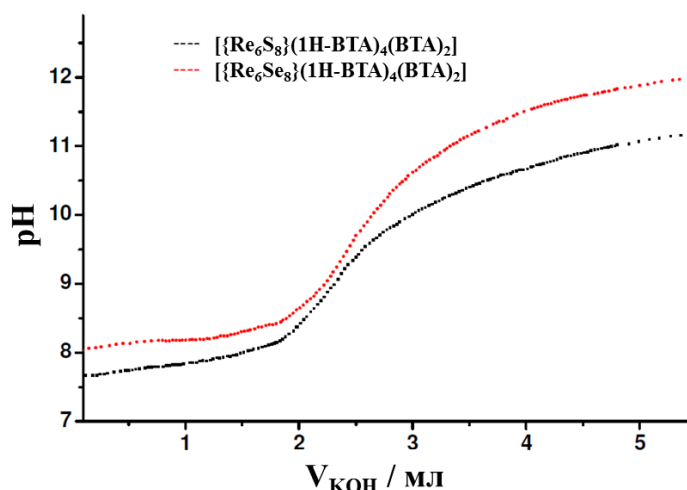


Рис. 96. Кривая титрования кластерных комплексов $[\{Re_6Q_8\}(1H-BTA)_4(BTA)_2]$ раствором KOH

3.1.2.3.2 Люминесцентные свойства

Люминесцентные свойства $K_4\{Re_6S_8\}(BTA)_6 \cdot 3.5EtOH \cdot 4H_2O$ и $K_{2.75}H_{1.25}\{Re_6Se_8\}(BTA)_6 \cdot 3EtOH \cdot 7H_2O$ были изучены в водных и ацетонитрильных растворах, а также для порошков. Для того, чтобы исследовать люминесценцию в водной среде, образцы растворяли в 0,1 М водном растворе KOH (pH = 13) для предотвращения протонирования лигандов BTA^- . Нормализованные спектры эмиссии представлены на рис. 97, а фотофизические параметры $\lambda_{эм}$, $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ с соответствующей амплитудой (A) приведены в таблице 30.

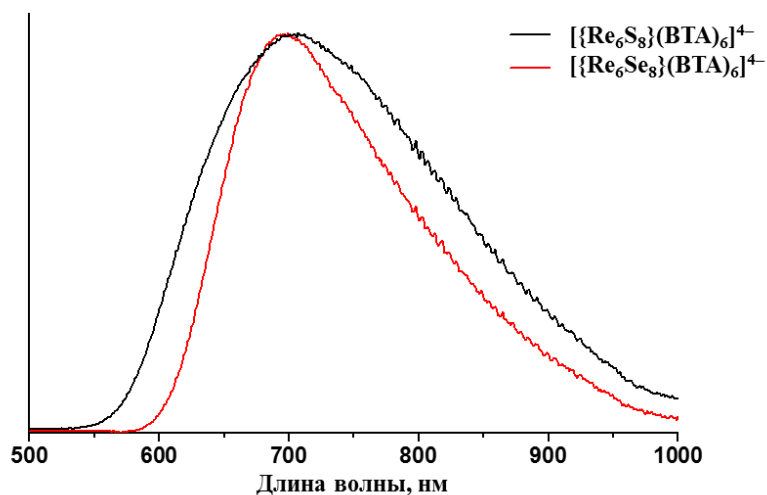


Рис. 97. Спектры люминесценции водных растворов $K_4[{\{Re_6Q_8\}(BTA)_6}]^{4+}$

Т а б л и ц а 30

Параметры люминесценции кластерных комплексов $K_4[{\{Re_6Q_8\}(BTA)_6}]^{4+}$

Соединение	Порошок			Раствор в ацетонитриле			Раствор в воде, pH > 6		
	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$
Q = S	700	6,0	0,075	715	18,1	0,072	705	2,6	0,014
Q = Se	700	4,8	0,083	700	19,6	0,081	700	3,4	0,018

* $\tau_0 = \tau_1 \times A_1 + \tau_2 \times A_2$ - среднее время жизни люминесценции по амплитуде

Для порошковых образцов наблюдается биэкспоненциальное затухание с временами жизни ($\tau_{эм}$) 7,6 и 2,9 мкс для сульфидного и 7,7 и 1,8 мкс для селенидного кластерных комплексов с квантовыми выходами 0,075 и 0,083, соответственно. В деаэрированных растворах ацетонитрила оба комплекса показали моноэкспоненциальное затухание с более высокими временами жизни люминесценции (18,1 и 19,6 мкс, соответственно), тогда как квантовые выходы были сопоставимы с таковыми для соответствующих твердых образцов (таблице 30). Стоит отметить, что значения времени жизни и квантового выхода, определенные для твердых образцов и бескислородных ацетонитрильных растворов, являются одними из самых высоких зарегистрированных значений, среди известных октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения.

Комплексы $K_4[{\{Re_6S_8\}(BTA)_6}] \cdot 3.5EtOH \cdot 4H_2O$ и $K_{2.75}H_{1.25}[{\{Re_6Se_8\}(BTA)_6}] \cdot 3EtOH \cdot 7H_2O$ в аэрированных растворах CH_3CN показали значительно более короткие времена жизни и меньшие квантовые выходы по сравнению с деаэрированными растворами (таблице 30), что явно указывает на тушение возбужденных триплетных состояний молекулами кислорода. Как описывалось раньше, тушение происходит из-за переноса энергии из возбужденного кластера на диоксигород с переводом его в синглетное состояние, что является одной из основ принципа фотодинамической терапии. Как было описано ранее, органическое соединение 2,3-дифенил-*para*-диоксен хорошо охарактеризован как ловушка синглетного кислорода (п. 1.1.1.3.6., схема реакции 23), поскольку образование дибензоата этиленгликоля легко распознается с помощью 1H ЯМР спектроскопии. Используя его, мы подтвердили, что исследуемые комплексы также генерируют синглетный кислород после

фотовозбуждения. На рис. 98 приведены спектры ^1H ЯМР ацетоновых растворов 2,3-дифенил-*para*-диоксена и кластерных комплексов до и после фотооблучения. Появление синглета при 4,72 м.д., соответствующего метиленовым протонам этиленгликольдибензоата, который является продуктом окисления 2,3-дифенил-*para*-диоксена синглетным кислородом, указывает на образование синглетного кислорода при фотооблучении растворов кластерных комплексов.

Фотофизические параметры комплексов $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3.5\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_{2.75}\text{H}_{1.25}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в аэрированных и деаэрированных водных растворах были практически идентичны. Тем не менее, квантовый выход и значения

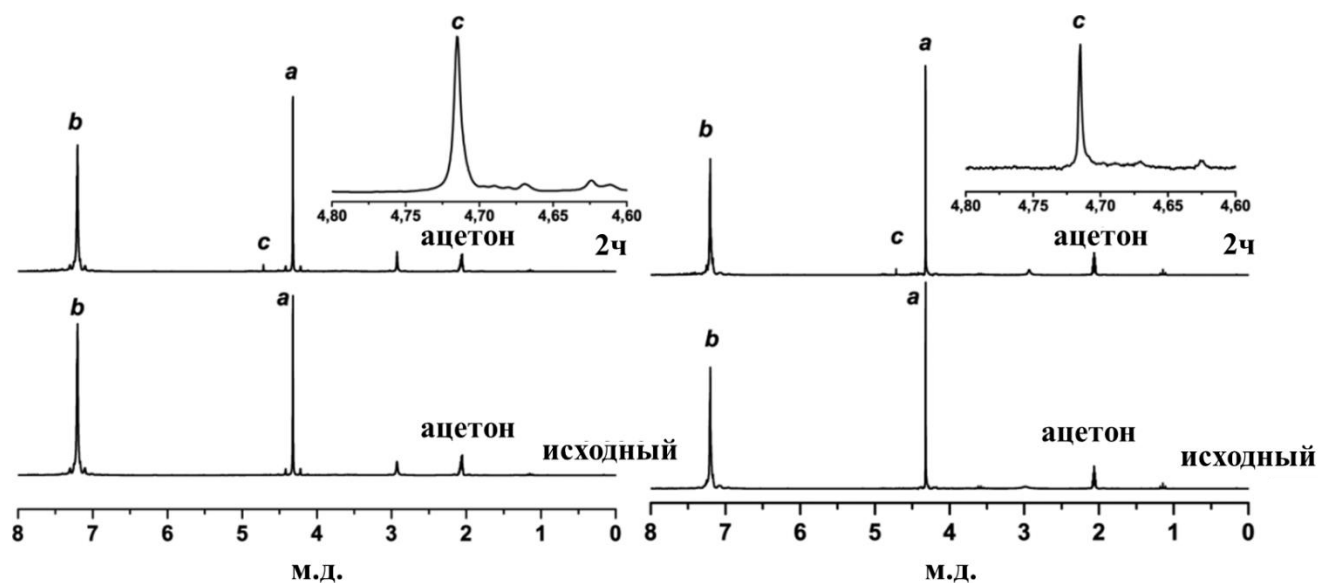


Рис. 98. ^1H ЯМР спектры 2,3-дифенил-*para*-диоксена и кластерных комплексов $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]$ ($\text{Q} = \text{S}$ (слева), Se (справа)) в насыщенном кислородом растворе- d_6 до (снизу) и после (сверху) облучения светом; (а) сигнал от $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ протонов; (б) сигнал от ароматических протонов; (с) Вставка: сигнал от $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ протонов этиленгликоль дибензоата

времени жизни в 0,1 М растворах КОН были намного меньше, чем значения, найденные для деаэрированных растворов ацетонитрила (таблица 30). Подобная деградация люминесценции в водном растворе по сравнению с люминесценцией в органических растворителях наблюдалась также для цианидных кластерных комплексов рения (п. 3.1.1.2) и может быть объяснена взаимодействием возбужденного триплетного состояния кластерного комплекса с молекулами воды посредством водородных связей, способствующих безызлучательной релаксации. Поскольку в литературе было показано, что люминесцентные свойства водных растворов кластерного комплекса рения могут как зависеть от pH раствора (например, $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$) [397, 400], так и не зависеть ($[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$) [404, 456], была оценена зависимость люминесценции водных растворов кластерных комплексов от pH. Для этого соединения $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3.5\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_{2.75}\text{H}_{1.25}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 0,1 М КОН с получением растворов с оптической плотностью $< 0,1$ при 355 нм. Затем

растворы постепенно подкисляли 0,1 М HCl и итеративно проводили исследования свойств люминесценции. Было обнаружено, что спектры люминесценции водных растворов, а также соответствующие значения $\epsilon_{эм}$ и $\tau_{эм}$ практически не изменяются при pH > 6. При pH ~6 наблюдалось осаждение, и бесцветный раствор, который отделялся от осадка, не проявлял люминесценции. Кроме того, люминесценция $K_4[\{Re_6S_8\}(BTA)_6] \cdot 3.5EtOH \cdot 4H_2O$ и $K_{2.75}H_{1.25}[\{Re_6Se_8\}(BTA)_6] \cdot 3EtOH \cdot 7H_2O$ в PBS, часто используемым в биологических исследованиях, была исследована и оказалась идентичной люминесценции в водных растворах.

3.1.2.3.3 Цитотоксичность и внутриклеточное проникновения

Очевидно, что для применения в качестве фотосенсибилизаторов или агентов для биовизуализации, соединения должны иметь низкую токсичность и поглощаться клетками. Поэтому мы оценили потенциальную токсичность $K_4[\{Re_6S_8\}(BTA)_6] \cdot 3.5EtOH \cdot 4H_2O$ и $K_{2.75}H_{1.25}[\{Re_6Se_8\}(BTA)_6] \cdot 3EtOH \cdot 7H_2O$ на клеточной линии Нер-2. Влияние кластеров на пролиферацию и жизнеспособность клеток оценивали с помощью МТТ-теста.

Ни один из исследуемых кластеров не оказывал значительного токсического воздействия на пролиферацию или жизнеспособность клеток Нер-2 в концентрации до 50 мкМ (рис. 99). Значения IC_{50} кластеров оказались близкими друг к другу: $123,7 \pm 0,8$ (Q = S) и $122,6 \pm 2,1$ (Q = Se) мкМ. При этом токсичность кластерных комплексов с 1,2,3-бензотриазолом в качестве терминальных лигандов оказалась одной из наибольших среди исследованных октаэдрических кластерных комплексов рения (таблица 26).

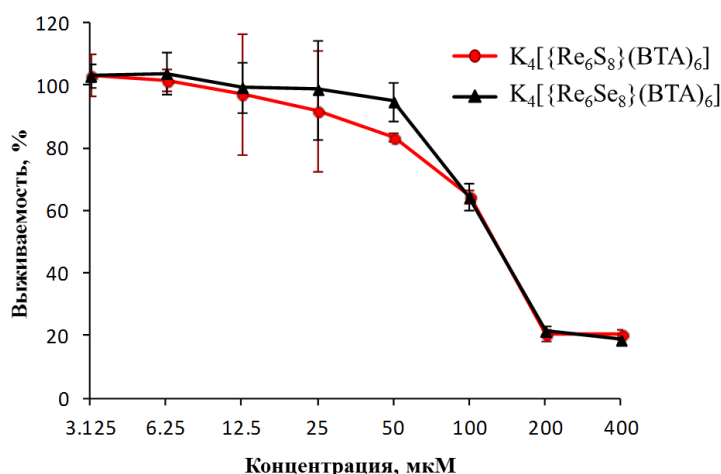


Рис. 99. Влияние $K_4[\{Re_6Q_8\}(BTA)_6]$ (Q = S, Se) на жизнеспособность клеток линии Нер-2, определенное с помощью МТТ-теста

Эксперименты по клеточному поглощению также проводили на клетках Нер-2 для растворов с концентрациями 12,5, 25 и 50 мкМ. Исследования КЛСМ показали, что оба комплекса поглощаются клетками. Независимо от концентрации комплексы локализовались в цитоплазме клетки в виде сфероподобных агломератов вблизи ядра. Исходя из

формы, размера и расположения агломератов (рис. 100), предполагается, что кластеры накапливаются в аппарате Гольджи и частях эндоплазматического ретикулума.

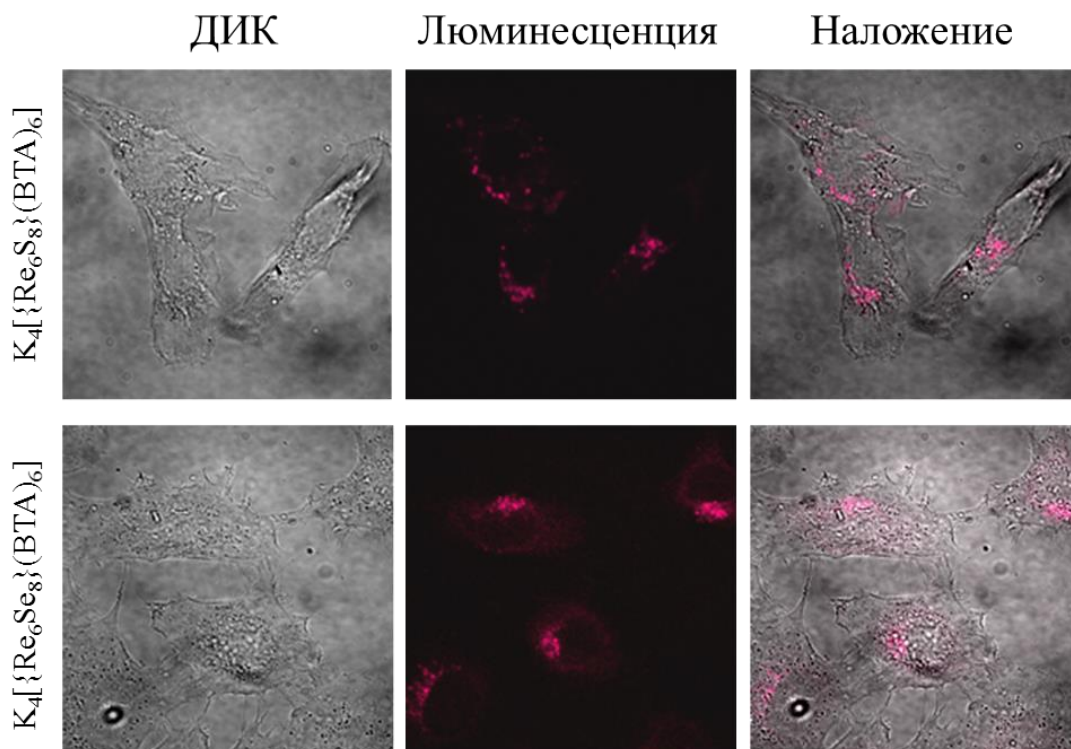


Рис. 100. Микрофотографии, полученные методом КЛСМ, клеток Нер-2 после инкубирования с $K_4[Re_6Q_8](BTA)_6$ ($Q = S, Se$)

Поскольку терапевтические эффекты зависят от эффективности клеточного поглощения лекарственного средства, был проведен количественный анализ клеточного поглощения кластеров рения. В соответствии с экспериментами по поглощению клеток с использованием проточной цитометрии было обнаружено, что интенсивность свечения клеток, обработанных кластером, была намного выше, чем у необработанных контрольных клеток. Интенсивность свечения увеличивалась с увеличением концентрации кластера, то есть оба кластерных комплекса поглощались клетками дозозависимо (рис. 101).

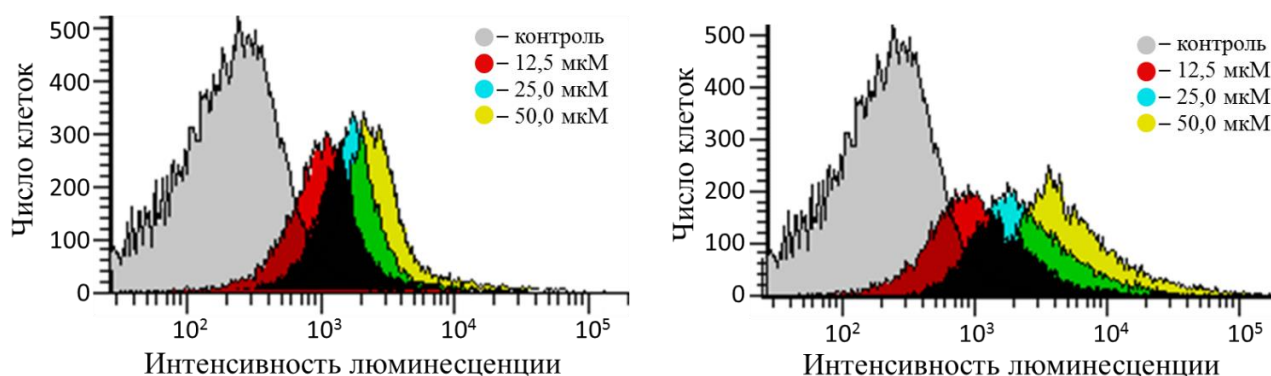


Рис. 101. Внутриклеточного проникновения $K_4[Re_6Q_8](BTA)_6$ ($Q = S, Se$) на линии Нер-2 после инкубирования в течение 24 ч

Стоит отметить, что, несмотря на вышеупомянутое образование плохо растворимых осадков [$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{1H-BTA})_4(\text{BTA})_2$], вызванное снижением pH ниже 8, при исследовании биологических свойств с использованием растворов с pH $\sim 7,4$ осаждения кластерных комплексов в использованных концентрациях (до 400 мкМ) не наблюдалось.

Таким образом, в заключение *п. 3.1.2* можно сказать, что октаэдрические кластерные комплексы рения с терминальными фосфиновыми лигандами являются весьма перспективными объектами исследований, при их рассмотрении в рамках потенциальных биомедицинских приложений. Так, например, использование высокогидрофильных фосфинов содержащих карбоксильные или амидные группы позволяет получить кластерные комплексы с наилучшими показателями биобезопасности. Такие показатели достигаются, прежде всего, за счет сильного Re–P взаимодействия и как следствие высокой устойчивости кластерного комплекса в целом. Кроме того, наличие высокогидрофильных отрицательно-заряженных групп на периферии кластерного комплекса препятствует внутриклеточному проникновению, что также весьма положительно влияет на токсические показатели комплексов. Таким образом, подобные соединения, в перспективе, могут привести к созданию высокоэффективных рентгеноконтрастных препаратов.

С другой стороны, использование амфифильных или условно амфифильных фосфиновых лигандов, позволяет придать кластерным комплексам, наряду с низкой токсичностью, способность проникать в клетку. С одной стороны, наличие данного свойства негативно сказывается на токсичности соединений, однако отрицательный эффект оказывается весьма незначительным. В результате, кластерные комплексы рения, способные проникать в клетки могут оказаться весьма интересными объектами при их рассмотрении с точки зрения клеточной люминесцентной визуализации. В действительности, подавляющее большинство клеточных красителей представляют собой органические молекулы обладающие весьма выраженной фотодеградацией, т.е. их использование весьма ограничено по времени. В случае же кластерных комплексов, такая проблема отсутствует – в литературе, а также в наших работах, неоднократно показана высокая фотостабильность кластерных комплексов рения.

Использование азотистых гетероциклов для получения водорастворимых кластерных комплексов рения также возможно, однако, как оказалось, их токсические свойства в несколько раз превосходят таковые для фосфин-содержащих соединений.

В какой-то степени, недостатком кластерных комплексов рения, является низкая фототоксичность для комплексов с фосфиновыми лигандами. Кроме того, кластерные комплексы рения в целом не обладают выдающимися фотофизическими и фотосенсибилизационными характеристиками, что ограничивает их рассмотрение в контексте фотодинамической терапии.

3.1.3 Влияние водорастворимых полимеров на поведение кластерных комплексов рения в биологических системах

Как описано в п. 3.1.2 модификация внешнего лигандного окружения кластерных комплексов рения может кардинально изменить свойства комплексов и их влияние на биологические объекты. Однако, кроме таких радикальных методов, связанных с химическим изменением молекулярной структуры соединений, существует еще один метод влияния на биологические свойства различных веществ. Данный подход заключается в добавлении к раствору кластерного комплекса, подходящего органического водорастворимого полимера, способного на супрамолекулярном уровне связаться с кластерным комплексом.

3.1.3.1 Влияние гидрофильных оксополимеров на цитотоксические свойства кластерных комплексов рения

В данном разделе рассмотрим влияние декстранов и полиэтиленгликолей на цитотоксичность кластерных комплексов рения на клетках линии Нер-2. Декстраны и полиэтиленгликоли являются хорошими кандидатами на роль таких водорастворимых полимеров, поскольку они могут повысить растворимость, гидрофильность и биосовместимость кластерных комплексов [495, 496].

Так была приготовлена серия растворов, содержащих как анионные кластерные комплексы $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$, а также $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]$, так и оксополимеры такие как декстран-70 (DEX-70), 2% окисленный декстран (DPA70-2), 15% окисленный декстран (DPA-70-15), полиэтиленгликоль 40000 (PEG40) или полиэтиленгликоль диальдегид 40000 (PGA40). Влияние чистых кластерных комплексов, полимеров и их смесей на пролиферацию и жизнеспособность клеток было затем оценено с помощью МТТ-теста на клетках линии Нер-2. Как видно из рис. 102 полимеры DEX-70 и PEG обладают низкой цитотоксичностью, что хорошо согласуется с литературными данными [497]. Как и ожидалось, цитотоксичность окисленных оксополимеров немного больше из-за наличия альдегидных групп [498]. Оценка цитотоксичности чистых кластерных комплексов и кластерных комплексов в присутствии оксополимеров на клетках линии Нер-2 показала, что токсичность кластерных соединений рения сильно зависит от заряда кластерного комплекса, природы терминальных лигандов и природы полимера.

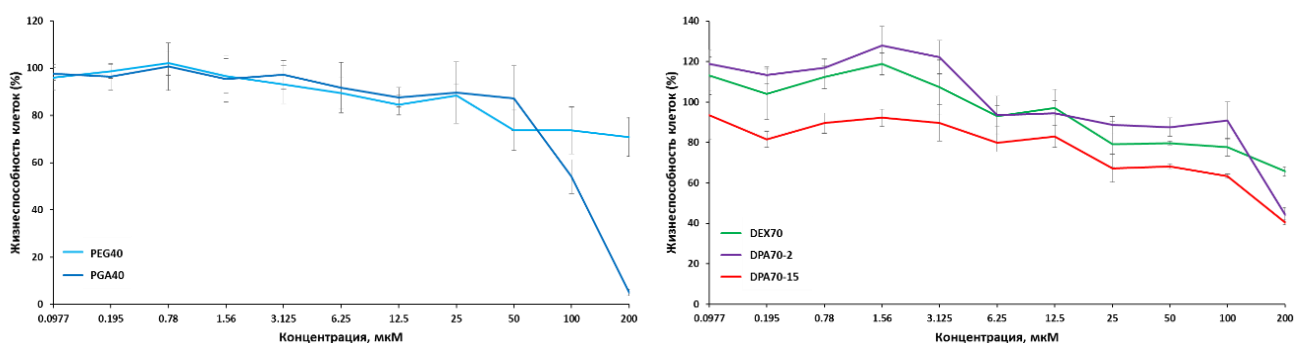


Рис. 102. Жизнеспособность клеток линии Нер-2, инкубированных с чистыми PEG40 и PGA40 (левый) и DEX70, DPA70-2 и DPA70-15 (правый), определенная с помощью МТТ-теста

3.1.3.1.1 Цитотоксичность $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ и $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6$ в присутствии оксополимеров

$\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ обладает значительно меньшей цитотоксичностью в присутствии как декстранов, так и полиэтиленгликоля, что видно из значений IC_{50} (рис. 103, таблица 31). Например, добавление PEG40 увеличивает IC_{50} почти в два раза от 823 ± 49 до 1710 ± 109 мкМ. Аналогичное поведение наблюдается для $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6$. Следует отметить, что при концентрации кластерного комплекса ниже 700 мкМ добавление полимера не влияет на цитотоксичность комплекса, в то время как при высоких концентрациях присутствие полимера оказывает весьма заметный эффект. Хорошо известно, что $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ и $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6$ легко проникают через клеточную мембрану [8] поэтому, мы считаем, что снижение токсичности кластерных комплексов в присутствии полимеров связано с уменьшением клеточного проникновения комплексов, поскольку проникновение полисахаридов или PEG более предпочтительно.

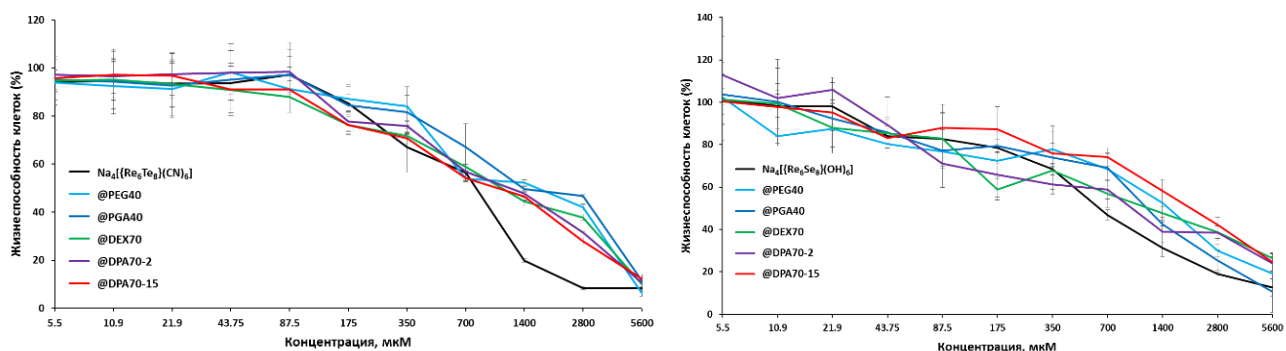


Рис. 103. Жизнеспособность клеток линии Нер-2, инкубированных с чистым $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$ и его смесью с полимерами (*левый*) и $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6$ и его смесью с полимерами (*правый*), определённая с помощью МТТ-теста

Т а б л и ц а 31

Цитотоксичность чистых кластерных комплексов и их смеси с полимерами

Образец	IC_{50} , мкМ	Образец	IC_{50} , мкМ
$\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6$	823 ± 49	$\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6$	647 ± 34
@PEG40	1710 ± 109	@PEG40	1554 ± 54
@PGA40	1383 ± 132	@PGA40	1202 ± 214
@DEX70	1130 ± 17	@DEX70	2100 ± 161
@DPA70-2	1225 ± 51	@DPA70-2	1218 ± 198
@DPA70-15	1081 ± 8	@DPA70-15	1015 ± 176
Образец	IC_{50} , мкМ	Образец	IC_{50} , мкМ
$\text{Na}_2\text{H}_{14}\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6$	836 ± 55	$\text{Na}_2\text{H}_{14}\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6$	749 ± 66
@PEG40	2357 ± 241	@PEG40	1293 ± 42
@PGA40	1981 ± 107	@PGA40	977 ± 49
@DEX70	252 ± 3	@DEX70	614 ± 15
@DPA70-2	189 ± 5	@DPA70-2	599 ± 27
@DPA70-15	128 ± 36	@DPA70-15	565 ± 45

3.1.3.1.2 Цитотоксичность $\text{Na}_2\text{H}_{14}\{\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6\}$ в присутствии оксополимеров

Аналогичная ситуация наблюдалась для $\text{Na}_2\text{H}_{14}\{\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6\}$ в присутствии полиэтиленгликолей. Чистый кластерный комплекс имеет довольно высокую цитотоксичность ($\text{IC}_{50} = 836 \pm 55$ для S; 749 ± 66 для Se), в то время как добавление PEG приводит к сильному увеличению значений IC_{50} (таблица 31). Однако, было установлено, что для кластерных комплексов в присутствии декстранов наблюдается обратная закономерность. Действительно, значения IC_{50} для кластерных комплексов в присутствии декстранов были значительно ниже, чем для растворов чистых кластерных комплексов. Мы считаем, что подобное поведение $\text{Na}_2\text{H}_{14}\{\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6\}$ связано с природой терминальных лигандов, которые влияют на клеточное проникновение. В отличие от $\text{Na}_4\{\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6\}$ и $\text{Na}_4\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6\}$, комплексы $\text{Na}_2\text{H}_{14}\{\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6\}$ не проникает через клеточную мембрану из-за высокого отрицательного заряда гидрофильных карбоксильных групп. Присутствие декстрана, содержащего большое количество OH-групп, может привести к образованию многочисленных водородных связей или даже ковалентной связи сложноэфирного типа (в самом деле, кислотность кластерного комплекса может катализировать реакцию этерификации) с формированием аддукта «кластер@полисахарид». Образование таких аддуктов является правдоподобным объяснением того, что клеточное проникновение кластерных комплексов увеличивается, что в свою очередь приводит к повышению цитотоксичности (рис. 104).

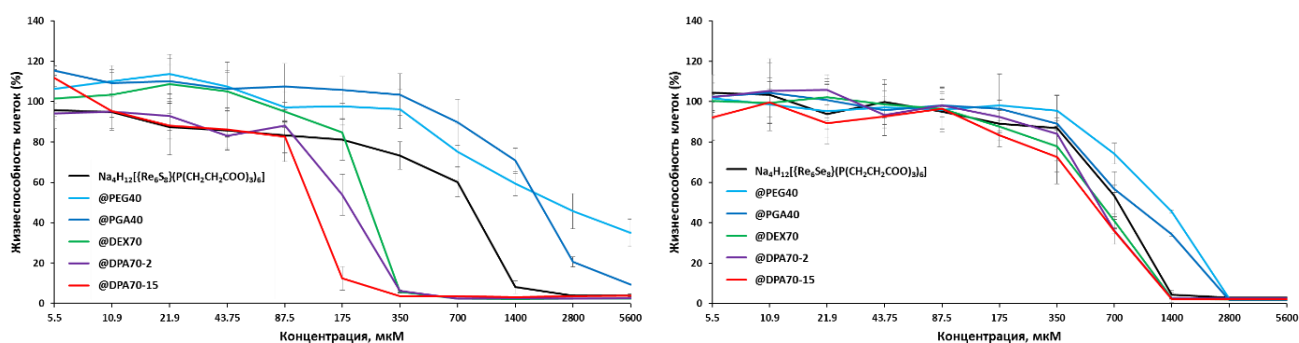


Рис. 104. Жизнеспособность клеток линии Нер-2, инкубированных с чистым $\text{Na}_2\text{H}_{14}\{\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6\}$ и его смесью с полимерами Q = S (левый) и Q = Se (правый), определённая с помощью МТТ-теста

3.1.3.2 Влияние полиэтиленимина на цитотоксичность и внутриклеточное проникновение $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6^{4-}$

Кроме использования оксополимеров, также для стабилизации кластерных комплексов возможно использовать полимерные поликатионы, такие как полиэтиленимин. Такие многозарядные полиэлектролиты нашли весьма широкое применение при разработке наноразмерных систем для доставки и контроля различных лекарств [499-503]. Более того, они хорошо известны как многообещающая основа для невирусных полимерных векторов, облегчающих клеточное поглощение как для молекул, так и для наноразмерных

частиц [504]. Способность полиэлектролитов оборачиваться вокруг противоположно заряженных наноразмерных матриц или связывать небольшие противоионы достаточно хорошо описана в литературе [505-511].

3.1.3.2.1 Цитотоксичность $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6$ и $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6@\text{PEI}$

Мы оценили потенциальную токсичность свободного кластерного комплекса $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6$ без и в присутствии полиэтиленimina ($\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6@\text{PEI}$) для клеток Нер-2. Влияние веществ на пролиферацию и жизнеспособность клеток оценивали с помощью анализа МТТ. Процент метаболически активных клеток определяли по отношению к отрицательному контролю. Было показано, что добавление полиэтиленimina приводит к увеличению цитотоксичности по сравнению с нативным раствором кластерного комплекса $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6$ (рис. 105). Было установлено, что IC_{50} составляют 366 ± 13 и 113 ± 10 мкМ для $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6$ и $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6@\text{PEI}$, соответственно.

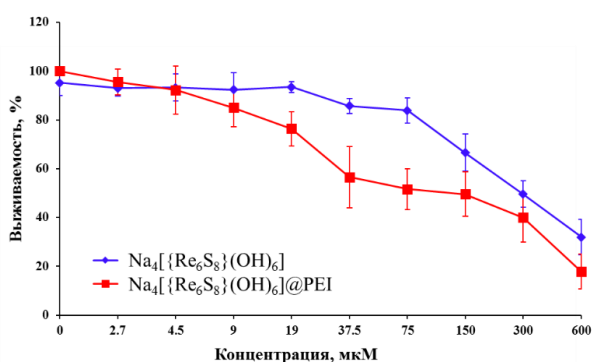


Рис. 105. Жизнеспособность клеток линии Нер-2, инкубированных с чистым $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6$ и $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6@\text{PEI}$, определённая с помощью МТТ-теста

3.1.3.2.2 Внутриклеточное проникновение и локализация $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6$ и $\text{Na}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6@\text{PEI}$

Для того чтобы понять причину такого резкого увеличения цитотоксичности кластерного комплекса при добавлении PEI, было проведено исследование внутриклеточного проникновения исследуемых веществ внутрь клетки. На рис. 106 показаны изображения, полученные с помощью конфокальной сканирующей микроскопии клеточных культур Нер-2 (А – D) инкубированных с нативным кластерным комплексом (Е – Н) и с добавлением PEI (I – L). Также, использовались дополнительные красители клеточных органелл: DAPI – синий краситель клеточного ядра (А, Е, I) и фаллоидина Alexa Fluore-488 –зеленый для визуализации F-актина цитоскелета (В, F, J). Как можно видеть из представленных изображений, в клетках обработанные нативным кластерным комплексом не наблюдается какой-либо фотолюминесценции (G, H), которую можно было бы отнести к люминесценции кластерного комплекса, в то время как для клеток, обработанных кластерным комплексом с PEI наблюдается типичная красная люминесценция в цитоплазме (K, L), что однозначно говорит об отсутствии проникновения чистого кластерного комплекса внутрь клетки и, наоборот, о наличии такового при добавлении PEI в систему.

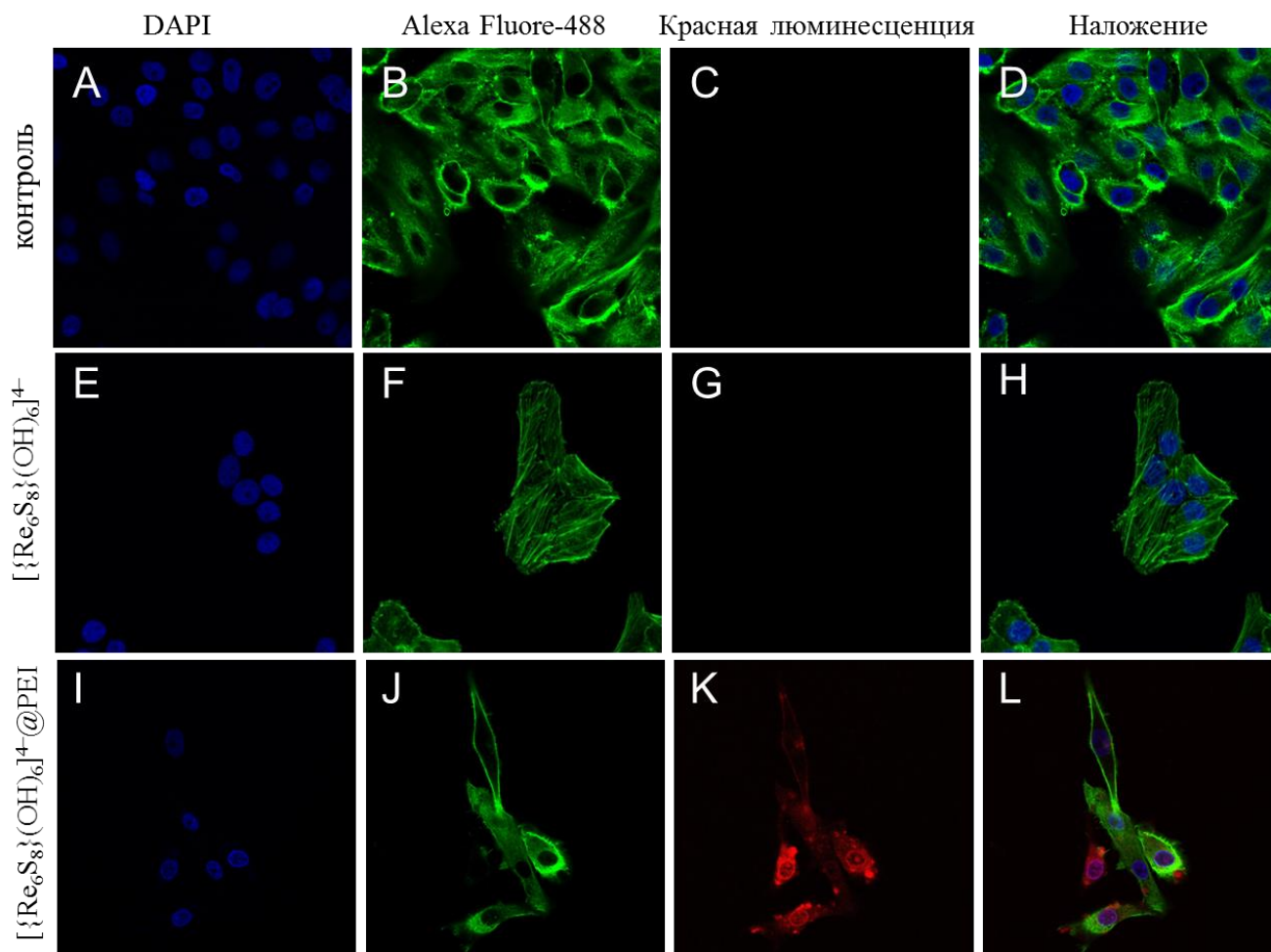


Рис. 106. Микрофотографии, полученные методом КЛСМ клеток Нер-2

Такое различие в клеточном поглощении может объяснить вышеупомянутые различия в цитотоксичности комплекса в отсутствие или присутствии полиэтиленimina в системе. $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]$ имеет более низкую цитотоксичность, чем $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]@\text{PEI}$, вероятно, из-за его неспособности проникнуть сквозь клеточную мембрану.

Таким образом, можно заключить, что добавление различных водорастворимых полимеров к растворам кластерных комплексов может существенно изменить их влияние на живые объекты.

3.1.4 Взаимодействие кластерных комплексов молибдена с водой

Поскольку октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена обладают лучшими фотофизическими характеристиками, чем октаэдрические халькогенидные комплексы рения их изучение с точки зрения биомедицинских применений представляется весьма важной и интересной задачей. Однако, как описано в обзоре литературы, а также отмечено в п. 3.1.1.1, октаэдрические кластерные комплексы молибдена претерпевают полный или частичный гидролиз в присутствии воды, часто приводящий к образованию нерастворимых осадков.

3.1.4.1 Гексаазидный кластерный комплекс молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{N}_3]$

В качестве примера рассмотрим взаимодействие гексаазидного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)]$ с водой.

3.1.4.1.1 Синтез и кристаллическая структура $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{N}_3]$

Кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$ был синтезирован путем замещения лабильных NO_3^- лигандов в $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ на N_3^- при слабом нагревании в ацетоне (55°C). Порошок тёмно-красного гексаазидного кластерного комплекса получали упариванием растворителя при пониженном давлении, в то время как кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получали путем медленной диффузии диэтилового эфира в раствор ацетона в течение нескольких дней.

Чтобы оценить влияние внутренних галогеновых лигандов на фотофизические и электрохимические свойства гексаазидных комплексов молибдена, мы также синтезировали известные хлор- и бром-содержащие аналоги, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{N}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{N}_3)_6]$, аналогичным образом, но при комнатной температуре.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов полученного соединения показал, что оно кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P 2_1/n$, $Z = 2$ (таблица 32) и является изоструктурным по отношению к ранее описанным кластерным комплексам $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{N}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{N}_3)_6]$ [105]. Кластерный комплекс содержит centrosymmetric кластерное ядро $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ состоящее из октаэдра Mo_6 , вписанного в почти идеальный куб I_8 . Расстояния типичны для кластерных комплексов молибдена, и практически не отличаются от исходного комплекса и других родственных соединений (таблица 33) [105]. Все атомы молибдена координированы терминальными N_3 -лигандами как и в случае с другими гексаазидными кластерными комплексами (рис. 107) [105, 112, 398]. Расстояния $\text{Mo}-\text{N}$ в $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$ немного больше, чем описанные ранее для родственных соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{N}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{N}_3)_6]$ (таблица 33).

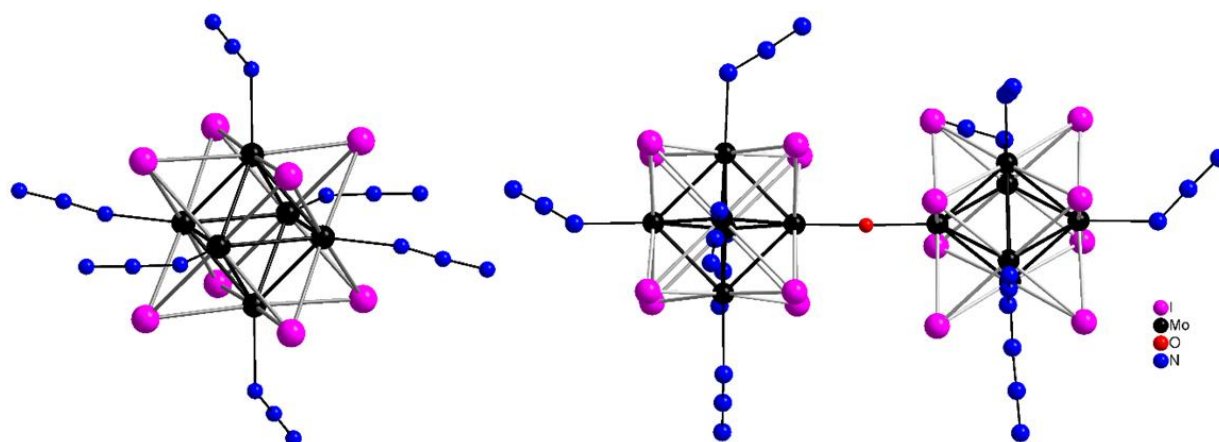


Рис. 107. Структура кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ (слева) и $[(\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_5)_2\text{O}^{a-a}]^{4-}$ (справа)

**Кристаллографические данные для кластерных комплексов
(Bu₄N)₂[{Mo₆I₈}(N₃)₆] (VII) и (Bu₄N)₄[({Mo₆I₈}(N₃)₅)₂O^{a-a}] (VIII)**

Параметр	VII	VIII
Эмпирическая формула	C ₃₂ H ₇₂ I ₈ Mo ₆ N ₂₀	C ₆₄ H ₁₄₄ I ₁₆ Mo ₁₂ N ₃₄ O
Молекулярная масса	2327,94	4587,81
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр.гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Z</i>	2	4
<i>T</i> (К)	298(2)	298(2)
<i>a</i> (Å)	14,6395(2)	34,870(2)
<i>b</i> (Å)	12,5483(2)	14,1489(7)
<i>c</i> (Å)	17,6439(3)	25,013(1)
β (°)	97,442(1)	103,273(1)
<i>V</i> (Å ³)	3213,90(9)	12011(1)
$\rho_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	2,406	2,537
μ (мм ⁻¹)	5,019	5,369
Размер кристалла (мм)	0,12 × 0,10 × 0,08	0,15 × 0,12 × 0,08
Диапазон измерений угла θ (°)	2,35 - 27,54	1,67 - 30,58
Пределы по <i>h, k, l</i>	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -22 < <i>l</i> < 22	-48 ≤ <i>h</i> ≤ 49 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -35 < <i>l</i> < 28
Число измеренных отражений	30219	53228
Число независимых отражений	7363	18289
Число уточняемых параметров	276	581
<i>R</i> _{int}	0,0401	0,0323
GOOF	1,098	1,088
R_1^a/wR_2^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0375/0,0965	0,0412/0,1001
R_1^a/wR_2^b (все отражения)	0,0555/0,1032	0,0714/0,1116
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	1,357/-1,168	3,666/-1,546

Межатомные расстояния в соединениях (Bu₄N)₂[{Mo₆X₈}(N₃)₆] и (Bu₄N)₄[({Mo₆I₈}(N₃)₅)₂O^{a-a}]

Соединение	Длины связей, Å		
	Mo–Mo	Mo–X	Mo–N
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ Cl ₈ }(N ₃) ₆] ^a	2,587(1) – 2,601(1)	2,455(3) – 2,495(3)	2,109(8) – 2,125(8)
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ Br ₈ }(N ₃) ₆] ^a	2,617(2) – 2,632(2)	2,603(2) – 2,614(2)	2,09(2) – 2,12(1)
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ I ₈ }(N ₃) ₆]	2,6581(7) – 2,6728(6)	2,7864(7) – 2,7990(5)	2,143(5) – 2,150(5)
(Bu ₄ N) ₄ [({Mo ₆ I ₈ }(N ₃) ₅) ₂ O ^{a-a}]	2,6657(6) – 2,6847(6)	2,7833(6) – 2,8166(5)	2,128(5) – 2,179(5)

^a[105]

3.1.4.1.2 Взаимодействие $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$ с водой

Наряду с кристаллами $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$ в процессе кристаллизации вещества, также были обнаружены несколько кристаллов побочного продукта, а именно уникального димерного соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_5\}_2\text{O}^{\text{a-a}}]$. К сожалению, наши попытки получить заметное количество этого соединения в качестве чистой фазы не увенчались успехом.

Соединение $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_5\}_2\text{O}^{\text{a-a}}]$, является продуктом гидролиза $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$ и кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C 2/c$, $Z = 4$ (таблица 32) и состоит из $[\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_5\}_2\text{O}]^{4-}$ димерного кластерного аниона и противоионов Bu_4N^+ . Анион $[\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_5\}_2\text{O}]^{4-}$ представляет собой димер двух кластеров $(\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_5)^-$ связанных друг с другом через мостиковый атом кислорода O_2^- (рис. 107) который координирован почти под прямым углом (угол $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ составляет $177,7^\circ$, расстояние $\text{Mo}-\text{O}$ составляет $1.9194(4)$ Å). Центр димера, атом кислорода, находится в специальной позиции $(0, y, \frac{1}{4})$ с точечной симметрией аниона C_2 . Расстояния $\text{Mo}-\text{Mo}$, $\text{Mo}-\text{I}$ и $\text{Mo}-\text{N}$, а также общая структура фрагмента $(\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_5)^-$ аналогична таковым для соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$ (таблица 33). Насколько нам известно, это первый структурно охарактеризованный пример димерного кластерного комплекса типа $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}$ -линкер- $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}$. Действительно, среди всех октаэдрических кластерных комплексов переходных металлов мы нашли только один пример такого димера, а именно соединение $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\{\text{Re}_6\text{S}^{\text{i}_5}\text{O}^{\text{i}}\text{Cl}^{\text{i}_2}\}\text{Cl}^{\text{a}_5}\}_2\text{O}^{\text{a-a}}]$. В этом фрагменте кластерные фрагменты $(\{\text{Re}_6\text{S}^{\text{i}_5}\text{O}^{\text{i}}\text{Cl}^{\text{i}_2}\}\text{Cl}^{\text{a}_5})^-$ также связаны мостиковым атомом кислорода с координационным углом $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$, равным $154,6^\circ$ [320]. Однако в классической координационной химии молибдена образование многоядерных комплексов молибдена с углами связи $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, близкими к 180° встречаются достаточно часто. Так, например, такая геометрия была обнаружена в комплексах $[(\text{MoO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu-\text{O})(\text{BIMIPY}-\text{H}^+)_2] \cdot 4\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где **BIMIPY** представляет собой 4-(1Н-бензимидазол-2-ил)-5-(гидроксиметил)-2-метилпиридин-3-ол) [512], $[\text{Mo}(\text{TTPorph})\text{Cl}_2]_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (где **TTPorph** - 5,10,15,20-тетра-пара-толилпорфирин) [513] и многих других соединениях.

Легкий гидролиз различных кластерных комплексов молибдена был ранее описан в работе [131]. В данной работе было показано, что растворение $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$ в воде приводит к гидролизу кластера с образованием частично гидролизованного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_5(\text{OH})]^{2-}$, который является первым шагом к полностью гидролизованному аквагидроксо комплексу, описанному в п.п. 1.1.1.4.2 и 3.1.4.1.2.

В нашем случае, наблюдалось образование другого продукта гидролиза, а именно $[\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_5\}_2\text{O}^{\text{a-a}}]^{4-}$. Этот продукт реакции можно рассматривать как результат конденсации двух $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_5(\text{OH})]^{2-}$ анионов. Чтобы подтвердить, что $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_5\}_2\text{O}^{\text{a-a}}]$ образуется из-за гидролиза $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$, были проанализированы растворы кластерных комплексов в ацетоне при помощи электро-спрей

масс-спектрометрии. А именно, спектры ESI-MS были записаны для свежего раствора $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(N_3)_6]$ (рис. 108а), а также через две недели после приготовления раствора (рис. 108б).

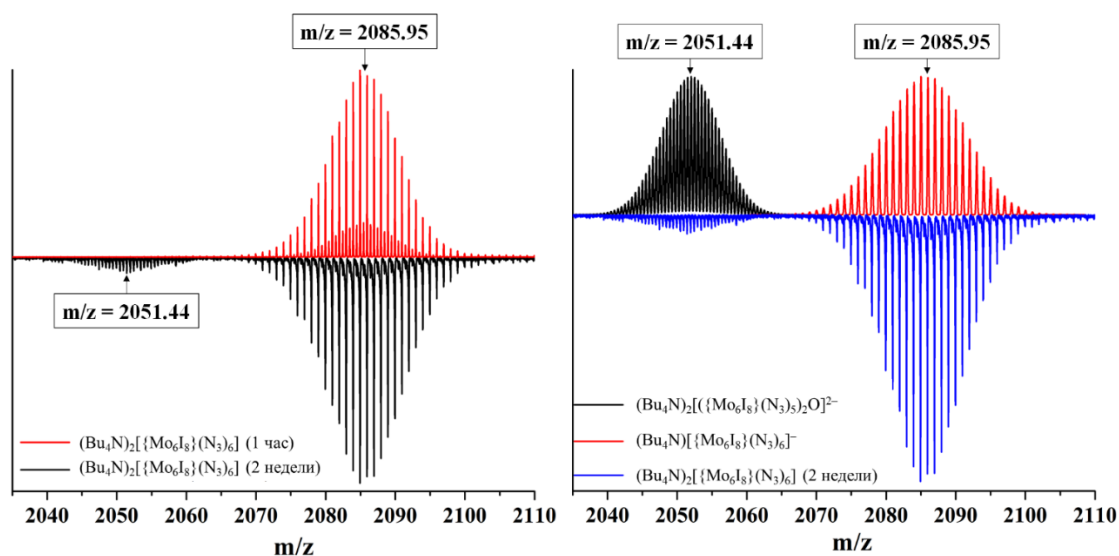


Рис. 108. Фрагмент ESI-MS спектра ацетонового раствора $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(N_3)_6]$ сразу после растворения и через 3 недели (слева); фрагмент ESI-MS спектра раствора $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(N_3)_6]$ через 2 недели после растворения и симуляция масс-спектров $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(N_3)_6]$ и $(Bu_4N)_4[({Mo_6I_8}(N_3)_5)_2O]^{2-}$ (справа)

Как можно видеть, оба спектра имеют набор пиков с максимумом при 2085,95, что соответствует иону $(Bu_4N)[\{Mo_6I_8\}(N_3)_6]^-$, в то время как масс-спектр того же раствора через две недели имел также дополнительный набор пиков с максимумом в 2051,44, который совпадает со значением m/z для димерного дианиона $(Bu_4N)_2[({Mo_6I_8}(N_3)_5)_2O]^{2-}$. Интересно, что нами не были обнаружены сигналы, относящиеся к иону $[\{Mo_6I_8\}(N_3)_5(OH)]^{2-}$ описанному ранее (например, $m/z = 908,42$ [131]). Предположительно, образование димера $[({Mo_6I_8}(N_3)_5)_2O]^{4-}$ вместо родительского иона $[\{Mo_6I_8\}(N_3)_5(OH)]^{2-}$ описанного в [131] можно объяснить значительным смещением равновесия в сторону образования именно димера из-за малого количества воды в растворе ацетона.

3.1.4.1.3 Люминесцентные и окислительно-восстановительные свойства

Несмотря на то, что соединения $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}(N_3)_6]$ и $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}(N_3)_6]$ известны с 1997 года из работы [105], о каких-либо их фотофизических свойствах не сообщалось. По этой причине нами были записаны электронные спектры поглощения всем трем кластерным комплексам $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(N_3)_6]$ ($X = Cl, Br, I$), а также изучена их люминесценция.

Электронные спектры поглощения $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(N_3)_6]$ представлены на рис. 109. Как мы можем видеть, с увеличением веса кластерного ядра начало поглощения слегка смещается в красную область. Это означает некоторое уменьшение оптической энергетической щели кластерных комплексов, что согласуется с исследованиями других родственных кластерных комплексов. Люминесцентные свойства $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(N_3)_6]$

были исследованы для порошков и в аэрированных и деаэрированных растворах ацетонитрила. Спектры люминесценции растворов кластерных комплексов в ацетонитриле приведены на рис. 109.

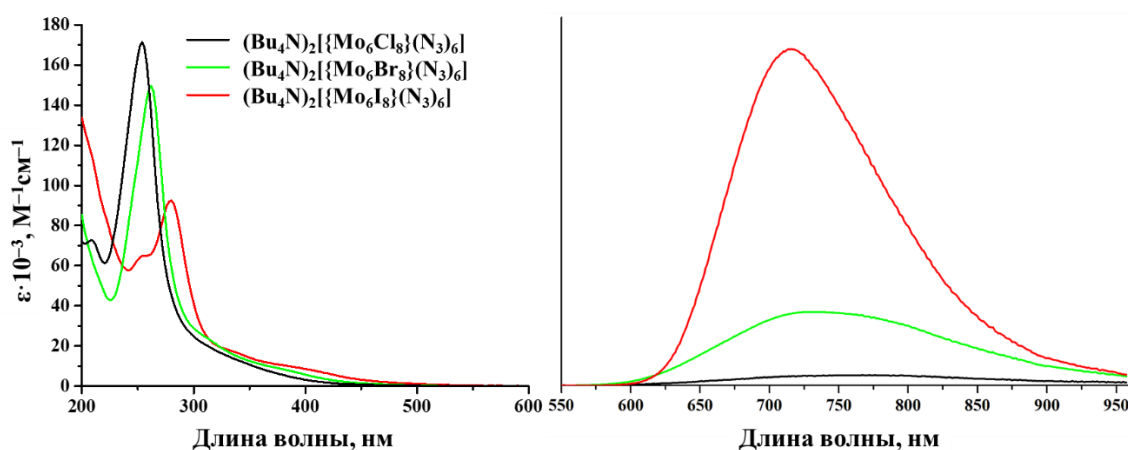


Рис. 109. ЭСП растворов (слева) и спектры люминесценции (справа) кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{N}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в ацетонитриле

Длины волн излучения ($\lambda_{эм}$), времена жизни ($\tau_{эм}$) и квантовые выходы ($\Phi_{эм}$) представлены в таблице 34. Можно отчетливо заметить, что с увеличением молекулярной массы кластерного аниона, $\tau_{эм}$ и $\Phi_{эм}$ увеличиваются, а $\lambda_{эм}$ смещается в синюю область. Такое усиление фотолуминесцентных свойств октаэдрических кластеров молибдена ранее наблюдалось для кластерных комплексов, координированных остатками оксигенированных кислот [119], и теперь это поведение подтверждается и для соединений с неокислородным лигандом N_3^- .

Т а б л и ц а 34

Параметры люминесценции кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{N}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Соединение	Порошок			Раствор в ацетонитриле			Раствор в воде, pH > 6		
	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$
X = Cl	765	15,9	0,02	765	5,1	~0,01	-	-	-
X = Br	725	70,9	0,11	735	167	0,07	-	-	-
X = I	716	50,6	0,21	716	225	0,32	-	-	-
$\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]^a$	-	-	-	-	-	-	687	108	0,202

* $\tau_0 = \tau_1 \times A_1 + \tau_2 \times A_2$ - среднее время жизни люминесценции по амплитуде; ^a[131]

Порошкообразные образцы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{N}_3)_6]$, а также ацетонитрильный раствор $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{N}_3)_6]$ проявляют биэкспоненциальное затухание эмиссии, в то время как затухание эмиссии ацетонитрильных растворов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{N}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$ описываются моноэкспоненциальной функцией. Мультиэкспоненциальное затухание кластерных комплексов молибдена в твердой фазе довольно распространены и обычно объясняются эффективной миграцией возбуждения в кристалле и последующим захватом/испусканием энергии в дефектах кристалла. В то же время биэкспоненциальное затухание эмиссии в растворах объясняется эффективным захватом энергии в дефектах кристалла.

пониженное затухание хлоридного кластерного комплекса в ацетонитриле можно объяснить его частичным гидролизом или замещением терминальных азидных лигандов молекулами растворителя.

Как это характерно для большинства известных фотолюминесцентных октаэдрических кластерных комплексов, спектры излучения деаэрированных ацетонитрильных растворов каждого кластерного комплекса проявляют значительно более высокие значения $\tau_{эм}$ и $\Phi_{эм}$ по сравнению с таковыми в аэрированных растворах, что напрямую связано с тушением кислородом присутствующем в растворе [73, 115, 116, 122]. Сравнение наших данных с данными для ранее описанного $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$ (таблица 34) показывает сильное влияние растворителя на безызлучательную релаксацию триплетного возбужденного состояния. В частности, $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ в деаэрированном растворе ацетонитрила характеризуется более высокими значениями времени жизни люминесценции и квантового выхода, чем те, которые были определены для комплекса в бескислородном водном растворе.

Окислительно-восстановительные свойства соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{N}_3)_6]$ изучали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Цикловольтамперограммы представлены на рис. 110, а в таблице 35 приведены потенциалы окисления и восстановления.

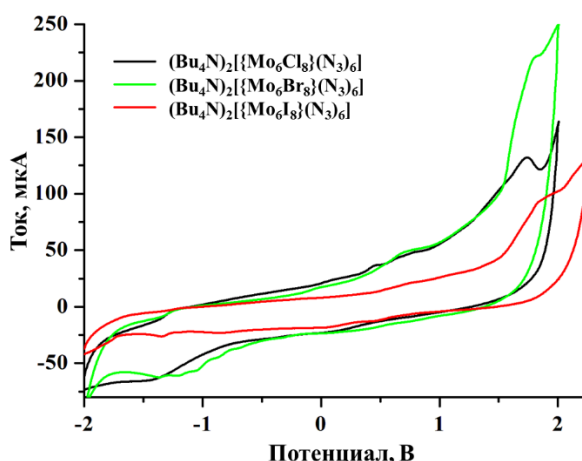


Рис. 110. Циклические вольтамперограммы для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{N}_3)_6]$ в ацетонитриле отн. Ag/AgCl , скорость развертки 0,5 В/с

Т а б л и ц а 35

Формальные потенциалы полуволны ($E_{1/2}$) для комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{N}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) отн. Ag/AgCl

	$E_{1/2}, \text{В}$		
	$\text{X} = \text{Cl}$	$\text{X} = \text{Br}$	$\text{X} = \text{I}$
$[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{N}_3)_6]^{-2-}$	1,74*	1,83*	1,89*
$[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{N}_3)_6]^{2-/3-}$	-1,38	-1,30	-1,29

*Необратимое окисление

Наши данные показывают, что кластерные комплексы $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ необратимо окисляются в положительной области потенциалов, что, скорее всего, связано с разрушением кластерного ядра [167], и обратимо восстанавливаются в отрицательной области потенциалов (рис. 110, таблица 35). Интересно отметить, что потенциалы как восстановления, так и окисления слабо зависят от галогена в кластерном ядре. Это отличается от данных ЦВА, описанных в литературе для родственных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$ [123] и $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ и $\text{L} = \text{PhSO}_3^-, \text{OTs}^-$ или CF_3COO^-) [123], для которых потенциалы окисления уменьшаются в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. В то же время, потенциалы восстановления близки к таковым для тем $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$ [123]. Таким образом, можно предположить, что введение донорного лиганда (азиды) в лигандное окружение комплекса существенно влияет на электронную структуру ВЗМО кластерных комплексов и, таким образом, на перенос электронов в процессе его окисления.

Таким образом, мы показали, что присутствие даже следовых количеств воды может привести к частичному гидролизу кластерных комплексов молибдена. Это заключение подталкивает нас к поиску новых путей стабилизации кластерных комплексов молибдена, таких как использование нерастворимых частиц кластерных комплексов (например, в виде координационных полимеров) или включение кластерных комплексов в различные полимерные материалы (матрицы), что в итоге может привести к получению стабильных коллоидных дисперсий.

3.2 Координационные полимеры на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения

Поскольку октаэдрические кластерные комплексы молибдена весьма неустойчивы в присутствии воды и их растворы достаточно быстро образуют осадки аквагидроксо комплексов переменного состава, нами были осуществлены попытки получения нерастворимых координационных полимеров на основе кластерных комплексов молибдена, а также рения.

3.2.1 Соединения построенные на основе катионов Ca^{2+} , кластерных анионов молибдена и рения, и трифенилфосфиноксида

Координационные полимеры (КП) – это универсальный класс соединений, исследуемый во всем мире благодаря их потенциалу во многих областях, включая хранение газа, измерение, фотонику, электронику, доставку лекарств и т.д. Такие соединения обычно собираются из простых строительных блоков – катионов металлов или катионных комплексов и мостиковых лигандов, где как природа строительных блоков, так и конечная структура определяют свойства КП. Преобладающее большинство разработанных в настоящее время КП используют органические полидентатные лиганды в качестве лин-

керов между катионными центрами металлов, в то время как те, которые используют неорганические линкеры, относительно редки из-за ограниченного числа таких линкеров. За последние два десятилетия некоторым членам нашей команды и другим группам удалось использовать ряд неорганических металлокластеров в качестве таких линкеров для разработки КП на основе кластерных комплексов, которые продемонстрировали такие свойства, как гомохиральность [342, 343], высокую пористость [514-516], ионную проводимость [517], люминесценцию [518] и магнетизм [519, 520].

3.2.1.1 Система Ca^{2+} , $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ и трифенилфосфиноксид

Чтобы работать в качестве линкера с другим металлическим центром, терминальные лиганды кластерного комплекса должны быть амбидентатными. С другой стороны, для создания фотолюминесцентного материала на основе КП кластер должен быть не только сильно люминесцентным, но в идеале также должен обладать какой-либо стабильностью в присутствии воды и при нагревании. К сожалению, среди известных анионов молибдена есть лишь несколько из них, которые удовлетворяют всем вышеперечисленным критериям и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ является одним из таких кластеров. Действительно, эти кластерные анионы хорошо известны своими люминесцентными свойствами [54], и они достаточно стабильны в широком диапазоне температур и в кислых водных растворах. Выбор катионной части также является весьма важным для будущего формирования координационного полимера и должен определяться их координационной способностью, электронным состоянием, которое не гасит люминесценцию кластера, прозрачностью в видимой области спектров и стоимостью. Кроме того, при рассмотрении КП в качестве потенциальных агентов для биологических систем, катионы, а также сопутствующие органические лиганды (если есть) должны иметь низкие токсические показатели. Также, наличие ароматических (гидрофобных) частей может привести к увеличению внутрисклеточного поглощения полученных координационных полимеров.

3.2.1.1.1 Синтез и кристаллическая структура $[\{\text{транс-Са}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$ и $[\{\text{цис-Са}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}] \cdot 2\text{MeCN}$

Взаимодействие кластерного комплекса $(\text{H}_2\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ с CaCl_2 и OPPh_3 в водно-ацетонитрильном растворе при комнатной температуре приводит к образованию ионного соединения $[\{\text{цис-Са}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, с хорошим выходом. При проведении аналогичной реакции при температуре выше 50°C , образуются кластерный комплекс – координационный полимер, $[\{\text{транс-Са}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$.

Интересно отметить, что при нагревании кристаллического $[\{\text{цис-Са}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ до температуры 110°C происходит потеря 2 сольватных молекул ацетонитрила и молекул воды, координированных к катионам кальция, с образованием кристаллического КП $[\{\text{транс-Са}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$. Оба соединения были охарактеризованы с использованием рентгеноструктурного анализа на монокристаллах (таблица 36).

Соединение $[\text{cis-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ имеет ионную структуру и кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C 2/c$, $Z = 4$ и состоит из дискретных катионов $\text{cis-}[\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и кластерных анионов $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$. Центральный атом кальция комплексного катиона расположен на оси 2-ого порядка $(0, y, \frac{1}{4})$, а центр кластера совпадает с центром инверсии $(0, 0, 0)$. Все остальные атомы расположены в общих положениях. В структуре Ca^{2+} имеет типичную искаженную октаэдрическую геометрию [521], образованную атомами кислорода четырех OPPh_3 и двух молекул H_2O в *cis*-положении. Расстояния $\text{Ca-O}_{\text{OPPh}_3}$ лежат в интервале от 2,260 (2) до 2,337 (2) Å, а длины связи $\text{Ca-O}_{\text{H}_2\text{O}}$ равны 2,409 (2) Å. Длины связей в кластерном анионе аналогичны длинам в исходных и родственных кластерных комплексах (таблица 37) [224, 246, 522].

В кристаллической структуре $[\text{cis-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ присутствует выраженная сеть водородных связей (рис. 111). В частности, две сольватные молекулы CH_3CN связаны с каждым катионом $\text{cis-}[\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ водородными связями $\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ (2,77 (2) Å). Катион также взаимодействует с двумя кластерными анионами через водородные связи $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ (3,33 (5) Å), в результате чего образуются псевдополимерные зигзагообразные цепи, проходящие вдоль оси *c*. Кроме того, каждая цепь связана с двумя соседними цепями через π - π -стэкинг взаимодействие между фенильными кольцами лигандов OPPh_3 (средние межплоскостные расстояния составляют около 3,8 Å). Эти взаимодействия приводят к образованию бесконечных слоев в плоскости *bc*.

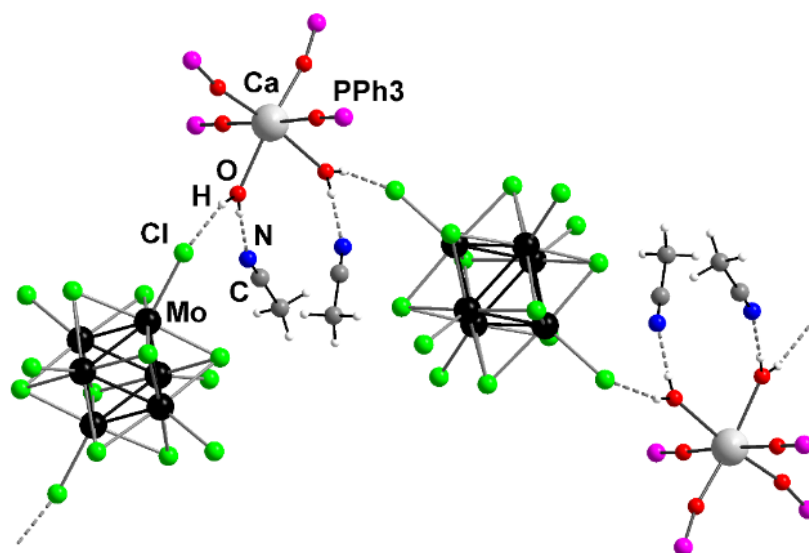


Рис. 111. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{cis-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Кристаллографические данные для соединений [цис-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][{Mo₆Cl₈}Cl₆]·2CH₃CN (IX)
 [{транс-Ca(OPPh₃)₄}{Mo₆Cl₈}Cl₆]_∞ (X), [Ca(OPPh₃)₅][{Mo₆Cl₈}Cl₆]·OPPh₃ (XI) и
 [цис-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][{Re₆S₆Br₂}Br₆]·2CH₃CN (XII)

Параметр	IX	X	XI	XII
Эмпирическая формула	C ₇₆ H ₇₀ CaCl ₁₄ Mo ₆ N ₂ O ₆ P ₄	C ₇₂ H ₆₀ CaCl ₁₄ Mo ₆ O ₄ P ₄	C ₁₀₈ H ₉₀ CaCl ₁₄ Mo ₆ O ₆ P ₆	C ₇₆ H ₇₀ Br ₈ CaN ₂ O ₆ P ₄ Re ₆ S ₆
Молекулярная масса	2343,24	2223,98	2781,64	3220,14
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Тригональная	Моноклинная
Пр.гр.	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{3}$ 1 <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Z</i>	4	4	2	4
<i>T</i> (К)	150(2)	150(2)	173(2)	293(2)
<i>a</i> (Å)	23,021(5)	24,940(1)	17,1900(3)	23,0374(6)
<i>b</i> (Å)	16,305(3)	14,2144(5)	17,1900(3)	16,3791(4)
<i>c</i> (Å)	24,931(5)	24,887(1)	21,4784(4)	25,3383(7)
β (°)	108,69(3)	111,820(1)		108,924(1)
<i>V</i> (Å ³)	8864(3)	8090,7(6)	5496,47(17)	9044,2(4)
$\rho_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	1,756	1,804	1,681	2,365
μ (мм ⁻¹)	1,425	1,534	1,191	1,1847
Размер кристалла (мм)	0,28 × 0,26 × 0,17	0,25 × 0,10 × 0,05	0,30 × 0,13 × 0,12	0,20 × 0,20 × 0,16
Диапазон измерений угла θ (°)	1,56 - 32,52	1,68 - 25,68	1,66 - 26,37	2,52 - 30,19
Пределы по <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 34 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -37 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 30 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 32 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -36 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Число измеренных отражений	40747	25115	38502	41001
Число независимых отражений	15414	7778	3757	13787
Число уточняемых параметров	499	458	274	509
<i>R</i> _{int}	0,0263	0,0392	0,0298	0,050
GOOF	1,023	0,970	1,166	0,932
R_1^a/wR_2^b [$I \geq 2\sigma(I)$]	0,0331/0,0757	0,0357/0,0771	0,0711/0,1764	0,0410/0,0999
R_1^a/wR_2^b (все отражения)	0,0607/0,0829	0,0712/0,0853	0,0788/0,1786	0,0832/0,1119
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	0,755/-0,450	0,824/-0,614	0,678/-2,088	1,120/-1,425

Межатомные расстояния в соединениях [*цис*-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][{Mo₆Cl₈}Cl₆]·2CH₃CN (IX)
 [{*транс*-Ca(OPPh₃)₄}{Mo₆Cl₈}Cl₆]_∞ (X), [Ca(OPPh₃)₅][{Mo₆Cl₈}Cl₆]·OPPh₃ (XI) и
 [*цис*-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][{Re₆S₆Br₂}Br₆]·2CH₃CN (XII)

Связь	IX	X	XI	XII
M–M	2,6018(9) – 2,6125(6)	2,5919(4) – 2,6043(4)	2,6080(12) – 2,6148(12)	2,5858(4) – 2,6190(4)
M–X ⁱ	2,4684(8) – 2,4818(8)	2,453(1) – 2,479(1)	2,467(2) – 2,481(3)	2,4072(18) – 2,5906(9)
Mo–X ^a	2,425(1) – 2,4542(7)	2,402(1) – 2,464(1)	2,421(2)	2,5260(9) – 2,5456(7)
Ca–X ^a	–	2,794(2) – 2,831(2)	–	–
Ca–O _{H₂O}	2,409(2)	–	–	2,428(6)
Ca–O _{OPPh₃}	2,260(2) – 2,337(2)	2,252(2) – 2,257(2)	1,968(11) – 2,022(11)	2,254(5) – 2,344(4)

В свою очередь, координационный полимер [*транс*-Ca(OPPh₃)₄]{Mo₆Cl₈}Cl₆]_∞ также кристаллизуется в моноклинной пространственной группе C 2/c, Z = 4 (таблица 36). Кристаллическая структура построена из линейных полимерных цепей, направленных вдоль оси *b* на оси 2 порядка. Цепочки образованы практически плоско-квадратно катионными единицами {Ca(OPPh₃)₄}²⁺, связанными с кластерными анионами {Mo₆Cl₈}Cl₆]²⁺ через терминальные (в данном случае апикальные) атомы хлора, находящиеся в *транс*-положении (рис. 112). Расстояния Mo–Mo и Mo–Cl в полученном соединении сопоставимы с аналогичными для исходных и родственных кластерных комплексов (таблица 37) [224, 246, 522].

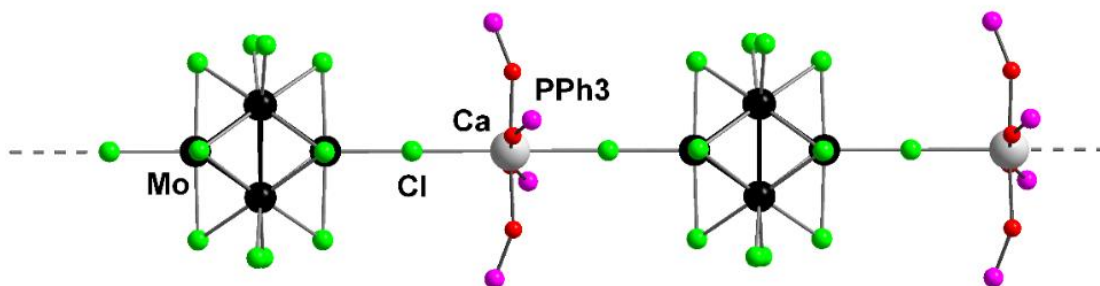


Рис. 112. Фрагмент кристаллической структуры [*транс*-Ca(OPPh₃)₄]{Mo₆Cl₈}Cl₆]_∞

На супрамолекулярном уровне цепи связаны между собой посредством π-π-стекинг взаимодействий между фенильными кольцами лигандов OPPh₃ с межплоскостным расстоянием около 3,7 Å. Помимо описанных здесь комплексов, в кристаллографической базе данных Кембриджа есть лишь несколько примеров других комплексов Ca²⁺ с трифенилфосфиноксидными лигандами, включая [Cp*Ca(OPPh₃)₃]I·CH₃C₆H₅ [523], [Ca(OPPh₃)₂(N(SiMe₃)₂)₂] [524] и [Ca(OPPh₃)₂(CH(SiMe₃)₂)₂] [525]. Расстояния Ca–O_{OPPh₃} в этих комплексах близки к аналогичным расстояниям в полученных нами соединениях.

Переход $[\text{цис-Ca(OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ в $[\{\text{транс-Ca(OPPh}_3)_4\}\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6}]_\infty$ при 110°C был подтвержден методом рентгеновской дифракции на порошке. Действительно, порошковые дифрактограммы соединения $[\{\text{транс-Ca(OPPh}_3)_4\}\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6}]_\infty$, полученного при нагреве $[\text{цис-Ca(OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, хорошо согласуются с расчетными построеными из данных по монокристаллу (рис. 113).

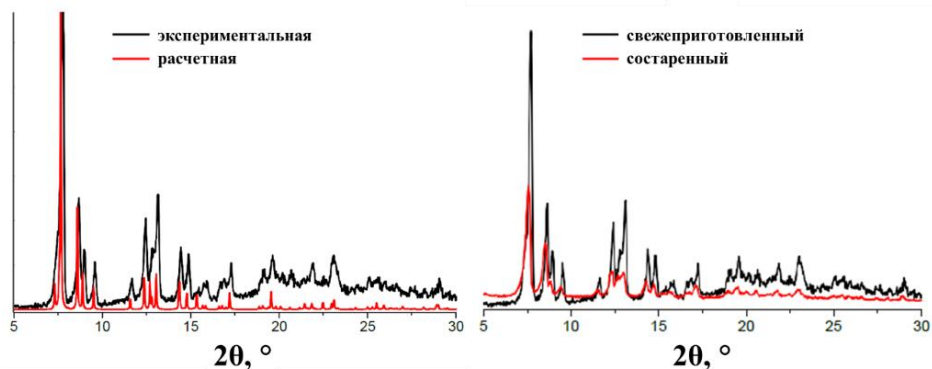


Рис. 113. Теоретическая и экспериментальная дифрактограммы $[\{\text{транс-Ca(OPPh}_3)_4\}\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6}]_\infty$ (слева), свежеприготовленного и состаренного в течение 1 недели в воде (справа)

Более того, $[\{\text{транс-Ca(OPPh}_3)_4\}\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6}]_\infty$ стабилен в условиях окружающей среды, а также в воде, в течение длительного периода времени (рис. 113). Со структурной точки зрения фазовый переход включает удаление координированных молекул воды и сольватного ацетонитрила и образование новых ковалентных связей $\text{Cl}^a\text{-Ca-Cl}^a$ в сочетании с *цис-транс*-изомеризацией в координационной среде Ca^{2+} . Эти процессы приводят к общему уменьшению объемов элементарной ячейки примерно на 10%.

3.2.1.1.2 Побочный продукт $[\text{Ca(OPPh}_3)_5][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\cdot\text{OPPh}_3$

Стоит отметить, что при синтезе кластерного координационного полимера $[\{\text{транс-Ca(OPPh}_3)_4\}\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6}]_\infty$, в гидротермальных условиях в избытке OPPh_3 , дополнительно к основной целевой фазе, происходит образование побочного продукта состава $[\text{Ca(OPPh}_3)_5][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\cdot\text{OPPh}_3$ с низким выходом $\sim 5\%$ (рис. 114).

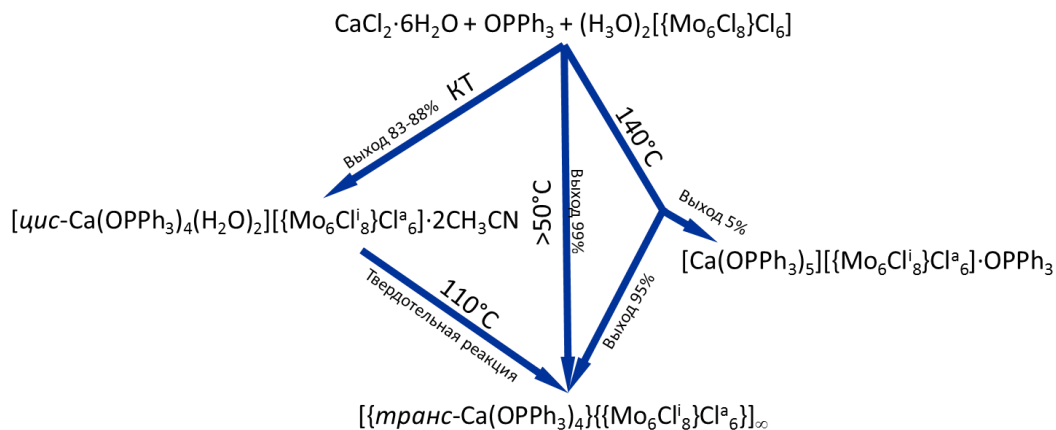


Рис. 114. Схематичное представление химических превращений в системе Ca^{2+} , $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ и трифенилфосфиноксид

$[\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_5][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot \text{OPPh}_3$ кристаллизуется в тригональной пространственной группе $P \bar{3}1c$, $Z = 2$ (таблица 36) и имеет ионную структуру и содержит комплексный катион $[\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_5]^{2+}$, кластерный анион $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ и некоординированную молекулу OPPh_3 . Центросимметричный кластерный анион содержит кристаллографически-независимый атом молибдена, два мостиковых и один терминальных атомы хлора. В полученном соединении расстояния $\text{Mo}-\text{Mo}$ и $\text{Mo}-\text{Cl}$ сопоставимы с аналогичными для исходных и родственных кластерных комплексов (таблица 37) [224, 246, 522].

Атом кальция в комплексном катионе $[\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_5]^{2+}$ имеет тригонально-бипирамидальную ($3 + 2$) координацию из трех атомов кислорода молекулы OPPh_3 в экваториальной плоскости ($\text{Ca}-\text{O} - 2.022(11) \text{ \AA}$) и двух атомов кислорода молекул OPPh_3 в аксиальных позициях ($\text{Ca}-\text{O} - 1.968(11) \text{ \AA}$). Значения расстояний $\text{Ca}-\text{O}$ согласуются с литературными данными [118, 122]. В кристаллической структуре три трифенилфосфиноксидных лиганда катиона $[\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_5]^{2+}$, находящиеся в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды, равновероятно разупорядочены по двум позициям. Можно выделить два эквивалентных фрагмента $\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_3$, повернутых друг относительно друга на $37.4(8)^\circ$ вокруг оси 3-го порядка (рис. 115а). Некоординированная молекула OPPh_3 также разупорядочена по двум позициям (рис. 115б).

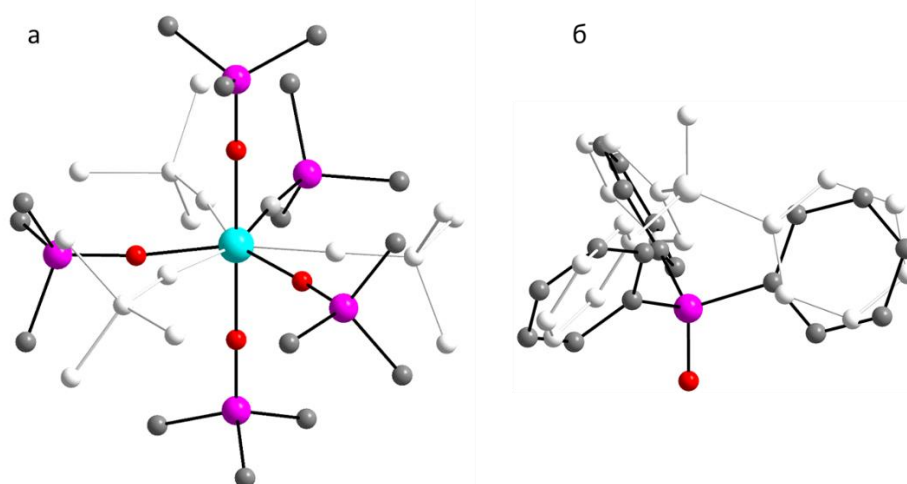


Рис. 115. Строение комплексного катиона $[\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_5]^{2+}$, фенильные группы не показаны для ясности (а); строение некоординированной молекулы трифенилфосфиноксида, атомы водорода не показаны для ясности (б). Белым цветом выделена альтернативная позиция фрагментов $\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_3$ и молекула OPPh_3

3.2.1.1.3 Термические свойства и кинетический анализ

Исследование термического превращения $[\text{цис-}\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ в $[\{\text{транс-}\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$, был проведен термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализы (ДТА) при скоростях нагрева 5, 10 и 20 $\text{K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Согласно данным ТГ (рис. 116), первая ступень потери массы составляет 4,6% в диапазоне температур 70-120°C. Значения потери массы близки к значениям, рассчитанным для удаления двух координированных молекул воды и двух молекул сольватов ацетонитрила

(5,0%) из соединения. Последующий нагрев кластерного комплекса (>340°C) приводил к разрушению лиганда OPPh_3 с последующим разложением кластерных комплексов.

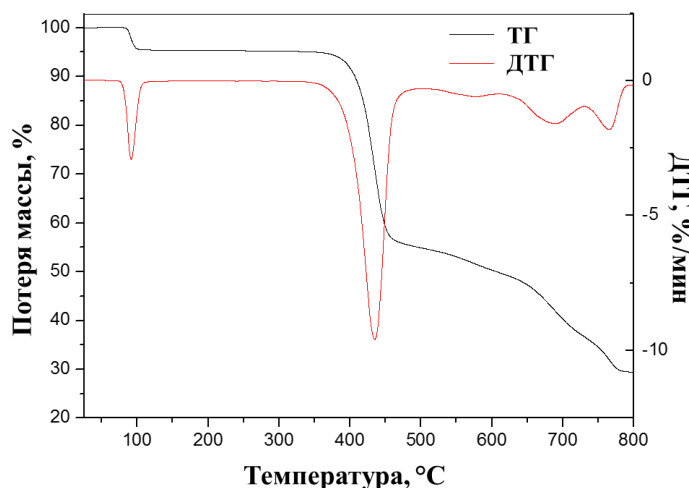


Рис. 116. Кривая ТГ и её производная ДТГ для соединения $[\text{cis-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Синхронный термический анализ с системой анализа газовой фазы с помощью масс-спектрометрии (СТА с АВГ-МС) показали, что температурная разница между отрывом молекул воды и ацетонитрила крайне мала (если вообще присутствует) (рис. 117).

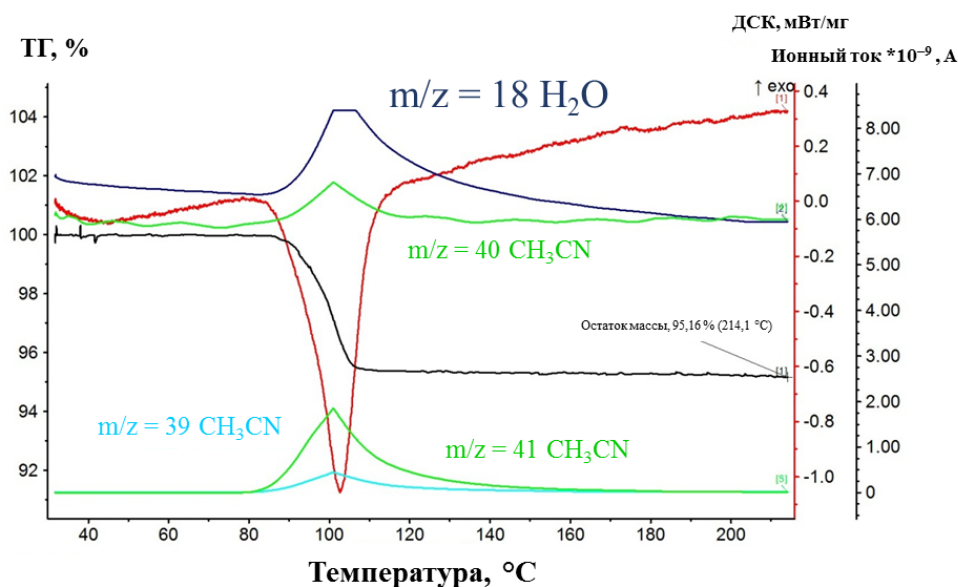


Рис. 117. Термическое разложение $[\text{cis-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ определенное методом СТА с АВГ-МС при нагревании со скоростью 10 К/мин: кривая ТГ (черный), кривая ДТА (красный), кривые отлета ацетонитрила (голубой) и воды (зеленый)

Расчет энергии активации с использованием метода Фридмана, применимого для одноступенчатого процесса, не привел к постоянному значению энергий активации для каждой точки преобразования. Поэтому кинетический анализ кластерного комплекса проводился с предположением о двухстадийном процессе: (I) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ и (II) $\text{B} \rightarrow \text{C}$. Наилучшее совпадение смоделированной термограммы с экспериментальной достигается, когда первая стадия реакции моделировалась уравнением Аврами – Ерофеева, а вторая – уравнением n-го порядка:

$$\text{I: } f(\alpha)_1 = (1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{0.62}$$

$$\text{II: } f(\alpha)_2 = (1 - \alpha)^{0.58}$$

В этой модели состав промежуточного соединения В соответствовал удалению 2,2 мас.% растворителя. Окончательное уточнение кинетических параметров дало следующие значения энергии активации (E) и предэкспоненциальных факторов (A):

$$\text{I: } E_1 = 167 \pm 2 \text{ кДж/моль, } \lg A_1 = 23,1 \pm 0.3;$$

$$\text{II: } E_2 = 44 \pm 3 \text{ кДж/моль, } \lg A_2 = 4,8 \pm 0.1.$$

Примечательно, что явление стадирования также наблюдалось на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 118). Кроме того, такая химическая реакция является эндотермическим процессом, с суммарными тепловыми эффектами равным 205 кДж/моль (рис. 119).

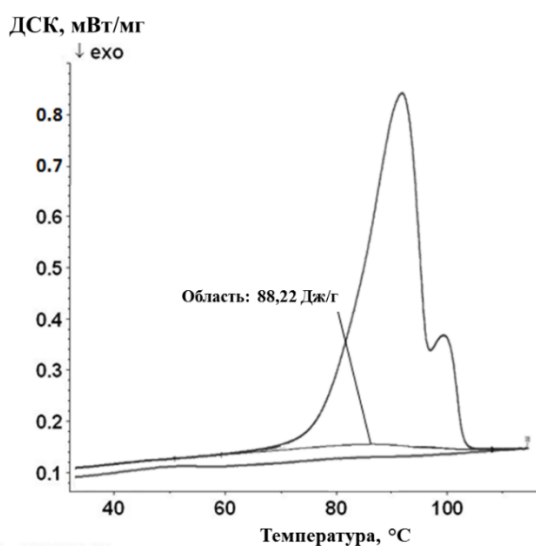


Рис. 118. Кривая ДСК для соединения $[\text{цис-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

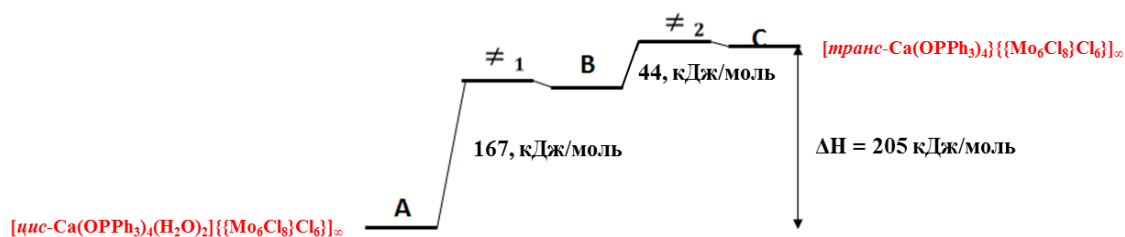


Рис. 119. Схематическое представление энергетической диаграммы перехода $[\text{цис-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ в $[\{\text{транс-Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$

3.2.1.1.4 Оптические свойства

Спектры диффузного отражения $[\text{цис-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ и $[\{\text{транс-Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$, а также $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, преобразованные с помощью функции Кубелки-Мунка, приведены на рис. 120. Наши данные показывают, что замена Bu_4N^+ на $\{\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}^{2+}$ наблюдалось уменьшение оптической ширины запрещенной зоны примерно на 0,2 эВ.

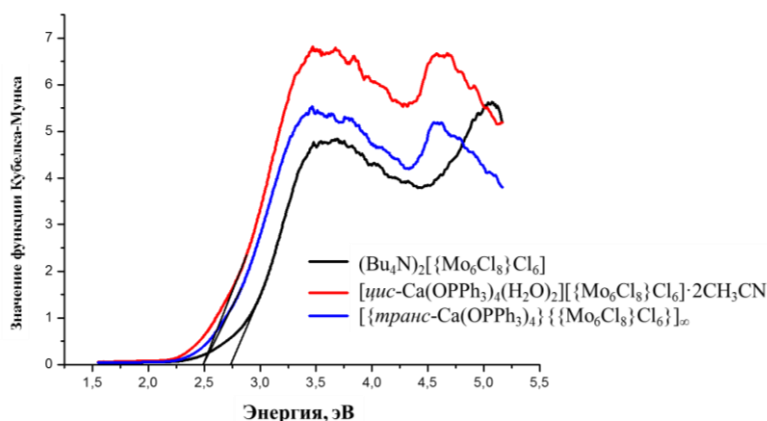


Рис. 120. Спектры диффузного отражения $[cis\text{-Ca(OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $[\{trans\text{-Ca(OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, представленные в преобразовании Кубелки-Мунка

Исследования люминесцентных свойств при комнатной температуре были проведены также для порошковых образцов. Характеристики люминесценции, $\lambda_{эм}$, $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ приведены в таблице 38 вместе с данными для порошка $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$. При возбуждении образцов светом с длиной волны 355 нм они проявляют люминесценцию, типичную для большинства кластерных комплексов молибдена (рис. 121). Стоит отметить, что, $\Phi_{эм}$ для порошковых образцов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ ранее не описывалось в литературе. Максимумы эмиссии соединений на основе кальция слегка смещены в красную область спектра. Также наблюдаются увеличенные значения противоположные тенденции для изменений значений $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ в сравнении с $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$.

Т а б л и ц а 38

Параметры люминесценции порошков кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, $[cis\text{-Ca(OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ и $[\{trans\text{-Ca(OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$

Соединение	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$	750 (760 ^а , 805 ^б)	127 (120 ^а)	0,15
$[cis\text{-Ca(OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	750	133	0,20
$[\{trans\text{-Ca(OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$	740	215	0,31

^а[53]; ^б[54]

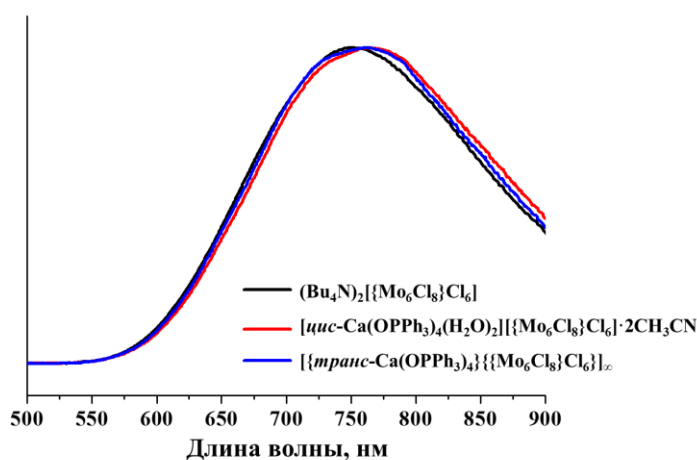


Рис. 121. Нормированные спектры люминесценции порошков $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, $[cis\text{-Ca(OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ и $[\{trans\text{-Ca(OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$

При сравнении люминесцентных свойств кластерных комплексов [*цис*-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][{Mo₆Cl₈}Cl₆] \cdot 2CH₃CN и [{*транс*-Ca(OPPh₃)₄}{Mo₆Cl₈}Cl₆] ∞ можно заметить, что $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ для КП [{*транс*-Ca(OPPh₃)₄}{Mo₆Cl₈}Cl₆] ∞ выше чем, что его сольватированного аналога (таблица 38). Такое поведение, связаны с диссипацией энергии при колебаниях координированных молекул H₂O в [*цис*-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][{Mo₆Cl₈}Cl₆] \cdot 2CH₃CN.

Влияние катионной части на люминесцентные свойства октаэдрических анионных кластеров обсуждалось в нескольких более ранних работах, где такие причины, как передача энергии от возбужденного металлокластера к катиону, в частности, к ароматической части катионной единицы [131, 460, 526]. Однако в настоящей системе мы полагаем, что влияние на люминесценцию оказывает именно кристаллическая упаковка. Действительно, сравнительно недавно сообщалось, что время жизни люминесценции [{Mo₆Cl₈}Cl₆]²⁻ очень чувствительно к упаковке в кристаллической фазе и зависит от межмолекулярных взаимодействий между μ_3 -мостиковыми и терминальными атомами хлора ближайшего соседнего кластерного аниона. Так как люминесценция определяется, прежде всего кластерным ядром {Mo₆Cl₈}⁴⁺, любое воздействие на сильно влияет на люминесцентные свойства кластера в целом [527]. Тщательная оценка расстояний между центрами анионов кластеров показывает, что в случае соединений с кальцием, описанных здесь, самые короткие расстояния между соседними кластерными анионами (12,466 Å и 13,051 Å для *цис*- и *транс*-комплексов, соответственно) значительно длиннее, чем для таковые в соединении с катионом Bu₄N⁺ (8,645 Å). Эта «изоляция» кластерных анионов объясняет большие значения $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ по сравнению с соответствующей Bu₄N⁺-солью.

3.2.1.1.5 Наночастицы на основе [{*транс*-Ca(OPPh₃)₄}{Mo₆Cl₈}Cl₆] ∞

Поскольку одной из целей получения нерастворимого координационного полимера на основе кластерного комплекса молибдена является его дальнейшая апробация в биологических системах, следующим, закономерным, шагом исследования [{*транс*-Ca(OPPh₃)₄}{Mo₆Cl₈}Cl₆] ∞ являлось получение частиц на основе данного КП и изучение их стабильности. Тем более, стабильность крупнокристаллического координационного полимера в воде (см. п. 3.2.1.1.1) является предпосылкой к получению стабильных дисперсий наноразмерного [{*транс*-Ca(OPPh₃)₄}{Mo₆Cl₈}Cl₆] ∞ .

Как описано выше, одним из методов получения [{*транс*-Ca(OPPh₃)₄}{Mo₆Cl₈}Cl₆] ∞ является нагрев кристаллов [*цис*-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][{Mo₆Cl₈}Cl₆] \cdot 2CH₃CN, до температуры 110°C, при этом также образуется КП, также в кристаллическом виде (рис. 122). Мы провели ультразвуковое диспергирование такого мелкокристаллического порошка в воде, изопропанол и ацетонитриле.



Рис. 122. Кристалл $[\text{цис-Ca(OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ до (слева) и после (справа) нагрева до 110°C

В результате такой ультразвуковой обработки кристаллов $[\{\text{транс-Ca(OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$ была успешно получена дисперсия КП в изопропанол стабильная в течение, как минимум, 30 минут. Обработка комплекса УЗ в воде и ацетонитриле к образованию дисперсий не привела.

Рентгенофазовый анализ полученных после ультразвуковой обработки $[\{\text{транс-Ca(OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$ показал, что в результате таких манипуляций, происходит разрушение КП в воде, но сохранение кристаллической структуры в изопропанол и в ацетонитриле (рис. 123). Более того, данные элементного анализа также подтверждают сохранение состава КП после диспергирования в органических растворителях. Однако, поскольку, в ацетонитриле диспергирование не увенчалось успехом, дальнейшее исследование системы в данном растворителе не проводилось.

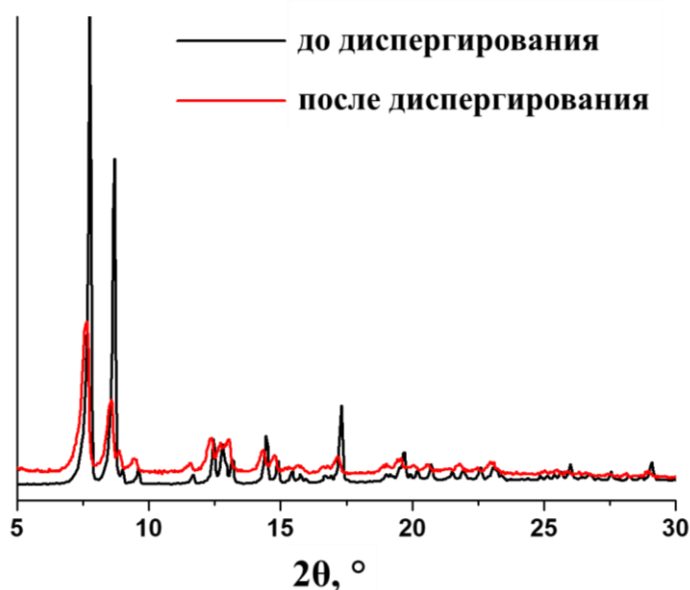


Рис. 123. Теоретическая и экспериментальная дифрактограммы порошка $[\{\text{транс-Ca(OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$ до и после диспергирования в изопропиловом спирте

Данные просвечивающей электронной микроскопии (рис. 124а,б) явно демонстрируют образование мелкокристаллического продукта, со средним латеральным размером около 500 нм. Можно заключить, что диспергирование в изопропанол, приводит к обра-

зованию нанокристаллов $[\{trans-Ca(OPPh_3)_4\}\{\{Mo_6Cl_8\}Cl_6\}]_\infty$. При этом, данный нанокристаллический порошок также проявляет люминесцентные свойства присущие не диспергированному соединению.

Однако дальнейший перевод данного нанокристаллического продукта в водную среду приводит к исчезновению люминесценции. Кроме того, по данным рентгенофазового анализа (РФА) и ПЭМ (рис. 124в,г) также пропадает кристалличность продукта.

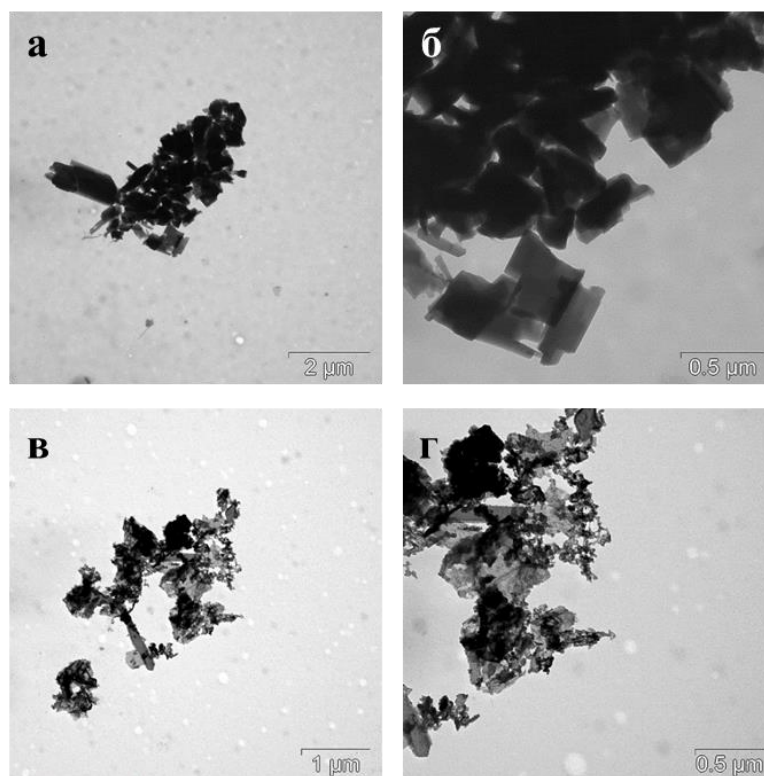


Рис. 124. Микрофотографии, полученные методом ПЭМ $[\{trans-Ca(OPPh_3)_4\}\{\{Mo_6Cl_8\}Cl_6\}]_\infty$ после диспергирования в изопропиловом спирте и, до (а,б) и после (в,г), выдерживания в виде водной дисперсии в течение ночи

Таким образом, несмотря на высокую устойчивость крупнокристаллического КП в воде, его перевод в наноразмерную форму приводит к потере стабильности и разрушению. Это может быть связано с увеличением удельной площади поверхности при переходе от крупных кристаллов к более мелким и, как следствие, резкому увеличению скорости гидролиза КП.

3.2.1.2 Система Ca^{2+} , $[\{Re_6S_6Br_2\}Br_6]^{2-}$ и трифенилфосфиноксид

Одним из аналогов дианиона молибденового хлоридного кластерного комплекса $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ можно считать дианион рениевого тиобромидного кластера $[\{Re_6S_6Br_2\}Br_6]^{2-}$. Данное соединения имеет аналогичные размеры, а также в отличие от халькогенидных и халькогалогенидных кластерных комплексов рения имеет заряд 2-. Такое сходство этих двух комплексов побудило нас его изучить взаимодействие $CaCl_2$ и $OPPh_3$ в аналогичных условиях как для кластера молибдена.

3.2.1.2.1 Синтез и кристаллическая структура $[цис-Ca(OPPh_3)_4(H_2O)_2][\{Re_6S_6Br_2\}Br_6] \cdot 2MeCN$

Таким образом, в реакции $K_2[\{Re_6S_6Br_2\}Br_6]$ с $CaCl_2$ и $OPPh_3$ в водно-ацетонитрильном растворе при комнатной температуре приводит к образованию ионного соединения $[цис-Ca(OPPh_3)_4(H_2O)_2][\{Re_6S_6Br_2\}Br_6] \cdot 2CH_3CN$, с хорошим выходом. Данное соединение является изоструктурным $[цис-Ca(OPPh_3)_4(H_2O)_2][\{Mo_6Cl_8\}Cl_6] \cdot 2CH_3CN$ т.е. кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C 2/c$, $Z = 4$ (таблица 36). Таким образом, элементарная ячейка содержит один кристаллографически независимый катион $[цис-Ca(OPPh_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ и один кластерный анион $[\{Re_6S_6Br_2\}Br_6]^{2-}$ (таблица 37). Единственным отличием кристаллической структуры данного соединения от молибденового аналога является разупорядочение атомов серы и брома в кластерном ядре $\{Re_6S_6Br_2\}^{4+}$. Так, μ_3 -Q-атомы ($Q = S/Br$) разупорядочены в кластерном ядре по всем позициям, но с различной степенью заселенности (рис. 125а). Из соотношений S/Br ($Q_4 = 30/70$; $Q_5 = 90/10$; $Q_6 = 92/08$; $Q_7 = 88/12$) мы четко можем выделить 40% кластерного ядра, где два атома брома находятся на телесной диагонали куба “ S_6Br_2 ” (рис. 125г), а остальные 60% приходится на все три возможных варианта (рис. 125б-г) с близкой вероятностью. Наблюдение подобных кластерных изомеров среди октаэдрических кластерных комплексов не является неожиданным. В частности, было показано [315], что в родственном комплексе $[\{Re_6Se_6Br_2\}Br_6]^{2-}$ кластерное ядро $\{Re_6Se_6Br_2\}^{4+}$ представлено тремя изомерами, которые могут быть идентифицированы в растворе с помощью ^{77}Se ЯМР-спектроскопии.

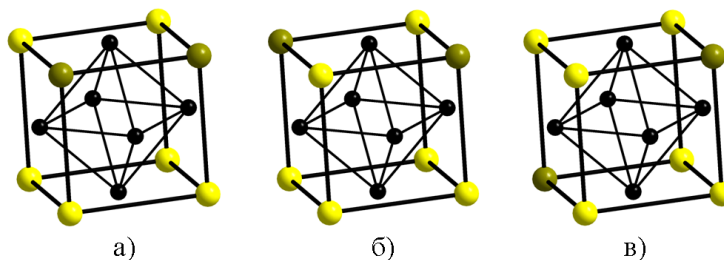


Рис. 125. Три изомера кластерного ядра $\{Re_6S_6Br_2\}^{4+}$: (а) атомы брома находятся на ребре куба $[S_6Br_2]$; (б) атомы брома находятся на диагонали грани куба $[S_6Br_2]$; (в) атомы брома находятся на телесной диагонали куба $[S_6Br_2]$

Стоит отметить, что в отличие от комплекса молибдена нагреванием реакционной смеси нам не удалось получить координационный полимер $[\{транс-Ca(OPPh_3)_4\}\{\{Re_6S_6Br_2\}Br_6\}]_\infty$.

В заключение п. 3.2.1 можно сказать, что поиск стабильных координационных полимеров на основе кластерных комплексов молибдена способных переходить в стабильные водные дисперсии не увенчался успехом. Однако сведения, полученные в результате

проделанной работы, обладают фундаментальным интересом, и в какой-то степени способствовали развитию альтернативного способа стабилизации кластерных комплексов молибдена описанном в п. 3.3.

3.2.2 Взаимодействие трифенилфосфиноксида и кластерных комплексов молибдена и рения в кислой среде

При получении кластерных комплексов $[\text{цис-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{MeCN}$ и $[\{\text{транс-Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}]_\infty$ в качестве исходного кластерного соединения используется хлормолибденовая кислота $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, кроме побочного продукта $[\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_5][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot \text{OPPh}_3$, нам также удалось изолировать несколько кристаллов комплекса не содержащего кальций в своём составе, но содержащие трифенилфосфиноксид. По этой причине нами было изучено взаимодействие $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ с трифенилфосфиноксидом в ацетонитриле.

3.2.2.1 Кластерный комплекс $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$

3.2.2.1.1 Синтез и кристаллическая структура

Взаимодействие кластерного комплекса $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ и трифенилфосфиноксида приводит к образованию комплексного соединения $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$. Полученное вещество кристаллизуется триклинной пространственной группе $P \bar{1}$, $Z = 3$ (таблица 39).

Элементарная ячейка соединения содержит один центросимметричный и два центросимметричных аниона $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, образованные слегка искаженными октаэдрами Mo₆ с расстояниями Mo–Mo = 2,559–2,608 Å. Длины связей Mo–Cl равны 2,421 (8) Å и 2,472 (5) Å для терминальных и мостиковых атомов хлора, соответственно, и аналогичны родственным кластерам [528-530]. Образование необычного катионного комплексного иона $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ (рис. 126) является отличительной чертой данного соединения. Данный катион состоит из трех молекул трифенилфосфиноксида, который связан с катионом гидроксония водородными связями с образованием тригональной пирамиды $\{\text{O}_3\text{O}_w\}$.

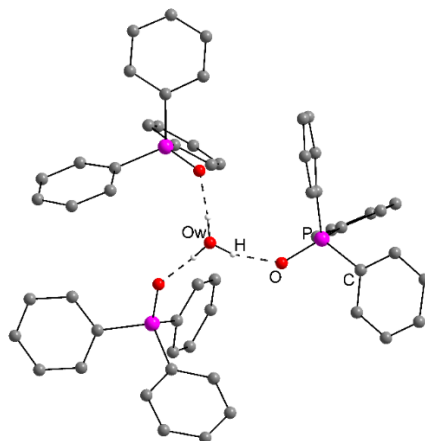


Рис. 126. Структура катиона $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ в соединении $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$; атомы водорода фенильных колец не показаны для ясности

**Кристаллографические данные для кластерных комплексов
[H₃O(OPPh₃)₃]₂[{Mo₆Cl₈}Cl₆] (XIII) и [H(OPPh₃)₂]₂[{Re₆S₆Br₂}Br₆] (XIV)**

Параметр	XIII	XIV
Эмпирическая формула	C ₁₀₈ H ₉₆ Cl ₁₄ Mo ₆ O ₈ P ₆	C ₇₂ H ₆₂ Br ₈ O ₄ P ₄ Re ₆ S ₆
Молекулярная масса	2779,61	3063,94
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр.гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	3	2
T (К)	293(2)	298(2)
a (Å)	13,5625(10)	13,2357(4)
b (Å)	22,6936(17)	18,1285(6)
c (Å)	29,316(2)	18,7516(6)
α (°)	103,240(2)	94,5280(10)
β (°)	99,354(2)	104,9130(10)
γ (°)	91,857(2)	105,6660(10)
V (Å ³)	8643,4(11)	4132,6(2)
ρ _{выч} (г см ⁻³)	1,602	2,462
μ (мм ⁻¹)	1,094	12,894
Размер кристалла (мм)	0,40 × 0,40 × 0,40	0,12 × 0,10 × 0,08
Диапазон измерений угла θ (°)	1,30 - 25,68	1,50 - 28,26
Пределы по h, k, l	-13 ≤ h ≤ 16 -20 ≤ k ≤ 27 -35 < l < 29	-17 ≤ h ≤ 12 -21 ≤ k ≤ 24 -21 < l < 24
Число измеренных отражений	46022	34098
Число независимых отражений	32128	20065
Число уточняемых параметров	1945	903
R _{int}	0,0200	0,0431
GOOF	0,965	0,953
R ₁ ^a /wR ₂ ^b [I > 2σ(I)]	0,0440/0,0871	0,0480/0,0992
R ₁ ^a /wR ₂ ^b (все отражения)	0,0939/0,1018	0,1054/0,1132
Δρ _{max} /Δρ _{min} (e·Å ⁻³)	0,476/-0,710	1,941/-1,558

Длина связи O...O_w (таблица 40) находится в диапазоне от 2,494 до 2,504 Å, что указывает на относительно сильную водородную связь. Углы O...O_w...O находятся в диапазоне 99,1 – 110,4°. Однако, как видно из таблицы 40, водородная связь не приводит к значительной деформации связей P=O. Относительно свободного OPPh₃ [522, 531] связь примерно на 0,01 Å длиннее. Этот факт может свидетельствовать о сдвиге положений протонов в направлении центрального атома кислорода с образованием иона H₃O⁺ в виде катион-комплексного ядра.

Водородные связи в соединении $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$

	$\text{O}\cdots\text{O}_w^a, \text{ \AA}$	$\text{O}_w\text{-H}^b, \text{ \AA}$	$\text{H}\cdots\text{O}^c, \text{ \AA}$	$\cdots\text{O}=\text{P}^a, \text{ \AA}$
Катион 1				
O1W-H \cdots O5	2,489(4)	1,09	1,40	1,497(3)
O1W-H \cdots O7	2,461(4)	1,11	1,35	1,494(3)
O1W-H \cdots O8	2,518(5)	1,11	1,40	1,491(3)
Катион 2				
O1W-H \cdots O1	2,470(6)	1,17	1,30	1,495(4)
O1W-H \cdots O2	2,486(5)	1,12	1,37	1,495(3)
O1W-H \cdots O3	2,478(5)	1,11	1,37	1,504(3)
Катион 3				
O1W-H \cdots O4	2,481(5)	1,11	1,38	1,491(3)
O1W-H \cdots O6	2,487(5)	1,09	1,40	1,502(3)
O1W-H \cdots O9	2,492(5)	1,12	1,37	1,489(3)

^aЗначения получены из данных о кристаллической структуре; ^bЗначения получены из данных ЯМР спектроскопии

3.2.2.1.2 Исследование водородной связи методом широкополосного ^1H ЯМР

Мы изучили геометрию водородной связи с помощью широкополосной ^1H ЯМР спектроскопии. Спектр ЯМР $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ (рис. 127) определяется главным образом магнитными диполь-дипольными взаимодействиями протонов кольца C_6H_5 , в то время как протоны, участвующие в водородных связях, которые находятся ближе друг к другу и, следовательно, связаны сильнее, представляются очень слабыми хвостами на краях поглощения.

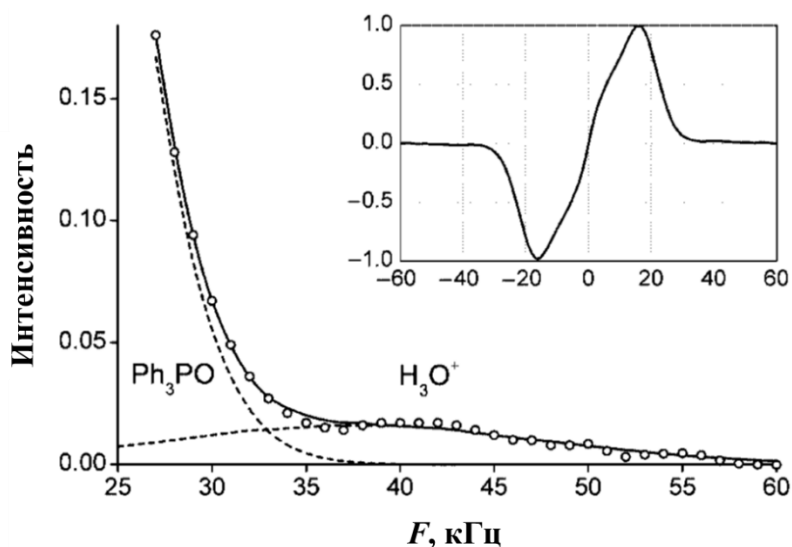


Рис. 127. Фрагмент производного поглощения ^1H ЯМР спектра для $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ при 180К (полный спектр показан на вставке). Наилучшее соответствие экспериментальному спектру показано сплошной линией. Пунктирные кривые соответствуют вкладам протонов H_3O^+ и OPPh_3

В связи с этим были рассмотрены спектральные домены на частотах $|\Delta f| = (25 - 60)$ кГц, где влияние ароматических протонов не является подавляющим. Спектры, зарегистрированные ниже 200К, были выбраны для анализа, так как более высокие температуры

приводят к значительному сужению спектров ЯМР из-за повышенной подвижности протонов. Наилучшее совпадение с экспериментальными спектрами было получено для трехспиновой конфигурации, близкой к равносторонней (искажение сторон треугольника не превышает 2%). Для связей O–H···O мы оценили положение протонов. В целом полученное расположение протонов (таблица 40) соответствует асимметричной водородной связи со средними расстояниями 1,11 (2) и 1,37 (3) Å для O_w–H и H···O соответственно, что удовлетворительно согласие с экспериментальной корреляцией O_w–H и H···O, найденной для ионов гидроксония в неорганических кристаллах [532]. Поэтому обсуждаемый комплексный ион можно назвать – *трис*-(трифенилфосфиноксид)оксонием.

3.2.2.1.3 Люминесцентные свойства

Комплекс $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ проявляет яркую люминесценцию в красной и ближней инфракрасной областях спектра (рис. 128). Интересно отметить, что интенсивность его излучения почти в два раза выше, чем у исходного соединения $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Аналогичное поведение люминесценции также наблюдалось в описанных выше комплексах с катионами кальция [*цис*-Ca(OPPh₃)₄(H₂O)₂][$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}$]·2CH₃CN и [*транс*-Ca(OPPh₃)₄][$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}$]_∞.

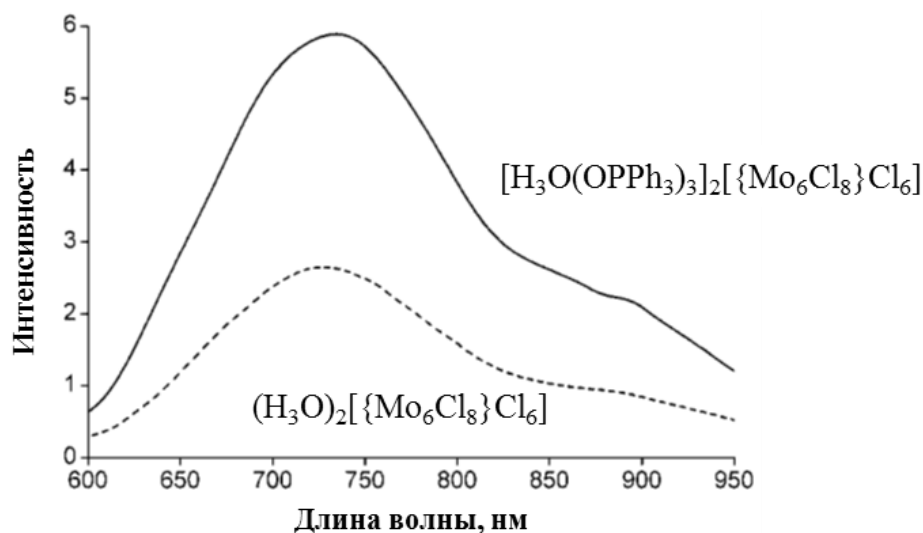


Рис. 128. Спектры люминесценции порошков $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ и $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$

3.2.2.2 Кластерный комплекс $[\text{H}(\text{OPPh}_3)_2]_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$

Как и в случае с комплексами молибдена, нами также было изучено взаимодействие $\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$ с трифенилфосфиноксидом в подкисленной среде.

3.2.2.2.1 Синтез и кристаллическая структура

Взаимодействие ренийевого комплекса $\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$ с трифенилфосфиноксидом проводили в растворе ацетонитрила с добавлением нескольких капель HBr. В результате нам удалось получить аналогичный комплекс $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$ с параметрами элементарной ячейки [$a = 13,699$ (3), $b = 22,731$, $c = 29,596$ (5), $\alpha = 102,889$ (8)°, $\beta = 99,129$ (5)°, $\gamma = 92,202$ (5)°] аналогичными молибденовому аналогу (таблица 39). К

сожалению, данное соединение кристаллизуется с очень небольшим выходом, и несколько выделенных кристаллов имеют крайне низкое качество, в связи, с чем нам не удалось провести им рентгеноструктурный анализ.

Однако, в системе $K_2[\{Re_6S_6Br_2\}Br_6] - OPh_3 - HBr$ было обнаружено еще одно соединение состава $[H(OPh_3)_2]_2[\{Re_6S_6Br_2\}Br_6]$, которое получается с высоким выходом (таблица 39). Соединение кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$, $Z = 2$. В структуре присутствует два типа кластерных анионов, $[\{Re_6S_2(S_{2/3}Br_{1/3})_6\}Br_6]^{2-}$ и $[\{Re_6S_4(S_{1/2}Br_{1/2})_4\}Br_6]^{2-}$, с различными распределениями μ_3 -лигандов (рис. 129). В $[\{Re_6S_2(S_{2/3}Br_{1/3})_6\}Br_6]^{2-}$ четыре атома серы и два атома брома альтернативно занимают шесть углов куба “ S_6Br_2 ”; в $[\{Re_6S_4(S_{1/2}Br_{1/2})_4\}Br_6]^{2-}$ два атома серы и два брома распределены по четырем позициям. Межатомные расстояния для обоих изомеров приведено в таблице 41.

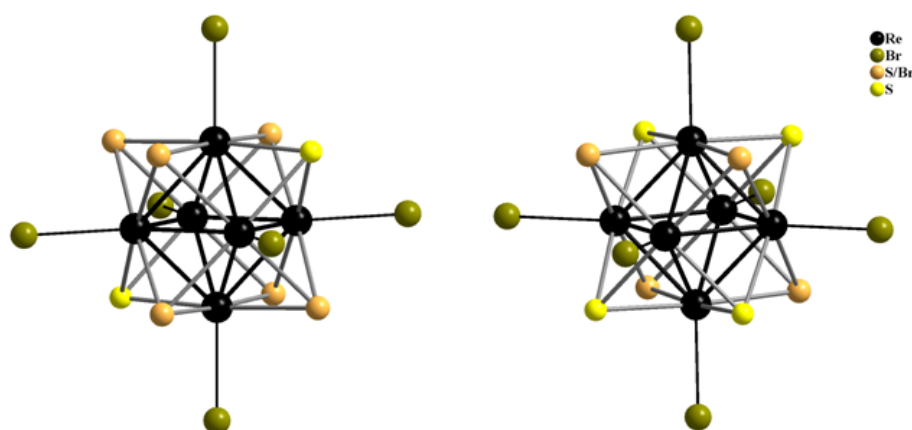


Рис. 129. Структуры кластерных анионов $[\{Re_6S_2(S_{2/3}Br_{1/3})_6\}Br_6]^{2-}$ (слева) и $[\{Re_6S_4(S_{1/2}Br_{1/2})_4\}Br_6]^{2-}$ (справа) в соединении $[H(OPh_3)_2]_2[\{Re_6S_6Br_2\}Br_6]$

Т а б л и ц а 41

Межатомные расстояния для кластерных анионов $[\{Re_6S_2(S_{2/3}Br_{1/3})_6\}Br_6]^{2-}$ и $[\{Re_6S_4(S_{1/2}Br_{1/2})_4\}Br_6]^{2-}$

Анион	Длины связей, Å			
	Re–Re	Re–S ⁱ	Re–Q ⁱ (S, Br)	Re–Br ^a
$[\{Re_6S_2(S_{2/3}Br_{1/3})_6\}Br_6]^{2-}$ –	2.5929(6) – 2.6114(6)	2.407(3) – 2.416(3)	2.478(2) – 2.536(2)	2.5234(11) – 2.5401(13)
$[\{Re_6S_4(S_{1/2}Br_{1/2})_4\}Br_6]^{2-}$ –	2.5886(6) – 2.6071(5)	2.434(3) – 2.455(2)	2.493(2) – 2.522(2)	2.5180(13) – 2.5358(13)

В соединении $[H(OPh_3)_2]_2[\{Re_6S_6Br_2\}Br_6]$ молекулы трифенилфосфиноксида интегрированы в димер $[H(OPh_3)_2]^+$ (рис. 130) с очень короткими расстояниями $O \cdots O$, равными 2,34(1) и 2,41(1) Å для двух структурно неэквивалентных димеров в элементарной ячейке. Отметим, что одно из этих расстояний даже меньше известного предела (2,39 Å), обычно связанного с образованием симметричной связи $O \cdots H \cdots O$ [532]. Длина связи $P=O$ существенно различается в каждом из димеров: 1,483(8) и 1,549(7), 1,488(10) и 1,523(8).

Это различие может быть объяснено асимметричным положением протонов в водородных связях, то есть протоны смещены от центров связи к атомам кислорода с более длинными контактами P=O [533].

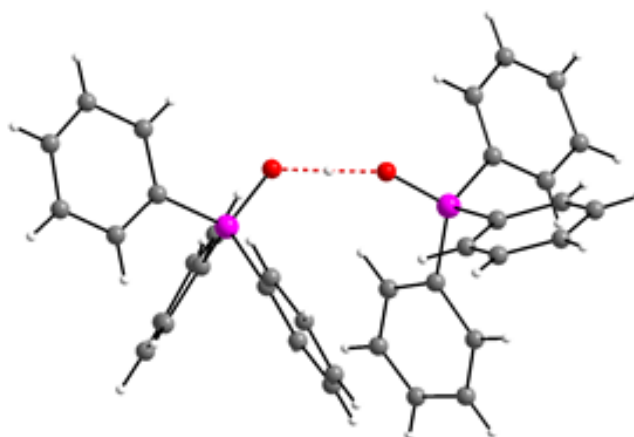


Рис. 130. Структура катиона $[\text{H}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ в соединении $[\text{H}(\text{OPPh}_3)_2]_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$

3.2.2.2.2 Исследование водородной связи методом твердотельного ^1H ЯМР

Спектр MAS ^1H ЯМР (рис. 131) показывает, что протоны, участвующие в образовании водородной связи, дают диффузный пик с химическим сдвигом $\delta = 17,5$ (5) м.д. Наблюдаемое значение δ заметно отличается от смещения в 21,6 м.д., ожидаемого для симметричной связи [534]. На основании различных экспериментальных корреляций между химическим сдвигом и геометрией водородной связи [534, 535] смещения протонов от центра связи были оценены в диапазоне от 0,13 до 0,17 Å.

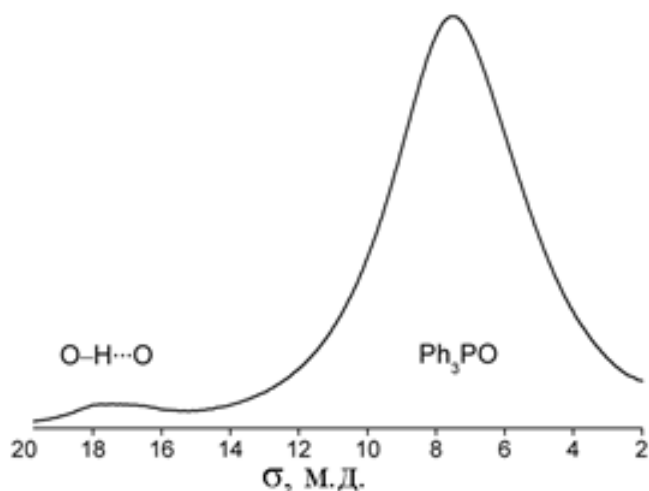


Рис. 131. Спектр MAS ^1H ЯМР соединения $[\text{H}(\text{OPPh}_3)_2]_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$

Таким образом, в заключение *n. 3.2.2.* можно сказать, что полученные экспериментальные результаты вместе с литературными данными позволяют прогнозировать, что трифенилфосфиноксид в кислотных растворах способен образовывать несколько протонированных комплексных ионов, а именно $[\text{HO}(\text{OPPh}_3)]^+$, $[\text{H}(\text{OPPh}_3)_2]^+$, $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_2]^+$ и $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]^+$, которые могут существовать одновременно в химическом равновесии друг с другом. На вопрос «Какие формы можно выделить в соответствующих комплексах?» можно ответить по-разному в зависимости от конкретной химической системы. Ион гидроксония H_3O^+ играет ключевую роль в образовании катионного тримерного комплексного иона $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ (один протон, участвующий в образовании $[\text{HO}(\text{OPPh}_3)]^+$ или $[\text{H}(\text{OPPh}_3)_2]^+$, очевидно, не способен взаимодействовать с третьим атомом кислорода). В кристаллических соединениях, содержащих OPPh_3 и большие кластерные анионы, мы обнаружили катионный комплексный ион $[\text{H}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ (наблюдался ранее [533]) и новый комплексный ион $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]^+$. Эти комплексные ионы напоминают хорошо известные протонированные комплексы, присущие гидратированным системам (катион Цунделя $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ и катион Эйгена $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$, в котором молекулы H_2O заменены на OPPh_3), вследствие наблюдаемого типа сольватации в этих комплексах.

3.3 Материалы, содержащие октаэдрические кластерные комплексы молибдена

Как упоминалось ранее, большинство известных кластерных комплексов молибдена не растворимы в воде и быстро гидролизуются, полностью либо частично, с образованием нерастворимых осадков [132]. Кроме того, даже те редкие примеры водорастворимых кластерных комплексов, не выпадающих в осадок при их выдерживании в воде, также претерпевают частичный гидролиз [131]. Отсутствие растворимости и/или плохая стабильность комплексов в воде очевидно препятствуют исследованиям их биологических свойств и, следовательно, изучению их биомедицинских применений. Попытки получить стабильные наночастицы координационного полимера, содержащего кластерный комплекс, также не увенчались успехом. Тем не менее, существует еще один альтернативный вариант, стабилизации кластерных комплексов, а именно – включение комплексов молибдена в инертную биосовместимую матрицу.

Таким образом, перед нами стояло 2 задачи: а) поиск кластерных комплексов, способных эффективно связываться с используемой биосовместимой матрицей и, в тоже время, обладающих высокими фотофизическими характеристиками, необходимыми для их рассмотрения с точки зрения люминесцентной биовизуализации и фотодинамической терапии; б) разработка методов включения кластерных комплексов в биосовместимые полимерные матрицы различной природы (органические, металл-органические и неорганические).

3.3.1 Новые октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена

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 молибдена приведенных ниже был использован именно этот метод.

3.3.1.1 Кластерные комплексы молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

3.3.1.1.1 Синтез, кристаллическая структура и характеристика

Взаимодействием кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ с нитратом серебра в растворе ацетона было получено 2 известных комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), а также новый кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$. Монокристаллы соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$, пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор комплекса в ацетоне.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ кристаллизуется в виде сольвата с ацетоном $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ в моноклинной пространственной группе $P 2_1/n$, $Z = 2$ (таблица 42). В результате реакций происходит замещение шести терминальных галогенидов на остатки используемых кислот с образованием гомолептического кластерного комплекса. Структура кластерного аниона представлена на рис. 132. В литературе известен аналог кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ с катионом Ph_4As^+ и комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{NO}_3)_6]$. Основные межатомные расстояния для соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$, а также для хлоридного и бромидного аналогов, представлены в таблице 43.

По данным ИК-спектроскопии в $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ присутствуют все характерные колебания NO_3 -группы, т.е. три характерных колебания $1488, 1263$ и 984 см^{-1} , которые соответствуют $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$, и $\nu(\text{NO})$. Соответствующие колебания для $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ – 1508 и $1509, 1267$ и $1274, 970$ и 988 см^{-1} [106].

Кристаллографические данные для кластерного комплекса
(Bu₄N)₂[{Mo₆I₈}(NO₃)₆]·2Me₂CO (XV)

Параметр	XV
Формула	C ₄₁ H ₉₀ I ₈ Mo ₆ N ₈ O ₂₁
Молекулярная	2622,05
Сингония	Моноклинная
Пр.гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Z</i>	2
<i>T</i> (К)	296(2)
<i>a</i> (Å)	14,5949(4)
<i>b</i> (Å)	11,4521(3)
<i>c</i> (Å)	22,3086(5)
β (°)	95,8350(10)
<i>V</i> (Å ³)	3709,39(16)
$\rho_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	2,348
μ (мм ⁻¹)	4,378
Размер (мм)	0,30 × 0,12 × 0,05
Углы θ (°)	2,26 – 27,50
Пределы по <i>h, k, l</i>	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Измеренные отражения	18245
Независимые отражения	8462
Уточняемые параметры	329
<i>R</i> _{int}	0,0339
GOOF	0,936
<i>R</i> ₁ ^a / <i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0469/0,1321
<i>R</i> ₁ ^a / <i>wR</i> ₂ ^b (все отражения)	0,0849/0,1463
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	1,644/-0,826

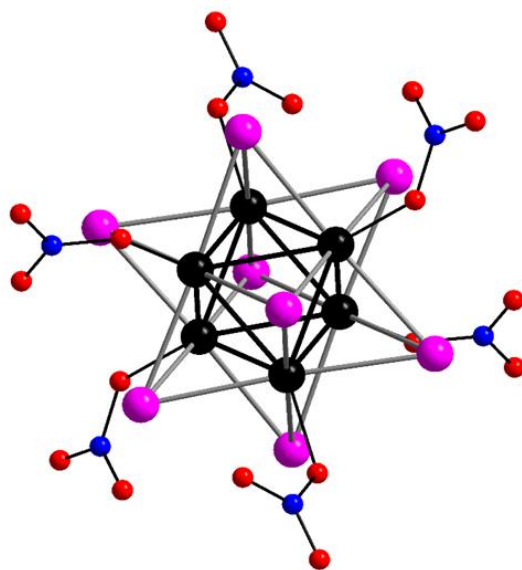


Рис. 132. Структура кластерного аниона
[Mo₆I₈}(NO₃)₆]²⁻

Межатомные расстояния в кластерных комплексах
(Bu₄N)₂[{Mo₆X₈}(NO₃)₆] (X = Cl, Br, I)

Анион	Длины связей, Å		
	Mo–Mo	Mo–X	Mo–O
X = Cl	2,591–2,611	2,461–2,477	2,116–2,129
X = Br	2,620–2,631	2,583–2,604	2,129–2,135
X = I	2,6664(9)–	2,7667(8)–	2,133(6)–
	2,6776(9)	2,7857(8)	2,154(6)

3.3.1.1.2 Люминесцентные и фотосенсибилизационные свойства (Bu₄N)₂[{Mo₆X₈}(NO₃)₆]

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. Нами были изучены люминесцентные характеристики порошков как новых, так и известных кластерных комплексов.

Для порошков кластерных комплексов (Bu₄N)₂[{Mo₆X₈}(NO₃)₆] были записаны спектры люминесценции (рис. 133). Показано, что значение квантового выхода люминесценции комплекса (Bu₄N)₂[{Mo₆Cl₈}(NO₃)₆] близко к 0 (<0,005). При переходе к (Bu₄N)₂[{Mo₆Br₈}(NO₃)₆] наблюдается увеличение до ~0,01, но уже для

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ квантовый выход существенно возрастает до 0,26. Кроме того, у $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ значения времени жизни люминесценции достигает 73 мкс.

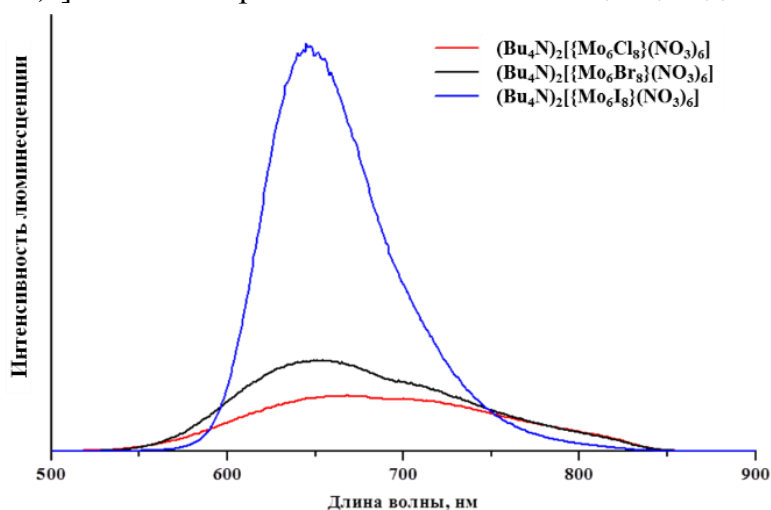


Рис. 133. Спектры люминесценции порошков кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$

Как и для кластерных комплексов рения, для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ были оценены фотосенсибилизационные свойства с помощью ловушки на синглетный кислород – 2,3-дифенил-*para*-диоксена [73]. Детектирование продукта реакции производилось по спектрам ^1H ЯМР (рис. 134).

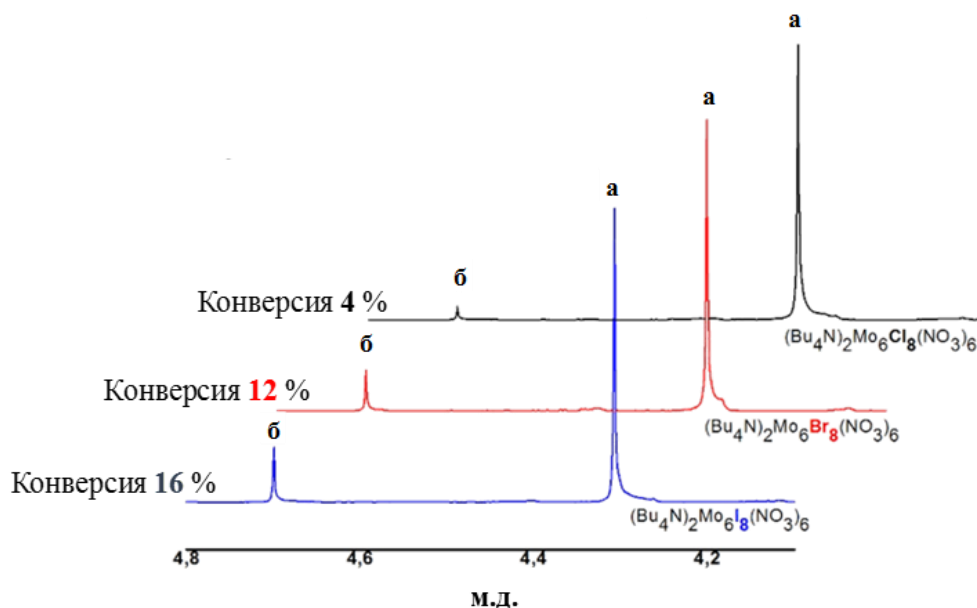


Рис. 134. Фрагменты ^1H ЯМР спектров для кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ через 3 часа облучения светом с длиной волны > 400 нм

Можно заметить, что эффективность конверсии 2,3-дифенил-*para*-диоксена (таблица 44) увеличивается в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, что говорит о соблюдении прямой взаимосвязи люминесцентных показателей именно этих кластерных комплексов с их фотосенсибилизационными свойствами.

Конверсия 2,3-дифенил-пара-диоксена в этиленгликоль дибензоат в присутствии $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) после облучения видимым светом ($\lambda \geq 400$ нм) в течение 3 часов

Комплекс	Конверсия, %	$\Phi_{эм}^a$
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NO}_3)_6]$	4	<0,005
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{NO}_3)_6]$	12	~0,01
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$	16	0,26

3.3.1.2 Кластерные комплексы молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$

Кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ впервые был получен случайно при выдерживании раствора $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ 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 $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$. 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 [102, 105]. Это стечение обстоятельств и привело к образованию кристаллов $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$, т.е. взаимодействие исходного нитратного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ с образовавшейся соляной кислотой привело к замещению нитратных лигандов на хлор, а образовавшаяся в результате данного процесса азотная кислота, выступила в качестве окислителя (рис. 135).

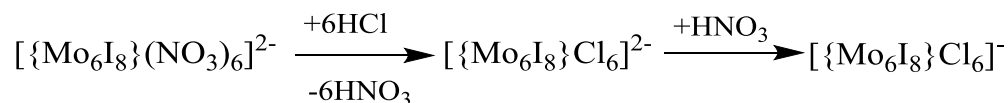


Рис. 135. Схема реакций превращения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ в $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$

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

Для подтверждения данной гипотезы был проведен эксперимент с использованием соляной и азотной кислот в отдельности. $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ растворяли в ацетоне и добавляли HCl в качестве хлорирующего агента и в течение часа комплекс переходил в форму $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$, которая образовывалась в виде игольчатых красных кристаллов при упаривании раствора с выходом порядка 80%. Состав полученного комплекса был подтвержден элементным анализом, а также методом масс-спектрометрии (рис. 136). Далее очищенный комплекс растворяли в ацетоне и добавляли небольшое количество азотной кислоты. При этом наблюдалось образование нерастворимого темно-зеленого осадка, состав которого согласно данным элементного анализа 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 $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ при химическом окислении азотной кислотой в растворе.

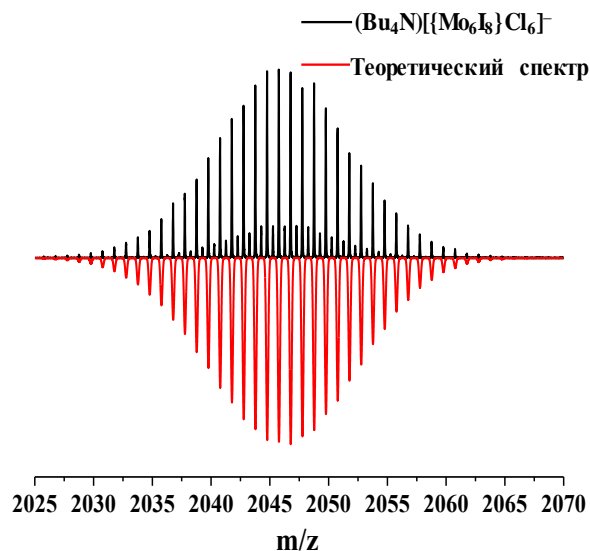


Рис. 136. Теоретический и практический масс-спектры для аниона $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^-$

Комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$, $Z = 2$ (таблица 45). Окисленный кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (рис. 137) представляет, также как остальные комплексы данного класса почти правильный октаэдр. 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».

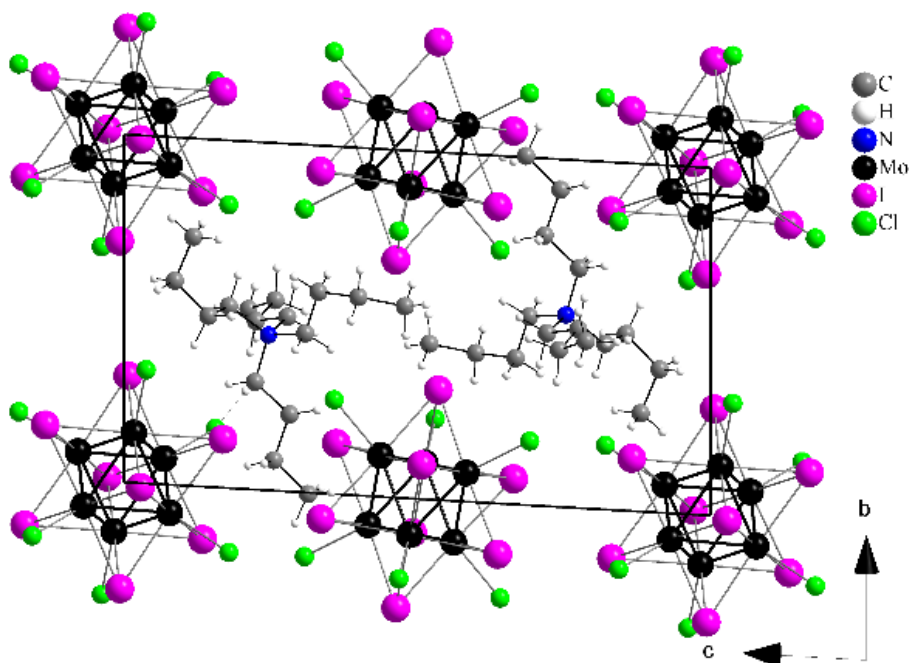


Рис. 137. Фрагмент кристаллической решетки $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$

Кристаллографические данные для кластерного комплекса $(\text{Vn}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ полученного химическим (XVI) и электрохимическим (XVII) путями

Параметр	XVI	XVII (150K)	XVII (298K)
Эмпирическая формула	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_6\text{I}_8\text{Mo}_6\text{N}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_6\text{I}_8\text{Mo}_6\text{N}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_6\text{I}_8\text{Mo}_6\text{N}$
Молекулярная масса	2046,00	2046,00	2046,00
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр.гр.	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
Z	2	2	2
T (K)	298(2)	150(2)	298(2)
a (Å)	10,7743(14)	10,6524(17)	10,738(3)
b (Å)	10,9452(15)	10,7519(19)	10,836(4)
c (Å)	18,3223(18)	18,256(3)	18,362(6)
α (°)	86,017 (9)	86,616(5)	85,616(9)
β (°)	82,140(9)	81,468(5)	82,183(9)
γ (°)	82,472(11)	81,896(6)	82,054(11)
V (Å ³)	2119,0(5)	2043,9(6)	2092,7(12)
$\rho_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	3,207	3,325	3,247
μ (мм ⁻¹)	7,941	8,233	8,041
Размер кристалла (мм)	0,50 × 0,22 × 0,12	0,26 × 0,22 × 0,14	0,26 × 0,22 × 0,14
Диапазон измерений угла θ (°)	3,01 – 28,44	1,92 – 26,43	1,12 – 26,56
Пределы по h, k, l	-13 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -23 ≤ l ≤ 23	-13 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 22	-13 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 22
Число измеренных отражений	15727	16180	16680
Число независимых отражений	9476	8285	8505
Число уточняемых параметров	369	326	378
R _{int}	0,0341	0,0426	0,0632
GOOF	1,008	0,994	0,867
R_1^a/wR_2^b [I > 2σ(I)]	0,0368/0,0869	0,0513/0,1194	0,0581/0,1120
R_1^a/wR_2^b (все отражения)	0,0514/0,0955	0,1071/0,1340	0,1631/0,1329
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	1,347/-1,302	2,400/-1,898	1,723/-1,367

3.3.1.2.2 Окислительно-восстановительные свойства комплексов $(\text{Vn}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ и $(\text{Vn}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$

Интересным фактом является то, что при изучении методом цикловольтамперометрии соединения $(\text{Vn}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ в диапазоне напряжений от 0 до 1,5 В наблюдалось квази-обратимое одноэлектронное окисление с $E_{1/2} = 1,26$ В (рис. 138). По-видимому, квази-обратимый характер окисления наблюдается ввиду образования нерастворимого $(\text{Vn}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$. Стоит отметить также и особенности полученного кластерного комплекса. Известно, что кластерное ядро $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ является системой, содержащей 24 кла-

стерных скелетных электрона (КСЭ). Ранее было опубликовано несколько работ, где показана склонность кластерных комплексов $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{n+}$ к окислительно-восстановительным превращениям с образованием комплексов с 23 и 25 КСЭ [53, 57]. Однако все эти данные получены только в растворах исходя из цикловольтамперометрических исследований.

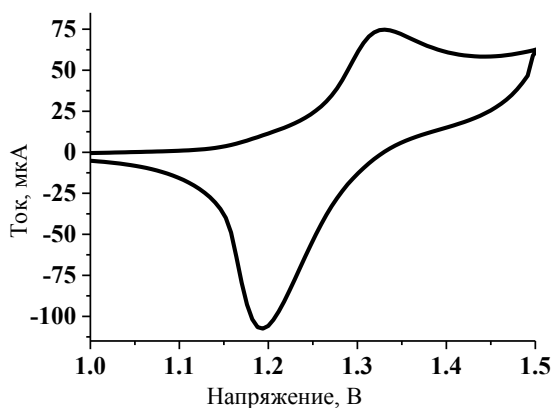


Рис. 138. Цикловольтамперограмма для соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$

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 $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$, нам удалось получить его методом электрохимического осаждения. Так, при пропускании постоянного тока 1,5 В через раствор ацетона, содержащего 80 мг кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$, за 12 часов на платиновом аноде образуется 55 мг кристаллического комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (рис. 139а). По данным РСА, кристаллы $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$, полученные химическим и электрохимическим путем идентичны (таблица 45).

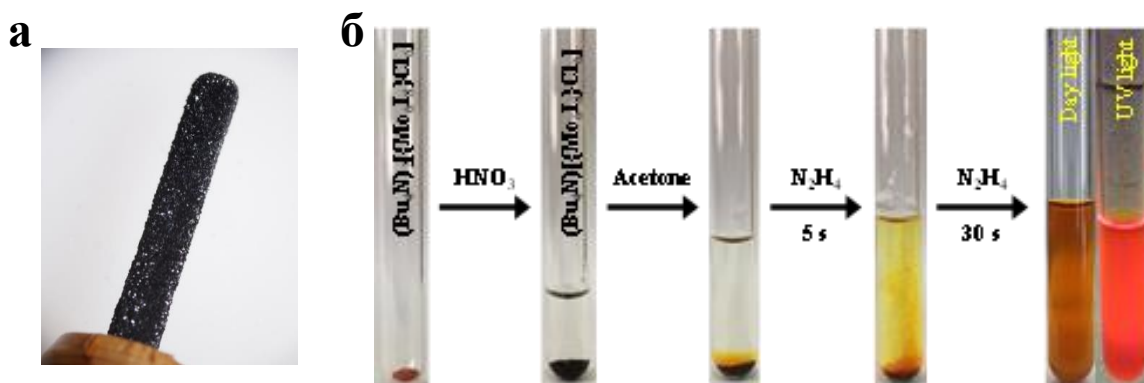


Рис. 139. Платиновый электрод после осаждения на нем окисленного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (а); Экспериментальное подтверждение обратимости процесса окисления кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ (б)

Окисленный кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ 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, присущие именно

24-электронным комплексам. Для наглядности все эти манипуляции были проведены и представлены на рис. 139б. Электронные спектры поглощения $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$, восстановленного ацетоном (медленно) и гидразином (быстро), представленные на рис. 140, идентичны спектру исходного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (плечо ниже 370 нм обусловлено избытком гидразина).

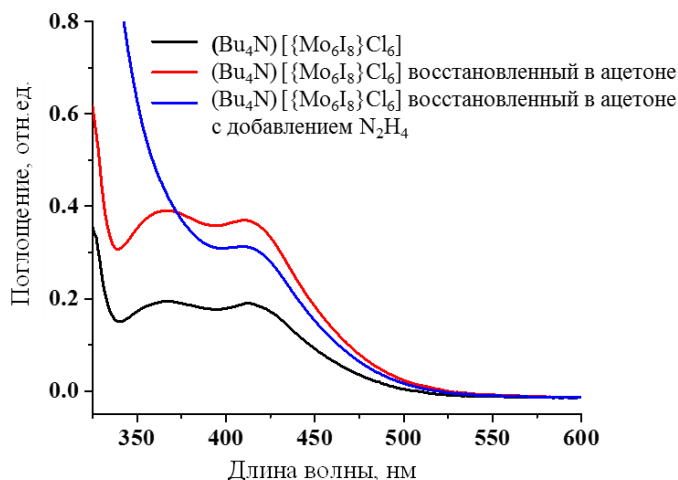


Рис. 140. Оптические спектры поглощения кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ и восстановленного $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ в ацетоне и при добавлении гидразина

3.3.1.2.3 Магнитные свойства $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$

Отдельно стоит упомянуть, что образующийся при окислении комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$, имеет нечетное количество КСЭ – 23, и, соответственно, должен иметь неспаренный электрон, который обуславливает проявление парамагнетизма.

Парамагнитные свойства $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ были доказаны магнитными измерениями и ЭПР-спектроскопией. Измерения магнитной восприимчивости проводились на электрохимически-полученном образце $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ методом Фарадея при 7,3 кОм в интервале температур 80-300-80К (рис. 141а). Наши данные показывают, что существует гистерезис между значениями магнитной восприимчивости, измеренными при нагреве и охлаждении в диапазоне температур 160-240К, 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 270-300К, связанный, по-видимому, с изменением теплоемкости материала (рис. 142). Методом ЭПР было также подтверждено, что вещество парамагнитно (рис. 141б), g-фактор равен 2,0141, что соответствует одноэлектронной системе в симметричном окружении. Эксперимент проводили в растворе ацетона в электрохимической ячейке, помещенной в прибор ЭПР. Под действие тока на электроде образовывался окисленный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$. Для получения более точных результатов был использован платиновый электрод с большой поверхностью, а именно, в виде сеточки.

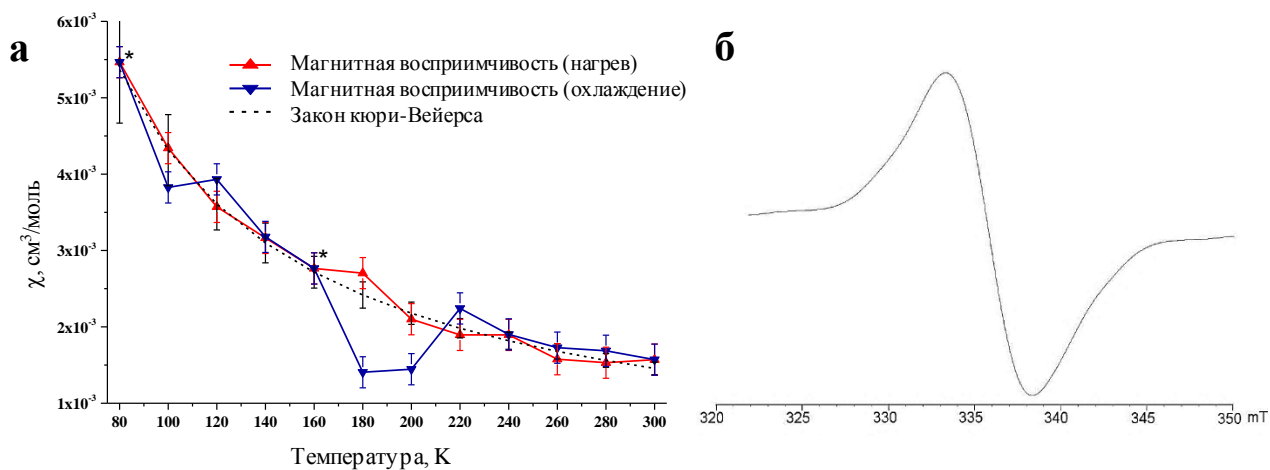


Рис. 141. Измерение магнитной восприимчивости (а) и ЭПР спектр (б) для $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$

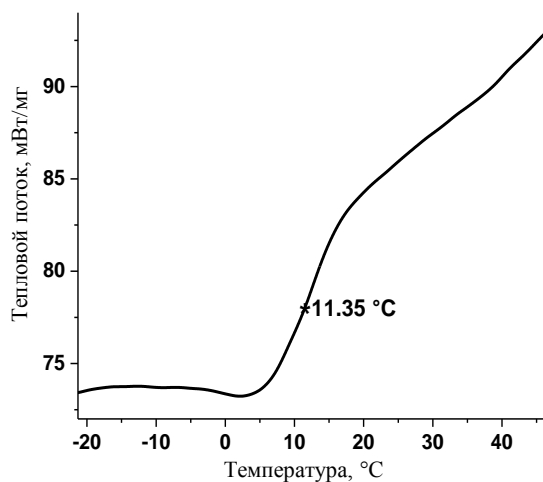


Рис. 142. Кривая ДСК, * – температура фазового перехода

3.3.1.2.4 Эффект Яна-Теллера для $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$

Несмотря на то, что комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ 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 электрохимически-синтезированного $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$, были получены рентгеноструктурные данные при двух температурах – 150 и 298К и сравнены со структурой исходного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (пр. гр. $P 2_1/n$, $Z = 2$, таблица 46).

**Кристаллографические данные для кластерного комплекса
(Bu₄N)[{Mo₆I₈}Cl₆] при разных температурах**

Параметр	XVIII (290К)	XVIII (150К)
Эмпирическая формула	C ₃₂ H ₇₂ Cl ₆ I ₈ Mo ₆ N ₂	C ₃₂ H ₇₂ Cl ₆ I ₈ Mo ₆ N ₂
Молекулярная масса	2288,45	2288,45
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр.гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Z</i>	2	2
<i>T</i> (К)	290(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	12,3009(8)	12,0725(4)
<i>b</i> (Å)	13,1300(12)	12,3111(4)
<i>c</i> (Å)	18,7763(13)	19,3418(6)
β (°)	3,670(6)	94,658(3)
<i>V</i> (Å ³)	3026,4(4)	2865,20(16)
$\rho_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	2,511	2,653
μ (мм ⁻¹)	5,575	5,889
Размер кристалла (мм)	0,31 × 0,26 × 0,21	0,31 × 0,26 × 0,21
Диапазон измерений угла θ (°)	3,519 - 25,349	3,310 - 28,737
Пределы по <i>h, k, l</i>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -22 < <i>l</i> < 21	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -26 < <i>l</i> < 25
Число измеренных отражений	12699	25620
Число независимых отражений	5390	6583
Число уточняемых параметров	244	248
<i>R</i> _{int}	0,0554	0,0271
GOOF	1,059	1,107
R_1^a/wR_2^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0984/0,1687	0,0227/0,0436
R_1^a/wR_2^b (все отражения)	0,1824/0,2162	0,0298/0,0456
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	2,665/-1,251	0,795/-0,707

В таблице 47 приведены расстояния Мо–Мо для обоих кластерных комплексов. Из структурных данных можно заметить, что кластерное ядро в соединении (Bu₄N)₂[{Mo₆I₈}Cl₆] 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 (Bu₄N)[{Mo₆I₈}Cl₆] заметно больше, чем для (Bu₄N)₂[{Mo₆I₈}Cl₆] и их средние значения практически совпадают при разных температура – 3,805 Å (при 150К) и 3,806 Å (при 298К). 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 298К) и 0,032 Å и 0,050 Å (при 150К).

Расстояния Мо-Мо в структуре $(\text{V}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$

	Первый октаэдр		Второй октаэдр		$(\text{V}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$
		150К	298К	150К	150К
	3.7754(1)	3.8035(2)	3.8210(2)	3.7754(1)	3.8035(2)
	3.8222(2)	3.8088(2)	3.8052(2)	3.8222(2)	3.8088(2)
	3.8257(2)	3.8004(2)	3.7892(2)	3.8257(2)	3.8004(2)

Таким образом, снижение температуры заметно увеличивает искажения, что является убедительным свидетельством проявления эффекта Яна-Теллера. Интересно отметить, что в соединении $(\text{V}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ два независимых кластера Mo_6 подвергаются различным режимам D_{4h} -искажения при охлаждении: один кластер сжимается, а другой удлиняется вдоль вертикальной оси (рис. 143).

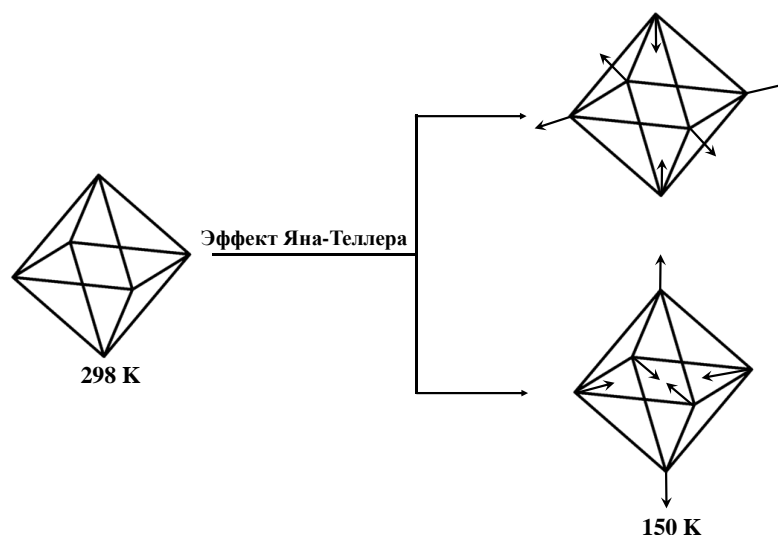


Рис. 143. Модель D_{4h} -искажения октаэдров Mo_6 из при охлаждении

Чтобы понять происхождение наблюдаемого Ян-Теллеровского искажения в соединении $(\text{V}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$, мы провели расчеты методом теории функционала плотности (**DFT**) для кластерных анионов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^-$ и определили их электронную структуру при оптимальной геометрии. Результаты показаны на рис. 144, 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 атомов молибдена с участием p-орбиталей атомов хлора. 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 молибдена 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.

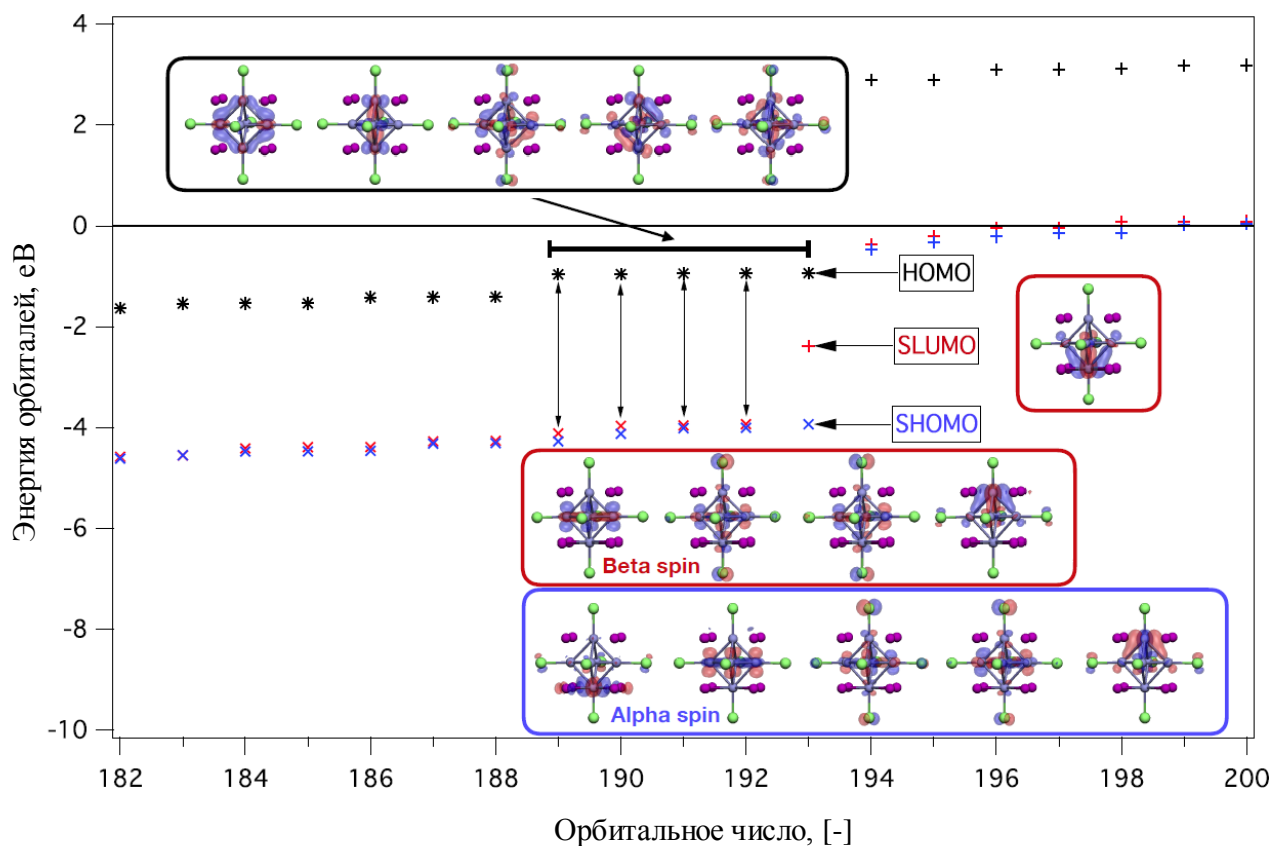


Рис. 144. Энергетическая диаграмма электронных уровней кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ (отмечены на рисунке как *) и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^-$ (отмечены на рисунке синим крестиком – альфа спин, а красным – бета-спин)

3.3.1.2.5 Оптические свойства $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$

Как отмечалось чуть выше, 24-электронный кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ проявляет типичную для галогенидных большинства кластерных комплексов молибдена люминесценцию. Одноэлектронное окисление $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ приводит к поразительному изменению цвета соединения с оранжевого на темно-зеленый, что также подтверждается спектроскопией диффузного отражения (рис. 145а). Как и для многих других 24-электронных октаэдрических кластерных соединений молибдена, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ проявляет фосфоресценцию в красной/ближней инфракрасной области спектра (рис. 145б).

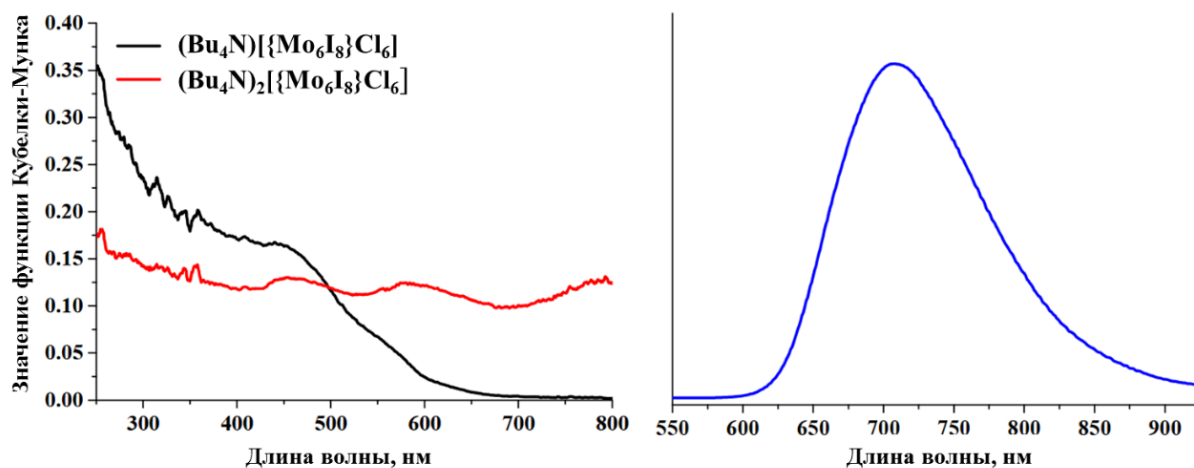


Рис. 145. Спектры диффузного отражения в преобразовании Кубелки-Мунка до и после окисления $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (слева); спектры люминесценции $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ в растворе ацетонитрила (справа)

Люминесцентные характеристики для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$, как и для аналогов, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{X}'_6]$ ($\text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) приведены в таблице 48). Из таблицы видно, что изменение внутреннего лиганда с Cl на I приводит к гипсохромному сдвигу максимума излучения и увеличению времени жизни люминесценции. Эта особенность достаточно хорошо описана для кластерных комплексов молибдена с другими типами терминальных лигандов. С другой стороны, замена терминальных атомов Cl на менее электроотрицательные атомы I приводит к батохромному сдвигу полосы излучения и некоторому снижению квантового выхода люминесценции. Это наблюдение согласуется с более ранними предположениями о том, что чем более электроноакцепторные терминальные лиганды, тем выше значения времени жизни фотолюминесценции и квантовых выходов [115, 118, 123]. В целом, фотолюминесценция $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ в растворе ацетона дает самые высокие значения люминесцентных характеристик, среди любых галогенидных кластерных комплексов молибдена типа $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}'_6]$, где X и X' – галогены.

Т а б л и ц а 48

Параметры люминесценции кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{X}')_6]$ ($\text{X}, \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Соединение	Порошок			Раствор в ацетонитриле		
	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$	750	127	0,15	744 ^a	180 ^a	0,15 ^a
$\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]$	712 ^б	-	0,21 ^б	-	-	-
$\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$	712	-	0,14	-	-	-
$\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{I}_6]$	722 ^б	-	0,03 ^б	-	-	-
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$	704	138	0,12	707	154	0,24
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Br}_6]$	710 ^в	-	0,13 ^в	-	-	-
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$	735	19 ^г	0,10 ^г	730	90 ^г	0,12

* $\tau_0 = \tau_1 \times A_1 + \tau_2 \times A_2$ - среднее время жизни люминесценции по амплитуде; ^a[123], ^б[536], ^в[537]

3.3.1.3 Кластерные комплексы молибдена с сульфоновыми лигандами

3.3.1.3.1 Синтез, кристаллическая структура и характеристика

Для получения кластерных комплексов молибдена с сульфоновыми лигандами, а именно тозилатом и бензолсульфонатом, мы использовали хорошо зарекомендовавший себя подход, при котором тетрабутиламмониевые соли анионов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) вовлекали в реакцию с серебряной солью соответствующей сульфоновой кислоты – либо *para*-толуолсульфоновой кислоты (HOTs), либо бензолсульфоновой кислоты (PhSO_3H). Во всех случаях реакции протекали гладко и приводили к образованию $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$, соответственно. Чистота полученных соединений была подтверждена как элементным анализом, так и ЯМР-спектроскопией.

Как и ожидалось, из-за симметрии кластерных анионов в ^1H ЯМР наблюдался только один набор сигналов, связанных с органическими лигандами, с отношением сигналов от Bu_4N^+ и органических лигандов, равным 1:3 (рис. 146). Более того, в каждом случае данные элементного анализа хорошо согласовывались с теоретически рассчитанной формулой, также подтверждая предложенные составы синтезированных соединений.

Следует отметить, что кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]$ был получен ранее, однако реакцию проводили CH_2Cl_2 вместо используемого нами ацетона [84, 109]. Так в статье [84] *D.H. Johnston* с соавторами описывает метод синтеза $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]$, но не приводит каких-либо кристаллографических данных данного соединения. Позже в работе *М.Н. Соколова* [109] были описаны и структурно охарактеризованы два сольвата состава $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (пространственная группа *P bca*) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (пространственная группа (*P* $2_1/c$)) путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в CH_2Cl_2 или CH_3CN , соответственно.

Путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в ацетоновые растворы кластерных комплексов, были получены кристаллы, пригодные для характеристики методом рентгеноструктурного анализа. В нашем случае все шесть комплексов кристаллизовались в триклинной пространственной группе $P \bar{1}$, $Z = 1$ для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$, $Z = 2$ для остальных (таблицы 49-50). Очевидно, что использование другого растворителя привело к тому, что $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]$ кристаллизуется в пространственной группе, отличной от ранее опубликованных [109]. Более того, в нашем случае $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]$ не содержали сольватных молекул. Сольватные молекулы растворителя были обнаружены лишь для соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OTs})_6] \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6] \cdot \text{Me}_2\text{CO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

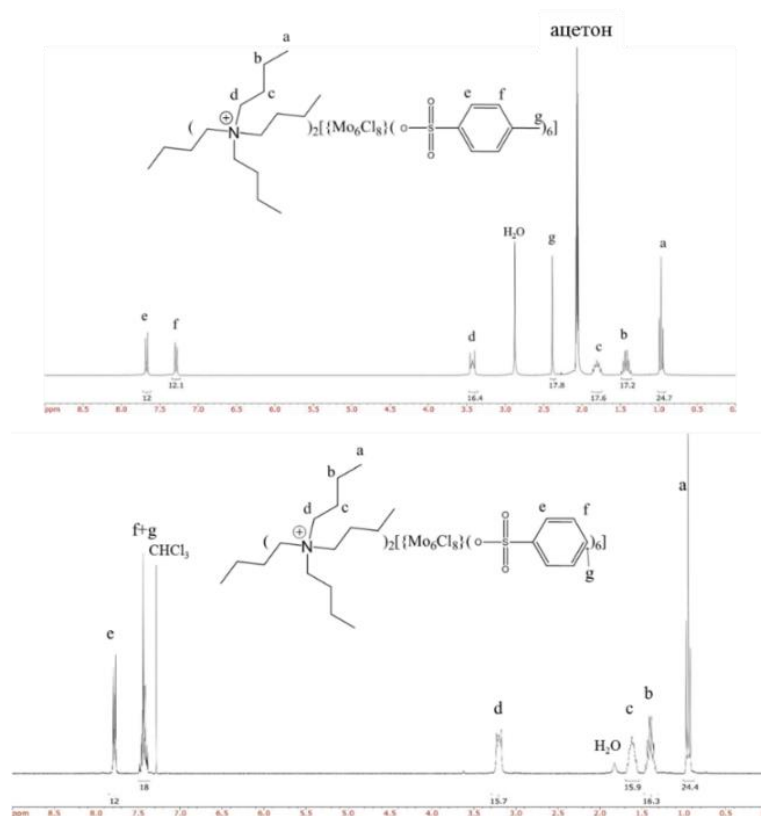


Рис. 146. ^1H ЯМР спектры соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]$ (сверху) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ (снизу)

Несмотря на то, что соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ являются кластерными комплексами очень сходных составов, лишь кристаллические структуры пар соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$, а также $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ имеют схожие кристаллические структуры. В независимой части кристаллических структур этих соединений имеется две половины кластерных анионов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ и два катиона Bu_4N^+ , в то время как соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ имеют только половину соответствующего кластерного аниона и Bu_4N^+ катион в независимой части. Во всех случаях центр кластерного аниона $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ совпадает с центром инверсии. Органические лиганды координируются через атом кислорода группы SO_3 , как показано на рис. 147.

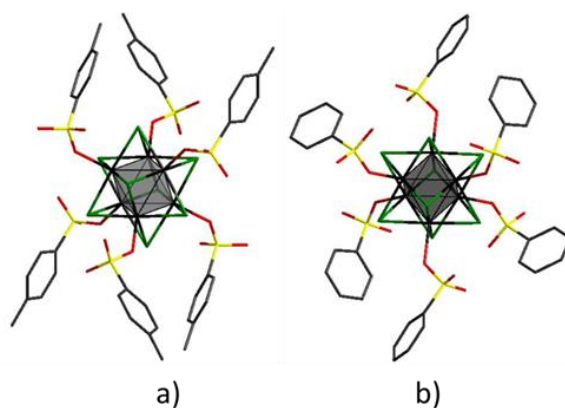


Рис. 147. Структуры кластерных анионов: $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ (a), $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]^{2-}$ (b)

**Кристаллографические данные для кластерных комплексов
(Bu₄N)₂{[Mo₆X₈](OTs)₆} (X = Cl (XIX), Br (XX), I (XXI))**

Параметр	XIX	XX	XXI
Эмпирическая формула	C ₇₄ H ₁₁₄ Cl ₈ Mo ₆ N ₂ O ₁₈ S ₆	C _{79,5} H ₁₂₉ Br ₈ Mo ₆ N ₂ O _{20,5} S ₆	C ₇₇ H ₁₂₃ I ₈ Mo ₆ N ₂ O _{20,5} S ₆
Молекулярная масса	2371,27	2848,13	3187,97
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр.гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	1	2	2
T (К)	150(2)	150(2)	150(2)
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 (Å ³)	2306,55(9)	5415,6(9)	5636,2(3)
$\rho_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	1,707	1,747	1,878
μ (мм ⁻¹)	1,221	3,800	3,006
Размер кристалла (мм)	0,14 × 0,14 × 0,10	0,22 × 0,16 × 0,06	0,42 × 0,42 × 0,03
Диапазон измерений угла θ (°)	1,53 – 32,68	1,53 – 28,51	0,76 – 26,37
Пределы по <i>h, k, l</i>	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33
Число измеренных отражений	26630	51276	44268
Число независимых отражений	16368	27055	22907
Число уточняемых параметров	521	1047	1150
R _{int}	0,0192	0,0296	0,0228
GOOF	1,043	1,166	1,063
R_1^a/wR_2^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0244/0,0574	0,0766/0,2224	0,0470/0,1187
R_1^a/wR_2^b (все отражения)	0,0329/0,0599	0,1191/0,2432	0,0601/0,1258
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	0,813/-0,475	5,528/-3,527	3,527/-1,648

**Кристаллографические данные для кластерных комплексов
(Bu₄N)₂{[Mo₆X₈](PhSO₃)₆] (X = Cl (XXII), Br (XXIII), I (XXIV))**

Параметр	XXII	XXIII	XXIV
Эмпирическая формула	C ₆₈ H ₁₀₂ Cl ₈ Mo ₆ N ₂ O ₁₈ S ₆	C ₆₈ H ₁₀₂ Br ₈ Mo ₆ N ₂ O ₁₈ S ₆	C ₆₈ H ₁₀₂ I ₈ Mo ₆ N ₂ O ₁₈ S ₆
Молекулярная масса	2287,12	2642,80	3018,72
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр.гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2	2	1
T (K)	298(2)	150(2)	298(2)
<i>a</i> (Å)	13,5356(8)	13,5246(6)	11,6975(5)
<i>b</i> (Å)	13,9036(9)	13,9726(6)	14,4607(6)
<i>c</i> (Å)	24,3470(16)	24,5968(13)	15,3745(7)
α (°)	79,404(2)	79,340(2)	68,676(1)
β (°)	82,714(2)	82,933(2)	70,639(1)
γ (°)	89,574(2)	89,376(2)	77,543(1)
<i>V</i> (Å ³)	4466,9(5)	4532,9(4)	2272,18(17)
$\rho_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	1,700	1,936	2,206
μ (мм ⁻¹)	1,258	4,530	3,719
Размер кристалла (мм)	0,26 × 0,23 × 0,10	0,26 × 0,23 × 0,10	0,16 × 0,14 × 0,12
Диапазон измерений угла θ (°)	0,86 – 25,68	1,48 – 28,42	1,48 – 32,76
Пределы по <i>h, k, l</i>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Число измеренных отражений	35138	42896	26950
Число независимых отражений	16696	22031	16215
Число уточняемых параметров	927	885	520
<i>R</i> _{int}	0,0229	0,0290	0,0234
GOOF	1,140	1,095	1,004
<i>R</i> ₁ ^{<i>a</i>} / <i>wR</i> ₂ ^{<i>b</i>} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0749/0,1780	0,0497/0,1188	0,0302/0,0585
<i>R</i> ₁ ^{<i>a</i>} / <i>wR</i> ₂ ^{<i>b</i>} (все отражения)	0,1035/0,1932	0,0878/0,1281	0,0437/0,0627
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	3,521/-1,421	2,299/-1,272	1,063/-0,913

Средние значения длин связей и углов в кристаллических структурах соединений приведены в таблице 51. Среднее длины связей Mo–O находятся в интервале 2,100 – 2,165 Å и имеют тенденцию к увеличению с увеличением размера кластерного ядра. Анализ данных Кембриджской структурной базы данных (CSD) [538] на предмет типичных значений связи Mo–OSO₂ показывает, что значения, найденные для полученных нами кластерных комплексов, имеют более короткий диапазон длин связей. Это наблюдение указывает на значительный вклад ковалентной составляющей связи Mo–O.

Углы связи Mo–O–S также имеют тенденцию к увеличению (т.е. более значительному отклонению от идеального угла тетраэдрической связи) с увеличением размера ядра кластера, причем самые высокие значения, 140,6° и 142,1°, обнаружены в структурах с атомом иода в кластерном ядре. Эти значения несколько выше, чем типичные углы связи между сульфонатными группами и атомами молибдена (128-138° по данным CSD).

Т а б л и ц а 51

Средние межатомные расстояния и углы в кластерных комплексах
(Bu₄N)₂[{Mo₆X₈}(OTs)₆] и (Bu₄N)₂[{Mo₆X₈}(PhSO₃)₆] (X = Cl, Br, I)

Анион	Длины связей, Å			Угол, °
	Mo–Mo	Mo–X	Mo–O	Mo–O ^a –S
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ Cl ₈ }(OTs) ₆]	2,6002	2,4705	2,108	136,4
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ Cl ₈ }(OTs) ₆] ^{a1}	2,5957	2,4711	2,100	136,2
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ Cl ₈ }(OTs) ₆] ^{a2}	2,5953	2,4704	2,102	137,5
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ Br ₈ }(OTs) ₆]	2,6210	2,5970	2,128	136,6
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ I ₈ }(OTs) ₆]	2,6651	2,7760	2,137	140,6
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ Cl ₈ }(PhSO ₃) ₆]	2,5927	2,4829	2,128	138,2
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ Br ₈ }(PhSO ₃) ₆]	2,6222	2,6065	2,165	138,3
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ I ₈ }(PhSO ₃) ₆]	2,6642	2,7822	2,133	142,1

^a[109]; ¹ – закристаллизованные из ацетонитрила, ² – из CH₂Cl₂

Инфракрасные спектры для синтезированных соединений очень похожи друг на друга, так как полосы колебаний преимущественно относятся к колебаниям органических лигандов и катионов Bu₄N⁺. Наличие сильных полос колебаний в сульфонатной группе (рис. 148) помогает достаточно просто контролировать координацию органических лигандов к металлическим центрам. То есть, ИК-спектры дополнительно подтверждают монодентатную координационную сульфонатных групп. По сравнению с полосами колебаний ν(SO₂), наблюдаемыми в ИК-спектрах для *para*-толуолсульфоновой и бензолсульфоновой кислот, полосы ν(SO₂) наблюдаемые в спектрах полученных кластерных комплексов молибдена, смещены. Кроме того, при сравнении ИК-спектров кластерных комплексов с одинаковыми терминальными, но разными μ₃-мостиковыми лигандами также наблюдаются изменения (рис. 148).

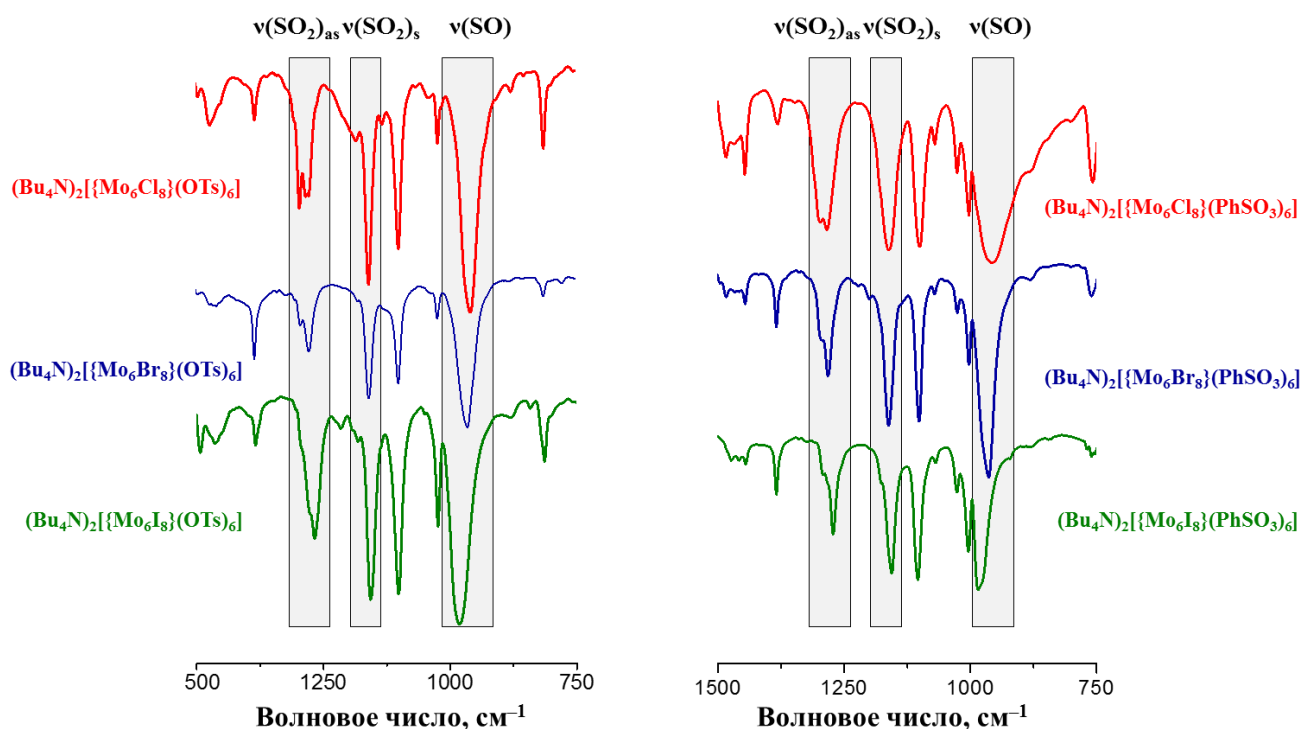


Рис. 148. Фрагменты ИК-спектров кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

В частности, в ряду Cl – Br – I наблюдается заметное смещение полос $\nu(\text{S}-\text{O})$, особенно в случае соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$. Этот сдвиг может указывать на изменение прочности S–O связи, что может быть дополнительным свидетельством некоторого увеличения ионности взаимодействия между сульфонатными группами и атомами молибдена. Квантохимические расчеты, проведенные для кристаллических структур, однако, не подтвердили значительных изменений в ионности связи между группами SO_3^- и атомами Mo.

3.3.1.3.2 Окислительно-восстановительные свойства комплексов

Окисление и восстановление соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ были исследованы методом циклической вольтамперометрии в ацетонитриле, и результаты были сопоставлены с результатами, полученными для исходных $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). В таблице 52 приведены наиболее важные данные, относящиеся к окислительно-восстановительным свойствам кластерных комплексов.

Об окислении исходных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ было ранее сообщено *K. Kirakci* с соавторами [123]. Наши измерения подтвердили более ранние данные, что $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ подвергаются одноэлектронному обратимому окислению в области положительного потенциала, в то время как $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ подвергаются необратимому окислению, причем потенциал окисления ниже, чем у более легких кластерных анионов (таблица 52).

Значения $E_{1/2}$, ΔE_p , $E_p^{восст}$, $E_{начало\ окисл}$, $E_{начало\ восп}$ и рассчитанные электрохимические и оптические энергетические щели для стартовых $(Bu_4N)_2[Mo_6X_8]X_6$, $(Bu_4N)_2[Mo_6X_8](OTs)_6$ и $(Bu_4N)_2[Mo_6X_8](PhSO_3)_6$ ($X = Cl, Br, I$) отн. $Ag/AgCl$

Анион	$[Mo_6X_8]L_6]^{2-} = [Mo_6X_8]L_6]^{-} + e$			$E_p^{восст}$, В	$E_{начало\ окисл}$, В	$E_{начало\ восп}$, В	Электрохим. щель, эВ	Оптическая щель, эВ
	$E_{1/2}$, В	ΔE_p , мВ	$I_{p(a)}/I_{p(k)}$					
$[Mo_6Cl_8]Cl_6]^{2-}$	1,78	105	1,00	-1,40	1,70	-1,21	2,9	2,6
$[Mo_6Br_8]Br_6]^{2-}$	1,55	100	1,04	-1,35	1,51	-1,26	2,8	2,4
$[Mo_6I_8]I_6]^{2-}$	1,02	-	-	-1,25	0,70	-1,04	1,7	2,1
$[Mo_6Cl_8](OTs)_6]^{2-}$	1,81	110	0,85	-1,09	1,72	-0,89	2,6	2,7
$[Mo_6Br_8](OTs)_6]^{2-}$	1,88	111	0,82	-1,14	1,77	-0,87	2,6	2,6
$[Mo_6I_8](OTs)_6]^{2-}$	1,54	94	0,86	-1,13	1,44	-1,00	2,4	2,3
$[Mo_6Cl_8](PhSO_3)_6]^{2-}$	-	-	-	-1,15	-	-	-	2,7
$[Mo_6Br_8](PhSO_3)_6]^{2-}$	1,93	97	0,85	-1,13	1,81	-0,81	2,6	2,4
$[Mo_6I_8](PhSO_3)_6]^{2-}$	1,54	170	0,89	-1,10	1,42	-0,81	2,2	2,2

* $E_{1/2}$ – формальные потенциалы полуволны, ΔE_p – разность пиковых токов и $I_{p(a)}/I_{p(k)}$ – отношение анодного и катодного пиковых токов для пары $[Mo_6X_8]L_6]^{-2}$; $E_p^{восст}$ – потенциалы восстановления, $E_{начало\ окисл}$ и $E_{начало\ восп}$ – потенциалы начала окисления и восстановления, соответственно; электрохимическая энергетическая щель рассчитывалась как $E_{начало\ окисл} - E_{начало\ восп}$

Данный циклической вольтамперометрии всех полученных соединений, кроме $(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8](PhSO_3)_6$, показали квазиобратимое окисление в положительной области при несколько более высоких потенциалах, чем наблюдаемые для соответствующих комплексов $(Bu_4N)_2[Mo_6X_8]X_6$ (таблица 52). В свою очередь, для $(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8](PhSO_3)_6$ не было зарегистрировано ни одного пика окисления до потенциала 2 В. В итоге представляется, что замещение апиальных галогенидных лигандов сульфонатными ароматическими лигандами – бензолсульфонатом и *para*-толуолсульфонатом повышает устойчивость соответствующих кластерных комплексов к окислению. Кроме того, по аналогии с исходными кластерными комплексами, окисление комплексов $(Bu_4N)_2[Mo_6X_8](OTs)_6$ и $(Bu_4N)_2[Mo_6X_8](PhSO_3)_6$ с более тяжелыми (иодидными) кластерными ядрами происходит при значительно более низком потенциале, что свидетельствует о значительном вкладе орбиталей атомов иода в ВЗМО.

Как и в ранее опубликованных данных по окислению октаэдрических кластерных комплексов молибдена [123, 138] и рения [352, 359, 539], разница между пиками анодного и катодного потенциала (ΔE_p) была выше, чем «идеальное» значение 59 мВ в уравнении Нернста для одноэлектронного процесса. Увеличение ΔE_p обычно происходит из-за некомпенсированного сопротивления раствора и/или нелинейной диффузии. Действительно, значения анодного и катодного пиковых токов, $I_{p(a)}$ и $I_{p(k)}$, соответственно, были пропорциональны квадратному корню из скорости развертки, что согласуется с теорией Рэндалса – Шевчика для процессов, контролируемых диффузией. Более того, значения $I_{p(a)}/I_{p(k)}$ для всех соединений кроме $(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8](PhSO_3)_6$ показывают, что может иметь место некоторая адсорбция реагента [540].

В области отрицательного потенциала как исходные соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), так и соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ претерпевают необратимое восстановление. Интересно, что восстановление всех соединений происходило в очень узком диапазоне напряжений $\sim -1,1$ В (таблица 52). Такое сходство потенциалов восстановления говорит о том, что НСМО в исследованных комплексах молибдена не имеет значительного вклада от орбиталей галогенидных (мостиковых) лигандов. Необратимый характер восстановления, вероятно, связан с разрушением кластерных комплексов, как это было предложено ранее для $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ [56].

Известно, что циклическая вольтамперометрия может быть использована для оценки энергетической щели между ВЗМО и НСМО (также называемой электрохимической энергетической щелью) как разности между началом окисления и восстановления пиков. Значения электрохимической ширины запрещенной зоны для исходных материалов и исследуемых соединений уменьшаются в порядке $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ для данных терминальных лигандов (таблица 52).

3.3.1.3.3 Оптические свойства комплексов

Электронные спектры поглощения всех кластерных комплексов были записаны в дихлорметане и показаны на рис. 149. Сравнение спектров поглощения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ [122] со спектрами $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ показывает, что замещение апикальных галогенидных лигандов сульфонатными вызывает гипсохромный сдвиг полос поглощения, особенно в случае кластерных комплексов на основе ядра $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$. Эти наблюдения подтверждают данные полученные электрохимическим путем о значительном вкладе терминальных лигандов в ВЗМО. Принимая во внимание предполагаемую природу ВЗМО и НСМО, электронные переходы с наименьшей энергией возникают от переноса заряда лиганда к металлу. Это прямая аналогия ранее высказанным предложениям, основанным на теоретических расчетах, для $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NCS})_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [541] и изоэлектронных кластеров рения [542-544] с 24 кластерными скелетными электронами.

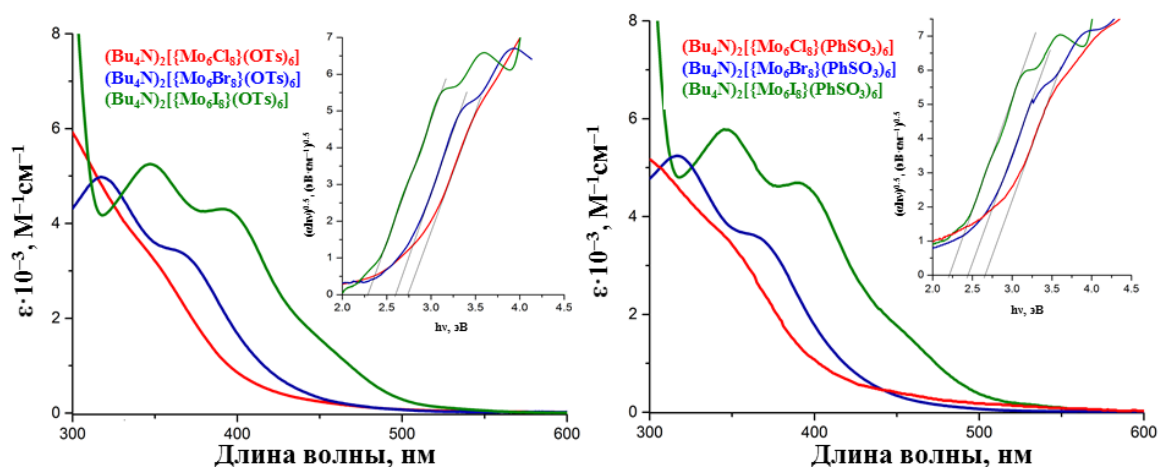


Рис. 149. ЭСП $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ (слева) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ (справа) в CH_2Cl_2 ; во вставке показана диаграмма Тауца используемая для определения энергетической щели

Из электронных спектров поглощения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ видно, что максимумы поглощения, а также значения коэффициентов экстинкции не зависят от того, является ли апикальный лиганд бензолсульфонатом или *para*-толуолсульфонатом. В ряду Cl – Br – I наблюдается ярко-выраженное батохромный сдвиг максимумов полосы поглощения. О подобных батохромных сдвигах максимумов поглощения сообщалось ранее для $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$, $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NCS})_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [123, 541, 545]. Эти сдвиги означают, что энергетическая щель между ВЗМО и НСМО в кластерных комплексах $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ уменьшается в ряду Cl > Br > I для данных терминальных лигандов. Этот порядок был дополнительно подтвержден, когда энергетические щели (также известные как оптические энергетические щели) были оценены с помощью диаграммы Тауца (см. вставки на рис. 149). Эти оптические энергетические щели, очевидно, относятся к спин-разрешенным переходам (т.е. синглет-синглет). Приведенные выше значения для электрохимической ширины запрещенной зоны для исходных материалов и синтезированных соединений сопоставимы с оптическими энергетическими щелями, найденными по спектрам поглощения (таблица 52). Кроме того, аналогичная тенденция наблюдается и для мостиковых лигандов, т.е. оптическая энергетическая щель уменьшается в ряду Cl > Br > I.

Для кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ были также записаны спектры люминесценции. Нормализованные спектры люминесценции в твердом состоянии и в деаэрированных растворах ацетонитрила показаны на рис. 150. Фотофизические характеристики для всех образцов приведены в таблице 53.

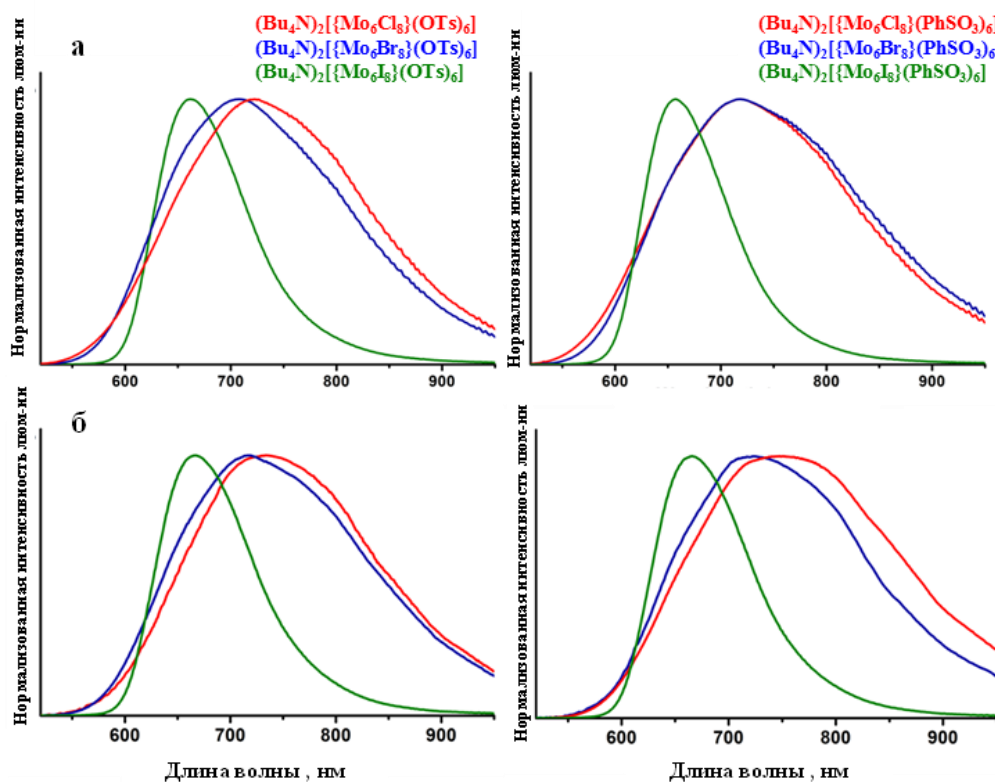


Рис. 150. Спектры люминесценции для комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ в твердом теле (а), в растворе ацетонитрила (б)

Как видно из таблицы 53, фотофизические характеристики комплексов сильно зависят от галогенидного лиганда в кластерном ядре и лишь незначительно от состава апи-кальных лигандов. Как правило, все комплексы, как в твердом состоянии, так и в растворе ацетонитрила, демонстрируют красную фотолюминесценцию с широкими спектральными профилями излучения, варьирующимися от 550 до более чем 900 нм, что типично для кластерных комплексов молибдена [115, 116, 119, 121-123, 126]. Примечательно, что профили эмиссии иодидных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ значительно уже и сдвинуты в синюю область спектра по сравнению с профилями эмиссии хлоридных и бромидных кластеров. Комбинируя спектры люминесценции и поглощения можно видеть, что у кластеров с ядром $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ триплетный возбужденный уровень находится ближе к возбужденному синглетному уровню, чем в случае кластеров с хлоридным и бромидным ядром. Эта интригующая особенность кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^{2-}$, где L – остаток кислородсодержащей кислоты, была замечена нами и другими группами ранее [115, 116, 119, 122, 123].

Люминесцентные свойства порошков комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ весьма обнадеживающие, и характеризуются квантовыми выходами от 0,13 до 0,62. Самые высокие квантовые выходы были обнаружены для иодидных кластерных комплексов, то есть тех, которые содержат кластерное ядро $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$. Время жизни люминесценции всех твердых образцов описывается биэкспоненциальной функцией, что обычно объясняется эффективной миграцией энергии возбуждения с последующим поглощением/излучением энергии в кристаллической фазе.

Т а б л и ц а 53

Параметры люминесценции кластерных комплексов
 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{L})_6]$ (X = Cl, Br, I; L = NO_3^- , OTs^- , PhSO_3^-)

Соединение	Порошок			Раствор в ацетонитриле		
	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NO}_3)_6]$	765	4	<0,005	770	68,5	0,01
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{NO}_3)_6]$	785	7	~0,01	–	–	–
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$	666	73	0,26	669	185	0,25
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]$	723	212	0,34	735	4*	<0,01
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OTs})_6]$	708	155	0,29	717	243	0,26
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$	662	103	0,44	667	305	0,65
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$	719	91	0,13	723	3*	<0,01
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$	718	74	0,13	750	179	0,17
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$	657	133	0,62	665	263	0,60

* $\tau_0 = \tau_1 \times A_1 + \tau_2 \times A_2$ - среднее время жизни люминесценции по амплитуде

Спектры излучения для каждого соединения, как в аэрированных, так и в деаэрированных растворах, имеют практически идентичные профили. Для растворов бромидных и иодидных комплексов деаэрированные растворы характеризуются значительно бо-

лее высокими квантовыми выходами и более длительными временами жизни, чем наблюдаемые для соответствующих аэрированных систем. Хлоридные комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ вели себя не так, как их бромидные и иодидные аналоги. Даже в деаэрированном растворе ацетонитрила эти комплексы демонстрировали очень слабую и относительно короткоживущую люминесценцию, несмотря на относительно высокие значения $\tau_{\text{эм}}$ и $\Phi_{\text{эм}}$, найденные для них в твердом состоянии (таблица 53). Подобные низкие показатели люминесценции в растворе, обладающие биэкспоненциальным затуханием и относительно небольшими временами жизни, также ранее описывались для кластеров на основе $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$, координируемых апикулярными фторсодержащими карбоксилатными лигандами [115, 123].

В отличие от этого, люминесценция растворов бромидных, и особенно иодидных, кластерных комплексов, как в литературе, так и в нашем случае, характеризуется весьма высокими квантовыми выходами и моноэкспоненциальным затуханием, а значения $\tau_{\text{эм}}$ соответствуют сотням микросекунд [115, 123]. Поскольку кислород эффективно гасит люминесценцию кластерных комплексов, весьма разумным является изучение потенциала этих комплексов в приложениях, связанных с использованием синглетного кислорода, генерируемого *in situ*. По этой причине, мы сравнили способность каждого из кластерных комплексов фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода, используя полуколичественный тест, основанный на окислении молекулы ловушки синглетного кислорода, 2,3-дифенил-*para*-диоксена.

Соответственно, ^1H ЯМР спектроскопия была использована для отслеживания взаимодействия 2,3-дифенил-*para*-диоксена с синглетным кислородом. Полученные результаты однозначно подтверждают успешную генерацию синглетного кислорода всеми шестью комплексами (рис. 151, таблица 54). Как можно видеть из полученных данных, конверсия 2,3-дифенил-*para*-диоксена зависит от галогенидных лигандов, присутствующих в кластерном ядре, и уменьшается в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. Этот порядок эффективности генерации синглетного кислорода хорошо коррелирует с квантовыми выходами фотолюминесценции, зарегистрированными в деаэрированных ацетонитрильных растворах, как и в случае с кластерными комплексами $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$.

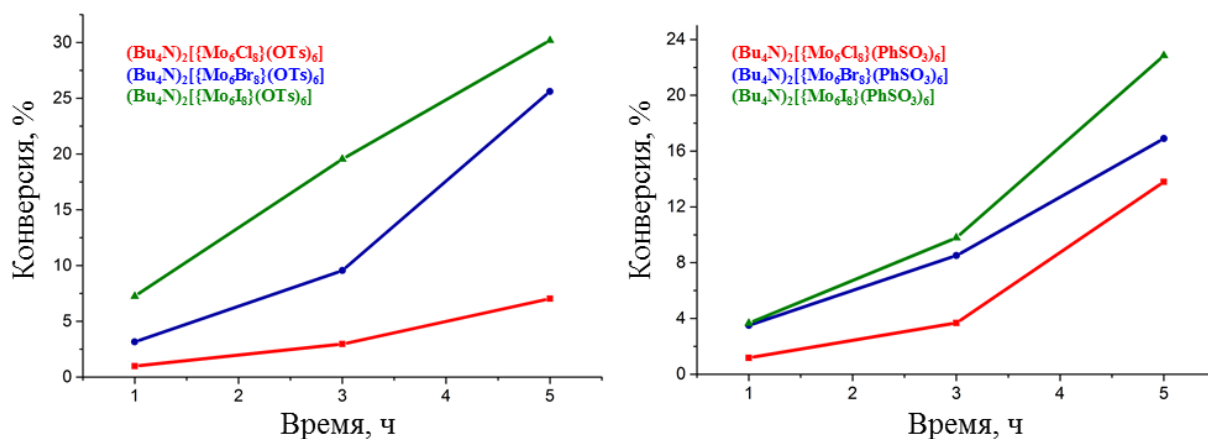


Рис. 151. Конверсия 2,3-дифенил-*para*-диоксена в этиленгликоль дибензоат в присутствии $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) после облучения видимым светом ($\lambda \geq 400$ нм)

Конверсия 2,3-дифенил-*пара*-диоксена в этиленгликоль дибензоат в присутствии $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{L})_6\}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{L} = \text{NO}_3^-, \text{OTs}^-, \text{PhSO}_3^-$) после облучения видимым светом

Комплекс	Конверсия, %			$\Phi_{\text{эм}}$
	1 ч	3 ч	5 ч	
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NO}_3)_6\}$	-	4	-	<0,005
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{NO}_3)_6\}$	-	12	-	~0,01
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6\}$	-	16	-	0,25
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6\}$	0,99	2,97	7,03	<0,01
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OTs})_6\}$	3,16	9,56	25,62	0,26
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6\}$	7,25	19,55	30,19	0,65
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PhSO}_3)_6\}$	1,18	3,68	13,79	<0,01
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{PhSO}_3)_6\}$	3,51	8,51	16,90	0,17
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{PhSO}_3)_6\}$	3,06	8,89	20,75	0,60

3.3.1.4 Рентгенолюминесцентные свойства кластерных комплексов

Как и для кластерных комплексов рения, нами была изучена способность кластерных комплексов молибдена, а именно $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6\}$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6\}$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6\}$, к рентгенолюминесценции.

Спектры рентген-индуцированной люминесценции, нормированные по количеству молей и скорректированные на спектральную чувствительность детектора, представлены на рис. 152. Каждый спектр содержит 512 точек длины волны и представляет собой среднее из четырех независимых сканирований длины волны по 15 минут каждая, кроме гексанитратного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6\}$, который продемонстрировал фотодegradацию со скоростью около $0,56\% \text{ мин}^{-1}$ (рис. 152).

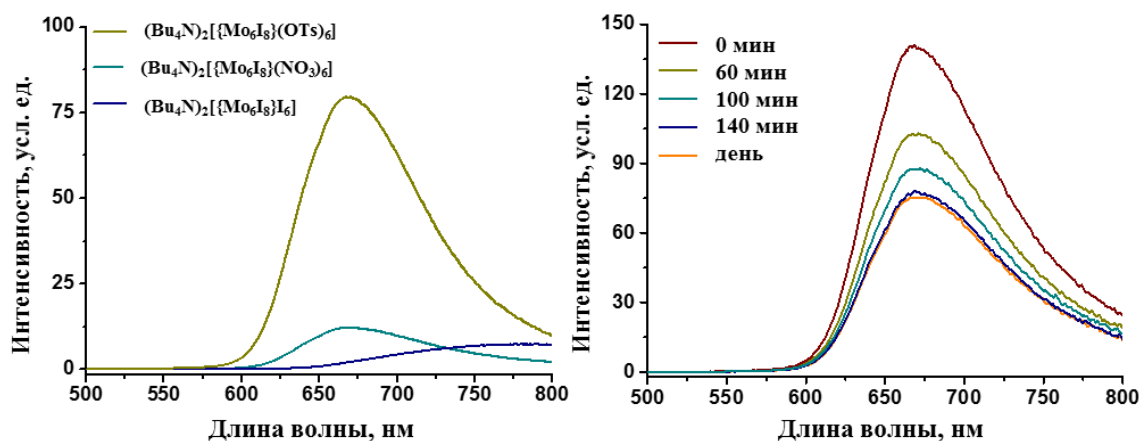


Рис. 152. Корректированные спектры рентгенолюминесценции порошков $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6\}$ ($\text{L} = \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{OTs}^-$) (слева); корректированные спектры рентгенолюминесценции порошка $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6\}$ через определенные промежутки времени (справа). Спектр записанный на следующий день показывает отсутствие разложения от дневного света

Для него экспериментальные спектры были усреднены по двум сканированиям, чтобы уменьшить потерю сигнала. На красном конце спектрального диапазона, полученные спектры были обрезаны при произвольно выбранном пределе в 800 нм, за которым чувствительность детектора слишком низкая для получения достоверных результатов. Тем не менее, доступного спектрального диапазона достаточно, чтобы покрыть максимумы полос излучения для всех комплексов, исследованных в данной работе. Для количественной оценки эффективности рентгеновского излучения различных комплексов мы использовали относительный показатель качества χ_x , который представляет собой значение числового интеграла нормализованных и скорректированных спектров (таблица 55).

Т а б л и ц а 55

Параметры рентгенолюминесценции кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$ ($\text{L} = \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{OTs}^-$), а также комплексов рения для сравнения

Соединение	$\lambda_{\text{эм}}$, нм	χ_x	$\Phi_{\text{эм}}$
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$	735	780	0,10
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$	665	420	0,25
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$	660	3000	0,65 ^a
$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$	720	761	0,009 ^a
$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$	720	1807	0,015 ^a
$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$	770	125	0,004 ^a
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	750	310	0,06
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	770	485	0,04

^a[456]

Профили спектров рентген-индуцированной люминесценции фото-/рентгеностабильных комплексов примерно соответствует профилю спектров фотолюминесценции (рис. 153), что свидетельствует о том, что рентгенолюминесценция происходит из тех же возбужденных состояний, что и фотолюминесценция.

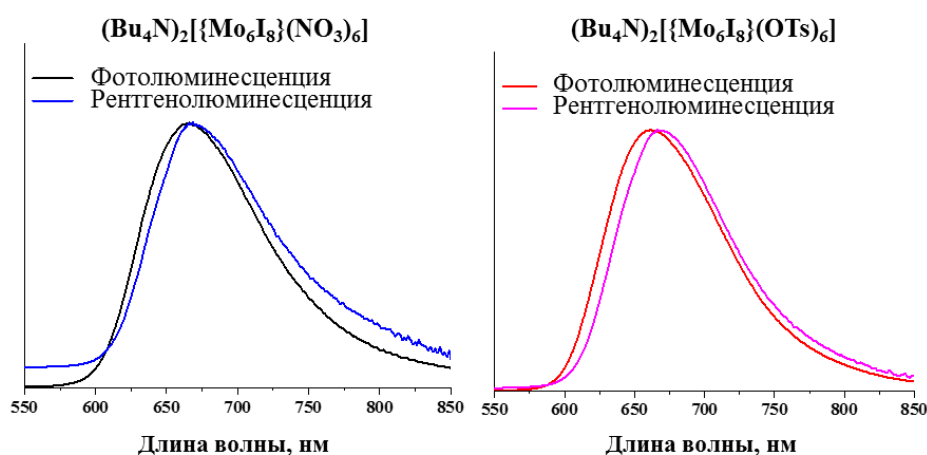


Рис. 153. Сравнение спектров фото- и рентгенолюминесценции для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$

При сравнении эффективности рентгенолюминесценции комплексов, значения χ для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ является максимальным (таблица 55), что хорошо коррелирует с максимальным значением квантового выхода фотолюминесценции для данного соединения в сравнении с остальными. Однако удивительным оказалось, что кластерные комплексы $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ являются следующими по эффективности рентгенолюминесценции соединениями среди исследованных. В действительности, кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ обладает большими значениями $\Phi_{\text{эм}} = 0,25$ против 0,15 для $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ и 0,10 для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$, однако значение χ для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ ниже, чем для $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ и равны 420 против 1807 и 780, соответственно. Таким образом, становится очевидным, что не только квантовый выход люминесценции $\Phi_{\text{эм}}$ вносит существенный вклад в рентгенолюминесценцию, но также поглощение рентгеновских лучей, что для $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ очевидно выше, чем для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$.

Этот вывод может иметь решающее значение при разработке эффективных рентгенолюминесцентных веществ на основе кластерных комплексов. В частности, это означает, что комплексы с более высоким рентгеновским поглощением гораздо более предпочтительны в качестве потенциальных объектов для их изучения в концепции "Deep-PDT".

Отметим, что если сравнивать рентгенолюминесцентные свойства кластерных комплексов молибдена с таковыми для рения, то, как и в случае с фотолюминесценцией, рентгенолюминесцентные свойства октаэдрических кластеров рения, в общем, ниже, чем таковые для молибдена.

Несмотря на весьма неплохие фотофизические показатели новых синтезированных кластерных комплексов, все полученные соединения весьма неустойчивы в водных растворах. Более того, хранение их растворов в различных органических растворителях приводит к химическому преобразованию кластерных комплексов, как это продемонстрировано на примере образования кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ при длительном хранении $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ в хлороформе. Таким образом, даже следовые количества воды могут привести к гидролизу кластерных комплексов вплоть до образования нерастворимых осадков аквагидроксо комплексов. Именно по этой причине, с целью стабилизации высоколюминесцентных кластерных комплексов молибдена необходимо разработать методы их включения в различные органические, металл-органические и неорганические полимеры.

3.3.2 Включение кластерных комплексов молибдена в органические полимеры

В данной главе рассмотрим методы включения или иммобилизации кластерных комплексов молибдена в органические матрицы, такие как полистиролсульфонат натрия (PSS), модифицированные полистиролы (PS-SH, PS-COOH, PS-Py), полиметилметакрилат (PMMA) и фторопласт Ф-32Л.

3.3.2.1 *Материалы на основе полистиролсульфоната натрия (PSS)*

В п. 3.1.3 нами было рассмотрено влияние различных водорастворимых органических полимеров на токсичность и внутриклеточное проникновение некоторых октаэдрических кластерных комплексов рения. Для этого, в заранее приготовленный водный раствор кластерных комплексов добавлялся органический полимер, после чего полученная смесь исследовалась в биологических системах. Поскольку кластерные комплексы молибдена весьма неустойчивые в водных растворах, то использование аналогичной методики весьма затруднительно. Однако, нами была разработана альтернативная методика включения кластерных комплексов молибдена в органический полимер. В данном разделе рассмотрим включение кластеров молибдена в полистиролсульфонат натрия (PSS).

3.3.2.1.1 *Получение и характеристика $\{Mo_6X_8\}@PSS$*

Полистиролсульфонат натрия (PSS) является недорогим, простым в приготовлении высокомолекулярным водорастворимым полимером. Он может образовывать связь с катионами металлов и положительно заряженными комплексами благодаря наличию большого количества сульфонатных групп. Наличие данных групп позволяет использовать PSS для лечения гиперкалиемии (аномально высокой концентрации калия в крови) [546].

Высокомолекулярный полимер PSS был получен путём свободнорадикальной полимеризации натриевой соли 4-стиролсульфоновой кислоты в водном растворе в присутствии инициатора полимеризации – персульфата аммония. Согласно элементному анализу в полученном полимере на один мономерный фрагмент приходится две молекулы воды. Молекулярную массу определили с помощью гельпроникающей хроматографии (ГПХ), и она составила 2,2 МДа.

Водорастворимый продукт $\{Mo_6X_8\}^n@PSS$ (где $n = 1, 5, 10$ или 100 – масса исходного кластерного комплекса в миллиграммах на 100 мг исходного полимера) был получен путём пропитки полимера раствором кластерных комплексов $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ ($X = Cl, Br, I$) в ацетоне. После проведения реакции, осадки жёлтого цвета (бледно жёлтый, жёлтый и тёмно-жёлтый для Cl, Br и I соответственно) были отделены от раствора путём центрифугирования, промыты ацетоном и этиловым спиртом от кластерного комплекса, несвязанного с полимером, и побочных продуктов ($NaNO_3$ и Bu_4NNO_3), а затем высушены. Исследования образцов методом электронной спектроскопии показали широкую полосу поглощения в области 270 – 450 нм, что подтверждает включение комплексов (рис. 154). Стоит отметить, что при использовании в качестве стартового кластерного комплекса $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(CH_3COO)_6]$ вместо $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ окрашивания PSS не происходит, что однозначно указывает на отсутствие включения кластера в полимер.

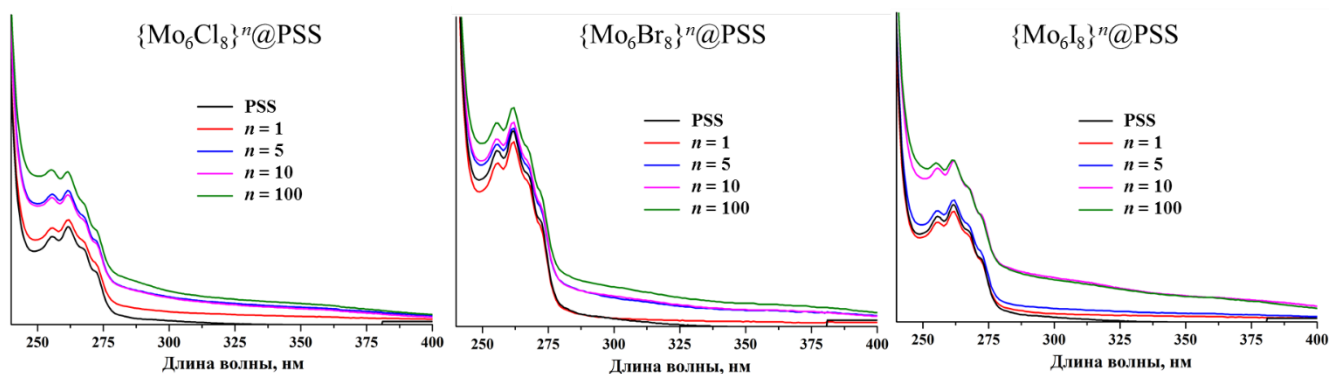


Рис. 154. Электронные спектры поглощения водных растворов PSS и $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^n\text{@PSS}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; n = 1, 5, 10, 100$)

Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 155), спектр полученных материалов не содержит характерных колебаний NO_3^- -групп. Отсюда можно сделать вывод, что все нитратные лиганды в ходе реакции были замещены насульфо-группы и удалены из системы в виде NaNO_3 и Bu_4NNO_3 . Данные CHN/S анализа согласуются с результатами ИК-спектроскопии и подтверждают отсутствие азота в полученных материалах.

С помощью метода ИСП-АЭС было определено содержание молибдена и натрия в полученных материалах. Как и ожидалось, содержание молибдена увеличивается с увеличением значения n , в то время как содержание натрия уменьшается. На основе полученных данных был построен график зависимости содержания молибдена в массовых% от n (рис. 156). Так же была построена теоретическая кривая содержания молибдена в полученных материалах при 100% включении кластерного комплекса.

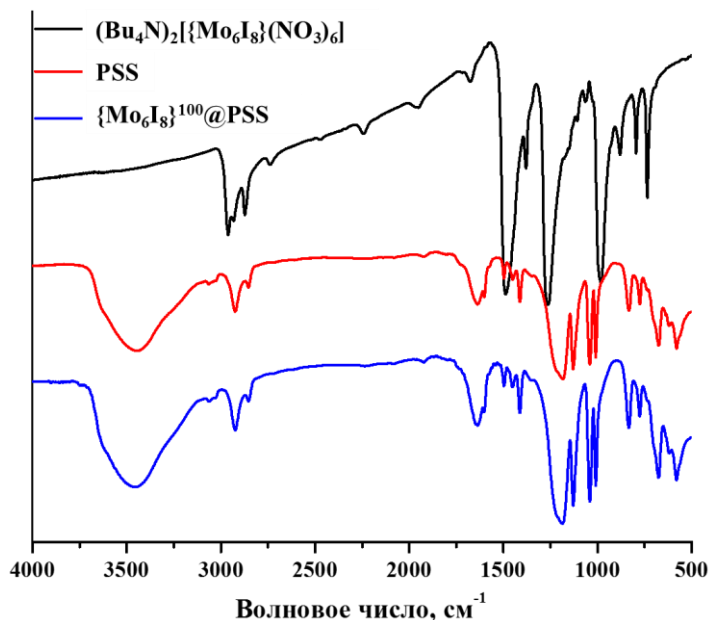


Рис. 155. ИК-спектры PSS, $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{100}\text{@PSS}$ и исходного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6$

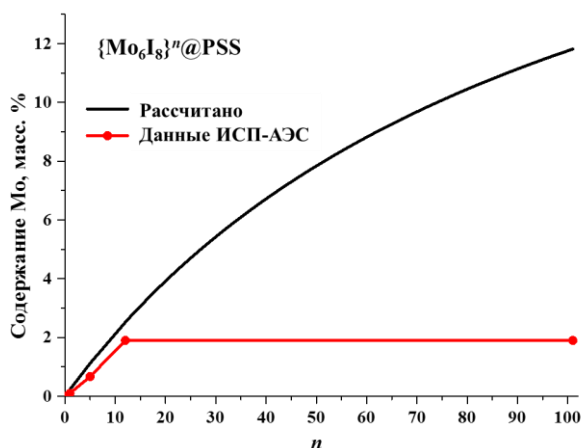


Рис. 156. Зависимость рассчитанного (чёрная линия) и экспериментально найденного (красная линия) содержания Мо от n (где $n = 1, 5, 10$ и 100) для $\{Mo_6I_8\}^n@PSS$

Следует отметить, что содержание молибдена значительно меньше теоретического. Мы видим, что реальное содержание молибдена достигает определенного максимума и далее выходит на плато, что свидетельствует о предельном насыщении полимера. Для комплекса с атомами Cl в кластерном ядре максимально достигаемое содержание молибдена равно 1,6%, для Br в кластерном ядре - 1,4%, для I в кластерном ядре - 1,9%. Все дальнейшие характеристики были проведены для образцов $\{Mo_6X_8\}^{100}@PSS$.

Для того, чтобы оценить влияние включения кластерных комплексов в PSS на его гидродинамические свойства, мы сравнили данные ГПХ и вискозиметрии для водных растворов чистого PSS и $\{Mo_6X_8\}^{100}@PSS$. Согласно данным ГПХ молекулярная масса гибридных материалов $\{Mo_6X_8\}^{100}@PSS$ равна 1,9 МДа, что немного ниже, чем для чистого полимера. Снижение молекулярной массы хоть и является неожиданным, но может быть связано с тем, что в качестве стандартов был использован полиэтиленгликоль (PEG). С помощью данного стандарта можно определить лишь приблизительное значение молекулярной массы M_n . Кроме того, значение M_n в большой степени зависит от поведения гибридного полимера. Например, можно ожидать, что PSS, связанный с кластерным комплексом, может образовывать глобулы. Вязкость обоих растворов одинаковая и составляет $\eta_r = 3,7$ – следовательно, исходный полимер и полученные материалы имеют схожую молекулярную массу.

3.3.2.1.2 Люминесцентные свойства

Включение кластерных комплексов в органический полимер приводит к образованию ковалентных связей и как следствие к изменению лигандного окружения кластерного ядра и, соответственно, фотофизических характеристик финального продукта. Для полученных веществ ($\{Mo_6X_8\}^{100}@PSS$) были подробно изучены люминесцентные свойства – записаны спектры эмиссии, определены значения абсолютного квантового выхода и времен жизни фотолюминесценции. Спектры эмиссии представлены на рис. 157, а длины волн максимума эмиссии ($\lambda_{эм}$), значения абсолютных квантовых выходов ($\Phi_{эм}$) и времен жизни эмиссии ($\tau_{эм}$) приведены в таблице 56.

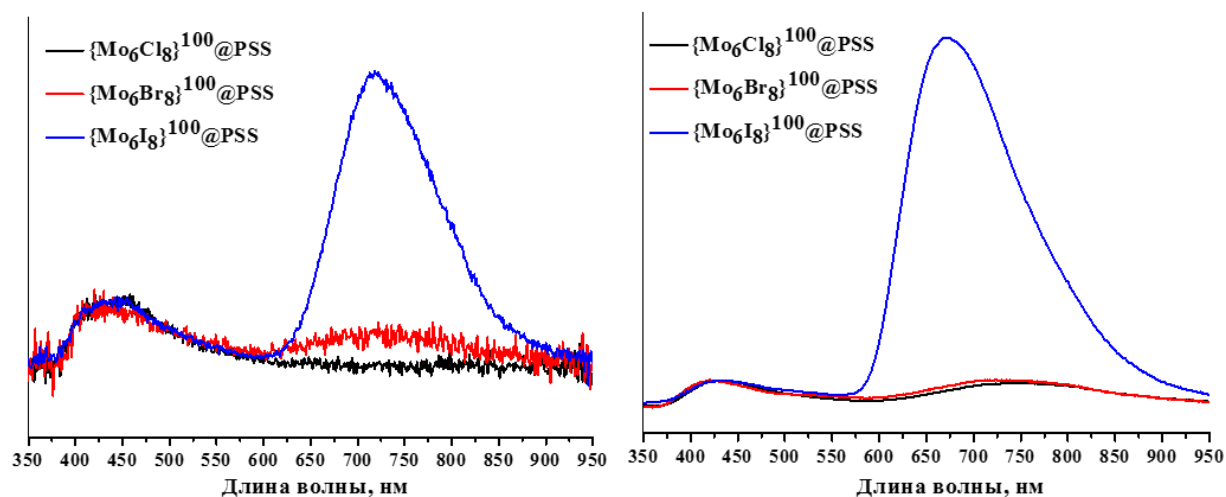


Рис. 157. Спектры люминесценции материалов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{100}\text{@PSS}$ нормированные на эмиссию PSS: в порошке (слева) и в водном деаэрированном растворе (справа)

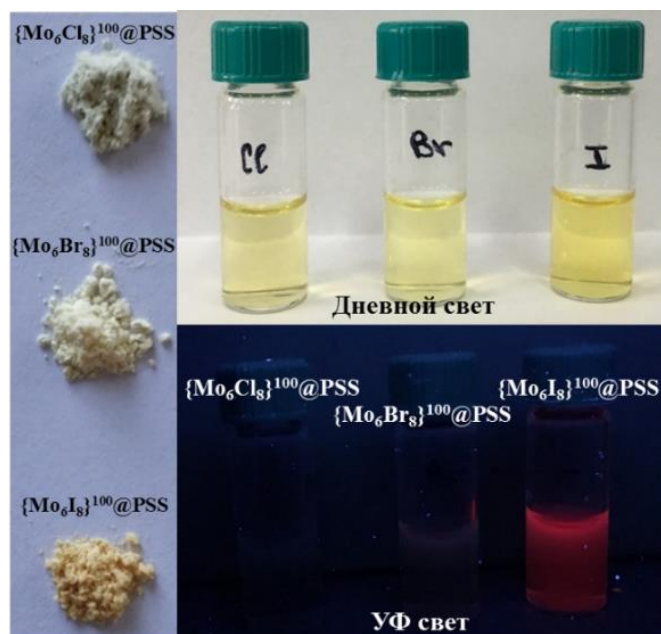


Рис. 158. Фотографии порошков $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{100}\text{@PSS}$ (слева) и их водных растворов (справа) видимом и УФ свете

Т а б л и ц а 56

Параметры люминесценции $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{100}\text{@PSS}$ (X= Cl, Br, I)

Вещество	Порошок			Раствор в воде		
	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$
$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{100}\text{@PSS}$	753	3,5	0,01	-	-	-
$\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{100}\text{@PSS}$	725	1,0	0,01	-	-	-
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{100}\text{@PSS}$	671	27,4	0,03	718	37,4	0,01

* $\tau_0 = \tau_1 \times A_1 + \tau_2 \times A_2$ – среднее время жизни люминесценции по амплитуде

На спектрах люминесценции наблюдаются два максимума эмиссии: ~430 нм и ~700 нм, которые соотносятся с собственной люминесценцией матрицы и люминесценцией кластерного комплекса. Отметим, что материалы $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{100}\text{@PSS}$ и $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{100}\text{@PSS}$

обладают гораздо более низкими значениями $\tau_{эм}$ и $\Phi_{эм}$ по сравнению с $\{Mo_6I_8\}^{100}@PSS$, в то время как значение $\lambda_{эм}$ увеличивается в ряду $Cl > Br > I$ (рис. 157, 158, таблица 56).

В случае аэрированных и деаэрированных растворов $\{Mo_6Cl_8\}^{100}@PSS$ и $\{Mo_6Br_8\}^{100}@PSS$ определить фотофизические показатели не удалось, т.к., как упоминалось ранее, они не проявляют ярко выраженных люминесцентных свойств. Напротив, водный раствор $\{Mo_6I_8\}^{100}@PSS$ демонстрировал люминесценцию, видимую невооруженным глазом. Как и ожидалось, при насыщении раствора $\{Mo_6I_8\}^{100}@PSS$ аргоном наблюдался значительный рост интенсивности эмиссии и фотофизических показателей. Такое поведение, очевидно, вызвано взаимодействием триплетного кислорода с возбужденным кластерным комплексом.

В сравнении с исходными кластерными комплексами $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ в твёрдом состоянии положение максимума эмиссии для твердых $\{Mo_6X_8\}^{100}@PSS$ сдвигается на 12 нм и 60 нм в коротковолновую область для $X = Cl$ и Br соответственно, в то время как для $X = I$ максимум сдвигается только на 5 нм в длинноволновую область. Такое поведение может быть объяснено изменением внешнего лигандного окружения кластерного комплекса, т.е. замещение нитратных лигандов на сульфонатные группы полимера и молекулы воды. Также стоит отметить, что времена жизни и квантовые выходы $\{Mo_6X_8\}^{100}@PSS$ значительно меньше, чем для ранее нами полученных и описанных в п. 3.3.1.3 кластерных комплексов молибдена с терминальными сульфонатными лигандами. Мы полагаем, что это связано с присутствием молекул воды в лигандном окружении кластерного ядра в материалах $\{Mo_6X_8\}^{100}@PSS$. Тушение фотолюминесценции аква-лигандами происходит посредством безызлучательных релаксаций. Данные релаксации связаны с O–H вибрациями, что хорошо описано в литературе [125].

3.3.2.1.3 Жизнеспособность клеток и внутриклеточное проникновение

Влияние чистого PSS и кластер-содержащих материалов на жизнеспособность клеток линии Нер-2 и HeLa было оценено с помощью МТТ-теста в диапазоне концентраций 3,2-3300 мкг/мл (рис. 159). Как и ожидалось, PSS проявляет очень низкую токсичность во всём диапазоне исследуемых концентраций. $\{Mo_6Cl_8\}^{100}@PSS$ также проявляет относительно низкую токсичность, поэтому значение концентрации полумаксимального ингибирования (IC_{50}) не было достигнуто в исследованном диапазоне концентраций в случае обеих клеточных линий. Напротив, материалы, содержащие более «тяжёлые» кластерные комплексы, являются более токсичными для клеток линии HeLa и значения IC_{50} составили 1300 ± 300 мкг/мл ($X = Br$) и 370 ± 80 мкг/мл ($X = I$).

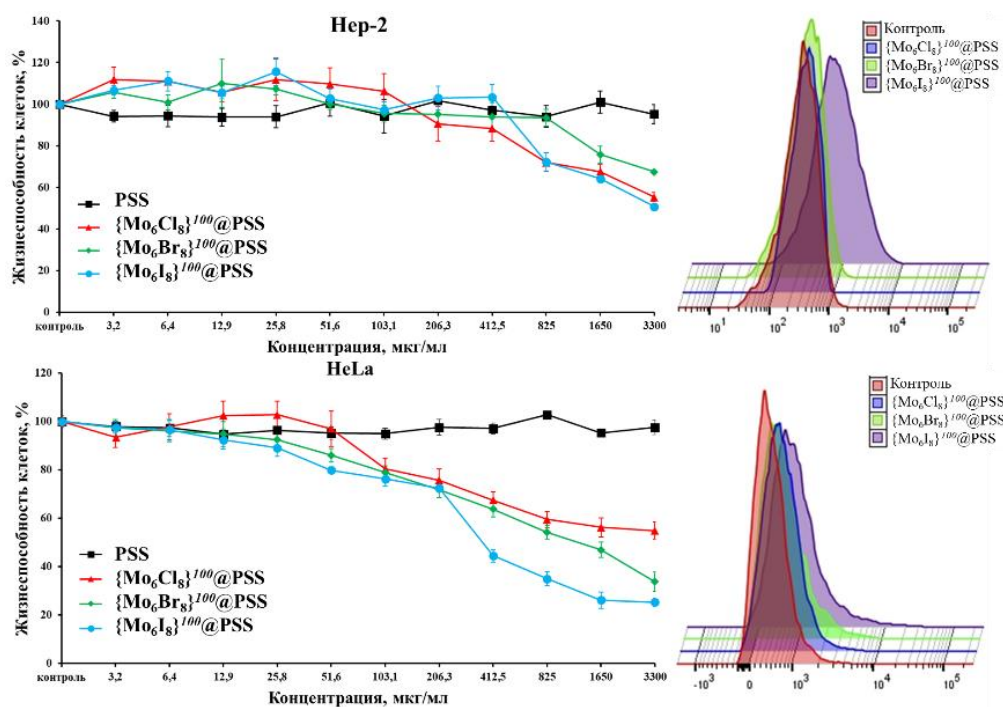


Рис. 159. Влияние PSS и $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{100}\text{@PSS}$ на жизнеспособность клеток и клеточное проникновение $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{100}\text{@PSS}$ (Hep-2 – верхний ряд, HeLa – нижний ряд)

По данным КЛСМ было установлено, что материалы на основе PSS не проникают в клетки обоих типов. Поскольку чувствительность метода проточной цитометрии значительно выше, чем конфокальной микроскопии [547], материалы также были исследованы данным методом (рис. 159). Было показано, что интенсивность люминесценции клеток линии HeLa, инкубированных с материалами $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{100}\text{@PSS}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{100}\text{@PSS}$, действительно увеличивается, но незначительно. В случае же клеток Hep-2 интенсивность люминесценции значительно увеличивалась после инкубации с $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{100}\text{@PSS}$. Таким образом, можно заключить, что материалы $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{100}\text{@PSS}$ и $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{100}\text{@PSS}$ проникают в клетки HeLa в незначительных количествах, в то время как проникновение $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{100}\text{@PSS}$ достигает заметных значений.

3.3.2.1.4 Оценка фотоиндуцированной цитотоксичности

По данным проточной цитометрии (п. 3.3.2.1.3) некоторые материалы проникают в клетки, поэтому для них была оценена фотоиндуцированная цитотоксичность *in vitro* на клетках линии Hep-2 и HeLa, в диапазоне нетоксичных концентраций 3,2-51,6 мкг/мл (рис. 160). Согласно полученным данным, материалы $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{100}\text{@PSS}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{100}\text{@PSS}$ проявляют незначительную фотоиндуцированную цитотоксичность по отношению к клеткам HeLa: при самых высоких концентрациях (51,6 мкг/мл) процент живых клеток после облучения в течение 30 минут ($\lambda > 400$ нм) составил $\sim 70\%$ для $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{100}\text{@PSS}$ и $\sim 62\%$ для $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{100}\text{@PSS}$. $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{100}\text{@PSS}$, в свою очередь, не проявляет фототоксического эффекта, что, вероятно, связано со слабовыраженными люминесцентными свойствами материала.

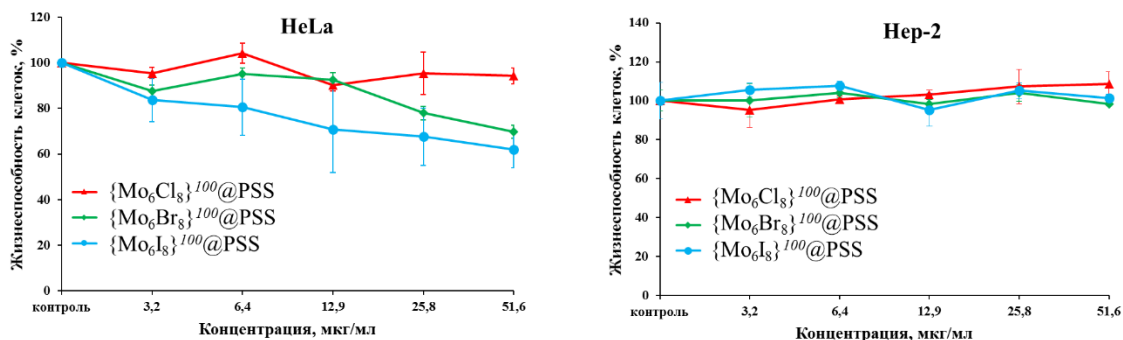


Рис. 160. Жизнеспособность клеток, инкубированных с $\{Mo_6I_8\}^{100}@PSS$, после облучения светом

Удивительно, но в случае клеток линии Нер-2 даже $\{Mo_6I_8\}^{100}@PSS$ (который, как было указано выше, хорошо проникает в клетки данной линии) не показал какой-либо заметной фотоиндуцированной цитотоксичности. Данное наблюдение, наряду с заметно более высокими значениями IC_{50} для всех материалов в случае темновой токсичности, явно демонстрируют более высокую устойчивость клеток Нер-2 к внешним воздействиям по сравнению с клетками HeLa.

3.3.2.2 Материалы на основе модифицированного полистирола

Полистирол, пожалуй, является одной из самых изученных органических матриц с точки зрения получения материалов. Для его получения используется метод радикальной полимеризации, а в качестве основного мономера используется стирол, хотя имеется возможность встраивать в цепь и другие мономеры.

3.3.2.2.1 Получение и характеристика материалов $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$

Принимая во внимание высокое сродство молибдена к сере [91, 92], наши коллеги получили частицы полистирола, модифицированные -SH группами, по схеме, приведенной на рис. 161а [451]. 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 терминальные нитрат-лиганды у кластерных комплексов $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ ($X = Cl, Br, I$) 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. 161б.

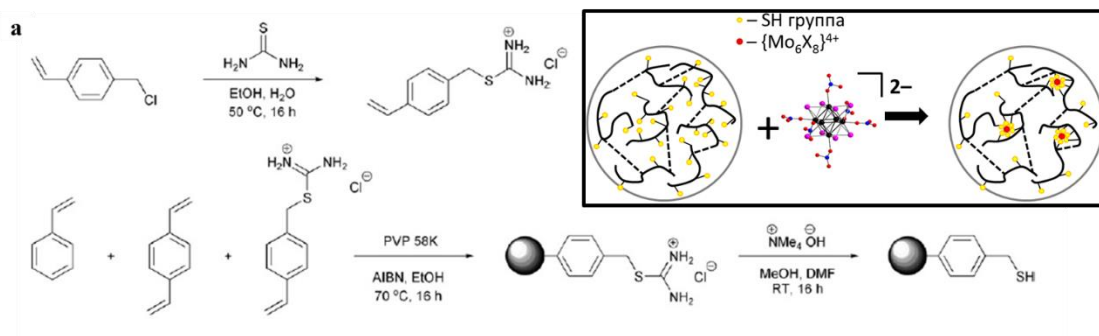


Рис. 161. Схема получения PS-SH (а), схематическое представление включения кластерного комплекса в полимерную матрицу (б)

Методом пропитки чистой матрицы раствором кластерных комплексов были получены материалы $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$. 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 $(V_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$. 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 $\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$ и $\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$ методом ИСП-АЭС было определено, что содержание молибдена составляет $0,31 \pm 0,01$ мас.% для $\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$ и $0,29 \pm 0,003$ мас.% для $\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$, что соответствует соотношению $\{Mo_6X_8\}$ к S, как 1:18 и 1:19.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было показано, что включение кластерного комплекса не приводит к изменениям морфологии частиц, а средний диаметр составил $0,85 \pm 0,04$ мкм для $\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$, $0,88 \pm 0,05$ мкм для $\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$ и $0,86 \pm 0,06$ мкм для чистого PS-SH (рис. 162). 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. 163).

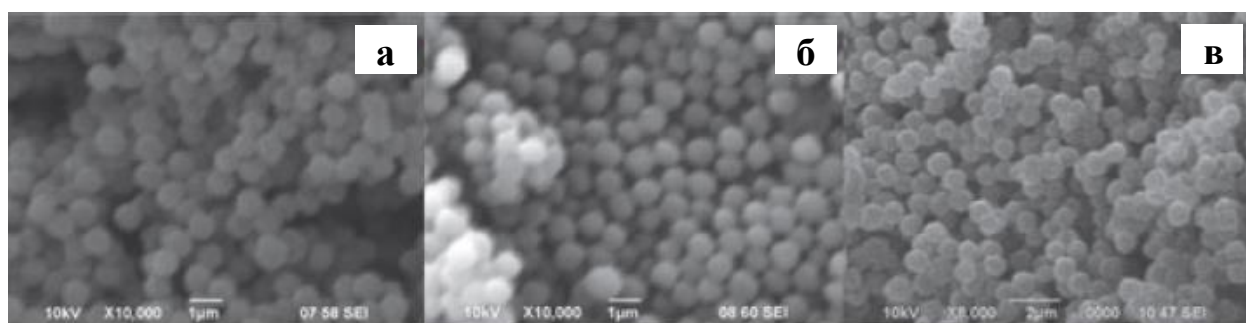


Рис. 162. Снимки СЭМ для $\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$ (а), $\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$ (б), чистый PS-SH (в)

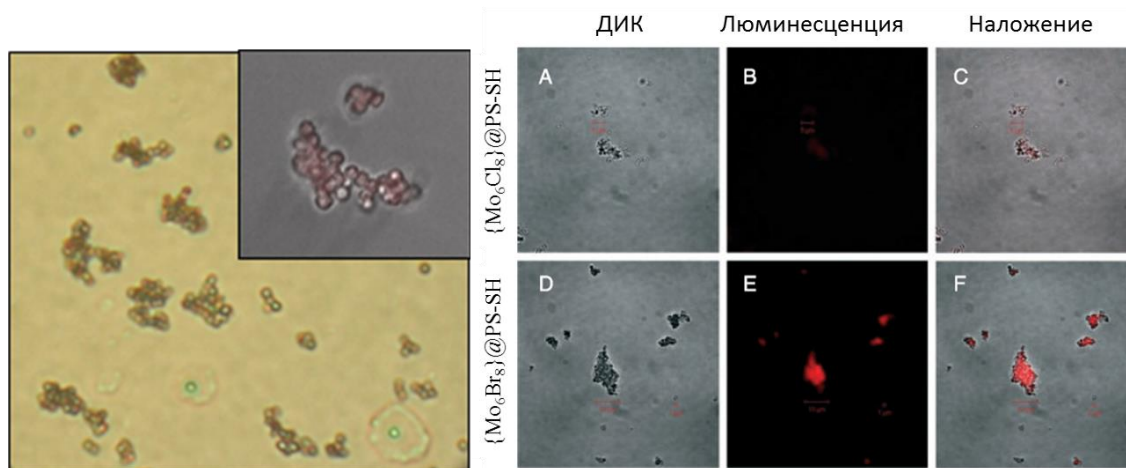


Рис. 163. Снимки, полученные оптическим (слева) и лазерным сканирующим конфокальным (справа) микроскопам для полимерных материалов $\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$ и $\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$

3.3.2.2.2 Получение и характеристика $\{Mo_6X_8\}@PS-COOH$, $\{Mo_6X_8\}@PS-Py$

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 также были использованы соединения $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ ($X = Cl, Br, I$).

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. 164). 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 $80^\circ C$ в течение определенного времени. Если не оговорено дополнительно, то время реакции получения образцов составляет 24 часа.

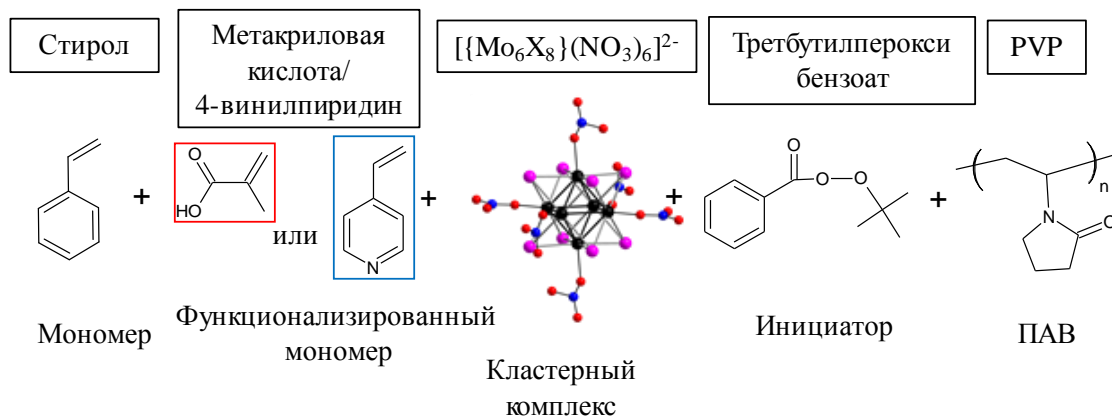


Рис. 164. Реагенты, используемые в радикальной сополимеризации стирола в присутствии кластерного комплекса

Для изучения влияния кластерного комплекса на процесс радикальной сополимеризации были 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 гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с целью определения их молекулярно-массовых характеристик таких как среднечисловая молекулярная масса (M_n) и индекс полидисперсности (\mathcal{D}) (таблица 57). Для сравнения был проведен эксперимент по получению материала, не содержащего кластерный комплекс. Результаты анализа для $\{Mo_6I_8\}^n@PS-COOH$ (где n – процентное содержание кластерного комплекса) в качестве примера, представлены на рис. 165. 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.

Т а б л и ц а 57

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

Вещество	Содержание кластерного комплекса (n),%	M_n , кДа	\mathcal{D}	Конверсия (ЯМР),%
PS-COOH	0	110	2,5	85
$\{Mo_6Cl_8\}^n@PS-COOH$	1	68	2	40
	5	18	2	33
	10	0,6	1	18
$\{Mo_6Br_8\}^n@PS-COOH$	1	60	1,6	45
	5	16	2	32
	10	12	1,9	20
$\{Mo_6I_8\}^n@PS-COOH$	1	65	1,7	37
	5	32	1,6	20
	10	0,6	1	15
PS-Py	0	77	2,4	80
$\{Mo_6Cl_8\}^n@PS-Py$	1	34	2	40
	5	20	1,9	20
	10	1,1	1,3	10
$\{Mo_6Br_8\}^n@PS-Py$	1	64	2	63
	5	33	1,7	25
	10	21	1,3	20
$\{Mo_6I_8\}^n@PS-Py$	1	64	1,6	41
	5	10	2	<5
	10	3,7	1,5	<5

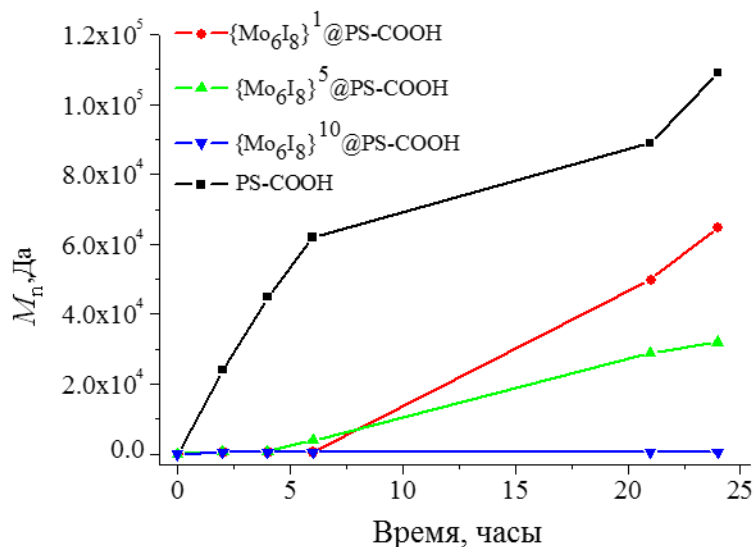


Рис. 165. График роста полимерных цепей

По данным ПЭМ и ФКС через 24 часа проведения реакции были получены микрошарики диаметром 400-700 нм (рис. 166, 167 и таблица 58) 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 от –15 мВ до –37 мВ (таблица 58), что говорит об устойчивости дисперсии в воде. По данным ИК-спектроскопии не было обнаружено характерных колебаний NO₃-группы (рис. 168), что свидетельствует о полном замещении внешних нитрат-лигандов кластерного комплекса на функциональные группы полимера. Распределение кластерного комплекса по полимерной частице показано на рис. 166б,г, где белыми точками обозначен молибден.

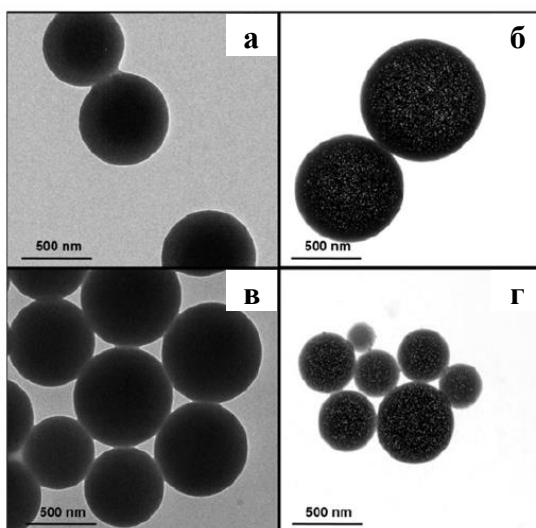


Рис. 166. ПЭМ изображения частиц $\{Mo_6I_8\}^1@PS-COOH$ (а), PS-COOH (б), $\{Mo_6I_8\}^1@PS-Py$ (в), PS-Py (г)

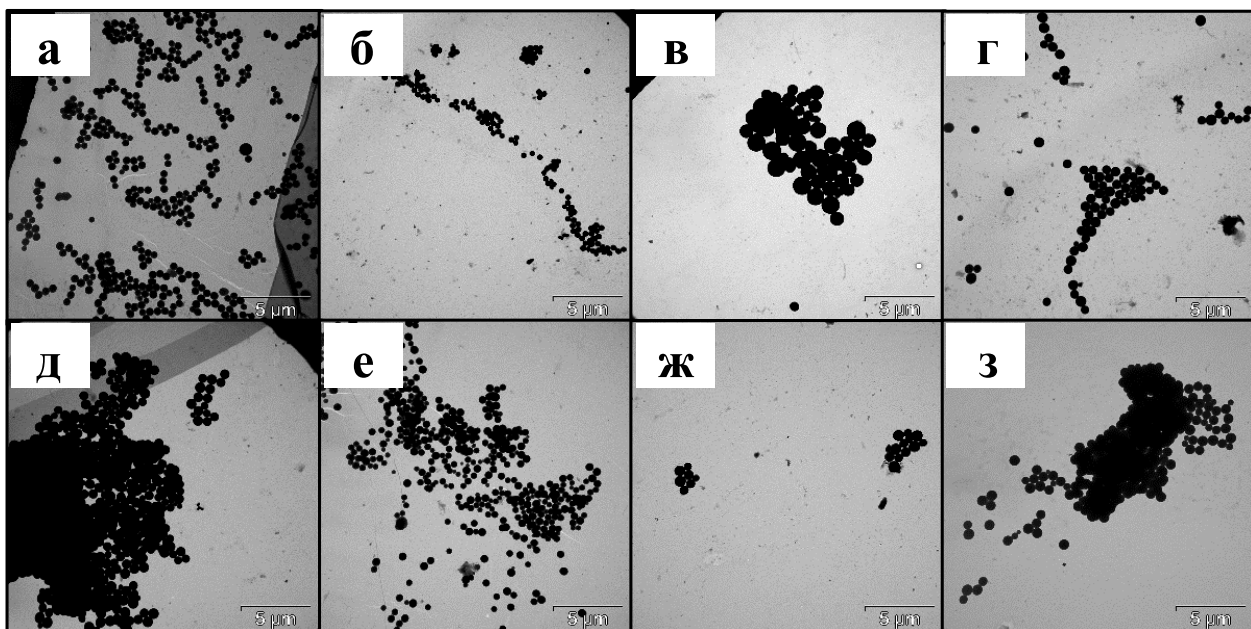


Рис. 167. ТЕМ для $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^1@PS\text{-COOH}$ (а), $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^1@PS\text{-COOH}$ (б), $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^1@PS\text{-COOH}$ (в), PS-COOH (г), $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^1@PS\text{-Py}$ (д), $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^1@PS\text{-Py}$ (е), $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^1@PS\text{-Py}$ (ж), PS-Py (з); шкала 5 мкм

Т а б л и ц а 58

Данные ФКС для полимерных образцов $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^1@PS\text{-COOH}$ и $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^1@PS\text{-Py}$

Полимер	Диаметр (средний), нм	Đ	Диаметр (интенсивность > 98%), нм	Z-потенциал, мВ
PS-COOH	992	0,407	850	-31
$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^1@PS\text{-COOH}$	661	0,210	697	-36
$\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^1@PS\text{-COOH}$	601	0,243	542	-37
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^1@PS\text{-COOH}$	2574	0,729	1082	-32
PS-Py	879	0,224	816	-32
$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^1@PS\text{-Py}$	694	0,310	647	-15
$\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^1@PS\text{-Py}$	610	0,304	606	-27
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^1@PS\text{-Py}$	543	0,158	574	-21

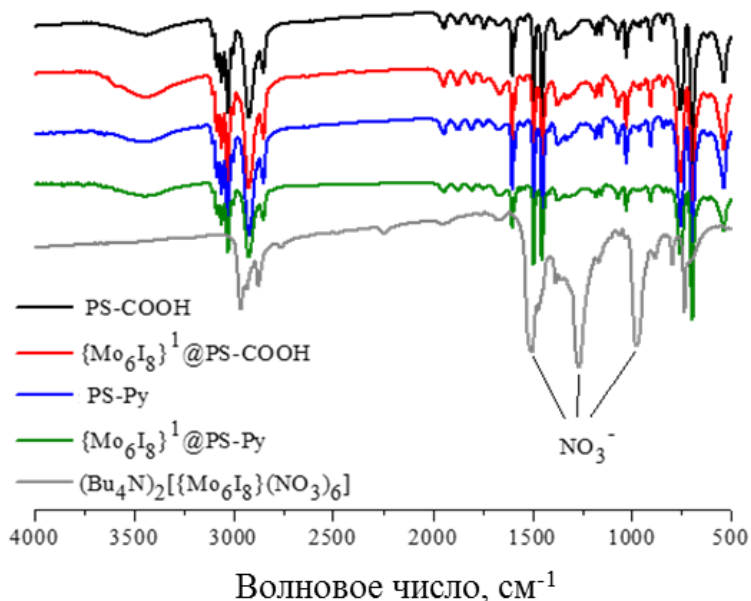


Рис. 168. ИК-спектры колебаний различных материалов и исходного кластерного комплекса

Методом ИСП-АЭС было показано, что все материалы содержат молибден. Однако, стоит заметить, что материалы $\{Mo_6X_8\}^1@PS-Py$ 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 (таблица 59). 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 кластерных комплексов в синей области спектра (рис. 169). Усиление поглощения наблюдается в ряду Cl – Br – I, что соответствует известным данным для самих кластерных комплексов [53, 57, 123].

Т а б л и ц а 59

Данные АЭС-ИСП по содержанию молибдена в материалах $\{Mo_6X_8\}^1@PS-COOH$ и $\{Mo_6X_8\}^1@PS-Py$

Образец	Mo _{теор} , %	Конверсия, %	Mo _{теор} *, %	Mo _{найден} , %
$\{Mo_6Cl_8\}^1@PS-COOH$	0,36	40	0,9	0,1
$\{Mo_6Br_8\}^1@PS-COOH$	0,3	45	0,7	0,3
$\{Mo_6I_8\}^1@PS-COOH$	0,25	37	0,7	0,2
$\{Mo_6Cl_8\}^1@PS-Py$	0,36	40	0,9	0,5
$\{Mo_6Br_8\}^1@PS-Py$	0,3	63	0,5	0,4
$\{Mo_6I_8\}^1@PS-Py$	0,25	41	0,6	0,4

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

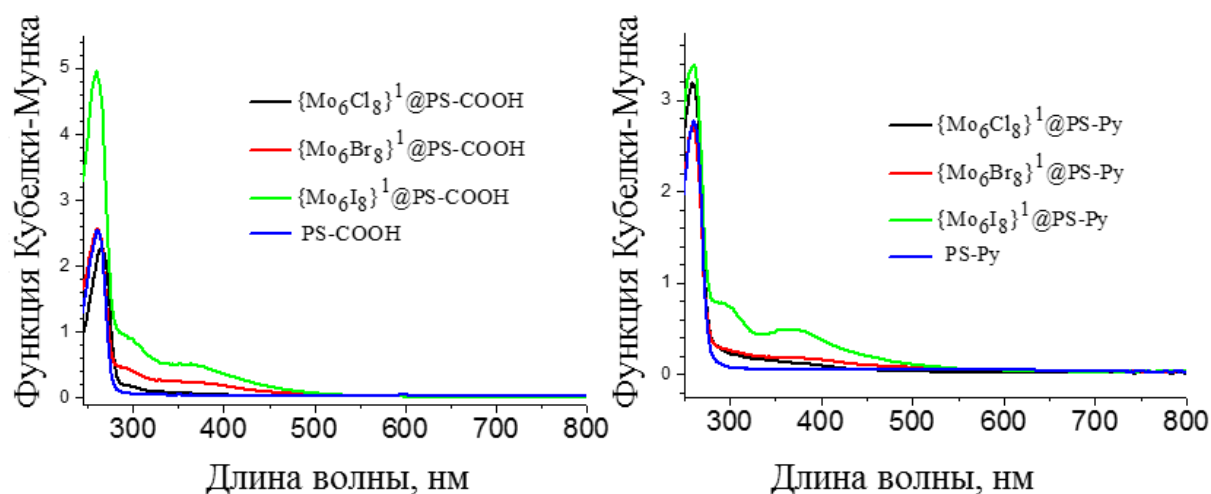


Рис. 169. Спектры диффузного отражения $\{Mo_6X_8\}^1@PS-COOH$ и $\{Mo_6X_8\}^1@PS-Py$

3.3.2.2.3 Люминесцентные свойства

Материалам $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$, $\{Mo_6X_8\}^1@PS-Py$ и $\{Mo_6X_8\}^1@PS-COOH$ были записаны спектры люминесценции, определены времена жизни люминесценции, а также квантовые выходы (рис. 170, таблица 3.50).

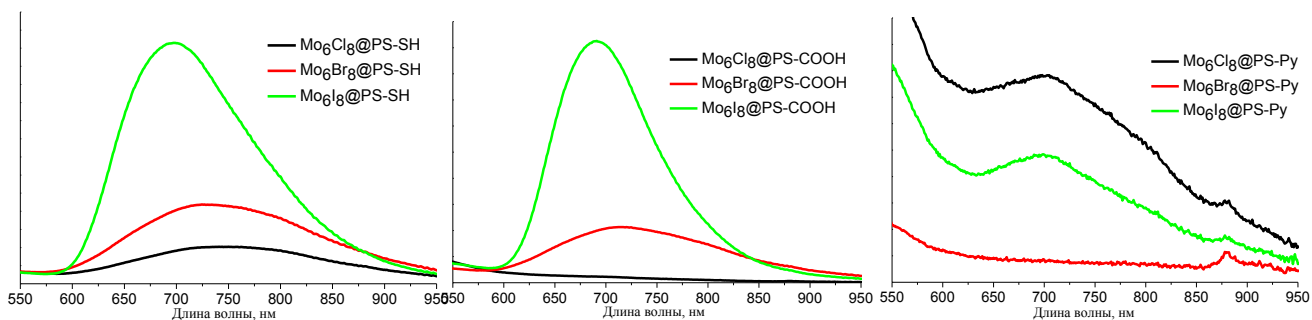


Рис. 170. Спектры люминесценции для материалов $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$, $\{Mo_6X_8\}^I@PS-COOH$ и $\{Mo_6X_8\}^I@PS-Py$

Т а б л и ц а 60

Параметры люминесценции исходных $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}(NO_3)_6]$ и $\{Mo_6X_8\}@полимер$ (X= Cl, Br, I)

Вещество	Порошок		
	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}(NO_3)_6]$	765	4	<0,005
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}(NO_3)_6]$	785	7	~0,01
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$	666	73	0,26
$\{Mo_6Cl_8\}^{100}@PSS$	753	3,5	0,01
$\{Mo_6Br_8\}^{100}@PSS$	725	1,0	0,01
$\{Mo_6I_8\}^{100}@PSS$	671	27,4	0,03
$\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$	745	4,2	<0,005
$\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$	730	8,0	<0,005
$\{Mo_6I_8\}@PS-SH$	677	14,1	0,04
$\{Mo_6Cl_8\}^I@PS-COOH$	–	–	–
$\{Mo_6Br_8\}^I@PS-COOH$	715	2,3	<0,005
$\{Mo_6I_8\}^I@PS-COOH$	690	15,1	~0,005
$\{Mo_6Cl_8\}^I@PS-Py$	–	–	–
$\{Mo_6Br_8\}^I@PS-Py$	–	–	–
$\{Mo_6I_8\}^I@PS-Py$	–	–	–
Вещество	Раствор/дисперсия в воде		
	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$
$\{Mo_6I_8\}^{100}@PSS$	718	37,4	0,01
$\{Mo_6I_8\}@PS-SH$	679	9,7	0,04

* $\tau_0 = \tau_1 \times A_1 + \tau_2 \times A_2$ – среднее время жизни люминесценции по амплитуде

$\{Mo_6I_8\}@PS-SH$ и $\{Mo_6I_8\}^I@PS-COOH$ демонстрируют относительно высокие значения интенсивности люминесценции, и их квантовый выход составляет 0,04 и 0,005. 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 карбоксильной 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.

Таким образом, из полученных данных видно, что показатели люминесценции, приведенные в таблице 60, 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.

3.3.2.2.4 Цитотоксичность и внутриклеточное проникновение PS-SH, $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$, PS-COOH и $\{Mo_6I_8\}@PS-COOH$

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. 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. 171). 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.

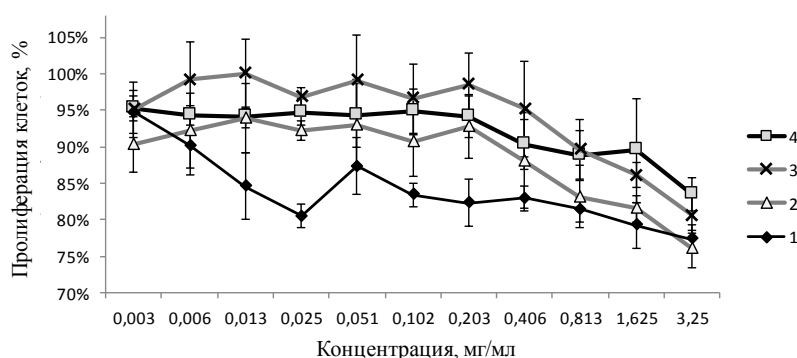


Рис. 171. Влияние полимерных материалов $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$ на жизнеспособность клеток Нер-2; 1 – PS-SH, 2 – $\{Mo_6Cl_8\}@PS-SH$, 3 – $\{Mo_6Br_8\}@PS-SH$, 4 – $\{Mo_6I_8\}@PS-SH$

Также мы проверили на токсичность материалы $\{Mo_6I_8\}^I@PS-COOH$ и чистый PS-COOH (рис. 172). 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 (таблица 58).

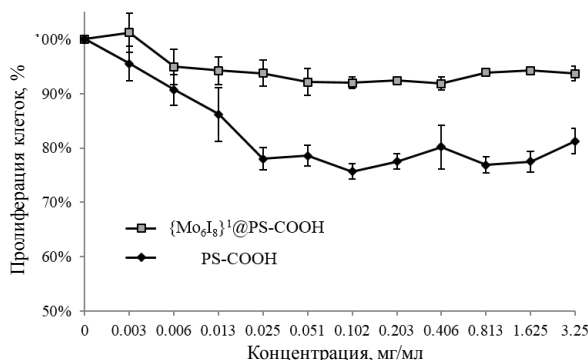


Рис. 172. Влияние $\{Mo_6I_8\}^1@PS-COOH$ и $PS-COOH$ на жизнеспособность клеток Нер-2

3.3.2.3 Материалы на основе кластерных комплексов молибдена и полиметилметакрилата

Матрица полистирола оказалась хорошим модельным объектом, однако было замечено, что во всех случаях происходит резкое тушение люминесцентных свойств, связанное с поглощением УФ света ароматической системой, а также замещением терминальных лигандов, что снижает конкурентоспособность итоговых материалов. В литературе достаточно хорошо описываются материалы на основе кластерных комплексов молибдена и рения и полиметилметакрилата. Данный органический полимер обладает рядом привлекательных свойств, таких как оптическая прозрачность в широком световом диапазоне от ближней ультрафиолетовой области до ближнего ИК, а также высокой термической стабильностью.

Хорошо зарекомендовавшим себя методом получения кластер-содержащих материалов на основе РММА, является метод сополимеризации метилметакрилата (ММА) с кластерным комплексом, содержащим в своем составе кратную связь способную к сополимеризации. Такой функциональный фрагмент, может присутствовать как в терминальных лигандах кластерного комплекса, так и в катионной части. В данной диссертационной работе был выбран второй подход, а именно использование кластерного комплекса с функциональным катионом.

3.3.2.3.1 Синтез и характеристика кластерного комплекса $(4-ViBnNMe_3)_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$

В качестве одного из возможных функциональных катионов, который может быть использован для сополимеризации кластерных комплексов с ММА, был выбран 4-винилбензилтриметиламмоний $(4-ViBnNMe_3)^+$. Включение данного катиона в состав кластерного соединения осуществлялось путем взаимодействия твердого $Cs_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$ с раствором $4-ViBnNMe_3Cl$ в ацетоне. При этом происходило постепенное окрашивание раствора в ярко-красный цвет, что обусловлено экстракцией кластерного аниона $[\{Mo_6I_8\}I_6]^{2-}$ в раствор. Полученное таким образом соединение было закристаллизовано методом диффузии паров диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса, что позволило выделить монокристаллы, пригодные для РСА.

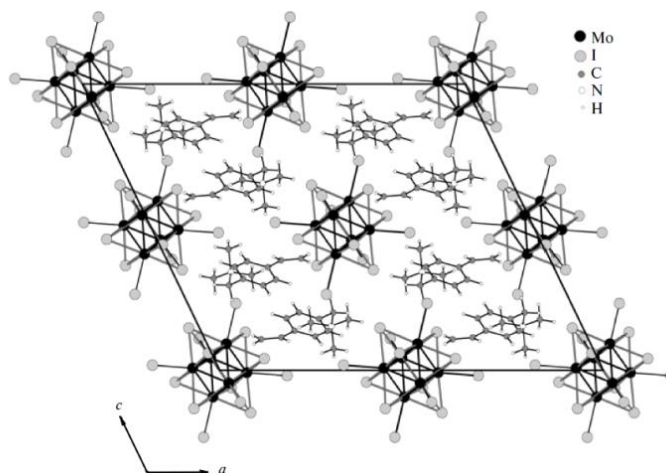


Рис. 173. Фрагмент кристаллической структуры $(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$

$(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ кристаллизуется моноклинной пространственной группе $C 2/c$, $Z = 4$ (таблица 61). Кристаллическую структуру можно представить в виде чередующихся слоев кластерных анионов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ и органических катионов $(4\text{-ViBnNMe}_3)^+$ (рис. 173).

Т а б л и ц а 61

Кристаллографические данные для кластерного комплекса $(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ (XXV)

Параметр	XXV
Эмпирическая формула	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{I}_{14}\text{N}_2\text{Mo}_6$
Молекулярная масса	2704,79
Сингония	Моноклинная
Пр.гр.	$C 2/c$
Z	4
T (К)	296(2)
a (Å)	24,6903(4)
b (Å)	11,3357(2)
c (Å)	20,4443(4)
β (°)	115,651(1)
V (Å ³)	5158,1(2)
$\rho_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	3,483
μ (мм ⁻¹)	9,814
Размер кристалла (мм)	0,15 × 0,12 × 0,06
Диапазон измерений угла θ (°)	3,66 – 30,56
Пределы по h, k, l	$-35 \leq h \leq 32$ $-16 \leq k \leq 15$ $-27 \leq l \leq 29$
Число измеренных отражений	25088
Число независимых отражений	7829
Число уточняемых параметров	211
R_{int}	0,0412
GOOF	0,983
R_1^a/wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	0,0242/0,0451
R_1^a/wR_2^b (все отражения)	0,0346/0,0474
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e ⁻ Å ⁻³)	1,052/-1,045

В данной структуре отсутствуют какие-либо значимые взаимодействия между противоионами, кроме кулоновских. Все атомы в структуре находятся в общих позициях. Кластерный анион содержит три кристаллографически независимых атома Мо и семь атомов I, и его геометрический центр совпадает с центром инверсии, находящимся в позиции $0, \frac{1}{2}, 0$. Длины связей Мо–Мо лежат в интервале $2,6659(4) - 2,6903(4)$ Å, Мо–I¹ в интервале $2,7590(4) - 2,7895(3)$ Å и Мо–I^a в интервале $2,8302(4) - 2,8533(4)$ Å, что хорошо согласуется с таковыми в других соединениях, содержащих анионный комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ [66, 113, 114, 548].

Для $(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$, а также для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ были записаны спектры люминесценции и определены значения квантовых выходов на порошковых образцах (рис. 174, таблица 62).

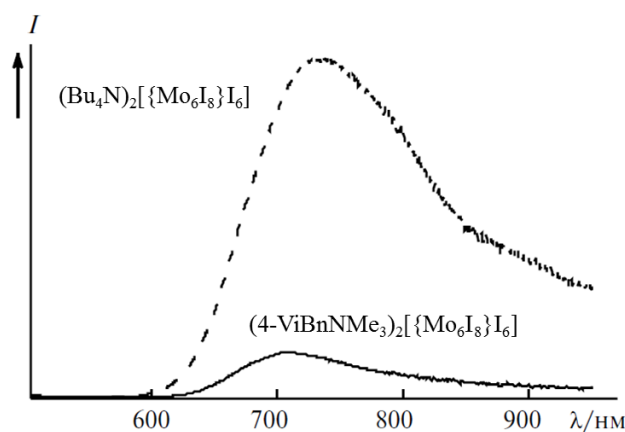


Рис. 174. Спектры люминесценции порошков $(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$

Т а б л и ц а 62

Параметры люминесценции
 $(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$

Соединения	Порошок	
	$\lambda_{эм}$, нм	$\Phi_{эм}$
$(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$	710	0,01
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$	735	0,10

Синтезированный комплекс проявляет типичную для соединений подобного рода красную люминесценцию, описываемую широкими спектрами эмиссии. Как видно из полученных данных, значение квантовых выходов люминесценции для $(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ на порядок ниже, чем для исходного $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$. Указанный факт может быть объяснен вовлечением сопряженной ароматической системы катиона $(4\text{-ViBnNMe}_3)^+$ в процессы переноса энергии. Однако можно ожидать, что уменьшение сопряжения при сополимеризации $(4\text{-ViBnNMe}_3)^+$ с органической матрицей приведет к усилению люминесценции кластерного комплекса в полимерах. Однако, несмотря на возможность применения $(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ в реакциях сополимеризации с метилметакрилатом и возможность усиления люминесценции после сополимеризации, такое падение люминесцентных свойств для $(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ сподвигло нас получить кластерный комплекс с катионом, не содержащим ароматические фрагменты.

3.3.2.3.2 Синтез и характеристика кластерного комплекса $(d\text{MDAEMA})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6$

В качестве такого катиона, не содержащего ароматические фрагменты, нами был использован [2-(метакрилоилокси)этил]диметилдодecilаммоний $(d\text{MDAEMA})^+$. Кластерный комплекс $(d\text{MDAEMA})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6$, который был использован для сополимеризации с метилметакрилатом был получен трехстадийным синтезом (рис. 175).

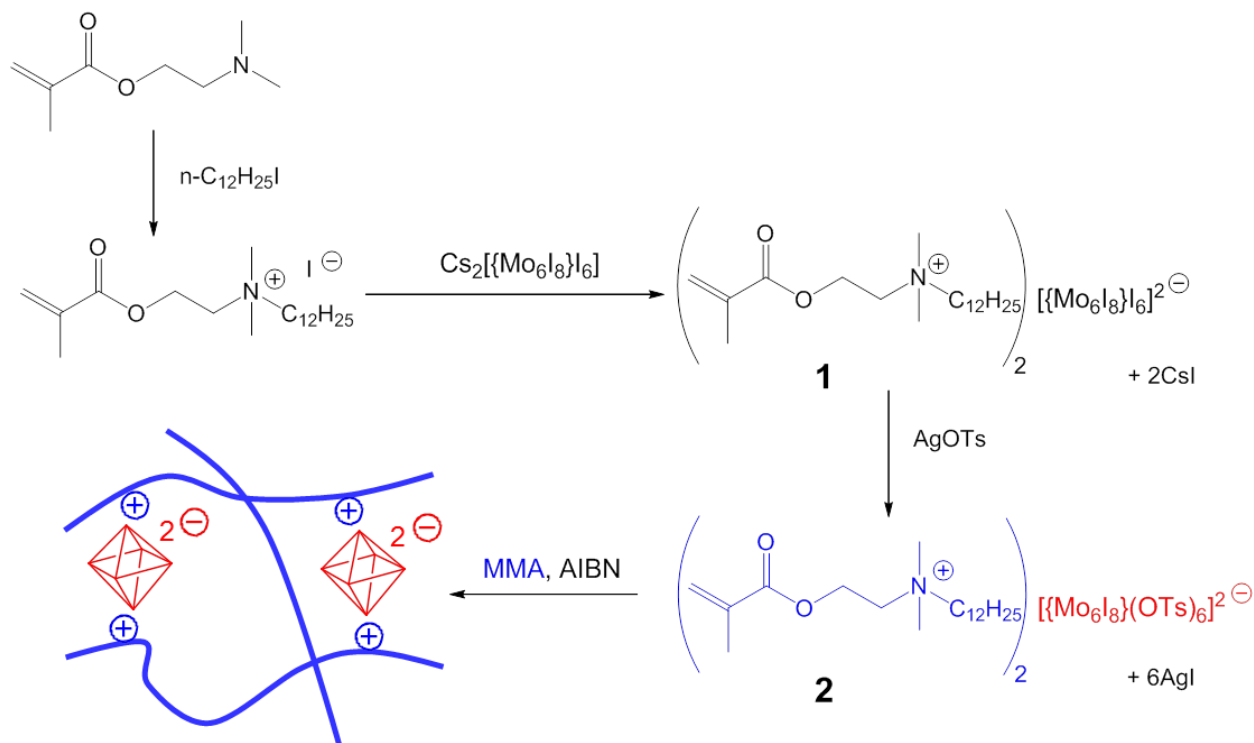


Рис. 175. Схема синтеза $(d\text{MDAEMA})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6$ и последующей полимеризации с MMA

На первой стадии синтеза иодидную соль $d\text{MDAEMA}^+$ получали по реакции 2,2-диметиламиноэтилметакрилата и 1-йодододекана. Эта соль была использована на второй стадии, включающей в себя взаимодействие с $\text{Cs}_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6\}$, что в итоге привело к получению $(d\text{MDAEMA})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6\}$. Наконец, $(d\text{MDAEMA})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6\}$ обрабатывали *пара*-толуолсульфонатом серебра с получением оранжевого порошка $(d\text{MDAEMA})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6\}$.

Как и ожидалось, в спектре ^1H ЯМР соединения $(d\text{MDAEMA})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6\}$ наблюдались только сигналы от катиона $d\text{MDAEMA}^+$, тогда как в спектре $(d\text{MDAEMA})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6\}$ присутствуют сигналы как от OTs-лигандов, так и от $d\text{MDAEMA}^+$ (рис. 176). Соотношение интенсивностей сигналов подтверждает заданную формулу. Из-за геометрической симметрии кластерного аниона был обнаружен только один набор сигналов от лигандов OTs^- , подтверждающий чистоту полученного комплекса. ESI-MS и элементный анализ дополнительно подтвердили предложенную структуру.

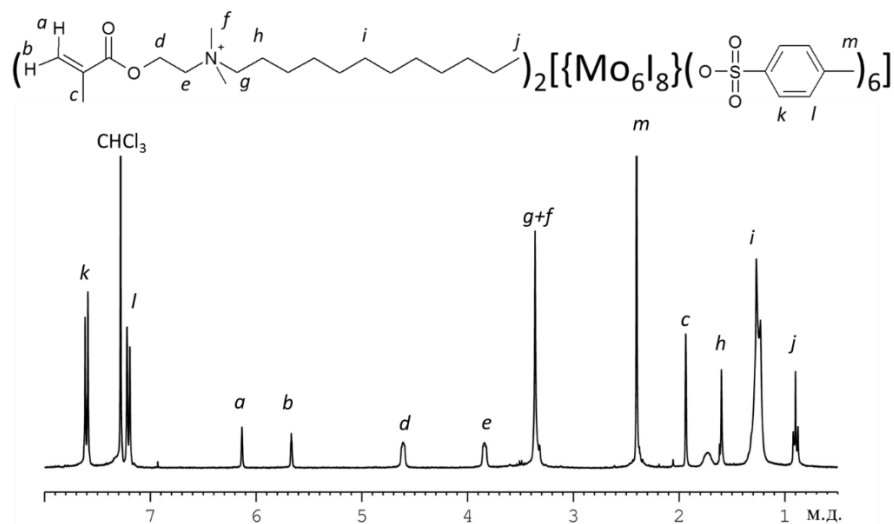


Рис. 176. Спектр ^1H ЯМР раствора кластерного комплекса $(\text{dMDAEMA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{OTs})_6$ в CD_2Cl_2

Наличие длинной алифатической цепи (додецил) в структуре $(\text{dMDAEMA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{OTs})_6$ имеет решающее значение для повышения растворимости кластер-содержащего продукта в жидкостях с низкой полярностью, таких как MMA. Действительно, используя аналогичную методику, мы синтезировали $(\text{dMEAEMA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{OTs})_6$ (где dMEAEMA^+ соответствует [2-(метакрилоилокси)этил]диметиламмонию). Мы обнаружили, что это соединение не растворяется в MMA и плохо растворяется в таких полярных растворителях, как CH_2Cl_2 и ацетон. Такая низкая растворимость значительно препятствует сополимеризации $(\text{dMEAEMA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{OTs})_6$ с MMA.

3.3.2.3.3 Получение и характеристика $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{OTs})_6]^n @ \text{PMMA}$

Прежде всего, был использован метод свободнорадикальной полимеризации раствора кластерного комплекса в MMA (рис. 175). Реакция проводилась в присутствии инициатора – азобисизобутиронитрила (AIBN), при 70°C . Данный метод полимеризации позволил получить гомогенный прозрачный материал $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{OTs})_6]^n @ \text{PMMA}_{\text{bulk}}$, где $n = 0, 1, 0,25, 1, 2$ или 4 – масса кластерного комплекса $(\text{dMDAEMA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{OTs})_6$ в миллиграммах на 1 мл исходного мономера MMA) (рис. 177).

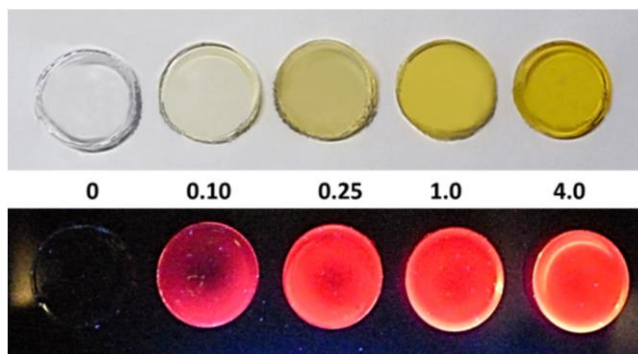


Рис. 177. Фотографии таблетированных образцов $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{OTs})_6]^n @ \text{PMMA}_{\text{bulk}}$ при дневном освещении (сверху) и при облучении УФ светом (снизу)

Несмотря на то, что $(\text{dMDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ содержит длинный алифатический катион, его растворимость в ММА все же ограничивалась ~ 4 мг/мл. Этот предел растворимости определил максимально возможную концентрацию кластера в конечном гибридном материале, полученном методом полимеризации в ММА.

Чтобы понять, как свойства материалов изменяются с увеличением содержания кластеров, процедура синтеза была изменена с полимеризации в ММА на полимеризацию в растворителе. При этом оказалось возможным получить $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^n @ \text{PMMA}_{\text{solut}}$, где $n = 5, 10, 50$ или 100 мг/мл. Выбор растворителя для реакции полимеризации (хлорбензол) определялся несколькими факторами: достаточно высокой температурой кипения (выше температуры полимеризации), способностью легко растворять $(\text{dMDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и его некоординирующей природой. Последнее является ключевым фактором поскольку $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$, реагирует с большинством координационных растворителей, таких как спирты и ТГФ, особенно при нагревании. Это взаимодействие легко детектируется значительным изменением цвета раствора с оранжевого на светло-желтый, что сопровождается преобразованием в электронном спектре поглощения соединения (рис. 178).

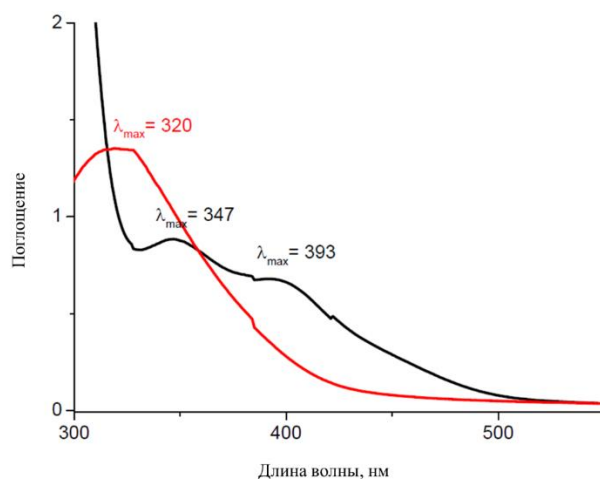


Рис. 178. ЭСП раствора $(\text{dMDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ в ТГФ: свежеприготовленный (черный) и через 12 часов при температуре 70°C (красный)

Кроме того, замена отрицательно заряженного лиганда $(\text{OTs})^-$ нейтральным ТГФ приводит к образованию смеси, которая включает как нейтральный комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{THF})_2(\text{OTs})_4]$, так и положительно заряженные вплоть до $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{THF})_6]^{4+}$. Такие нейтральные и положительно заряженные частицы не будут взаимодействовать с положительно заряженными полимеризуемыми цепями. В свою очередь, нагревание $(\text{dMDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ в хлорбензоле к такому изменению цвета/спектра не приводит, что обуславливается некоординирующей природой растворителя.

Хотя растворимость $(\text{dMDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ в хлорбензоле была высокой, количество используемого кластерного комплекса было ограничено 100 мг/мл по отношению к ММА, поскольку попытки получить материалы с еще более высоким содержанием комплекса в РММА привели к образованию осадка оранжевого цвета во время полимеризации.

Благодаря нековалентной природе взаимодействия $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ с полимером, все полученные образцы являются растворимыми в типичных растворителях, обычно используемых для растворения РММА, таких как толуол и ТГФ. Однако следует отметить, что длительное хранение кластер-содержащих образцов в ТГФ даже при комнатной температуре приводит к медленному изменению цвета раствора с оранжевого на желтоватый, что предположительно связано с обменом терминальных лигандов.

Данные ГПХ (таблица 63) показывают, что профили молекулярных масс $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^n @ \text{PMMA}_{\text{solut}}$ аналогичны профилям эталонных образцов $\text{PMMA}_{\text{solut}}$. В случае $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^n @ \text{PMMA}_{\text{bulk}}$ наблюдалось умеренное уменьшение молекулярной массы для образцов с более высоким содержанием кластера. Это может означать своего рода ингибирование/подавление полимеризации, возможно, вызванное локальными тушением радикалов. ИК-спектры, полученные для чистых полимеров и гибридных материалов, также были очень похожи из-за относительно низкой молярной концентрации кластерного комплекса в образцах. Однако в ароматической области ^1H ЯМР спектров сигналы протонов бензольных колец были отчетливо видны, как и сигнал метильной группы при 2,39 м.д. Более того, в образцах с более высоким содержанием комплекса эти сигналы были более выраженными. Примечательно, что сигналы в ароматической области проявляются в виде неструктурированных мультиплетов, что свидетельствует о некоторой трансформации кластерного аниона во время реакции полимеризации.

Т а б л и ц а 63

Данные полученные методами ГПХ, ТГА и ДСК для $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^n @ \text{PMMA}$

Полимер	Содержание кластера, мас. %	T_g , °C	T_d , °C	M_n , кДа	D
$\text{PMMA}_{\text{bulk}}$	0	110	301	114	1,63
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{0,1} @ \text{PMMA}_{\text{bulk}}$	0,011	106	305	128	1,89
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{0,25} @ \text{PMMA}_{\text{bulk}}$	0,027	105	305	131	1,84
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^1 @ \text{PMMA}_{\text{bulk}}$	0,11	106	309	74,3	1,70
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^2 @ \text{PMMA}_{\text{bulk}}$	0,21	106	305	93,3	1,97
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^4 @ \text{PMMA}_{\text{bulk}}$	0,42	103	305	63,5	1,81
$\text{PMMA}_{\text{solut}}$	0	103	275	16,1	1,60
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^5 @ \text{PMMA}_{\text{solut}}$	0,53	99	271	13,7	2,08
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{10} @ \text{PMMA}_{\text{solut}}$	1,1	103	267	15,4	1,92
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{50} @ \text{PMMA}_{\text{solut}}$	5,3	115	271	10,6	2,02
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{100} @ \text{PMMA}_{\text{solut}}$	10,6	111	265	12,9	1,82

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА), проведенные на всех образцах, показывают, что введение кластерных комплексов практически не влияет на термические свойства материалов. Это было очевидно, поскольку температуры стеклования (T_g) и разложения (T_d) для всех кластер-содержащих

образцов оказались близкими к тем, которые наблюдались для чистых эталонных полимеров (таблица 63). Это указывает на то, что гибридные полимеры могут быть термически обработаны аналогично чистому PMMA.

3.3.2.3.4 Оптические свойства кластерного комплекса $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ и материалов $[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]^n@PMMA$

Согласно спектру поглощения, свежеприготовленный раствор $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ в ТГФ поглощает до 500 нм с ярко-выраженными полосами поглощения при 347 и 393 нм, что аналогично спектру выше описанного комплекса $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ в дихлорметане. Примечательно, что нагревание раствора до 70°C и выдержка при такой температуре в течение 12 ч приводит к исчезновению обеих полос и появлению новой полосы при 320 нм, по-видимому, связанной с замещением лабильных терминальных лигандов (OTs^-) молекулами растворителя. Такой гипсохромный сдвиг поглощения при обмене лигандами предполагает, что граничные молекулярные орбитали имеют заметный вклад от терминальных лигандов, как также упоминалось в более ранней работе, посвященной $[\{Mo_6I_8\}L_6]^{2-}$ кластерные комплексы [123, 131, 549].

Спектры пропускания образцов $[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]^n@PMMA_{bulk}$ соответствуют спектру поглощения $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$. Действительно, с увеличением содержания кластерного комплекса прозрачность таблетированных образцов постепенно уменьшается в области, где чистый образец PMMA почти полностью прозрачен, то есть в диапазоне от ~270 до ~500 нм, в то время как на более длинных волнах прозрачность сохраняется и сравнима с чистым PMMA.

Люминесценцию $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ изучали на твердых образцах и в аэрированных и в деаэрированных растворах ацетонитрила. Спектры люминесценции порошка $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ и в деаэрированных растворах ацетонитрила показаны на (рис. 179), а $\lambda_{эм}$, $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ приведены в таблице 64.

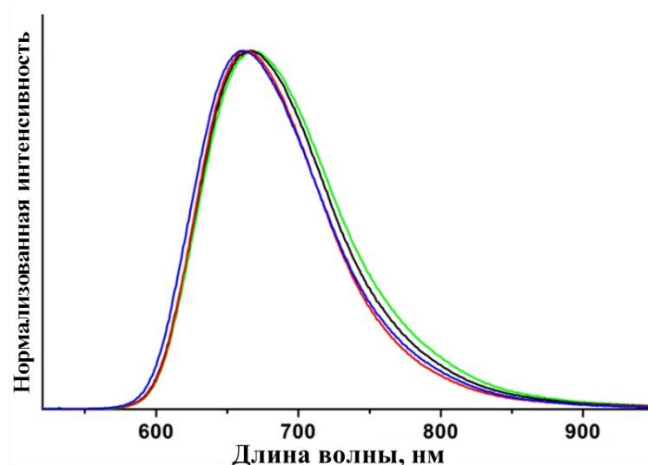


Рис. 179. Спектры люминесценции ацетонитрильного раствора (черный) и порошка (красный) $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$; таблетки $[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]^n@PMMA_{bulk}$ (зеленый) и порошка $[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]^n@PMMA_{solut}$ (синий)

Профили спектров эмиссии аэрированных и деаэрированных растворов для $(\text{dMDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ практически идентичны. Однако деаэрированный раствор характеризуется значительно более высоким квантовым выходом и гораздо более длительным временем жизни, чем наблюдается для аэрированной системы (таблица 64). Это связано с тушением люминесценции кислородом [115, 116, 121-123, 126]. Кроме того, спектр излучения ацетонитрильного раствора немного шире, чем у порошкообразного образца (таблица 64), возможно, из-за взаимодействия триплетного возбужденного состояния кластерного комплекса с молекулами растворителя. Профили затухания люминесценции аэрированных и деаэрированных ацетонитрильных растворов $(\text{dMDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ описываются моноэкспоненциальной функцией, в то время как порошкообразные образцы кластерного комплекса проявляют биэкспоненциальное затухание (таблица 64).

Т а б л и ц а 64

Параметры люминесценции $(\text{dMDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^n @ \text{PMMA}$

Соединение	Порошок			Раствор в ацетонитриле		
	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$
$(\text{dMDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$	664	101	0,37	<i>аэрированный</i>		
				667	5,1	<0,01
				<i>деаэрированный</i>		
				667	305	0,65
Полимер	Таблетка/порошок					
	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$			
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{0,1} @ \text{PMMA}_{\text{bulk}}$	669	95	0,08			
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{0,25} @ \text{PMMA}_{\text{bulk}}$	669	95	0,09			
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^1 @ \text{PMMA}_{\text{bulk}}$	669	93	0,10			
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^2 @ \text{PMMA}_{\text{bulk}}$	669	95	0,18			
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^4 @ \text{PMMA}_{\text{bulk}}$	669	90	0,22			
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^5 @ \text{PMMA}_{\text{solut}}$	661	120	0,20			
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{10} @ \text{PMMA}_{\text{solut}}$	661	120	0,21			
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{50} @ \text{PMMA}_{\text{solut}}$	661	119	0,21			
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{100} @ \text{PMMA}_{\text{solut}}$	661	119	0,21			

* $\tau_0 = \tau_1 \times A_1 + \tau_2 \times A_2$ – среднее время жизни люминесценции по амплитуде

Все гибридные полимерные материалы получены путем радикальной сополимеризации $(\text{dMDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ с MMA проявляют долгоживущую люминесценцию, связанную с фосфоресценцией кластерного комплекса молибдена, в интервале от ~580 до ~900 нм (рис. 179). Это подтверждается тем фактом, что профили эмиссии и значения $\lambda_{эм}$ (таблица 64) аналогичны тем, которые были найдены для самого кластерного комплекса. Однако квантовые выходы полимерных материалов несколько меньше, чем для кластерного комплекса как для порошкового образца, так и для деаэрированного раствора в ацетонитриле.

Наблюдаемый прогрессивный рост определенных квантовых выходов фотолюминесценции с увеличением содержания кластера от $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{0.1}@\text{PMMA}_{\text{bulk}}$ ($\Phi_{\text{эм}} = 0,08$) до $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^4@\text{PMMA}_{\text{bulk}}$ ($\Phi_{\text{эм}} = 0,22$) можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, это может быть частично объяснено тем фактом, что низкая интенсивность излучения образцов с низким содержанием кластера делает определение $\Phi_{\text{эм}}$ с помощью системы измерения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции ненадежным, поскольку уровни сигнал-шум в экспериментах слишком низкий. Во-вторых, сам РММА имеет ненулевое поглощение при 400 нм и выше (рис. 180), что приводит к эффекту внутреннего фильтра. Следовательно, квантовый выход, определяемый как отношение количества испущенных фотонов из кластерного комплекса к количеству поглощенных фотонов, становится ниже, и эффект внутреннего фильтра становится более выраженным для образцов с низким содержанием металлического кластера. В-третьих, увеличение значений $\Phi_{\text{эм}}$ с увеличением содержания кластера может быть также объяснено предположением о том, что микросреда вокруг кластерного комплекса зависит от его содержания в РММА, что приводит к изменению квантового выхода излучения.

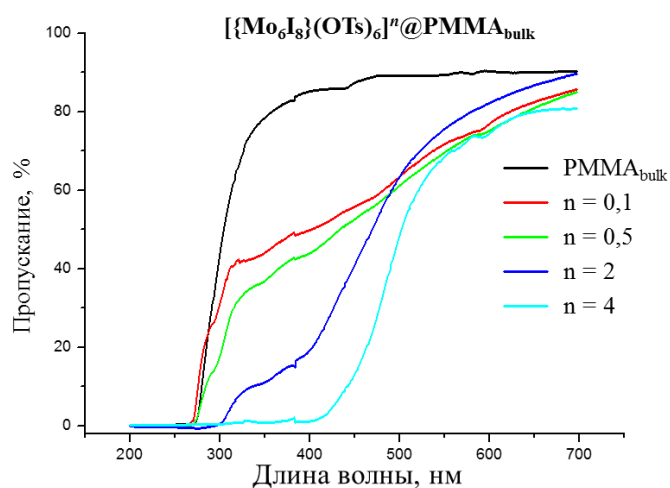


Рис. 180. Спектры пропускания таблетированных $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^n@\text{PMMA}_{\text{bulk}}$

В свою очередь, график затухания люминесценции для $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^4@\text{PMMA}_{\text{bulk}}$ описывается биэкспоненциальной функцией, со средними временами жизни по амплитуде, приведенными в таблице 64. Параметры затухания для всех образцов очень близки, несмотря на различное содержание кластерного комплекса в материалах ($\tau_0 = 90 - 95$ мкс), при этом короткие и длинные компоненты времен жизни соответствуют $\sim 63 - 67$ мкс ($A = \sim 0,57 - 0,63$) и $\sim 135 - 140$ мкс ($A = \sim 0,37 - 0,43$).

Растворимость кластерного комплекса в ММА (4 мг/мл) значительно ограничивала загрузку кластерного комплекса, которая могла быть включена в матрицу РММА. Соответственно, полимеризация в растворе хлорбензола использовалась в качестве альтернативного подхода для получения гибридных материалов с гораздо более высоким содержанием кластерных люминофоров. Таким образом удалось значительно увеличить концентрацию кластера до 100 мг/мл. Однако, несмотря на то, что удалось увеличить содержание кластерного комплекса, наблюдалось лишь небольшое изменение квантовых выходов люминесценции полученных гибридных полимерных материалов при переходе от

5 до 100 мг (dMDAEMA)₂[{Mo₆I₈}(OTs)₆] на 1 мл ММА (таблица 64). Действительно, было обнаружено, что $\Phi_{эм}$ для [{Mo₆I₈}(OTs)₆]ⁿ@PMMA_{solut} почти совпадает с квантовым выходом, зарегистрированным для [{Mo₆I₈}(OTs)₆]ⁿ@PMMA_{bulk} с самой высокой концентрацией кластерного комплекса.

Как и в случае с [{Mo₆I₈}(OTs)₆]ⁿ@PMMA_{bulk} затухание для [{Mo₆I₈}(OTs)₆]ⁿ@PMMA_{solut} также описывается биэкспоненциальной функцией. Опять же, времена жизни и их амплитуды были одинаковыми для образцов с различным содержанием кластера ($\tau_0 = 119 - 120$ мкс): составляющие короткого и длинного времен жизни соответствовали $\sim 104 - 108$ мкс ($A = \sim 0,82 - 0,87$) и $\sim 192 - 193$ мкс ($A = \sim 0,13 - 0,18$). Однако как короткие, так и длительные времена жизни были значительно выше, чем у [{Mo₆I₈}(OTs)₆]ⁿ@PMMA_{bulk}.

Интересно отметить, что максимальные длины волн излучения таблетированных образцов РММА ([{Mo₆I₈}(OTs)₆]ⁿ@PMMA_{bulk}) были слегка смещены в красную область спектра относительно такового в растворе ацетонитрила для (dMDAEMA)₂[{Mo₆I₈}(OTs)₆], в то время как $\lambda_{эм}$ порошковых материалов ([{Mo₆I₈}(OTs)₆]ⁿ@PMMA_{solut}) были несколько смещены в синюю область спектра (рис. 179 и таблица 64).

3.3.2.3.5 Микроразмерные волокна [{Mo₆I₈}(OTs)₆]ⁿ@PMMA_{solut}

Электроспиннинг является широко используемой техникой обработки полимеров для получения функциональных волокнистых материалов [550-553]. Этот метод относительно недорог в применении и способен производить волокна диаметром от нескольких микрометров до нескольких сотен нанометров. Полимерные волокна, полученные из РММА, с включенными фотолюминесцентными элементами, представляют особый интерес [554]. Применение таких волокон включает использование в лазерах [555-557], оптических волноводах [558, 559], газовых сенсорах [560] и т.д. Кроме того, более ранняя работа *K. Kirakci* с соавторами [122] показала, что волокна, полученные электроформованием раствора полиуретана и (Bu₄N)₂[{Mo₆I₈}(OOCFF₃)₆], приобрели способность кластерного комплекса генерировать синглетный кислород. Соответственно, это представляет общий интерес и полезность для идентификации и установления параметров электроспиннинга наших кластер-содержащих гибридных полимеров.

После некоторых первоначальных экспериментов по скринингу было обнаружено, что 25% растворы [{Mo₆I₈}(OTs)₆]ⁿ@PMMA_{solut} ($n = 5, 10, 50$ или 100) в хлороформе могут быть использованы для получения волокон методом электроспиннинга. Именно эти полимерные материалы, полученные полимеризацией в растворе хлорбензола, были выбраны по двум основным причинам. Во-первых, образцы, полученные полимеризацией в растворе, имеют схожие фотофизические свойства независимо от содержания кластерного комплекса. Во-вторых, было также показано, что эти полимеры обладают лучшей растворимостью, чем образцы, полученные в метилметакрилате без дополнительного растворителя.

На рис. 181 представлена типичная микрофотография, полученная при помощи сканирующего электронного микроскопа микроволокон $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{100}@\text{PMMA}_{\text{solut}}$. Диаметр этих волокон лежит в диапазоне 1-10 мкм, при этом средний диаметр волокон соответствует 3-4 мкм.

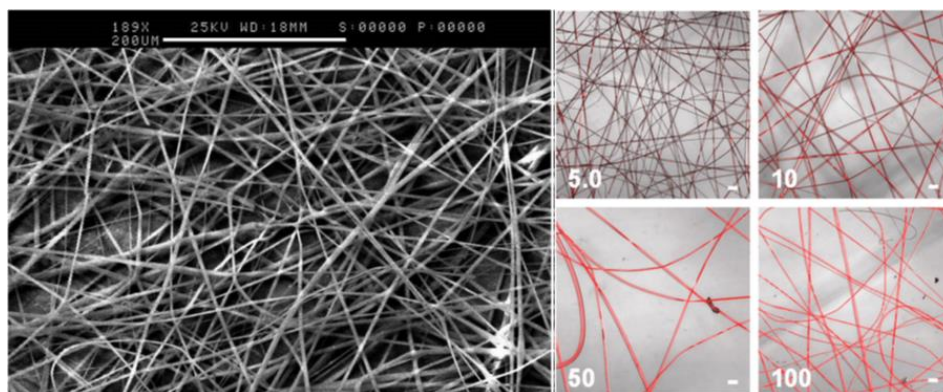


Рис. 181. Микрофотографии, полученные методом СЭМ (слева) и КЛСМ (справа) микроволокон $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{100}@\text{PMMA}_{\text{solut}}$

Лазерную сканирующую конфокальную микроскопию использовали для оценки влияния содержания кластеров на эмиссию волокон, и полученные изображения (рис. 181) ясно демонстрируют увеличение яркости люминесценции с увеличением содержания кластеров в материале. Кроме того, изображения образцов волокон $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^5@\text{PMMA}_{\text{solut}}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{10}@\text{PMMA}_{\text{solut}}$, по-видимому, дают излучения менее однородные по волокнам, чем излучения образцов с более высоким содержанием кластеров. Изображения конфокальной микроскопии с более высоким разрешением одного волокна $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^5@\text{PMMA}_{\text{solut}}$ (рис. 182) и дополнительное изображение СЭМ (рис. 182) набора этих волокон с низким содержанием кластера показывают дефекты в волокнах, такие как поры и пузыри. Эти дефекты совпадают с яркими пятнами на изображениях, полученных при помощи конфокального микроскопа (рис. 182).

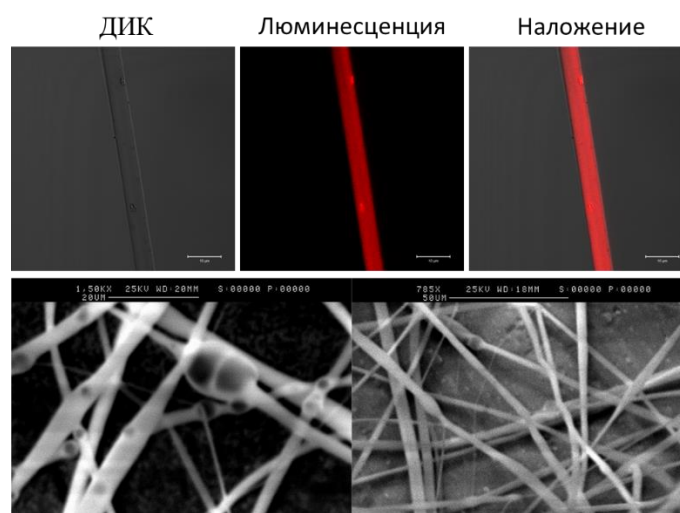


Рис. 182. Микрофотографии, полученные методами СЭМ (снизу) и КЛСМ (сверху) микроволокон $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{100}@\text{PMMA}_{\text{solut}}$ при более высоком увеличении

3.3.2.4 *Материалы на основе кластерных комплексов молибдена и фторопласта Ф-32Л*

Матрицы модифицированного полистирола (PS-SH, PS-COOH, PS-Py), а также полиметилметакрилата являются кислород-непроницаемым (или, по крайней мере, обладают низкой кислородной проницаемостью), что не позволяет использовать свойства кластерных комплексов в полной мере. Таким образом, нами было решено исследовать матрицу, которая с одной стороны, не содержит ароматических π -систем, а с другой является кислород-проницаемой. Выбор был сделан в пользу растворимого в некоторых органических растворителях аналога тетрафторэтилена (тефлона), а именно, сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена (коммерческое название Ф-32Л). Подобные материалы являются перспективными кандидатами на роль полимерной 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 к воздействию концентрированных растворов 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, что исключает возможность получения гомогенных материалов. Исходя из того, что полимер представляет собой длинные цепи, наличие подобных длинных цепей в кластерном комплексе может с одной стороны, может помочь увеличить растворимость кластерного комплекса в сложных эфирах, с другой стороны, увеличить смешиваемость раствора кластерного комплекса с самим полимером.

3.3.2.4.1 *Синтез и характеристика кластерных комплексов $(\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$*

Для получения материалов на основе фторопласта Ф-32Л, мы также использовали “метод функционального катиона”, а именно были синтезированы кластерные комплексы, содержащие длинные неразветвленные алифатические фрагменты в катионе способные придать кластерным комплексам необходимые свойства. В качестве кластерного люминесцентного аниона был также использован $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$, который обладает выдающимися фотофизическими свойствами. В качестве катионов были выбраны тетрабутиламмоний ($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+$), в качестве контрольного соединения, и два его аналога – триметиллауриламмоний $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ = \text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}^+$ и диметилдиоктадециламмоний $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ = \text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{N}^+$. Оба соединения, а именно $(\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ были получены взаимодействием $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ с хлоридом соответствующего органического катиона и последующим вовлечением продукта в реак-

цию с тозилатом серебра. К сожалению, растворимость полученных кластерных комплексов в этил- и бутилацетате осталась сопоставимой с растворимостью контрольного соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$.

Для сравнения люминесцентных свойств кластерных комплексов $(\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ с исходными комплексами $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ и $((\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{CH}_3)_2\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ мы записали их спектры люминесценции (рис. 183) и вычислили значения квантовых выходов и времен жизни (таблица 65).

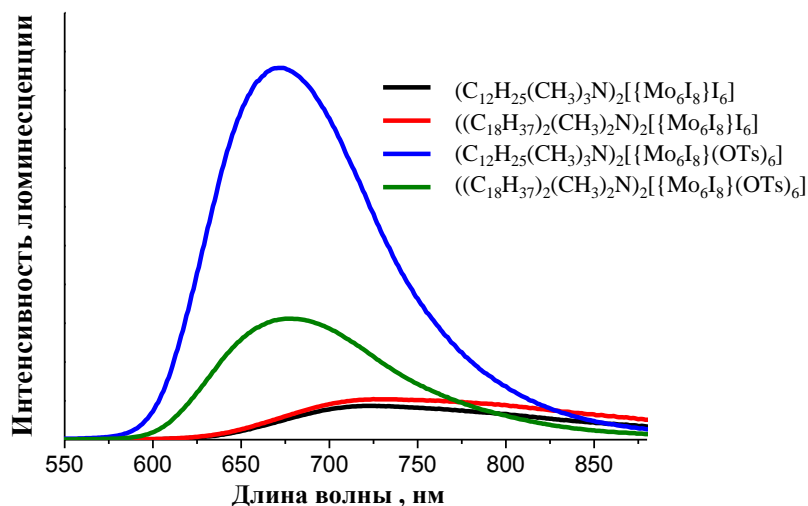


Рис. 183. Спектры люминесценции кластерных комплексов $(\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и $(\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ и исходных $(\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ и $(\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ в дегазированном растворе ацетона

Т а б л и ц а 65

Параметры люминесценции кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ с различными катионами

Вещество	Порошок			Раствор в ацетоне		
	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^\#$	735	19	0,10	730	90	0,12
$(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$	710	—	0,01	—	—	—
$(\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$	—	—	—	730	66,3	0,08
$(\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$	—	—	—	730	46,9	0,07
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^\#$	662	103	0,44	667	305	0,65
$(\text{dMDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^\#$	664	101	0,37	667	305	0,65
$(\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$	667	48	0,15	672	239	0,66
$(\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$	678	11	0,03	678	164	0,38

* $\tau_0 = \tau_1 \times A_1 + \tau_2 \times A_2$ – среднее время жизни люминесценции по амплитуде; $^\#$ Спектры люминесценции записаны в ацетонитриле

Замечено, что при увеличении длины катиона и увеличении количества длинных алифатических остатков фотофизические показатели падают. Незначительное уменьшение характеристик наблюдается для комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$. В то же время для $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ введение в катион одной группы C_{12} уменьшает время жизни люминесценции с 305 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 (таблица 65).

3.3.2.4.2 Плёнки $[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]^{2-}@Ф-32Л$

Несмотря на то, что увеличение растворимости кластерных комплексов в сложных эфирах при замене катионов не произошло, наличие длинных алифатических групп позволило увеличить гомогенность дисперсий кластерных комплексов в растворе Ф-32Л в бутилацетате, что позволило нам получить гетерогенные материалы $(C_{15}H_{34}N)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]@Ф-32Л$ и $(C_{38}H_{80}N)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]@Ф-32Л$ с равномерным распределением кластерного комплекса по объему полимера.

Для получения материалов кластерные комплексы измельчали 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. Полученные таким образом 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.

Как и чистые кластерные комплексы, полученные пленки также проявляют ярко-выраженную красную люминесценцию (рис. 184) Полученным пленкам были записаны спектры люминесценции. Как уже отмечалось ранее, полимер Ф-32Л обладает кислородной проницаемостью, что было успешно продемонстрировано. Так, для $(C_{15}H_{34}N)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]@Ф-32Л$ и $(C_{38}H_{80}N)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]@Ф-32Л$ (рис. 185) показана зависимость интенсивности люминесценции от соотношения азот/кислород в атмосфере. Видно, что материалы являются чувствительными к количеству кислорода, что обеспечивается проникновением последнего через матрицу Ф-32Л. Таким образом, данный класс материалов может оказаться весьма перспективным при его рассмотрении в качестве кислородных сенсоров.

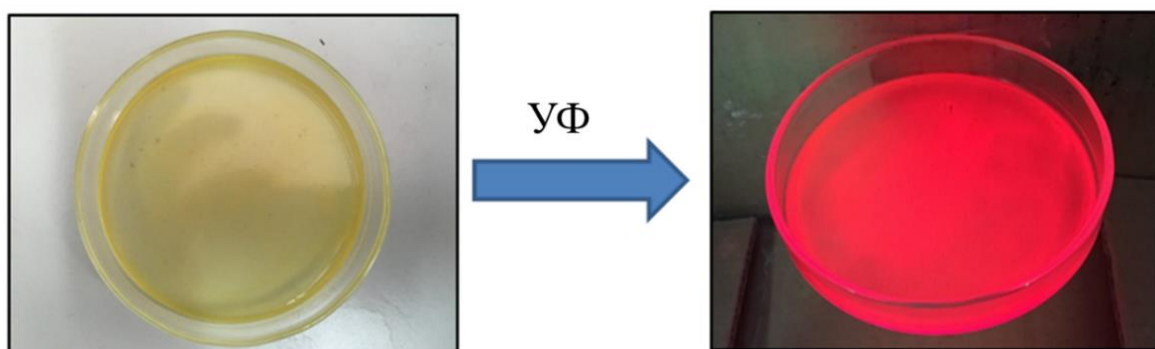


Рис. 184. Внешний вид пленок $(C_{15}H_{34}N)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]@Ф-32Л$ в чашке Петри: дневным (слева) и УФ (справа) свет

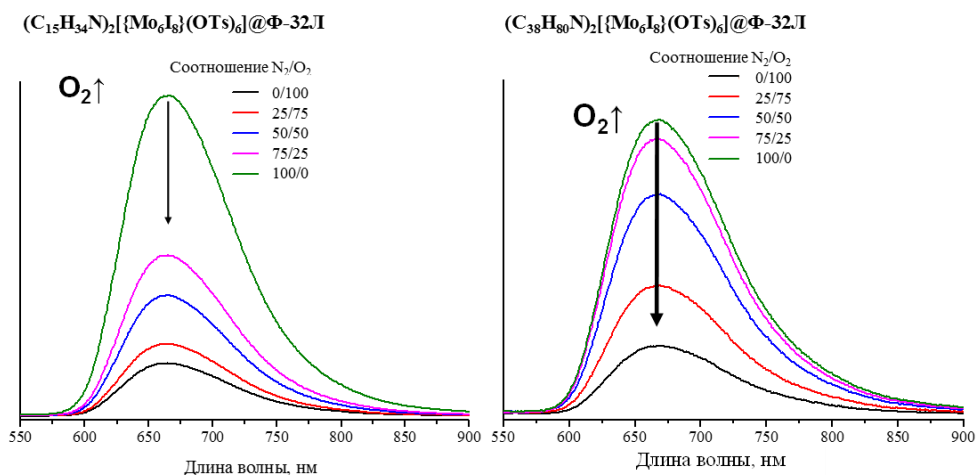


Рис. 185. Спектры люминесценции $(C_{15}H_{34}N)_2[Mo_6I_8](OTs)_6@Phi-32L$ и $(C_{38}H_{80}N)_2[Mo_6I_8](OTs)_6@Phi-32L$ в атмосфере N_2/O_2

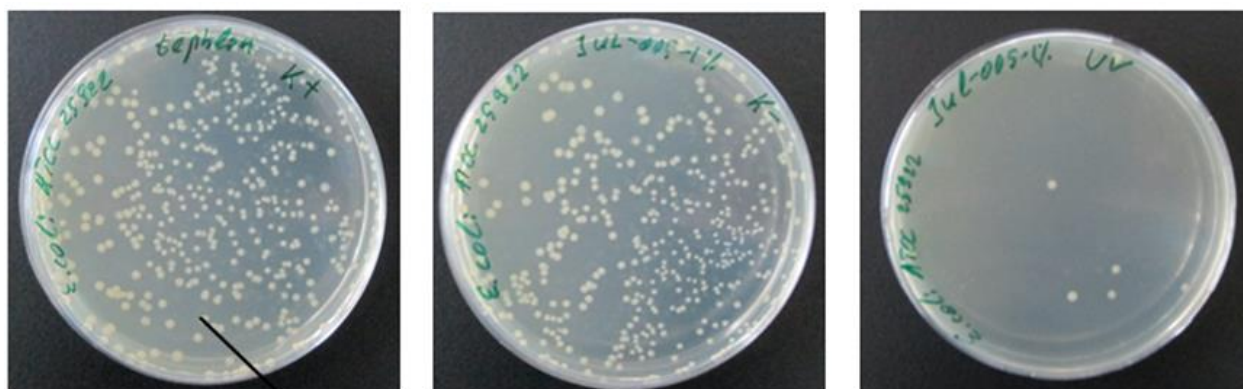
3.3.2.4.3 Антибактериальная активность плёнок $(C_{15}H_{34}N)_2[Mo_6I_8](OTs)_6@Phi-32L$

Как показано ранее, полученные материалы являются кислород-чувствительными. Кроме того, кластерные комплексы молибдена способны фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода. Совокупность этих двух факторов позволяет надеяться, что итоговые материалы будут обладать фотоиндуцированной 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. Использование самостерилизующихся покрытий, антибактериальные свойства которых обусловлены генерацией активных, губительных для инфекций, форм кислорода под действием света (как видимого, так и УФ), может помочь в борьбе с обоими аспектами проблемы.

Факт антибактериальной активности был подтвержден на одних из наиболее распространенных, в том числе нозокомиальных, инфекциях. Были выбраны следующие грамотрицательные культуры микроорганизмов – *E. Coli* (Кишечная палочка), *PS. Aeruginosa* (Синегнойная палочка) и *S. typhimurium* (Сальмонелла тифимуриум).

В качестве тестового материала были использованы пленки $(C_{15}H_{34}N)_2[Mo_6I_8](OTs)_6@Phi-32L$, содержащие 1 и 6 мас.% кластерного комплекса. Пленки были нанесены на внутреннюю поверхность чашек Петри. В качестве негативного контроля использовались пленки $Phi-32L$ не содержащие кластерный комплекс в своем составе. Результаты фотоиндуцированной антибактериальной активности представлены на рис. 186 и в таблице 66. Стоит отметить, что при увеличении концентрации кластерного комплекса $(C_{15}H_{34}N)_2[Mo_6I_8](OTs)_6$ от 1% до 6% заметно повышение антибактериальной активности, и наблюдается 100% гибель культур микроорганизмов. Для подтвержде-

ния именно фотоиндуцированной природы антибактериальных свойств, одна серия образцов $(C_{15}H_{34}N)_2[Mo_6I_8](OTs)_6@Φ-32Л$ не подвергалась ультрафиолетовому облучению.



Бактерии

Рис. 186. Фотографии пленок Φ-32Л зараженных кишечной палочкой после облучения (слева) и $(C_{15}H_{34}N)_2[Mo_6I_8](OTs)_6@Φ-32Л$ до (центр) и после (справа) облучения УФ светом

Т а б л и ц а 66

Фото-индуцированная антибактериальная активность плёнок $(C_{15}H_{34}N)_2[Mo_6I_8](OTs)_6@Φ-32Л$

Плётки	Микроорганизмы, КОЕ		
	<i>E. coli</i>	<i>S. typhimurium</i>	<i>PS. aeruginosa</i>
<i>До облучения УФ светом</i>			
$(C_{15}H_{34}N)_2[Mo_6I_8](OTs)_6@Φ-32Л$	739 ± 66	699 ± 30	817 ± 41
<i>После облучения УФ светом</i>			
Φ-32Л +УФО	778 ± 84	709 ± 22	793 ± 21
$(C_{15}H_{34}N)_2[Mo_6I_8](OTs)_6@Φ-32Л$	3 ± 2	3 ± 2	2 ± 1
$(C_{15}H_{34}N)_2[Mo_6I_8](OTs)_6@Φ-32Л$	0	0	0

3.3.2.4.4 Синтез и характеристика $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](CF_3(CF_2)_6COO)_6$

Еще одним вариантом увеличения однородности диспергирования кластерных комплексов молибдена во фторированных полимерах, является использование не только длинных алифатических фрагментов катиона, но также использование таких фрагментов в терминальных лигандах. В литературе известны тетрабутиламмониевые соли кластерных комплексов $[Mo_6I_8]L_6^{2-}$, где L – остаток перфторированной карбоновой кислоты содержащий 2, 3 или 4 атома углерода [115, 118, 122]. В настоящей работе для повышения растворимости кластерных комплексов в сложных эфирах и фторопласте, по стандартной методике, описанной в [115, 118, 122], т.е. по реакции соли серебра с соответствующей кислотой (6 экв.) с $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8]I_6$ был синтезирован комплекс с остатком перфтороктановой кислоты в качестве терминального лиганда. В отличие от других кластерных комплексов молибдена, $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](CF_3(CF_2)_6COO)_6$ оказался растворим как в сложных эфирах, так и в простых эфирах, например, его растворимость в этилацетате и бутилацетате превышает 40 мг/мл. Замещение всех терминальных атомов иода $[Mo_6I_8]I_6^{2-}$ на перфтороктановые лиганды было подтверждено ЯМР-спектроскопией: спектр ^{19}F ЯМР

демонстрирует только один набор сигналов от аниона $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-$, что соответствует высокосимметричному гексазамещенному комплексу (рис. 187). Более того, существует значительный сдвиг в области слабого поля для сигналов, близких к карбоксильной группе, по сравнению со свободной кислотой, в частности для атомов фтора в положении α . Эти сдвиги указывают на смещение электронной плотности к положительно заряженному металлоцентру, то есть к координации. Колебательная ИК-спектроскопия также подтверждает координацию лиганда в $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$. Колебания, связанные с COO^- группой, совпадают с колебаниями для родственного соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ [115, 118] (рис. 188). Наконец, в ESI-MS также присутствует молекулярный пик, который соответствует иону $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]^{2-}$ (рис. 188).

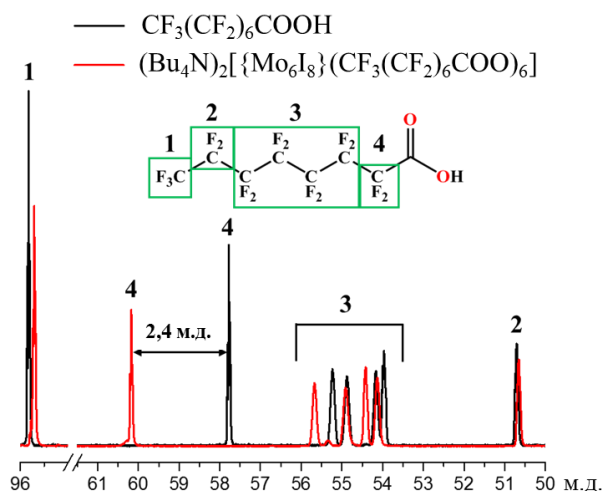


Рис. 187. ^{19}F ЯМР спектр $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$

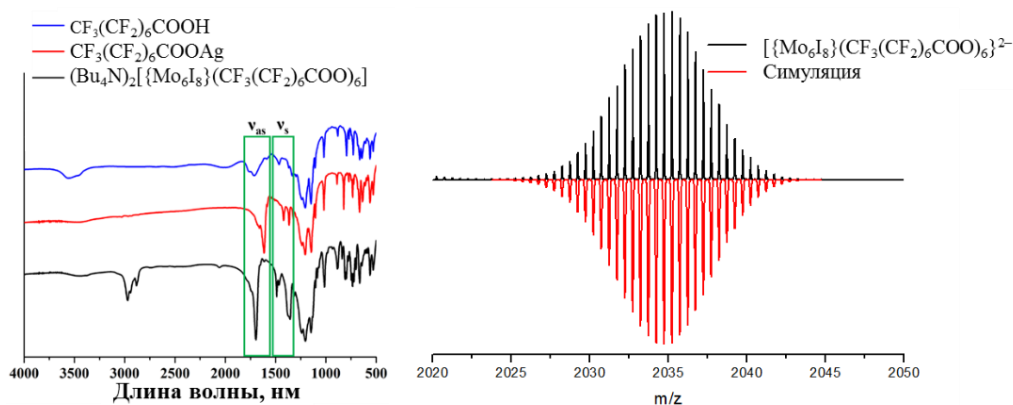


Рис. 188. ИК спектры $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ (слева) и ESI-MS спектры (справа) $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]^{2-}$: (черный — экспериментальный, красный — расчетный)

Также, нам удалось получить монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа. К сожалению качество монокристаллов не позволило нам полноценно решить кристаллическую структуру данного соединения (пр. гр. $P 2_1/c$, $Z = 4$, таблица 67), но позволило нам достичь приемлемой модели кластерного комплекса, включающую локальную координационную геометрию кластерного ядра $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$, конформацию перфтороктановых лигандов, а также наличие катионов тетрабутиламмония (рис. 189). Более того, длины связей и углы связей разных групп согласуются с теми, которые уже описаны

в литературе [115, 118, 122, 123]. Согласно модели, шесть $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-$ -лигандов координированы к атомам молибдена кластерного ядра $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{2+}$ через карбоксильную группу с длиной связи около $2,10 \text{ \AA}$, аналогично тем, которые обнаружены в родственных соединениях [115, 118, 122, 123]. Перфтороктановые лиганды ориентированы вдоль идеализированной оси 3-порядка, как показано на рис. 189. Анионы и катионы тетрабутиламмония образуют слои с взаимопроникающими перфторгептильными хвостами терминальных лигандов. Подобная упаковка ранее описывалась для структур жидкокристаллических фаз на основе кластеров молибдена [7].

Т а б л и ц а 67

Кристаллографические данные для кластерного комплекса и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ (XXVI)

Параметр	XXVI
Эмпирическая формула	$\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{F}_{90}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{N}_2\text{O}_{12}$
Молекулярная масса	4554,24
Сингония	Моноклинная
Пр.гр.	$P 2_1/c$
Z	4
T (К)	100(2)
a (Å)	22,223(2)
b (Å)	16,523(2)
c (Å)	41,805(5)
β (°)	121,783(5)
V (Å ³)	13049(3)
$\rho_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	2,318
μ (мм ⁻¹)	2,632
Размер кристалла (мм)	0,24 × 0,14 × 0,04
Диапазон измерений угла θ (°)	1,08 – 26,37
Пределы по h, k, l	$-21 \leq h \leq 27$ $-18 \leq k \leq 20$ $-52 \leq l \leq 51$
Число измеренных отражений	53309
Число независимых отражений	21736
Число уточняемых параметров	857
R_{int}	0,0653
GOOF	1,079
R_1^a/wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	0,1575/0,3715
R_1^a/wR_2^b (все отражения)	0,2304/0,3952
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	6,560/-6,739

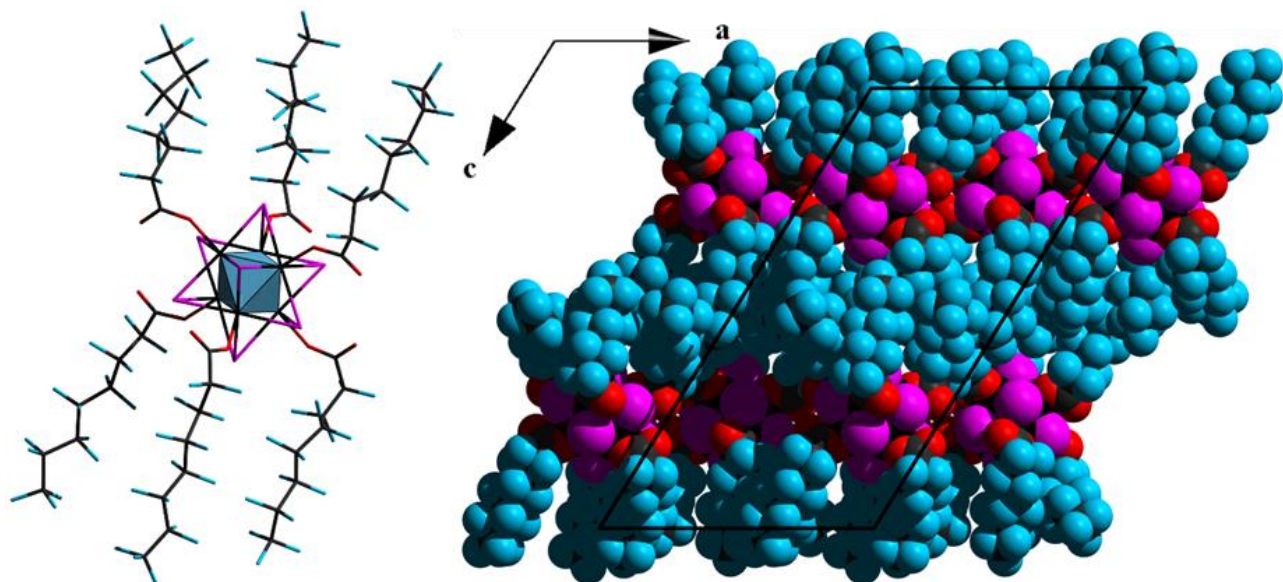


Рис. 189. Модель структуры кластерного аниона $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6^{2-}$ (слева) и кристаллическая упаковка (справа) (катионы Bu_4N^+ не показаны)

3.3.2.4.5 Люминесцентные свойства $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$

Подобно другим кластерным комплексам молибдена, координированным остатками сильных кислот [115, 118, 122, 123, 561], $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ также является высоколюминесцентным соединением и способно фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода [118, 122, 123]. В частности, согласно карте излучения-возбуждения (рис. 190), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ может возбуждаться на длинах волн до ~ 475 нм, при этом люминесцирует в области между 600 и 750 нм, причем максимум излучения не зависит от длины волны возбуждения.

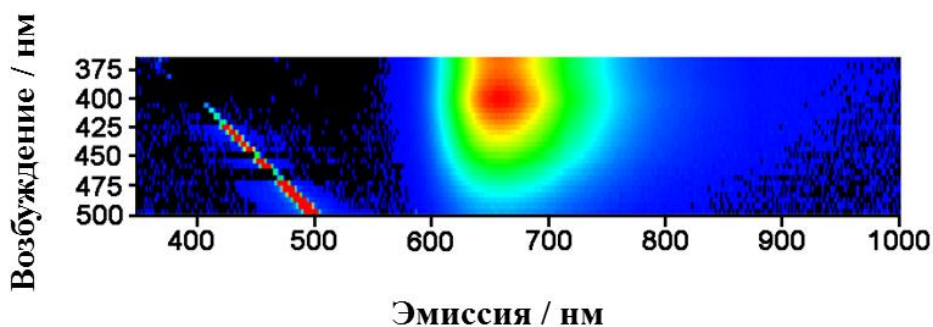


Рис. 190. Карта возбуждение/эмиссия для деаэрированного раствора $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ в CH_2Cl_2 (интенсивность эмиссии увеличивается от черного к красному)

Фотофизические характеристики порошкообразного и растворенного в CH_2Cl_2 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ исследованы с использованием длины волны возбуждения 375 нм и приведены в таблице 68. Кластерный комплекс продемонстрировал исключительно высокий квантовый выход люминесценции (0,88) в деаэрированном растворе хлористого метилена.

Параметры люминесценции кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$

Вещество	Порошок				Раствор в CH_2Cl_2			
	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_э$, мкс	$\Phi_{эм}$	τ_{Δ} , мкс	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$	τ_{Δ} , мкс
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$	<i>аэрированный</i>							
	660	10,7	0,033	100	660	5,41	0,019	46,7
	<i>деаэрированный</i>							
	660	–	0,59	–	660	210	0,88	–

Из таблицы 68 можно также увидеть, что значения квантового выхода фотолюминесценции и времен жизни для полученного соединения как в порошкообразном, так и в растворенном состоянии значительно выше в атмосфере азота, чем на воздухе. Это является общей чертой октаэдрических кластерных комплексов молибдена и означает эффективное тушение фотолюминесценции кластеров [118, 122, 123, 127]. Передача энергии из возбужденного состояния кластерного комплекса на кислород приводит к генерации синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$), что подтверждается спектром излучения, зарегистрированным в области 1260 нм, то есть на длине волны излучения $^1\Delta_g$ терма молекулярного кислорода (рис. 191).

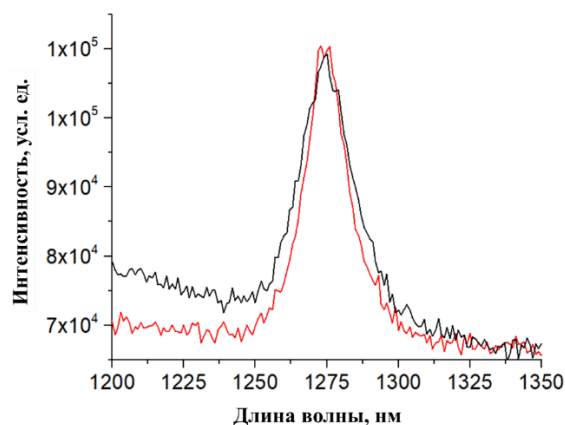


Рис. 191. Спектр люминесценции синглетного кислорода записанный после облучения порошка (черный) и раствора (красный) кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ в CH_2Cl_2 .

Время жизни эмиссии синглетного кислорода в растворе CH_2Cl_2 составляет 100 мкс. Это время жизни аналогично значению времени жизни синглетного кислорода в чистом CH_2Cl_2 , и означает, что релаксация синглетного кислорода в основном обусловлена взаимодействием с молекулами растворителя [81]. Было установлено, что время жизни синглетного кислорода, измеренное в твердом образце кластерного комплекса, составляет 46,7 мкс, что является величиной того же порядка, что и для других твердых образцов [562, 563].

3.3.2.4.6 Получение различных материалов на основе $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ и фторопласта Ф-32Л

Поскольку кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$, как и фторопласт Ф-32Л, растворим в сложных эфирах, были успешно получены гомогенные материалы. Смешением растворов комплекса и полимера в бутилацетатате 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. 192а). Все материалы внешне обладают хорошо заметной ярко-красной люминесценцией (рис. 192б).

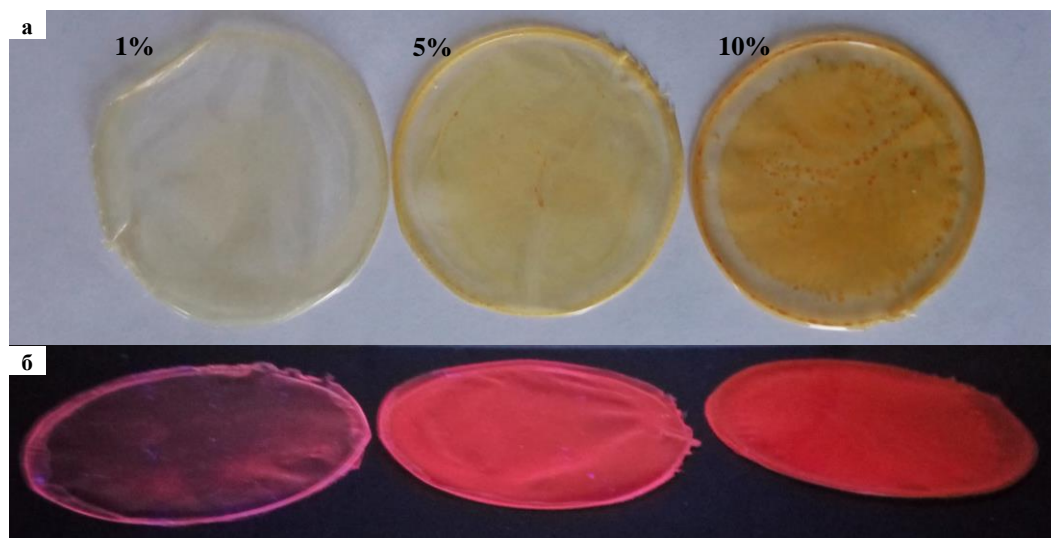


Рис. 192. Плёнки $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]^\text{m}$ Ф-32Л при дневном свете (а) и под УФО (б)

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

Для демонстрации того, что включение $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ во фторопласт Ф-32Л не препятствует взаимодействию комплекса с кислородом, т.е. диффузия кислорода через полимер не ограничивает передачу энергии молекулам кислорода, измерения люминесценции были выполнены при различных концентрациях кислорода в газовой фазе. Для этого наконечник оптического волокна с шириной 980 мкм покрывали $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ погрузкой в раствор, содержащий 5% $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ по отношению к Ф-32Л. Спектр люминесценции от зонда с покрытием затем регистрировали в газовой камере при различных концентрациях кислорода в смеси. На рис. 193 показан график Штерна-Фольмера для оптического волокна с покрытием, т.е. I_0/I в зависимости от концентрации кислорода, где I_0 – интегральная интенсивность излучения в бескислородной атмосфере, а I – интенсивность при данном процентном содержании кислорода $[\text{O}_2]$. Полученные данные хорошо ложатся на прямую и описываются уравнением Штерна-Фольмера: $\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q\tau_0[\text{O}_2] = 1 + K_{sv}[\text{O}_2]$. Отсюда $K_{sv} = 0,0752\%^{-1}$. Линейная форма графика Штерна-Фольмера подтверждает, что закалка кислородом не была ограничена диффузией [564].

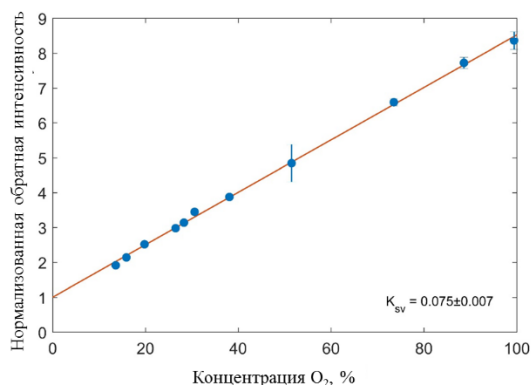


Рис. 193. Зависимость нормализованной относительной интенсивности I_0/I от концентрации кислорода
Микроразмерные волокна

Микроразмерные волокна были получены методом электроспиннинга из смеси кластерного комплекса $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ 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. 194а,б) и конфокальной микроскопии (рис. 194в). 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.

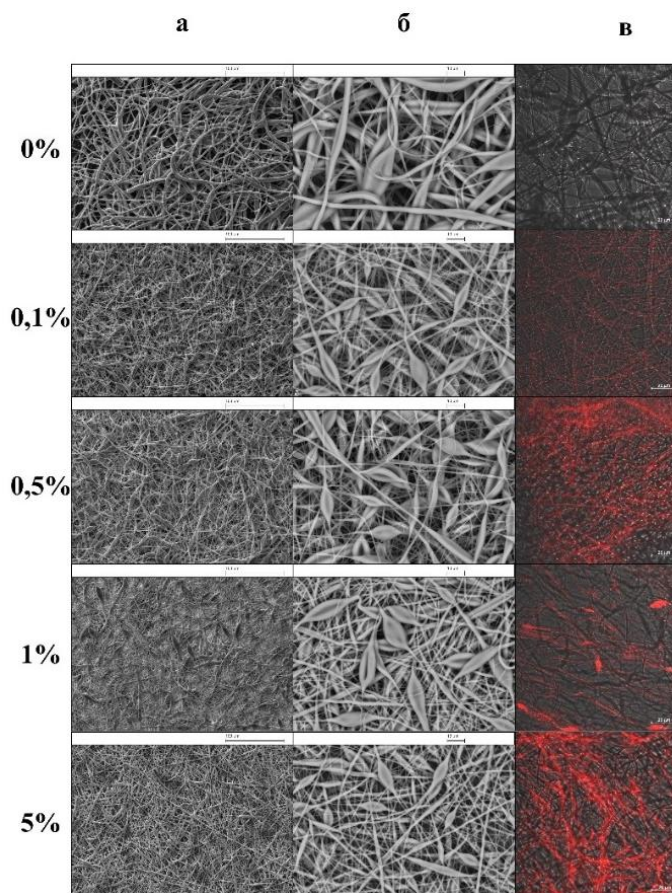


Рис. 194. Изображение микроволокон $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]^n @ \Phi\text{-32Л}$ полученных при помощи СЭМ – шкала 100 мкм (а), 10 мкм (б) и КЛСМ, шкала 20 мкм (в)

Микро- и наночастицы

Были получены микро- и наноразмерные частицы. Метод заключается в образовании мицелл, содержащих раствор этилацетата с полимером (как с кластером, так и без) в воде, которые дополнительно стабилизируются поверхностно активными веществами (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. 195).

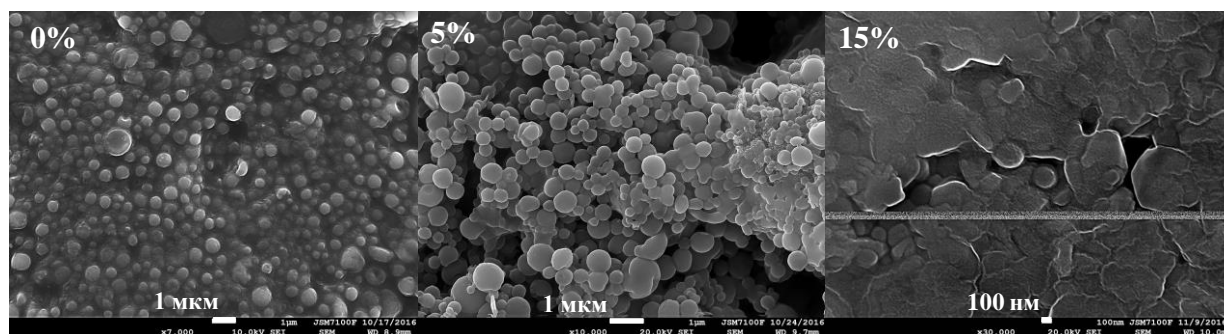


Рис. 195. Изображения СЭМ для частиц $(\text{V}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]^n @ \Phi\text{-32Л}$

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. 196 показан внешний вид получаемых материалов при дневном освещении и под УФО, где указаны количества кластерного комплекса, добавленного в реакционную смесь изначально.

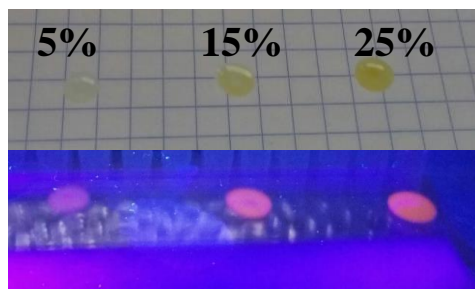


Рис. 196. Дисперсии частиц $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]^\text{n}$ @Ф-32Л под дневным светом и УФО

3.3.2.4.7 Антибактериальная активность плёнок и сеточек $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]^\text{n}$ @Ф-32Л

Поскольку смачиваемость полученных пленочных материалов и сеточек может иметь решающее значение для бактериальной адгезии, прежде чем приступить к изучению фотоиндуцированной антибактериальной активности $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]^\text{n}$ @Ф-32Л был изучен угол смачивания полученных материалов (рис. 197). Согласно нашим данным, сеточки, построенные из микроволокна, были несколько более гидрофобными с средним значением краевого угла смачивания равному 124 ± 8 против 100 ± 4 для обычных пленок Ф-32Л. Скорее всего, это связано с шероховатостью поверхности, которая приводит к захвату воздуха [565, 566]. Примечательно, что наличие кластера не оказало существенного влияния на смачиваемость материалов.

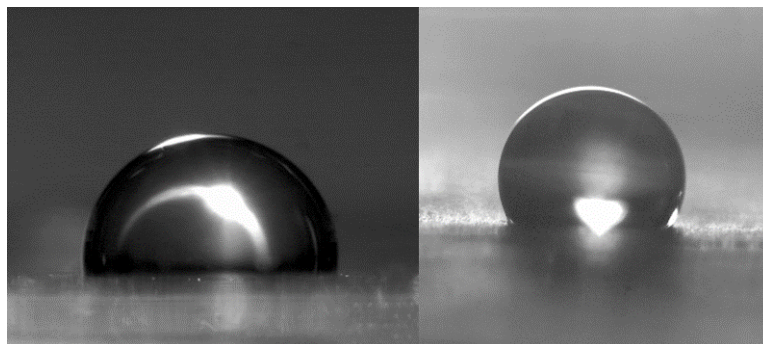


Рис. 197. Угол смачивания для плёнки $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]^\text{n}$ @Ф-32Л (слева) и сеточек из микроволокна (справа)

Для того, чтобы изучить антибактериальный потенциал как гладких, так и волокнистых материалов, мы оценили адгезию бактерий и фотоиндуцированные антибактериальные свойства. Исследования проводились на грамотрицательных (*E. coli*, *S. typhimurium* и *PS. Aeruginosa*) и грамположительных (*Staphylococcus aureus*) бактериях на поверхности пленок. Адгезию бактериальных культур изучали как на классических пленках, так и на микроволокнистых сеточках и сравнивали с адгезией на предметном стекле.

Суспензии меченных флуоресцеином бактерий помещали на образцы полимерных пленок или полимерных волокон на 30 минут и затем декантировали. Образцы полимера

были визуализированы с помощью конфокальной микроскопии для оценки количества оставшихся (прилипших) бактерий. Изображения, полученные методом КЛСМ (рис. 198) показали, что бактерии прилипали к гладким пленкам в случайном порядке, в то время как для волокнистых материалов они прилипали (захватывались) преимущественно на поверхности волокон, а не между волокнами. Согласно нашим результатам (рис. 199) адгезия бактерий на гладких пленках была сопоставима с адгезией для стекла. Напротив, адгезия всех типов бактерий, кроме *E.coli*, к волокнам была значительно выше, чем на стекле: например, *PS. aeruginosa* и *S. aureus* были в 12 раз эффективнее, чем на стекле. Примечательно, что в материалах обоих типов, волокнистых и гладких, наблюдается тенденция к тому, что материалы с концентрацией кластеров 0,1-1 обладают немного более высокой способностью сорбировать бактерии по причинам, которые в настоящее время не совсем понятны.

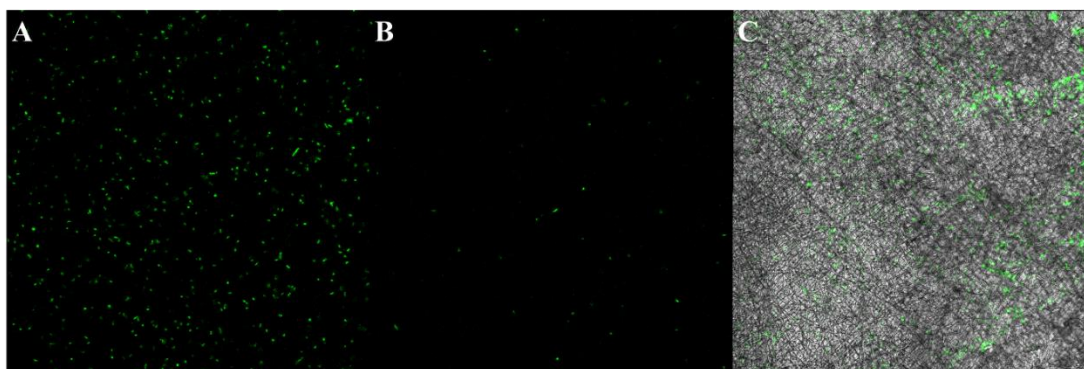


Рис. 198. Микрофотографии, полученные методом КЛСМ предметного стекла (А), плёнок (В) и сеточек из микроволокна (С) после инкубации с мечеными флуоресцеином бактериями

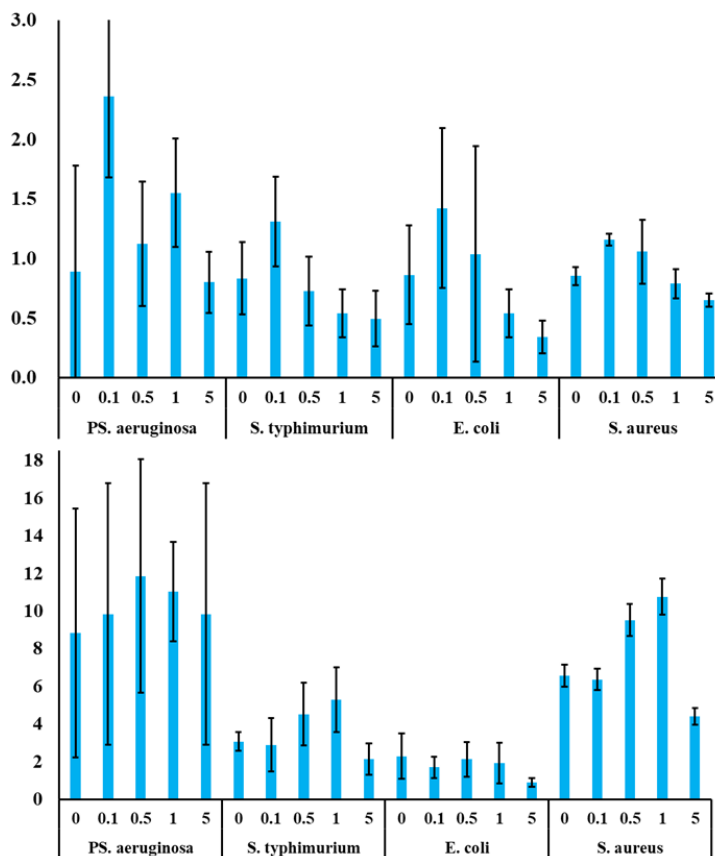


Рис. 199. Адгезия бактерий на плёнках (сверху) и сеточках из микроволокна (снизу)

Фотоиндуцированная антибактериальная активность материалов изучалась для тех же бактериальных культур. Первоначально была оценена активность гладких пленок при стандартном облучении источником ультрафиолетового света (УФ-С), используемым для медицинской стерилизации (таблица 69). А именно, мы определили влияние присутствия кластера на рост бактерий после фотооблучения, как процент снижения колониеобразующих единиц (КОЕ) в присутствии $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]@\Phi\text{-32Л}$ по сравнению с чистым $\Phi\text{-32Л}$ для каждой бактериальной культуры GI_{eff} . Наличие кластерного комплекса снижало количество КОЕ всех культур на 98 – 99,4%. Чтобы подтвердить, что эффект действительно связан именно с фотоактивностью кластера, мы также определили значение PDI_{eff} как процентное снижение количества КОЕ на пленках $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]@\Phi\text{-32Л}$ при облучении и без облучения УФ-С светом. Для всех культур УФ-С облучение материала приводит к снижению количества КОЕ, по крайней мере, на 97% или более, подтверждая, что антибактериальный эффект материала достигается преимущественно (если не исключительно) благодаря фотоактивности самого кластера.

Т а б л и ц а 69

Фотоиндуцированная антибактериальная активность плёнки $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]@\Phi\text{-32Л}$ под воздействием УФ-С

Бактерии	$GI_{eff},\%^\#$	$PDI_{eff},\%^\#\#$
<i>E. coli</i>	98,1 ± 0,8	97,5 ± 1,0
<i>S. aureus</i>	97,9 ± 3,8	99,7 ± 0,2
<i>S. typhimurium</i>	99,4 ± 0,2	99,4 ± 0,3
<i>PS. aeruginosa</i>	98,5 ± 0,9	98,5 ± 0,9

$^\#GI_{eff} = \frac{\text{КОЕ}_0 - \text{КОЕ}_1}{\text{КОЕ}_0} \times 100\%$, где КОЕ_0 – количество КОЕ на чистом $\Phi\text{-32Л}$ под УФ-С облучением; КОЕ_1 – количество КОЕ на плёнке $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]@\Phi\text{-32Л}$ под УФ-С облучением;

$^\#\#PDI_{eff} = \frac{\text{КОЕ}_1^{\text{без света}} - \text{КОЕ}_1^{\text{свет}}}{\text{КОЕ}_1^{\text{без света}}} \times 100\%$, где $\text{КОЕ}_1^{\text{свет}}$ – количество КОЕ на плёнке $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]@\Phi\text{-32Л}$ после облучения УФ-С светом; $\text{КОЕ}_1^{\text{без света}}$ – количество КОЕ на $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]@\Phi\text{-32Л}$ без облучения светом

Т а б л и ц а 70

Сравнение антибактериальной активности плёнок и сеточек из микроволокна после облучения источником белого света

Материал	Содержание кластера, мас. %	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>S. typhimurium</i>	<i>PS. aeruginosa</i>
Плёнки	0	99 ± 9	103 ± 9	101 ± 23	98 ± 15
	0,1	99 ± 10	102 ± 10	105 ± 20	100 ± 11
	0,5	61 ± 17	41 ± 7	98 ± 18	15 ± 9
	1	0,6 ± 0,3	21 ± 3	13 ± 4	3 ± 1
	5	0,3 ± 0,2	3 ± 2	3 ± 2	0,6 ± 0,3
Микроволокна	0	100 ± 9	99 ± 5	99 ± 13	90 ± 45
	0,1	100 ± 8	34 ± 3	97 ± 15	19 ± 8
	0,5	5 ± 1	43 ± 3	10,0 ± 0,9	20 ± 8
	1	5,7 ± 0,8	43 ± 5	13 ± 1	22 ± 8
	5	7,7 ± 0,7	34 ± 2	10 ± 1	25 ± 10

Продемонстрировав значительную фотоиндуцированную антибактериальную активность $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]@\Phi\text{-32Л}$ под УФ-С излучением, была проведена работа по оценке эффективности таких материалов при их облучение светом в видимом диапазоне. Кроме того, было изучено влияние морфологии на фотоиндуцированную антибактериальную активность данных материалов. Для этого гладкие пленки и сеточки из микрофибр исследовались на антибактериальные свойства с использованием белого точечного источника света (400 – 800 нм). Наши данные (таблица 70) показывают, что 0,1% кластера в гладких пленках недостаточно для инактивации какой-либо из культур, в то время как 0,5% кластера в материале значительно ингибирует рост *PS. Aeruginosa*, а для *E.coli* и *S. aureus* ингибирование роста проявляется умеренно. 1% кластера в пленке было достаточно, чтобы значительно уменьшить пролиферацию всех исследованных культур. Что касается микро-волоконистых покрытий (сеточек), то 0,1% кластера уже было достаточно для заметной инактивации роста *PS. aeruginosa* и *S aureus*, тогда как 0,5% заметно повлияли на рост всех бактериальных культур. В общем, пленочные материалы продемонстрировали лучшую фотоиндуцированную антибактериальную активность, в сравнении с микроволоконистыми пленками для всех бактериальных культур.

Подводя итог п. 3.3.2, можно заключить, что органический полимер, используемый для включения высоколюминесцентных кластерных комплексов, критически влияет на свойства финального материала. Кроме того, методы, использованные для включения кластерных комплексов, также существенно влияют на финальные свойства полимера.

Так, при использовании водорастворимого полимера, полистиролсульфоната натрия, удалось получить водорастворимый продукт, обладающий как свойствами самого полимера, так и свойствами присущими кластерному комплексы. Однако, с одной стороны не полное экранирование кластерных комплексов органическим полимером от окружающей среды, а с другой – замещение терминальных NO_3 -групп кластерного комплекса на SO_3 -группы PSS привело к весьма значительному ослаблению люминесцентных свойств, что на наш взгляд является недостатком данной системы.

С другой стороны, при использовании водонерастворимых, а также кислород-непроницаемых полимеров, таких как модифицированные полистиролы, можно было ожидать меньшего ослабления люминесценции кластерных комплексов. Однако, несмотря на полное экранирование кластерного комплекса от окружающей среды, наличие ароматических колец полистирола и его производных, включая вышеописанный PSS, также приводит к заметному тушению люминесценции. Использование полимера не содержащего ароматических фрагментов, а именно полиметилметакрилата избавило от данной проблемы, в результате чего удалось получить кластер-содержащий полимерный материал, обладающий ярко-выраженными люминесцентными свойствами. При этом, методика, позволяющая сохранить целостность самого кластерного комплекса, а именно ис-

пользование катионов, содержащих кратную связь, способную к сополимеризации с мономерами (в данном случае метилметакрилатом), оказалась одной из наиболее предпочтительных.

Использование кислород непроницаемых полимерных матриц с одной стороны позволяет защитить кластерные комплексы от кислорода воздуха – естественного тушителя люминесценции кластерных комплексов, но с другой стороны не позволяет использовать их фотосенсибилизационные свойства.

Таким образом, нами были получены материалы на основе кислород проницаемых полимеров – фторопластов. Материалы были получены в различных морфологиях – наночастицы, микроволокна и пленки. Более того, мы успешно продемонстрировали возможность использования таких материалов в качестве фотосенсибилизаторов в процессах генерации синглетного кислорода.

3.3.3 Включение кластерных комплексов молибдена и рения в металл-органический координационный полимеры MIL-101

В п. 3.2.1 был описан пример получения координационного полимера на основе катионов Ca^{2+} , кластерных анионов $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, и трифенилфосфиноксида, а именно $[\text{транс-Са}(\text{OPPh}_3)_4]\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}_\infty$. Такой координационный полимер обладал заметными люминесцентными свойствами, а также был весьма стабильным в крупнокристаллическом состоянии. К сожалению, перевод данного КП в наноразмерную форму приводил к потере стабильности и разрушению данного КП в присутствии воды.

Однако, в современной литературе предложен еще один вариант использования нерастворимых координационных полимеров, а именно пористых металл-органических координационных полимеров (МОКП) – в качестве матрицы-носителя в концепции доставки лекарств.

Первое упоминание концепции использования МОКП-материалов для доставки лекарств можно отнести к работам 2006 года *G. Férey* [567, 568]. В этих работах авторы впервые продемонстрировали замечательную способность пористых МОКП включать в себя значительное количество лекарства. В качестве МОКП авторы использовали пористые терефталаты хрома, MIL-100 и MIL-101 (MIL от *Matériel Institut Lavoisier*), а в качестве модельного лекарства ибупрофен. Позже были описаны работы, в которых в качестве носителей использовались и другие типы МОКП [569-574]. Однако роль МОКП не ограничивается «простой» инкапсуляцией небольших молекул лекарственного средства с последующим высвобождением загруженных веществ в физиологических средах. Некоторые МОКП сами продемонстрировали биологическую активность [575]. Другим подходом к биологически активному материалу является пост-синтетическая модификация МОКП [570].

Таким образом, включение октаэдрических кластерных комплексов молибдена рения в стабильные пористые МОКП, также может привести к желаемому результату, а

именно получению соединений включения способных образовывать устойчивые коллоидные системы.

3.3.3.1 Материалы на основе кластерных комплексов рения и MIL-101

Один из подходов к созданию функциональных материалов на основе пористых МОКП – их пост-синтетическая модификация, которая может быть направлена на различные структурные единицы каркасов: металлоцентры (с образованием координационных связей, рис. 200, путь 1), органические лиганды (с образованием ковалентных связей, 2) и свободное внутреннее пространство (включение гостей, 3).

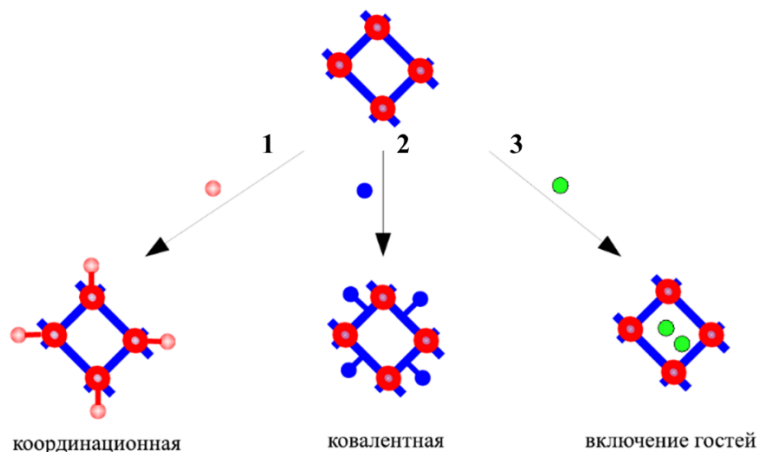


Рис. 200. Возможные пути пост-синтетической модификации МОКП

Простейшим способом пост-синтетической модификации является получение соединений включения, в которых «гостевые» молекулы либо ионы удерживаются в матрице хозяина (МОКП) посредством ван-дер-ваальсовых и ионных взаимодействий.

В качестве МОКП был выбран мезопористый терефталат хрома (III) MIL-101 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}(\text{bdc})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{F}^-$, NO_3^- ; bdc – терефталат-ион, $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2^{2-}$; $n \approx 10 - 15$), обладающий необычайно большой внутренней поверхностью ($S_{\text{ВЕТ}} \approx 4000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и проявляющий высокую гидролитическую и термическую стабильность, является подходящим кандидатом для инкапсулирования кластерных комплексов [454]. Тем более, люминесцентные свойства MIL-101 и соединений включения кластерных некоторых комплексов молибдена и рения были изучены ранее [182].

В качестве одного из претендентов на роль «гостя» был выбран гексаформатный октаэдрический кластерный комплекс рения $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]^{4-}$, обладающий относительно яркой люминесценцией и содержащий лабильные апикальные лиганды [395]. Лабильность формиатных лигандов в данном кластерном комплексе была использована нами для получения нового типа соединений, в которых металл-органический каркас и кластерный комплекс связаны посредством бидентатно-мостикового (дитопного) органического лиганда. Ожидается, что свойства такого соединения должны существенно отличаться от свойств соединения включения.

С другой стороны, простая пропитка немодифицированного MIL-101 хорошо зарекомендовала себя при получении соединений включения анионных кластерных комплексов [183, 576, 577].

3.3.3.1.1 Получение соединения включения $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]@\text{MIL-101}$

Используя метод пропитки было синтезировано соединение включения анионного октаэдрического кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]^{4-}$ с MIL-101. Для этого к водному раствору $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]$ добавили MIL-101, полученную смесь перемешивали 1 ч, после чего продукт отделили, промыли и высушили. Полученное соединение включения $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]@\text{MIL-101}$ охарактеризовано физико-химическими методами, включая порошковую рентгеновскую дифракцию, элементный анализ на содержание металлов и C, H, N, а также ИК-спектроскопию. Ранее в литературе уже была продемонстрирована инкапсуляция различных кластерных комплексов молибдена и рения, а именно $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{F}_6]$, $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\{\text{Re}_4\text{S}_4\}\text{F}_{12}]$, в матрицу MIL-101 [182, 183, 576, 578]. Было показано, что подобные анионные комплексы способны легко проникать в полости полимера через большие окна (10 – 15 Å) и удерживаться внутри пор благодаря сильному электростатическому взаимодействию с положительно заряженным каркасом MIL-101. На основании выполненного исследования сделан вывод о том, что структура матрицы MIL-101 не претерпевает изменений в процессе включения кластера. На рентгенограммах рефлексы в наиболее характеристичной для MIL-101 области $8^\circ < 2\theta < 12^\circ$ не изменяют своего положения (рис. 201). Изменение интенсивности некоторых отражений вызвано заполнением пористой структуры кластерными комплексами и наблюдалось ранее в подобных системах [182, 183, 576, 577]. По данным химического анализа, выполненного с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, атомное отношение металлов Cr/Re в соединении составляет 1,56. Формулу полученного соединения включения можно записать как « $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]_{0.32}@\text{MIL-101}$ ». Таким образом, поскольку на одну элементарную ячейку MIL-101 приходится 272 формульные единицы $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{bdc})_3]^+$ и содержится восемь больших и 16 малых мезополостей, на одну мезополость в соединении приходится ~3,63 кластерных комплекса.

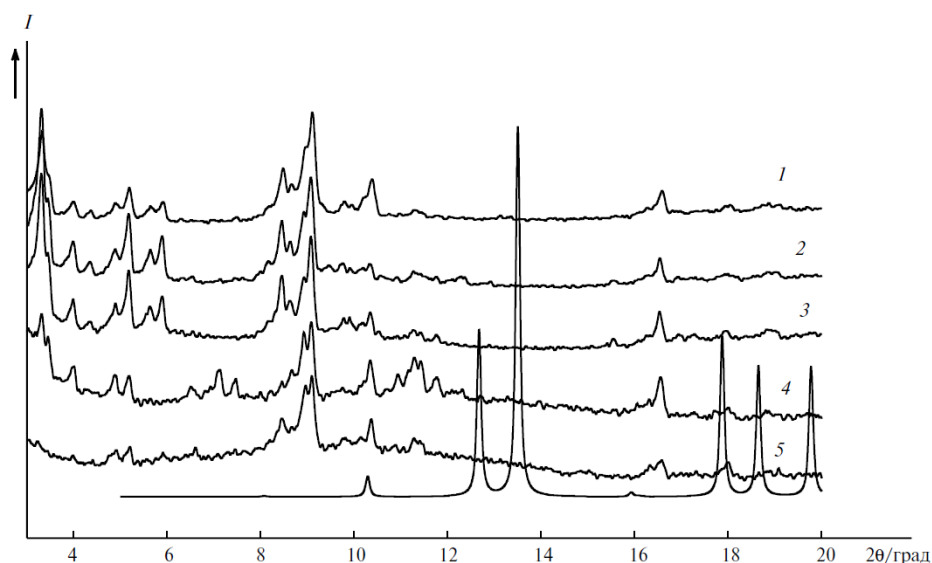


Рис. 201. Дифрактограммы соединений MIL-101 (1), $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]@\text{MIL-101}$ (2), MIL-101-bipy (3), $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}@\text{MIL-101-bipy}$ (4) и 4,4'-bipy (5)

3.3.3.1.2 Модификация MIL-101 дитопным лигандом, 4,4'-бипиридином

По данным ТГА выдерживание MIL-101 при 180°C в вакууме приводит к его дегидратации, включая отрыв координационно связанных молекул воды [579]. При этом возникают координационно ненасыщенные центры на атомах Cr^{III}, по которым возможна координация других лигандов (рис. 202). Отметим, что замещение молекул воды в координационной сфере Cr^{III} затруднено из-за низкой кинетической лабильности комплексов Cr^{III}.

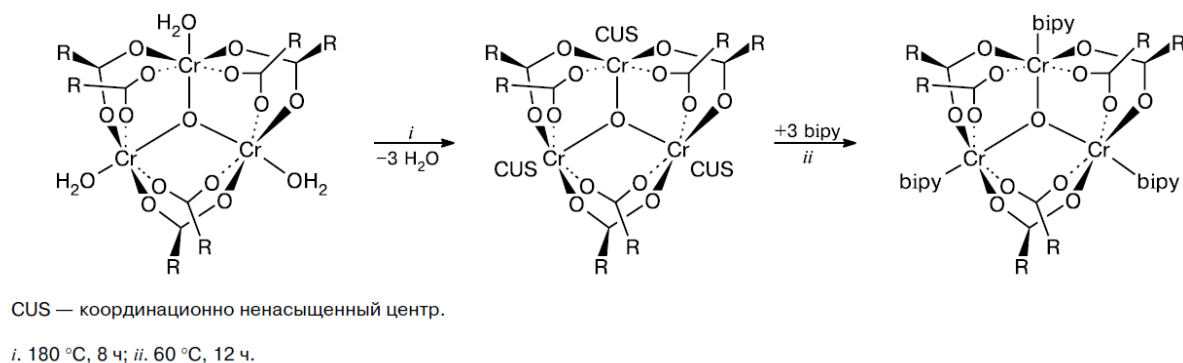


Рис. 202. Схема модификации MIL-101

Для координационной модификации каркаса был выбран дитопный 4,4'-бипиридин. Эта молекула имеет донорные атомы в благоприятной линейной геометрии для связывания двух координационных центров, а также обладает ароматической сопряженной системой для эффективного электронного обмена кластер–каркас. Выдерживание активированного MIL-101 в растворе 4,4'-бипиридина в толуоле при нагревании в течение 12 ч приводит к координации bipy по атомам Cr^{III} с образованием модифицированного каркаса MIL-101-bipy, что подтверждается появлением в ИК-спектре полученного образца линии при 1067 см⁻¹ [580]. По данным элементного анализа в полученном MIL-101-bipy на каждую формульную единицу координационного полимера приходится три молекулы 4,4'-бипиридина, т.е. у каждого атома хрома каркаса аква-лиганд замещается на 4,4'-бипиридин. Дополнительное промывание толуолом не приводит к уменьшению содержания азота в образце, что подтверждает прочное связывание bipy с каркасом.

3.3.3.1.3 Взаимодействие MIL-101-bipy с K₄{Re₆S₈}(HCOO)₆

Соединение MIL-101-bipy было использовано для усиления взаимодействия с раствором кластерного комплекса K₄{Re₆S₈}(HCOO)₆. В результате синтезировано соединение {Re₆S₈}@MIL-101-bipy, в котором кластерное ядро и металл-органический каркас связаны друг с другом посредством дитопного ароматического лиганда bipy. По данным элементного анализа мольное отношение металлов Cr/Re в полученном соединении составляет 1,79, что соответствует 0,28 кластерным комплексам на одну формульную единицу MIL-101-bipy. Таким образом, на одну мезополость приходится 3,17 кластерных комплексов. По данным РФА такая модификация MIL-101 не влияет на структуру каркаса, о чем свидетельствует сохранение положения пиков в наиболее характеристичной области небольших углов (рис. 201).

3.3.3.1.4 Текстуальные характеристики полученных соединений

Пористая структура полученных соединений исследована с помощью низкотемпературной адсорбции азота. Параметры пористой структуры и величины удельной поверхности исследованных образцов приведены в таблице 71.

Т а б л и ц а 71

Параметры пористой структуры MIL-101, $\{Re_6S_8\}(HCOO)_6@MIL-101$, MIL-101-bipy и $\{Re_6S_8\}@MIL-101-bipy$

Соединение	Удельная площадь поверхности, м ² /г		V _{пор} , мл/г	V _{ads} (N ₂), см ³ /г
	Ленгмюр	БЭТ		
Cr-MIL-101	5760	3860	1.89	1225
$\{Re_6S_8\}(HCOO)_6@MIL-101$	1995	1390	0.71	460
MIL-101-bipy	1710	1380	0.69	450
$\{Re_6S_8\}@MIL-101-bipy$	930	675	0.39	250

Как видно из таблицы 71, в ряду MIL-101 > $\{Re_6S_8\}(HCOO)_6@MIL-101 \approx MIL-101-bipy > \{Re_6S_8\}@MIL-101-bipy$ происходит уменьшение как площади удельной поверхности, так и объема пор. Такие изменения выглядят логичными: вследствие замены аква-лигандов у каждого атома хрома в исходном MIL-101 на 4,4'-бипиридин мольная масса координационного полимера увеличивается на ~40% (от ~950 г·моль⁻¹ для MIL-101 до ~1350 г·моль⁻¹ для MIL-101-bipy); заполнение полостей MIL-101 тяжелыми кластерными комплексами также приводит к значительному увеличению мольной массы образующихся соединений: от ~950 г·моль⁻¹ для MIL-101 до ~1400 г·моль⁻¹ для $\{Re_6S_8\}(HCOO)_6@MIL-101$ и ~1700 г·моль⁻¹ для $\{Re_6S_8\}@MIL-101-bipy$. Важно, что для MIL-101-bipy и $\{Re_6S_8\}@MIL-101-bipy$ наряду с изменением текстурных характеристик наблюдается также существенное изменение формы изотермы (рис. 203).

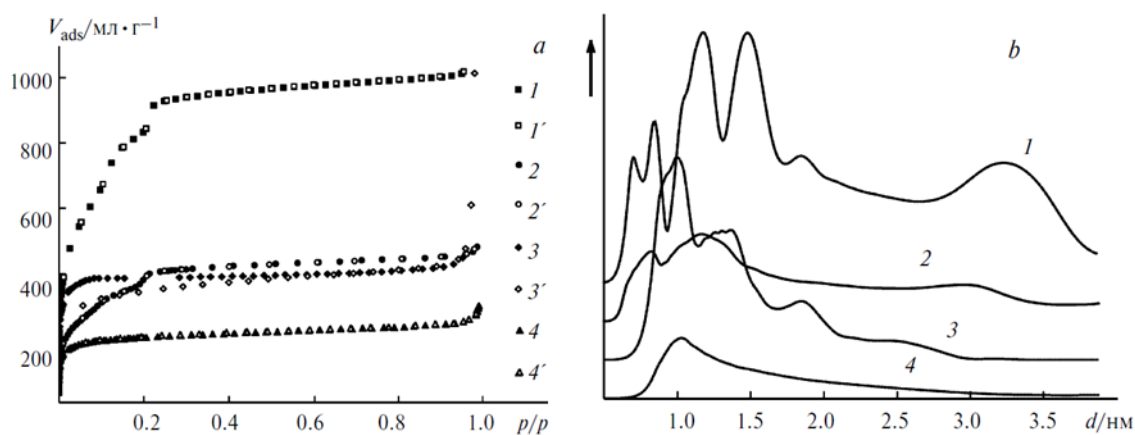


Рис. 203. Изотермы низкотемпературной адсорбции (1–4) и десорбции (1'–4') азота (слева); рассчитанные по методу Саито-Фоли кривые распределения пор по размерам (справа) для MIL-101 (1, 1'), $\{Re_6S_8\}(HCOO)_6@MIL-101$ (2, 2'), MIL-101-bipy (3, 3') и $\{Re_6S_8\}@MIL-101-bipy$ (4, 4')

Изотерма низкотемпературной адсорбции MIL-101 относится к IV типу (по классификации ИЮПАК) и характерна для мезопористых соединений. На изотерме присутствуют два перегиба, отвечающие двум типам мезополостей. Такой же вид изотермы

наблюдается для $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]@\text{MIL-101}$. Изотермы для MIL-101-bipy и $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}@\text{MIL-101-bipy}$ относятся к I типу, характерному для микропористых соединений. Такие существенные изменения могут быть связаны с блокированием мезополостей координированными молекулами 4,4'-бипиридина.

В структуре MIL-101 мезополости доступны через пентагональные и гексагональные окна диаметрами ~ 11 и 15 \AA соответственно. Координационно связанные молекулы воды образуют угол $\sim 56^\circ$ с плоскостью окон. При замене воды на больший по размерам 4,4'-бипиридин диаметр окон существенно уменьшается. Изотерма сорбции азота для MIL-101-bipy при $T = 77\text{K}$ соответствует микропористому соединению, а на кривой распределения пор по размерам пропадают максимумы, отвечающие мезопорам (рис. 203). Тем не менее при обработке MIL-101-bipy раствором $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6\}]$ в воде при $\sim 20^\circ\text{C}$ эффективно происходит включение октаэдрических кластеров в мезопоры с образованием $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}@\text{MIL-101-bipy}$, что можно объяснить существенно более сильным колебательным движением координированных молекул bipy при $\sim 20^\circ\text{C}$ по сравнению с температурой жидкого азота.

3.3.3.1.5 Люминесцентные свойства

Были записаны спектры люминесценции полученных кластер-содержащих координационных полимеров, а также исходного MIL-101 (рис. 204). В спектрах наблюдается характерная для терефталат-иона и координационных полимеров на его основе интенсивная полоса с максимумом в районе 430 нм [581-583]. Кроме того, в спектрах $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]@\text{MIL-101}$ и $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}@\text{MIL-101-bipy}$ регистрируется широкая эмиссия кластерного комплекса в красной области спектра в диапазоне от ~ 550 до >950 нм. Интенсивность «кластерной» люминесценции гибридного соединения $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}@\text{MIL-101-bipy}$, в котором кластерные комплексы «пришиты» с помощью дитопного лиганда, существенно ниже, чем интенсивность люминесценции $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]@\text{MIL-101}$ с включенными кластерными комплексами (рис. 204). По всей видимости, это связано с появлением альтернативного маршрута диссипации энергии при образовании единой системы «кластерное ядро + сопряженный дитопный лиганд + металл-органический каркас». Интенсивность люминесценции кластерного комплекса в соединении включения $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]@\text{MIL-101}$ существенно ниже, чем для исходного соединения $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]$, что, по-видимому, связано с частичным поглощением излучения кластерного комплекса самим каркасом (рис. 204). Перекрытие спектра люминесценции $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]$ и спектра поглощения координационного полимера MIL-101 также приводит к смещению максимума спектра эмиссии кластерного комплекса в длинноволновую область. Это связано с передачей части энергии эмиссии в коротковолновой области на координационный полимер. В спектре $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]@\text{MIL-101}$ максимум люминесценции находится в районе 710 нм, а максимум спектра люминесценции комплекса $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]$ в водном растворе – при 672 нм [395].

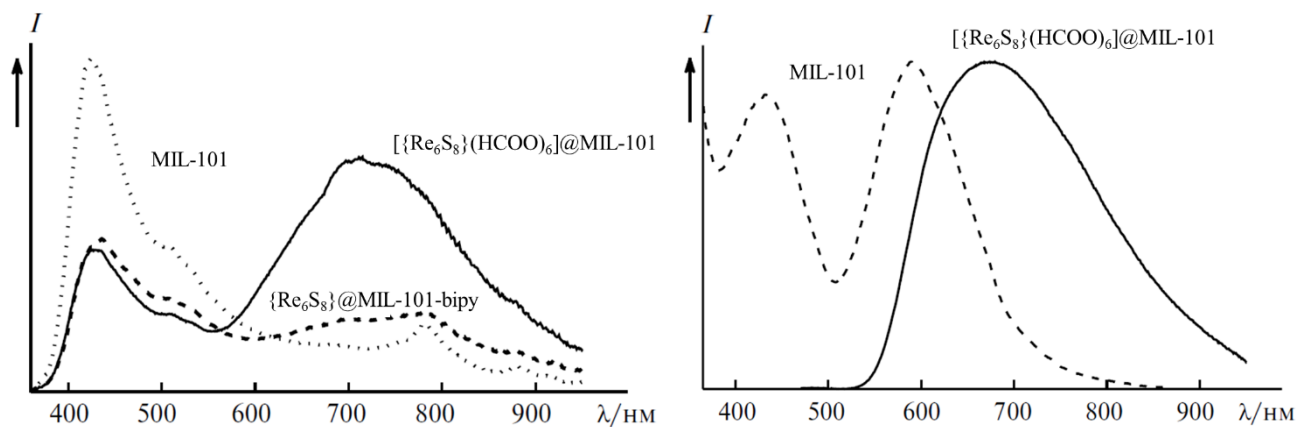


Рис. 204. Корректированные спектры люминесценции MIL-101 и гибридных соединений $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{HCOO})_6@MIL-101$ и $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}@MIL-101\text{-bipy}$ (слева); нормализованные спектры поглощения порошкового образца MIL-101 и люминесценции водного раствора $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{HCOO})_6$ (справа)

Таким образом, исходя из мезопористого терефталата хрома(III) с каркасной структурой и водорастворимой калиевой соли анионного кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]^{4-}$ получены и охарактеризованы соединения включения $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6@MIL-101$ и координационно модифицированный каркас $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}@MIL-101\text{-bipy}$. Показано, что данные гибридные соединения проявляют фотолюминесценцию, причем спектры эмиссии содержат как полосы, характерные для металл-органического каркаса, так и полосу, присущую кластерному комплексу. Вследствие образования альтернативного маршрута диссипации энергии при ковалентном связывании кластерного комплекса с каркасом через дитопный лиганд интенсивность красной люминесценции координационно модифицированного каркаса $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}@MIL-101\text{-bipy}$ существенно ниже, чем в случае соединения включения $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6@MIL-101$. В свою очередь, $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6@MIL-101$ люминесцирует значительно слабее, чем исходный комплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]^{4-}$, что обусловлено перекрытием спектра эмиссии $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]^{4-}$ и спектра поглощения координационного полимера MIL-101.

3.3.3.2 *Материалы на основе кластерных комплексов молибдена и MIL-101*

Несмотря на успех получения двух новых соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов рения и MIL-101, основной нашей целью является получение устойчивых коллоидных систем, содержащих именно октаэдрические кластерные комплексы молибдена. По этой причине, было изучено включение кластерных комплексов молибдена, а именно $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ в MIL-101, а также его модифицированное производное.

3.3.3.2.1 *Включение кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ в MIL-101*

Включение кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ в MIL-101 проводили посредством простой пропитки дисперсии МОКП раствором кластера в CH_2Cl_2 . В связи с отсутствием каких-либо функциональных групп в полимере, очевидно, что пропитка

приводит к образованию соединения включения $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ с типом взаимодействия «гость-хозяин», по аналогии с $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]@\text{MIL-101}$. Изучение полученного соединения методом элементного анализа EDS показало, что соотношение Cr/Mo в образце равно 8,37, что соответствует 0,06 молекул комплекса на формульную единицу MIL-101 или $\sim 0,7$ молекул комплекса на каждую мезополость.

3.3.3.2.2 Модификация MIL-101 дитопным лигандом, пиразином

Не смотря на простоту включения комплексов в полости МОКП, сильного электростатического взаимодействия с каркасом недостаточно для их надежного удержания внутри пор, и они легко высвобождаются при смене среды. Для более прочного связывания комплексов мы использовали подход, примененный для гексаформиатного комплекса рения, а именно использование дополнительного функционального (дитопного) лиганда. В качестве данного лиганда, в данном случае был выбран пиразин, имеющий в пара-положении два донорных атома азота, поскольку он “короче”, чем использованный в работе с комплексом рения 4,4'-бипиридин. Для этого MIL-101 был модифицирован путем взаимодействия с раствором пиразина в толуоле, как описано в работе [583]. При этом происходит частичное замещение координированных к атому хрома молекул воды на пиразин. Наличие второго атома азота в пиразине позволяет координировать к нему комплекс с образованием ковалентной связи.

3.3.3.2.3 Взаимодействие MIL-101-пуз с $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$

Соединение состава $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-пуз}$ было получено аналогично $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$, пропитыванием MIL-101-пуз раствором $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ в CH_2Cl_2 . Мы предположили, что взаимодействие $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ с MIL-101-пуз приведет к замещению высоко лабильных нитратных лигандов и образованию ковалентной связи Mo–N. Изучение полученного соединения методом элементного анализа EDS показало, что соотношение Cr/Mo в образце равно 3,83, что соответствует 0,13 молекул комплекса на формульную единицу MIL-101-пуз или $\sim 1,47$ молекул комплекса на каждую мезополость. Можно заметить, что модификация координационного полимера увеличила количество включаемого комплекса больше, чем в два раза, что косвенно подтверждает гипотезу об образовании ковалентных связей.

3.3.3.2.4 Текстульные характеристики полученных соединений

Порошковые рентгеновские дифрактограммы MIL-101, MIL-101-пуз, а также $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-пуз}$ приведены на рис. 205. Из полученных данных можно видеть, что как модификация MIL-101, так и включение кластерного комплекса, не влияют на кристаллическую структуру координационного полимера.

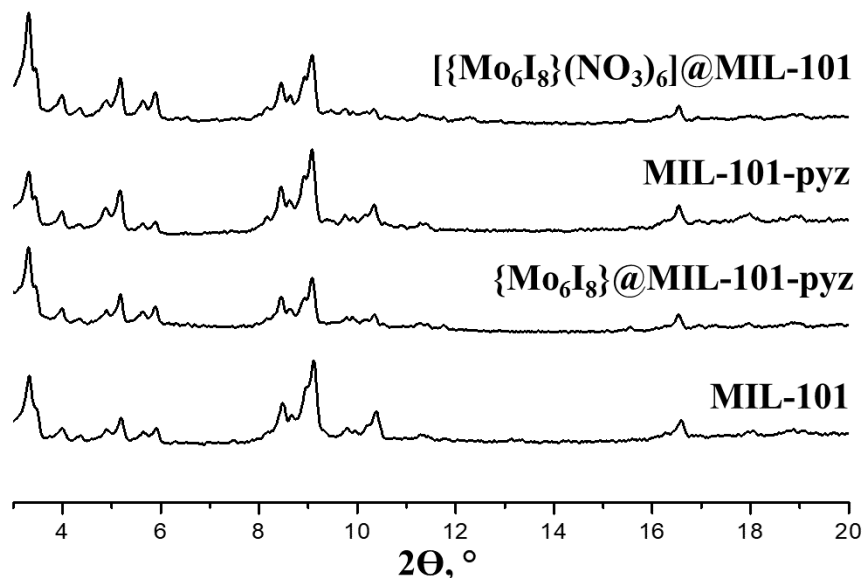


Рис. 205. Рентгеновские дифрактограммы MIL-101, MIL-101-pyz, $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]\text{@MIL-101}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{@MIL-101-pyz}$

Также методом низкотемпературной адсорбции азота для всех соединений была изучена удельная площадь поверхности и рассчитаны размеры пор (таблица 72). Согласно расчетам, MIL-101 и MIL-101-pyz являются высокопористыми, однако в случае MIL-101-pyz наблюдается небольшое снижение площади поверхности, адсорбционной емкости и размера пор. В тоже время $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]\text{@MIL-101}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{@MIL-101-pyz}$ демонстрируют еще более низкие значения по сравнению с исходными соединениями. Очевидно, что данная тенденция к снижению показателей обусловлена включением молекул комплексов и/или пиразина в поры и, как следствие, снижением их объема. Таким образом, полученные соединения в некоторой степени сохраняют пористую структуру исходного MIL-101 с умеренным уменьшением показателей.

Т а б л и ц а 72

Значения удельной площади поверхности и объема пор MIL-101, $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]\text{@MIL-101}$, MIL-101-pyz и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{@MIL-101-pyz}$

Соединение	Удельная площадь поверхности, м ² /г		V _{пор} , см ³ /г	V _{ads} (N ₂), см ³ /г
	Ленгмюр	БЭТ		
MIL-101	4695	3256	1,57	1300
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]\text{@MIL-101}$	3236	2287	1,11	719
MIL-101-pyz	4290	3055	1,47	953
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{@MIL-101-pyz}$	3023	2243	1,13	732

3.3.3.2.5 Стабильность полученных соединений в воде

Предположительно, образование ковалентных связей между матрицей и кластерным комплексом должно было увеличить стабильность системы в целом и предотвратить вымывание комплекса из пор. Для того, чтобы подтвердить данную теорию материалы

$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-pyz}$ помещали в фосфатный буферный раствор при $\text{pH} = 7,4$ и выдерживали в течение 24 часов. В качестве контроля использовали MIL-101 и MIL-101-pyz, которые выдерживали в тех же экспериментальных условиях. После проведения экстракции и последующего центрифугирования было обнаружено, что в случае $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ раствор над осадком (супернатант) был окрашен в желтый цвет (рис. 206). Напротив, в случае соединения $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-pyz}$ супернатант был бесцветным, что наглядно подтверждает повышение стабильности системы при образовании ковалентных связей Mo–N.

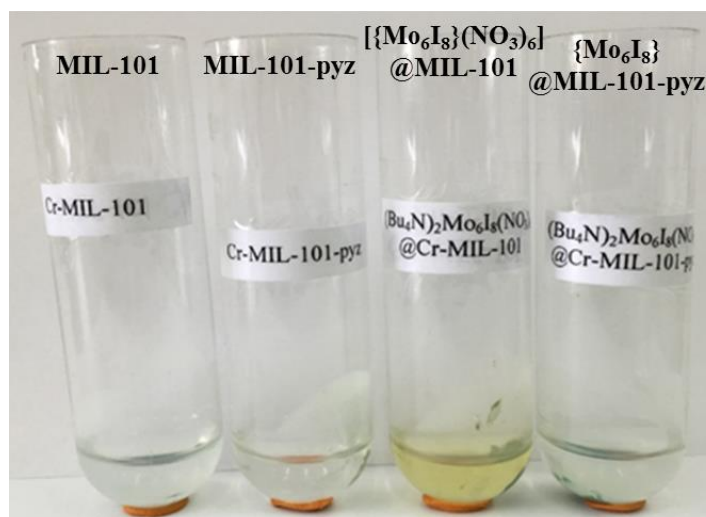


Рис. 206. Растворы, полученные после экстракции MIL-101, MIL-101-pyz, $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-pyz}$

Поскольку исходный кластерный комплекс **3** не растворим в воде, мы предположили, что одновременно с вымыванием комплекса из пор полимера происходит его гидролиз с образованием водорастворимых форм аквагидроксо комплекса. Для подтверждения теории был проведен дополнительный эксперимент, в котором комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ помещали в воду и выдерживали в течение 24 часов. По прошествии суток наблюдалось практически полное растворение комплекса в воде с образованием оранжевого раствора. Окрашенный супернатант и раствор $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ в воде были изучены с помощью электроспрей масс-спектрометрии (ESI-MS). Полученные масс-спектры показали, что оба раствора идентичны по составу (рис. 207а). В области m/z от 810 до 900 (положительная область) наблюдался богатый набор сигналов со сложной структурой. Детальный анализ спектра показал наличие ряда форм, образовавшихся при гидролизе комплекса, т.е. при замене внешних лигандов NO_3^- на H_2O и OH^- , а именно $(\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})^{2+}$ и $(\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot y\text{H}_2\text{O})^{2+}$ (где $x = 1-9$ и $y = 0-6$). Симуляция пиков отдельных форм и их последующее математическое сложение позволило получить спектр, который идеально совпал с практическим (рис. 207б, 208). Стоит отметить, что повышение pH до физиологического значения 7,4 привело к осаждению комплекса из раствора в виде нейтрального соединения $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (рис. 209).

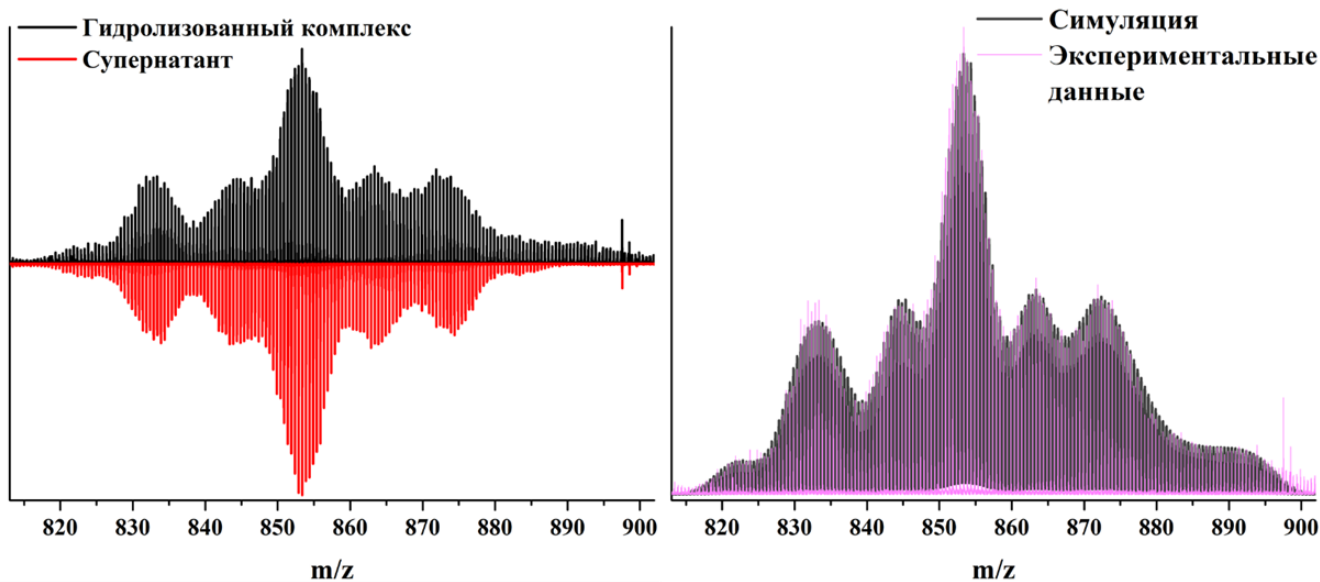


Рис. 207. Сравнение масс-спектров гидролизованного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ и раствора, полученного после экстракции $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ (слева); сравнение масс-спектра супернатанта и спектра, полученного сложением набора пиков от форм $(\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})^{2+}$ и $(\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot y\text{H}_2\text{O})^{2+}$ ($x = 1-9$ и $y = 0-6$) (справа)

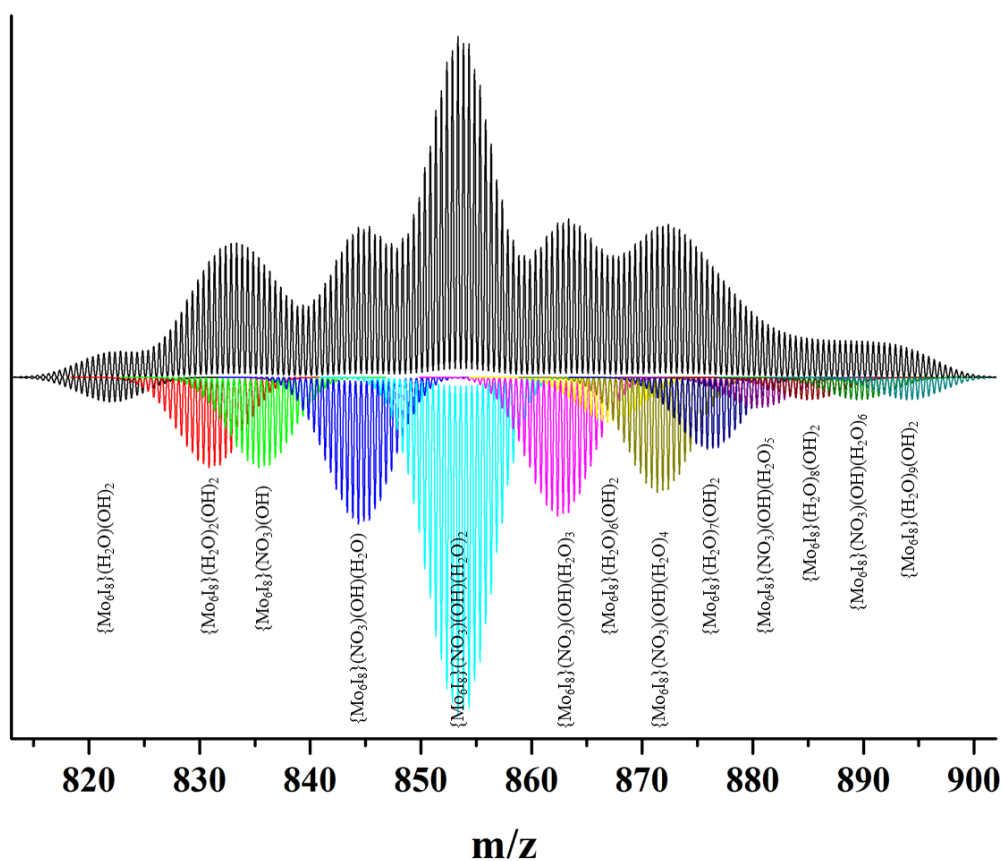


Рис. 208. Масс-спектр, полученный сложением набора пиков от форм $(\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})^{2+}$ и $(\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot y\text{H}_2\text{O})^{2+}$ ($x = 1-9$ и $y = 0-6$)

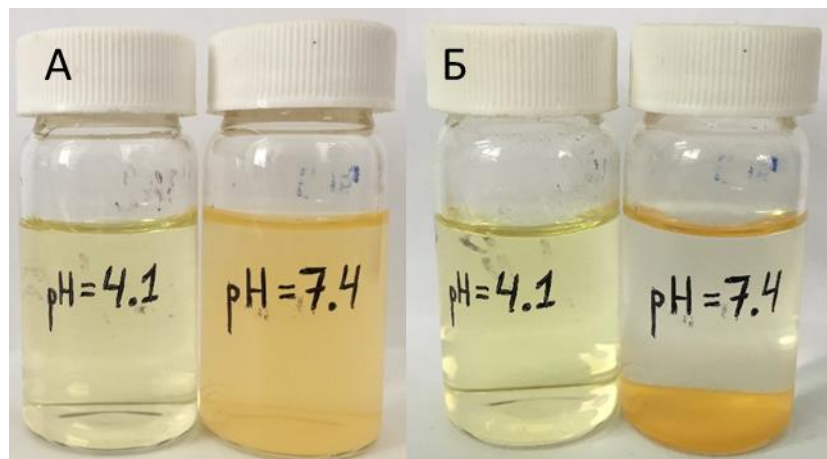


Рис. 209. Растворы комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ в воде после гидролиза при разных рН: сразу после доведения рН до 7,4 добавлением КОН (А) и по прошествии 12 часов (Б)

3.3.3.2.6 Люминесцентные свойства

Люминесцентные свойства были изучены для порошковых образцов исходного MIL-101, соединений $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-puz}$, а также из гидролизованного комплекса **3** как в аэрированном, так и в деаэрированном водных растворах. Спектры эмиссии приведены на рис. 210, а длины волн максимума эмиссии ($\lambda_{\text{эм}}$), значения абсолютных квантовых выходов ($\Phi_{\text{эм}}$) и времен жизни эмиссии ($\tau_{\text{эм}}$) – в таблице 73. Несмотря на то, что красную люминесценцию образцов можно отчетливо видеть невооруженным глазом, значения квантовых выходов люминесценции образцов на основе MIL-101 находятся вне пределов определения интегрирующей сферы, т.е. $<0,01$.

На представленных спектрах материалов можно наблюдать два относительно узких пика люминесценции с максимумами на ~ 430 нм и ~ 780 нм (рис. 210). Эти пики принадлежат собственной люминесценции MIL-101 и их можно отнести к переносу заряда с лиганда на металл (430 нм) [582, 584, 585] и электронному переходу ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в атомах Cr(III) (780 нм) [119, 182]. В тоже время, широкий пик люминесценции с максимумом на ~ 700 нм в случае $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-puz}$ определенно относится к люминесценции кластерного комплекса молибдена, включенного в МОКП. Заметим, что интенсивность эмиссии комплекса в случае $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-puz}$ значительно ниже, чем для $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ (рис. 210). Подобное различие в интенсивностях, а также в значениях времен жизни эмиссии (таблица 73), может быть объяснено различным составом комплекса внутри полимера, т.е. различным лигандным окружением кластерного ядра $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$. В случае $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-puz}$ происходит замещение нитратных лигандов на молекулы пиразина, что, по-видимому, отрицательно сказывается на люминесцентных свойствах комплекса. Подобное уменьшение интенсивности эмиссии кластерных комплексов уже было показано в литературе на примере материала на основе PS-SH, в котором при включении комплекса в матрицу происходило замещение внешних нитратных лигандов на $-\text{S}^-$ и для материала наблюдалась более низкая интенсивность люминесценции.

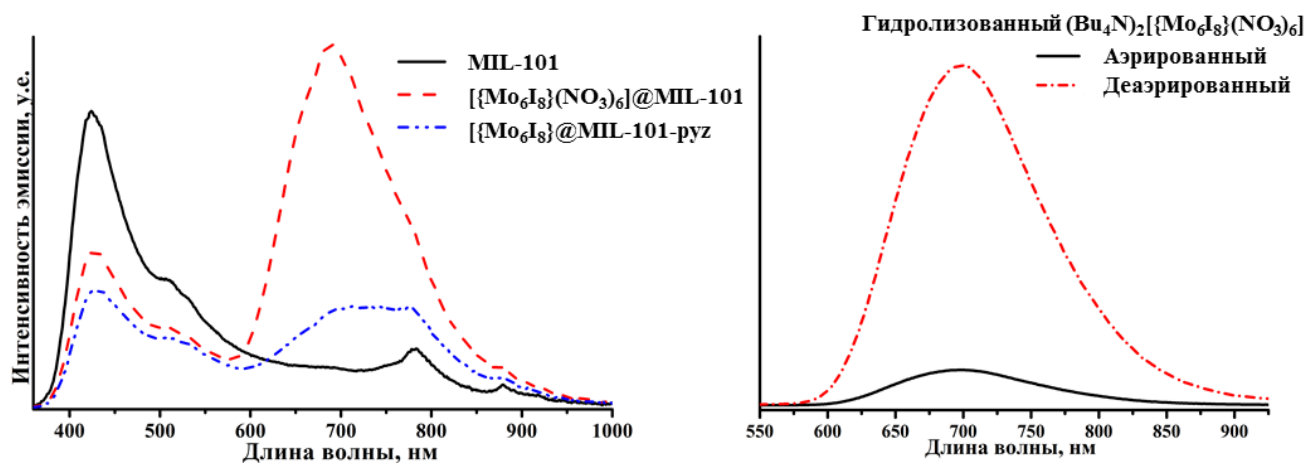


Рис. 210. Спектры люминесценции MIL-101, $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NO}_3)_6$ @MIL-101 и $[\text{Mo}_6\text{I}_8]$ @MIL-101-pyz (слева) и гидролизованного $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NO}_3)_6$ (справа)

Т а б л и ц а 73

Параметры люминесценции MIL-101, $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NO}_3)_6$ @MIL-101 и $[\text{Mo}_6\text{I}_8]$ @MIL-101-pyz и гидролизованного $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NO}_3)_6$

Вещество	Порошок		
	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$
MIL-101	424, 783	0,14	< 0,01
$[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NO}_3)_6$ @MIL-101	424, 690	0,58	< 0,01
$[\text{Mo}_6\text{I}_8]$ @MIL-101-pyz	431, 740	0,60	< 0,01
гидролизированный $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NO}_3)_6$	<i>аэрированный</i>		
	700	8,16	0,02
	<i>деаэрированный</i>		
	700	55,30	0,11

* $\tau_0 = \tau_1 \times A_1 + \tau_2 \times A_2$ – среднее время жизни люминесценции по амплитуде

С другой стороны, координация ядра $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ пирозиновыми лигандами создала альтернативный путь рассеяния энергии «кластерное ядро \rightarrow молекула пирозина \rightarrow координационный полимер». Такой эффект также был продемонстрирован на примере MIL-101-bipy, пропитанного раствором $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{HCOO})_6]^{4-}$. При этом наблюдалось аналогичное снижение интенсивности люминесценции по сравнению с исходным комплексом. Однако, в отличие от соединений включения, содержащих комплексы рения, $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NO}_3)_6$ @MIL-101 и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ @MIL-101-pyz проявляют более выраженные люминесцентные свойства, что делает их более перспективными для изучения на биологических объектах. Также следует отметить, что фотофизические характеристики кластерных комплексов сильно зависят от присутствия кислорода и его концентрации. Например, деаэрированный водный раствор гидролизованного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NO}_3)_6$ продемонстрировал примерно в 7 раз более длинное время жизни эмиссии и на порядок более высокое значение квантового выхода, по сравнению с аэрированным раствором.

3.3.3.2.7 Оценка эффективности фотосенсибилизации процесса генерации синглетного кислорода

Прежде чем перейти к изучению влияния кластер-содержащих материалов на основе MIL-101 на биологические объекты, была оценена эффективность фотосенсибилизации процесса генерации синглетного кислорода *in situ*. Так как соединения $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-pyz}$ являются достаточно пористыми для проникновения молекулярного кислорода, было проведено исследование их способности к генерации синглетного кислорода. Для этого, был использован 2,3-дифенил-*пара*-диоксен, как описано в предыдущих главах. Рассчитанные степени конверсии 2,3-дифенил-*пара*-диоксена после облучения светом с $\lambda \geq 400$ нм в присутствии материалов в течение различного времени приведены в таблице 74.

Т а б л и ц а 74

Конверсия 2,3-дифенил-*пара*-диоксена в этиленгликоль дибензоат в присутствии MIL-101, $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$, MIL-101-pyz и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-pyz}$ после облучения видимым светом

Образец	Конверсия, %		
	1 ч	3 ч	5 ч
MIL-101	0,1	0,5	0,5
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$	1,0	2,4	5,8
MIL-101-pyz	0	1,1	1,2
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-pyz}$	0,3	1,9	5,4

Можно заметить, что кластер-содержащие материалы демонстрируют удовлетворительную активность в генерации синглетного кислорода, тогда как для MIL-101, а также для MIL-101-pyz наблюдается лишь незначительная конверсия 2,3-дифенил-*пара*-диоксена. Более того, активность генерации синглетного кислорода $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-pyz}$ практически одинакова, несмотря на значительно более высокое содержание комплекса в $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-pyz}$.

3.3.3.3 Биологические свойства материалов на основе кластерных комплексов молибдена и MIL-101

Для изучения, соединения на основе кластерных комплексов молибдена и MIL-101, прежде всего необходимо получить вещества, способные образовывать стабильные дисперсии. В действительности, MIL-101, который был использован для получения соединений с кластерными комплексами молибдена после ультразвуковой обработки приводит к образованию дисперсии стабильной в течение нескольких часов. По данным ПЭМ подобные дисперсии содержат кристаллический порошок MIL-101 с размером кристаллов около 100-200 нм (рис. 211).

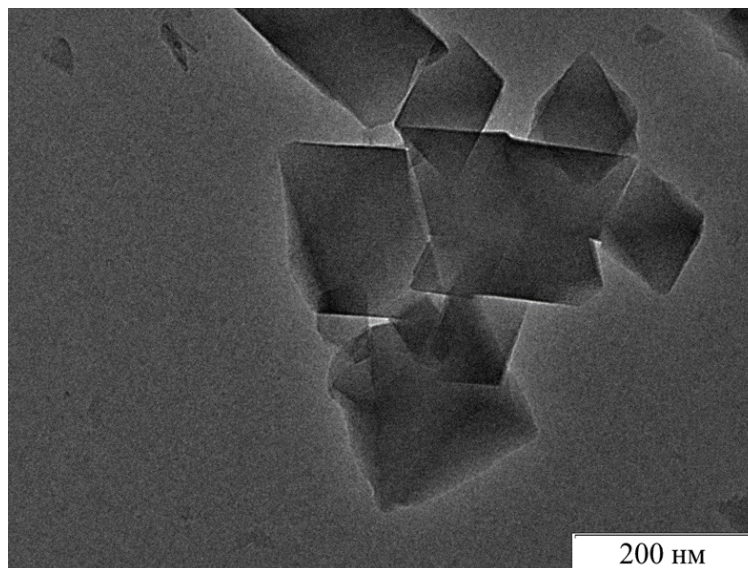


Рис. 211. Изображения наночастиц MIL-101, полученные с помощью ПЭМ

3.3.3.3.1 Оценка цитотоксичности материалов, МТТ-тест

Токсичность соединений играет решающую роль для их применения в различных биомедицинских приложениях и является первичным критерием их отбора. Известно, что хромсодержащие соединения, особенно соединения Cr^{VI} , в основном обладают высокой токсичностью. В данной работе было использовано высокостабильное соединение MIL-101, содержащее Cr^{III} , токсичность которого намного ниже, чем для соединений Cr^{VI} . В ходе исследований мы оценили влияние исходного MIL-101, MIL-101-пуз и кластер-содержащих соединений на жизнедеятельность клеток Нер-2 с использованием МТТ-теста. Было показано, что MIL-101 и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6@\text{MIL-101}$ не оказывают значимого влияния на жизнедеятельность клеток (т.е. жизнеспособность клеток составляет более 80%) в диапазоне концентраций от 0,5 мкг/мл до 125 мкг/мл. Концентрации полумаксимального ингибирования (IC_{50}) для MIL-101 и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6@\text{MIL-101}$ составили 744 ± 16 мкг/мл и 535 ± 48 мкг/мл соответственно. В тоже время соединения MIL-101-пуз и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-пуз}$ оказывают более сильное влияние на метаболическую активность клеток. Например, жизнеспособность клеток после инкубации с MIL-101-пуз и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-пуз}$ была ниже 80% в том же диапазоне концентраций до 125 мкг/мл. Значения IC_{50} составили 407 ± 26 мкг/мл и 339 ± 16 мкг/мл соответственно (рис. 212).

Таким образом, полученные результаты показывают, что в обоих случаях включение кластерного комплекса в полимер приводит к увеличению токсичности в сравнении с исходными матрицами. В тоже время наблюдается и значительная разница в токсичности самих матриц – модифицированный пиразинном MIL-101-пуз имеет практически в два раза более низкое значение IC_{50} (т.е. обладает большей цитотоксичностью) в сравнении с исходным MIL-101. Также стоит отметить, что из-за большой разницы в токсичностях матриц, кластер-содержащий $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6@\text{MIL-101}$ является менее токсичным, чем даже чистый MIL-101-пуз.

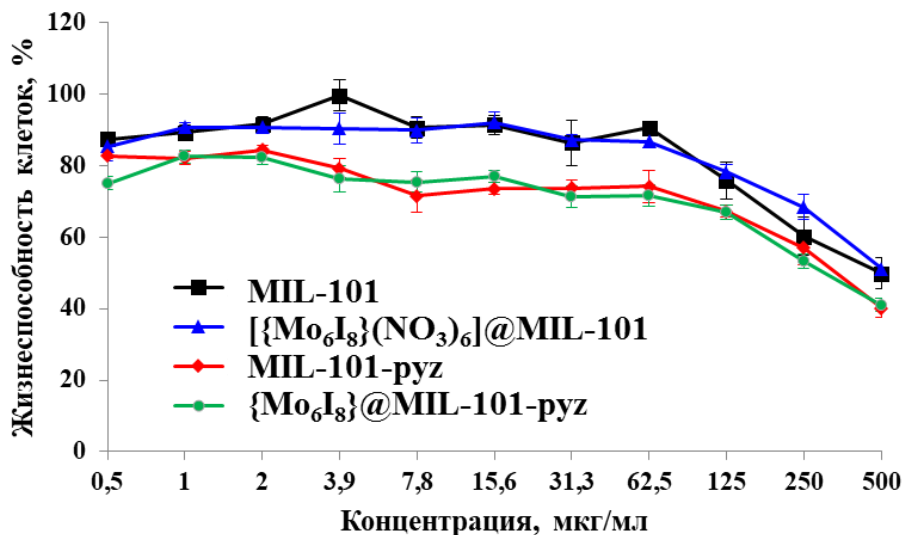


Рис. 212. Влияние MIL-101, MIL-101-pyz, $\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6\}@MIL-101$ и $\{Mo_6I_8\}@MIL-101-pyz$ на жизнеспособность клеток линии Нер-2

3.3.3.3.2 Внутриклеточное проникновение и локализация

Для оценки способности исходных МОКП и кластер-содержащих соединений проникать в клетку и изучения их внутриклеточного распределения использовался метод КЛСМ (клетки линии Нер-2) (рис. 213). Полученные изображения демонстрируют, что все изученные соединения не проникают во внутриклеточное пространство, а лишь налипают на поверхность клеточную мембрану. Интересным является тот факт, что после инкубации клеток с $\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6\}@MIL-101$ наблюдается красная флуоресценция, распределенная по всей цитоплазме клетки, что свидетельствует о проникновении флуоресцентного вещества внутри клеток. Поскольку распределение красной флуоресценции внутри цитоплазмы было однородным, можно предположить, что кластерные комплексы, включенные в $\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6\}@MIL-101$, высвобождаются из каркаса MIL-101 во время инкубации и диффундируют через клеточную мембрану в цитоплазму (рис. 213). Данный эффект наглядно демонстрирует, что матрица MIL-101 обеспечивает доставку кластерных комплексов до клеточной мембраны без их удаления из пор или повреждения, после чего кластерные комплексы высвобождаются и проникают в цитоплазму. Напротив, в случае инкубации клеток с $\{Mo_6I_8\}@MIL-101-pyz$ красная люминесценция наблюдалась исключительно на поверхности клеток. По-видимому, это связано с неспособностью MIL-101-pyz проникать через клеточную мембрану, а также сильного связывания кластерных комплексов с металлоорганическим координационным полимером.

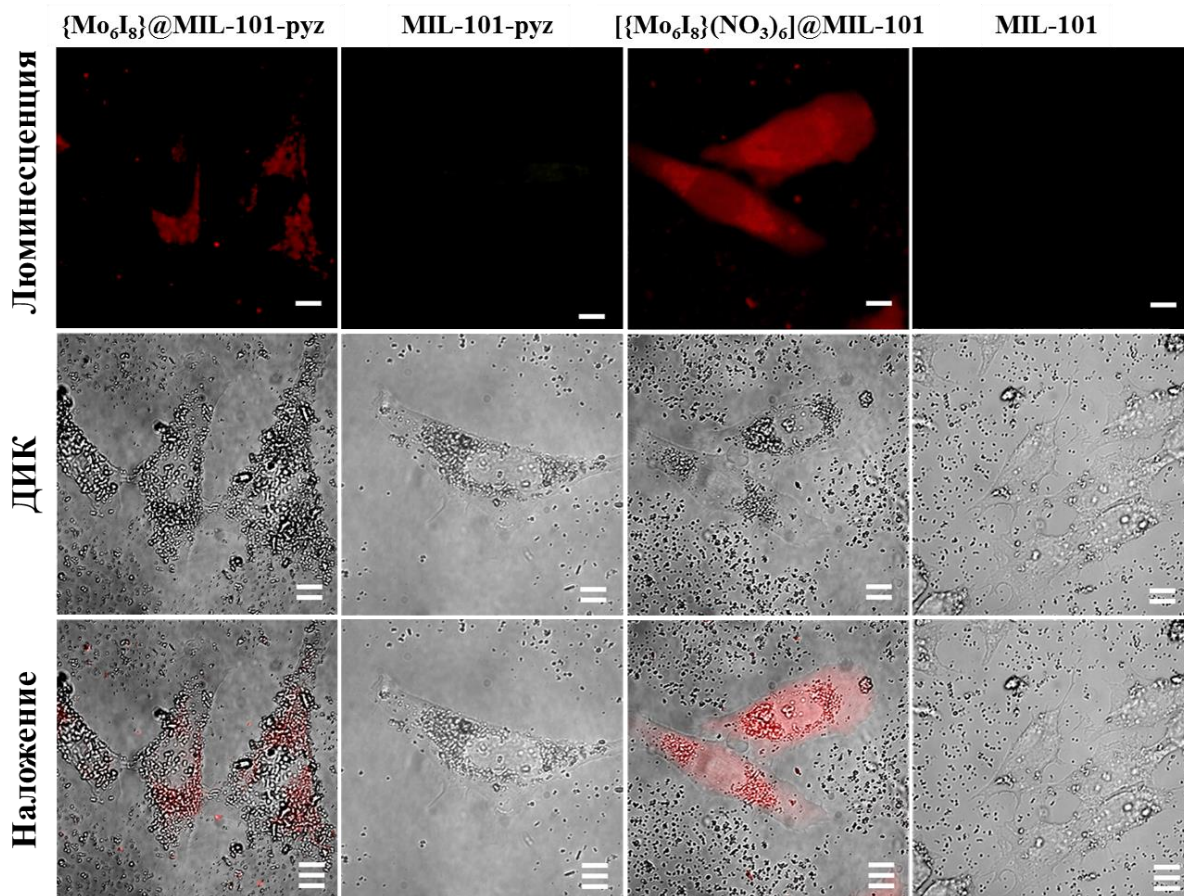


Рис. 213. Снимки клеток линии Нер-2 после инкубации с материалами, полученные с помощью метода КЛСМ

3.3.3.3.3 Генерация активных форм кислорода в живых клетках

Как было показано в п. 3.3.3.2.7, кластер-содержащие материалы $\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6@MIL-101$ и $\{Mo_6I_8\}@MIL-101-pyz$ способны фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода. Поскольку метод фотодинамической терапии (ФДТ) основан на генерации люминофорами различных видов активных форм кислорода (АФК), таких как синглетный кислород 1O_2 , который считается основным цитотоксическим агентом в ФДТ и индуцирует апоптоз опухолевых клеток, следующий этап исследования материалов заключался в детектировании и количественном определении уровня генерации АФК внутри клеток Нер-2, инкубированных с $\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6@MIL-101$. Для проведения исследования был выбран именно $\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6@MIL-101$, т.к. только в случае этого материала наблюдалось проникновение кластерного комплекса в цитоплазму клетки. Для детектирования наличия внутриклеточных АФК использовали 5,6-карбокситетракарбокси-2',7'-дихлорфлуоресцеиндиацетат (DCFH-DA), чувствительный к окислению различными АФК, включая 1O_2 . При окислении DCFH-DA переходит в флуоресцентную форму, что можно отчетливо детектировать методами флуоресцентной микроскопии. Клетки, инкубированные в чистой питательной среде и в присутствии H_2O_2 , использовали как отрицательный и положительный контроль соответственно. Полученные данные демонстрируют, что в присутствии H_2O_2 наблюдается яркая флуоресценция DCFH-DA, соответствующая количеству АФК, которая не зависит от облучения (рис. 214).

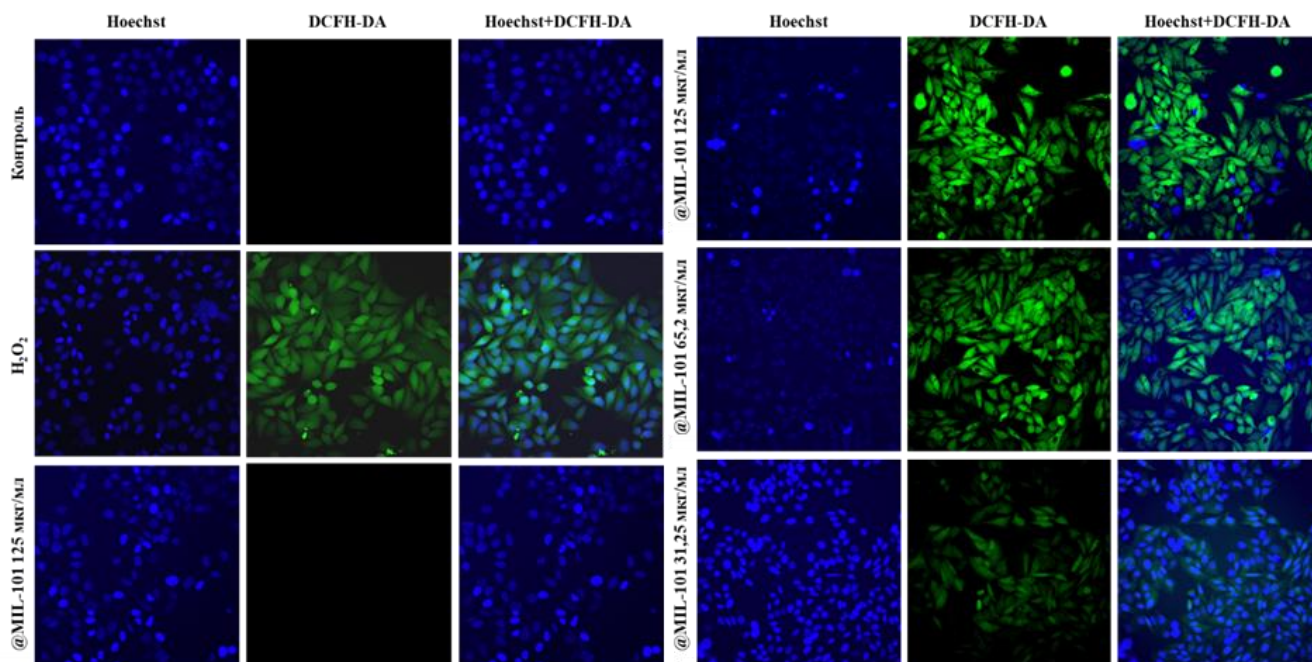


Рис. 214. Детектирование и количественное определение уровня генерации АФК внутри клеток Нер-2, инкубированных с H_2O_2 и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL}-101$ до облучения (слева); инкубированных с $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL}-101$ после облучения (справа); клетки окрашивали Hoechst 33342

В тоже время, количество АФК в клетках, инкубированных в чистой питательной среде, пренебрежимо мал как до, так и после облучения. После облучения светом внутри клеток, инкубированных в присутствии $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL}-101$, наблюдается ярко-зеленая флуоресценцию, что указывает на высокое количество АФК (рис. 214). Как можно видеть из рис. 215, количество АФК возрастает при увеличении концентрации материала. Таким образом, эти данные подтверждают, что $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL}-101$ способен генерировать АФК не только *in vitro* (см. главу 3.3.3.2.7), но также и в живых клетках.

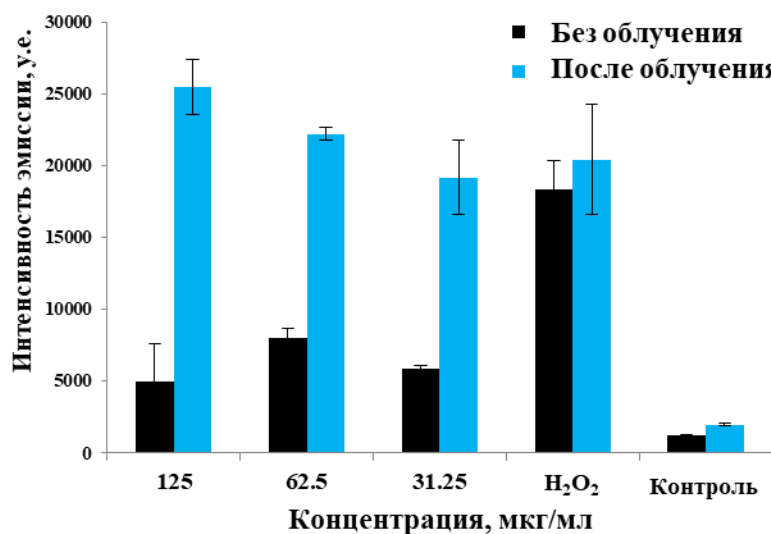


Рис. 215. Детектирование и количественное определение уровня генерации АФК внутри клеток Нер-2, инкубированных с $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL}-101$

3.3.3.3.4 Оценка фотоиндуцированной цитотоксичности

Таким образом, в ходе исследований было установлено, что кластерные комплексы, включенные в MIL-101, могут высвободиться из каркаса и проникать сквозь мембрану клеток Нер-2 в цитоплазму (рис. 213) и в тоже время внутри клеток они способны генерировать АФК (рис. 214-215). Оба этих фактора играют решающую роль в использовании $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ в качестве агента для фотодинамической терапии. В данном случае, $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101}$ -пуз можно было использовать в качестве отрицательного контроля, поскольку комплекс в нем прочно связан с каркасом и, таким образом, не может проникать в клетки в свободной форме. Для проведения эксперимента клетки Нер-2 инкубировали с соединениями $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101}$ -пуз, а затем облучали светом с $\lambda \geq 400$ нм и оценивали количество жизнеспособных, апоптотических и мертвых клеток. Полученные результаты представлены на рис. 216-217.

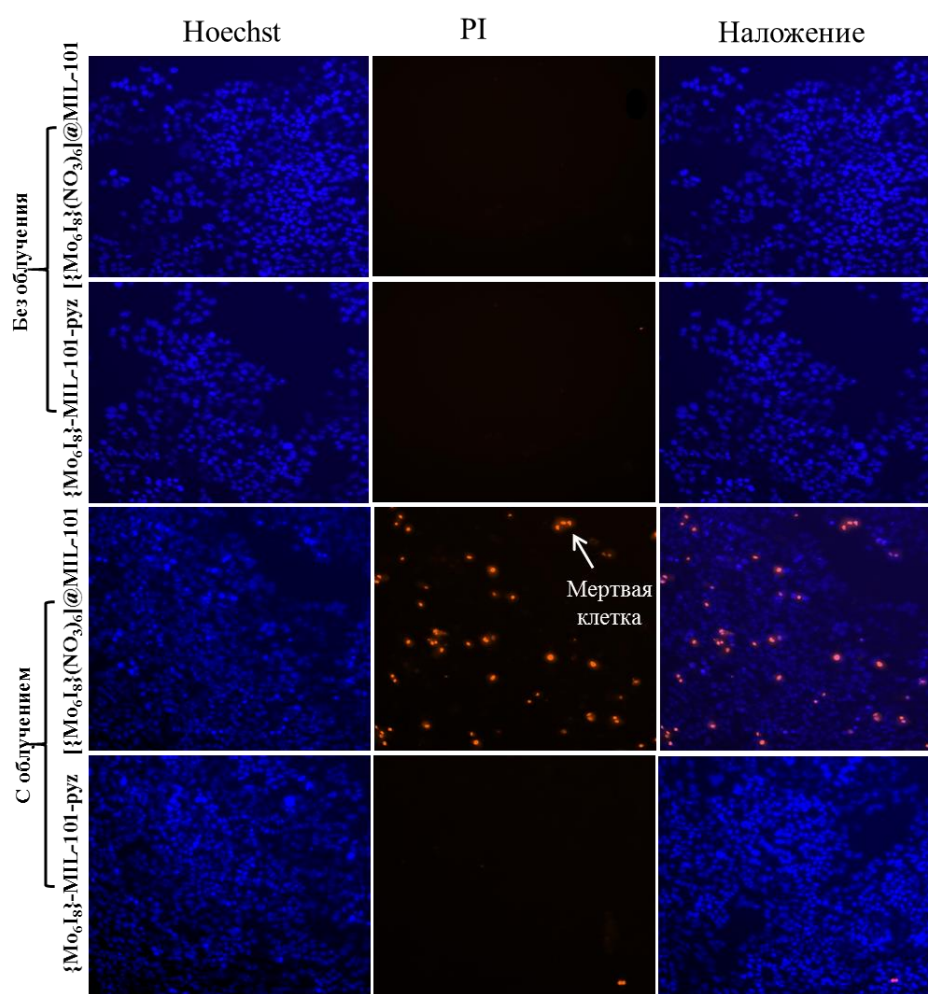


Рис. 216. Изображение, демонстрирующее действие $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{MIL-101}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101}$ -пуз на клетки линии Нер-2 до и после облучения. Анализ проводили с использованием метода двойного окрашивания Hoechst 33342/PI

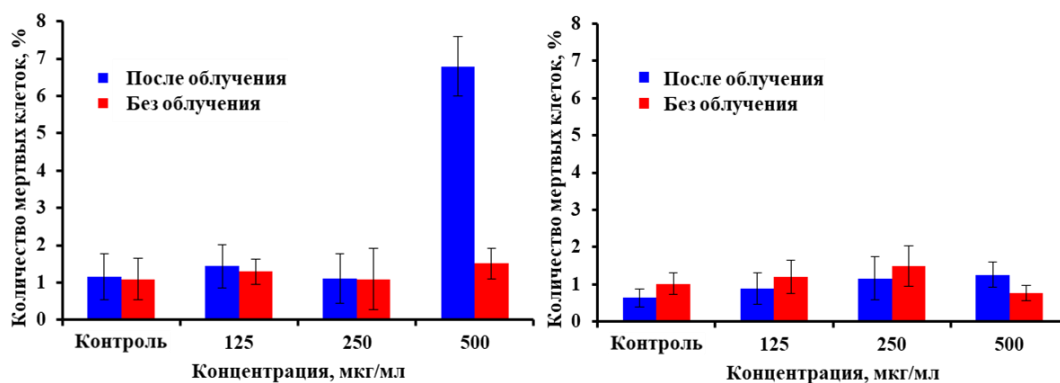


Рис. 217. Жизнеспособность клеток линии Нер-2, инкубированных с $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NO}_3)_6@\text{MIL-101}$ (слева) и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-ruz}$ (справа), через 4 часа после облучения и выраженная в процентах мертвых клеток

Было показано, что после облучения в случае клеток, инкубированных с $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NO}_3)_6@\text{MIL-101}$ в концентрации 500 мкг/мл, наблюдается гибель $7 \pm 1\%$ клеток, тогда как ни в контрольной группе, ни в клетках, инкубированных с $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101-ruz}$, мертвых клеток не было обнаружено.

Таким образом, в заключение п. 3.3.3 можно сказать, что система кластер/МОКП достаточно перспективна с точки зрения создания агентов для фотодинамической терапии, однако необходимо использовать как кластерные комплексы с более высокими фотофизическими и фотосенсибилизационными показателями, так и стабильные МОКП обладающие оптической прозрачностью в видимом диапазоне для более эффективного возбуждения кластерных комплексов.

3.3.4 Включение кластерных комплексов молибдена в частицы диоксида кремния

Еще одной матрицей, способной выступить в качестве стабильного биосовместимого носителя кластерных комплексов является нано/микроразмерный аморфный диоксид кремния. Использование диоксида кремния является, наверное, одним из самых разработанных направлений в области биомедицинских применений. Такое обширное изучение обусловлено рядом интересных свойств диоксида кремния. (1) SiO_2 обладает высокой химической стабильностью, инертностью и термической устойчивостью, что делает его идеальным кандидатом для создания материалов на его основе. (2) частицы SiO_2 обладают высокой коллоидной стабильностью благодаря (а) высокому электростатическому отталкиванию, так как его поверхность при нейтральных или щелочных pH заряжена отрицательно в связи с низким значением его изоэлектрической точки ($\text{pH} = 2-3$); (б) его поверхность имеет более низкую силу ван-дер-ваальсовых взаимодействий, нежели оксиды металлов. (3) SiO_2 прозрачен для света и магнетизма – он не поглощает свет и не влияет на магнитные поля, что позволяет допантам с разными свойствами при комбинировании в диоксиде кремния сохранять свои оптические и/или магнитные свойства. (4) поверхность SiO_2 является гидрофильной, а сам он признан нетоксичным и биосовместимым, что делает его пригодным для биомедицинских применений. (5) способы

получения и модификации SiO₂ хорошо развиты и относительно просты, что, несомненно, повышает интерес ученых к созданию материалов на его основе.

В настоящей диссертационной работе кластерные комплексы были включены в два вида частиц диоксида кремния, а именно 1) микрочастицы с диаметром ~500 нм и 2) наночастицы с диаметром ~60 нм.

3.3.4.1 Микрочастицы диоксида кремния

3.3.4.1.1 Получение кластер-содержащих микрочастиц SiO₂

Большой ряд микрочастиц диоксида кремния, допированных кластерными комплексами молибдена, {Mo₆X₈}ⁿ@SiO₂ MPs (где X = Cl, Br, I, n – загрузка исходных кластерных комплексов (Bu₄N)₂[{Mo₆X₈}(NO₃)₆] в граммах на 1 г получаемого SiO₂) был получен аммиачным гидролизом тетраэтоксисилана (TEOS) (т.е. по методу Штобера) в присутствии различных количеств соответствующих комплексов. В частности, загрузки кластерных комплексов (n) составляли от 0,0001 до 5 г на 1 г получаемого SiO₂. Стоит отметить, что в случае комплекса (Bu₄N)₂[{Mo₆Cl₈}(NO₃)₆] его количество было ограничено n = 0,5. Ограничение обусловлено тем, что материалы {Mo₆Cl₈}ⁿ@SiO₂ MPs при n ≥ 0,5 окрашивались в серовато-синий цвет, в то время как цвет других MPs варьировался от желтого до красного в зависимости от типа и количества комплекса.

Рассмотрим более подробно некоторые химические процессы и взаимодействия, которые могут реализовываться в процессе получения данных материалов:

(i) Гидролиз комплексов. Поскольку внешние нитратные лиганды комплексов являются высоко лабильными, стоит ожидать, что в щелочных растворах они могут быть легко замещены на OH⁻ или H₂O. Иными словами, наряду с гидролизом ТЭОС возможно параллельное протекание процесса гидролиза (Bu₄N)₂[{Mo₆X₈}(NO₃)₆] с образованием соответствующих аквагидроксикомплексов. Действительно, в работах J.C. Sheldon и др. демонстрируется, что повышение pH водного раствора [{Mo₆X₈}X₆]²⁻ приводит к замещению всех внешних лигандов X на OH⁻ и H₂O, с образованием осадков, которые описываются общей формулой [{Mo₆X₈}(H₂O)₂(OH)₄]·zH₂O [12, 26]. Также в данных работах было продемонстрировано существование растворимых гексагидроксикомплексов [{Mo₆X₈}(OH)₆]²⁻, которые существуют только в сильнощелочных водных растворах [10, 26]. Аналогичным получению материалов образом, т.е. посредством смешивания разбавленного водного раствора (H₃O)₂[{Mo₆Cl₈}Cl₆]·6H₂O с водным раствором аммиака, был получен нейтральный аквагидроксикомплекс [{Mo₆Cl₈}(H₂O)₂(OH)₄]·12H₂O, кристаллическая структура которого была определена методом рентгеноструктурного анализа [38]. Кроме того, предполагается, что в растворах могут сосуществовать промежуточные частично гидролизованные формы комплекса [39, 47].

(ii) Образование водородных связей. Как было упомянуто в предыдущем пункте, в процессе получения материалов происходит гидролиз комплексов. Данный факт позволяет предположить, что аква- и гидроксо-лиганды способны образовывать водородные связи с группами -Si-OH (рис. 218).

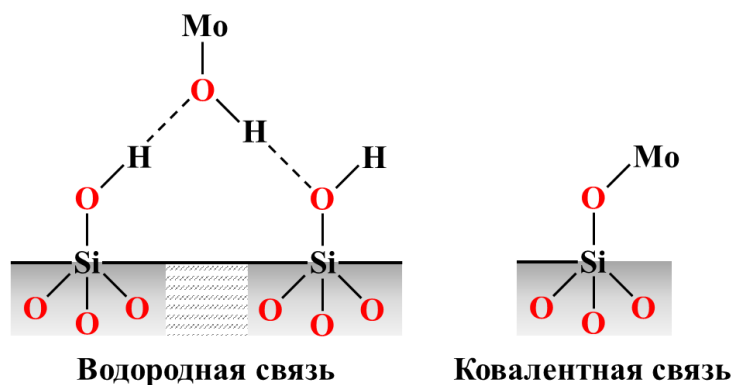


Рис. 218. Возможные типы взаимодействия между матрицей SiO₂ и кластерным комплексом

(iii) Образование ковалентных связей Si–O–Mo. Образование ковалентных связей между матрицей SiO₂ и кластерными комплексами молибдена было описано в работе *Aubert и др.* [156]. Данный тип взаимодействий может реализоваться посредством замещения внешних лигандов комплексов на депротонированные группы $-\text{Si}-\text{O}^-$, которые образуются за счет ионизации групп $-\text{Si}-\text{OH}$ в щелочных средах (рис. 218). Принимая во внимание образование как водородных, так и ковалентных связей, состав кластерных комплексов в матрице можно выразить общей формулой $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{H}_2\text{O})_{6-y-z}(\text{OH})_y(\text{OSi})_z]^{4-y-z}$. Более того, при увеличении количества комплекса, z , вероятно, будет стремиться к 0, т.е. преимущественно будет образовываться аквагидроксо комплекс.

(iv) Разрушение кластерных комплексов. *J.C. Sheldon* в своей ранней работе отметил, что Mo(II) в соединении Mo₆Cl₁₂ способен окисляться в щелочных растворах до Mo(V). Как упоминалось выше, при попытках получить материал на основе $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ с загрузкой комплекса больше 0,5 наблюдалось образование серовато-синего осадка. Это наблюдение можно объяснить разрушением кластерного ядра в результате гидролиза, с образованием форм $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_{8-y}(\text{OH})_y\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ [39, 47] и их последующим окислением до молибденовой сини (т.е. полиоксомолибдатов).

Для того, чтобы лучше понять процессы, проходящие при аммиачном гидролизе комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$, мы смоделировали условия процесса Штобера без добавления TEOS'а в реакционную смесь. После добавления в растворы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ в ацетоне водного раствора аммиака наблюдалось количественное образование окрашенных осадков. Для дальнейшей характеристики осадки выделяли из реакционных смесей через 12 часов (A(X)) и после полного испарения растворителя на воздухе (B(X)) (X – Cl, Br, I и относится к исходным комплексам $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$).

3.3.4.1.2 Состав материалов и химическая структура

Для того, чтобы установить, действительно ли в процессе получения материалов реализуются вышеупомянутые химические процессы и взаимодействия, MPs и осадки A(X) и B(X) были охарактеризованы различными методами анализа. На ИК-спектрах всех полученных MPs не наблюдалось колебаний как NO₃-групп, так и катионов тетрабутиламмония. Аналогичным образом, элементный анализ CHN не показал наличия азота и

углерода в материалах. Изучение осадков A(X) и B(X) теми же методами также показало удаление катионов Bu_4N^+ и нитратных лигандов в реакциях гидролиза $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$. Совокупность полученных данных подтверждает предположение о том, что комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ полностью гидролизуются в процессе получения материалов.

Осадки A(X) и B(X) также были подробно изучены с помощью РФА и термогравиметрического анализа (ТГА). На дифрактограммах осадков A(Cl) и A(Br) можно наблюдать уширенные пики (гало) с максимумами около $12,3^\circ$ и $11,7^\circ$, соответственно (рис. 219). Для осадка A(I) также наблюдается пик гало и несколько уширенных пиков с острыми вершинами на $11,4^\circ$, $12,2^\circ$ и $13,4^\circ$. Мы обнаружили, что эти пики совпадают с пиками на теоретической дифрактограмме фазы $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [132], что говорит об образовании фазы аквагидроксикомплекса с низкой кристалличностью. Потерю массы осадков A(X) изучали при помощи ТГА в интервале температур $60\text{--}200^\circ\text{C}$. В случае всех образцов процент потери массы хорошо коррелирует с удалением двух кристаллизационных и двух координированных молекул воды из $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с образованием ранее известных соединений $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OH})_4]$ [10, 26]. В совокупности полученные данные показывают, что при гидролизе $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ раствором аммиака наблюдается образование аморфных или низкокристаллических фаз $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (осадки A(X)).

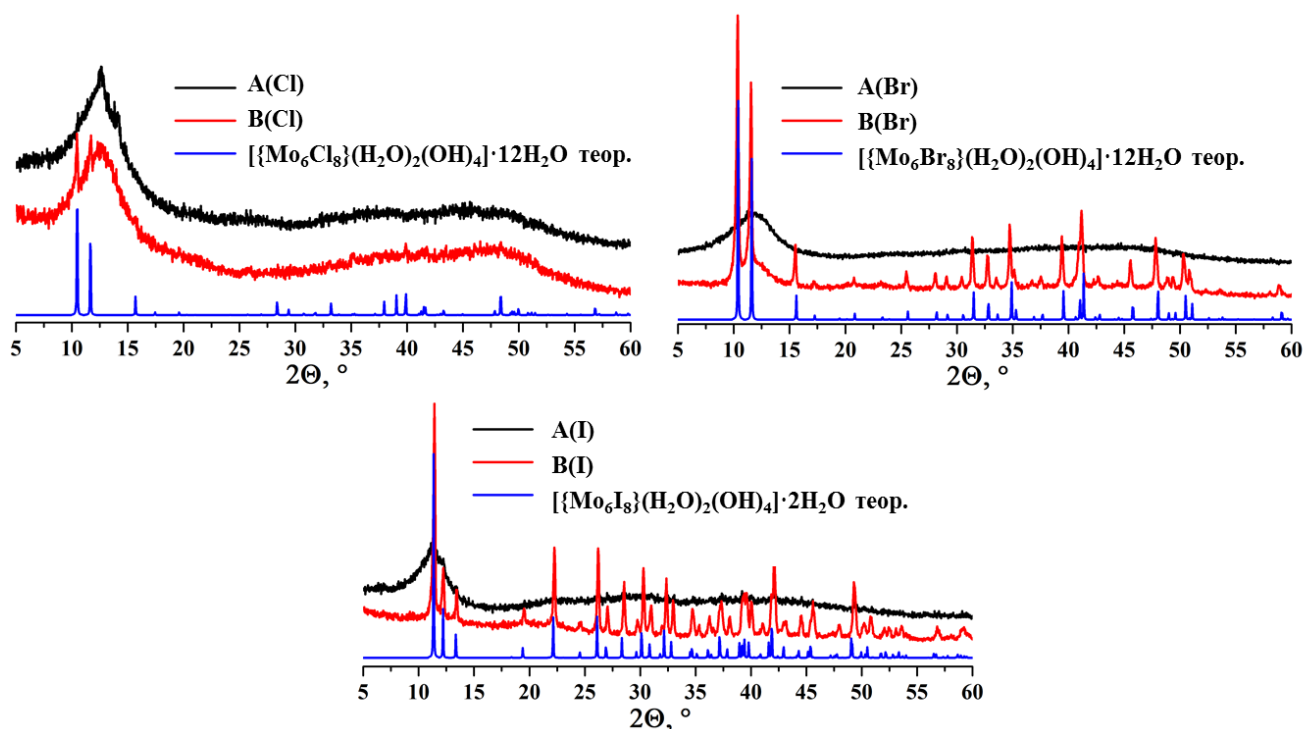


Рис. 219. Дифрактограммы соединений:

A(Cl) и B(Cl) и теоретическая дифрактограмма $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (сверху слева);
A(Br) и B(Br) и теоретическая дифрактограмма $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (сверху справа);
A(I) и B(I) и теоретическая дифрактограмма $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (снизу)

На дифрактограммах осадков В(Х) наблюдается более кристаллические фазы по сравнению с осадками А(Х). Мы полагаем, что данный эффект связан с химическим "старением" порошков. В случае осадка В(Сl) мы обнаружили два слабых пика на $10,5^\circ$ и $11,7^\circ$, что соответствует теоретической дифракционной картине кристаллической фазы $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [38], и пик гало, аналогичный осадку А(Сl). Стоит отметить, что при старении наблюдается изменение цвета осадка В(Сl), что, по-видимому, связано с образованием молибденовой сини. Результаты ТГА подтвердили, что осадок В(Сl) состоит в основном из аморфной фазы $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тогда как содержание $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ было ниже предела обнаружения анализа.

На дифрактограммах осадков В(Вr) можно заметить сосуществование двух фаз: аморфной и кристаллической, причем количество кристаллической фазы гораздо больше, чем в случае В(Сl). Профиль аморфной фазы соответствует профилю А(Вr), в то время как острые пики совпадают с теоретической дифракционной картиной кристаллического $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, который является изоструктурным $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Об образовании кристаллической фазы также свидетельствует несколько кристаллов на стенках виал, которые были пригодны для рентгеноструктурного анализа. РСА достоверно подтвердил, что кристаллическая фаза в осадке В(Вr) соответствует фазе $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $R \bar{3}m Z = 3$, таблица 75). Результат ТГА В(Вr) показал потерю шести молекул воды, что означает, что осадок состоит из механической смеси трех эквивалентов $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и двух эквивалентов $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

В свою очередь на дифрактограмме В(І) наблюдается одна фаза, обладающая высокой кристаллическостью и хорошо совпадающая с теоретической дифрактограммой $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Результат ТГА осадка В(І) также подтвердил состав соединения – $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Аналогично В(Вr) на стенах виалы было обнаружено несколько кристаллов, пригодных для РСА (пр. гр. $R \bar{3}m Z = 3$, таблица 75).

Удивительным оказался тот факт, что их кристаллическая структура соответствовала соединению $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, которое имеет иную дифрактограмму. Принимая во внимание данные, полученные с помощью РФА и ТГА, мы предположили, что большая часть осадка В(І) состоит из кристаллической фазы $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с примесной фазой кристаллического $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Стоит отметить, что содержание примесной фазы было ниже предела обнаружения обоих методов.

**Кристаллографические данные для кластерных комплексов
[$\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (X = Br (XXVII) и I (XXVIII))**

Параметр	XXVII	XXVIII
Эмпирическая формула	$\text{Br}_8\text{H}_{32}\text{Mo}_6\text{O}_{18}$	$\text{H}_{32}\text{I}_8\text{Mo}_6\text{O}_{18}$
Молекулярная масса	1535,18	1911,10
Сингония	Тригональная	Тригональная
Пр.гр.	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
Z	3	3
T (К)	150(2)	150(2)
a (Å)	15,2397(4)	15,7382(11)
c (Å)	11,1438(3)	11,3109(7)
V (Å ³)	2241,39(10)	2426,3(3)
$\rho_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	3,412	3,924
μ (мм ⁻¹)	13,198	9,947
Размер кристалла (мм)	0,18 × 0,16 × 0,14	0,14 × 0,10 × 0,10
Диапазон измерений угла θ (°)	2,39 – 29,99	2,34 – 29,98
Пределы по h, k, l	$-21 \leq h \leq 14;$ $-21 \leq k \leq 21;$ $-12 \leq l \leq 15$	$-22 \leq h \leq 8;$ $-8 \leq k \leq 21;$ $-15 \leq l \leq 5$
Число измеренных отражений	5856	2389
Число независимых отражений	785	831
Число уточняемых параметров	50	50
R_{int}	0,0180	0,0159
GOOF	1,124	1,163
R_1^a/wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	0,0107/0,0259	0,0166/0,0366
R_1^a/wR_2^b (все отражения)	0,0114/0,0259	0,0187/0,0373
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	0,348/–0,519	0,780/–0,873

Совокупность полученных данных свидетельствуют о том, что аммиачный гидролиз соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ происходит путем быстрого образования метастабильной аморфной фазы $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. "Старение" этих фаз в водных средах приводит к их перекристаллизации с получением более стабильных кристаллических фаз $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На порошковых дифрактограммах чистых MPs и $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^n @ \text{SiO}_2$ MPs с $x \leq 0,1$ (рис. 220) наблюдаются типичные пики гало на 22°, соответствующие аморфному SiO₂ [586, 587]. Увеличение количества кластерного комплекса в частицах выше $n = 0,1$, в случае $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$, приводит к уменьшению интенсивности, сужению пика гало и появлению новых узких пиков, аналогичным обнаруженным в дифрактограммах осадков A(Br) и B(I) соответственно. В случае $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^n @ \text{SiO}_2$ сужение пика было отнесено к образованию аморфной фазы

$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Напротив, на дифрактограммах $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n @ \text{SiO}_2$ ($n \geq 1$) отчетливо наблюдалось образование кристаллической фазы $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 220).

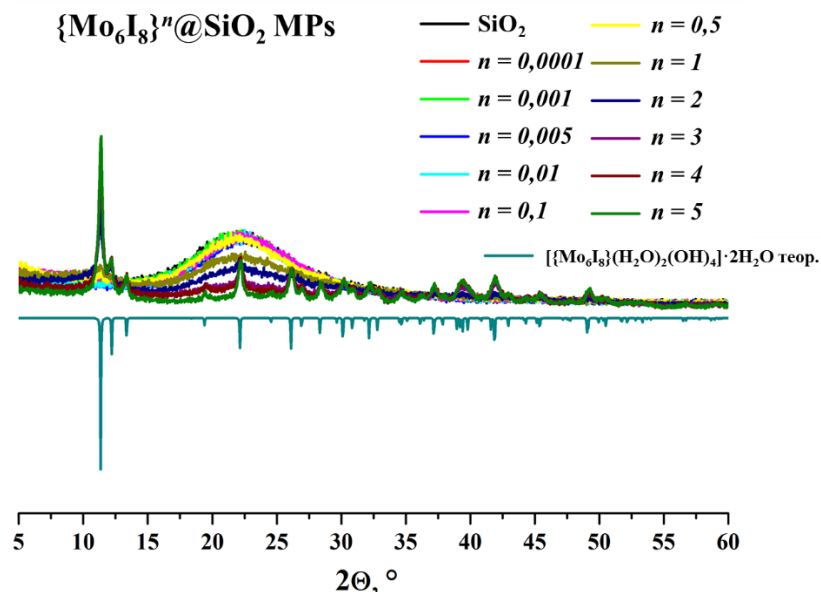


Рис. 220. Порошковая дифрактограмма чистых SiO_2 и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n @ \text{SiO}_2$ MPs

Изучение дифракции электронов в выбранной области для образцов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n @ \text{SiO}_2$ ($n = 0,05, 0,5$ и 5) (рис. 221) дополнительно подтвердило, что образцы с низким содержанием кластерного комплекса являются аморфными. В тоже время при повышении количества комплекса наблюдается рост кристалличности образцов.



Рис. 221. Дифракция электронов в выбранной области для образцов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n @ \text{SiO}_2$ ($n = 0,05, 0,5$ и 5)

Совокупность полученных данных подтверждает предположение, упомянутое в п. 3.3.4.1.1 – при увеличении загрузки комплекса выше $x = 0,1$, значение z в формуле $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{H}_2\text{O})_{6-y-z}(\text{OH})_y(\text{OSi})_z]_{4-y-z}$ стремится к нулю.

Образец $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,1} @ \text{SiO}_2$ был изучен с помощью ^{29}Si CP MAS ЯМР спектроскопии (Cross Polarization Magic Angle Spinning NMR). На полученном спектре наблюдалось два заметных изменения в сравнении со спектром чистых SiO_2 MPs (рис. 222): сдвиг сигнала Q3 (т.е. Si–OH) примерно на 2 ppm и увеличение соотношения Q4/Q3. Сдвиг сигнала Q3 объясняется изменением окружения кремния, что свидетельствует об образовании водородных связей между Si–OH и Mo–OH или Mo–OH₂. В тоже время увеличение интенсивности сигнала Q4, вероятно, является результатом образования ковалентных связей Si–O–Mo, что согласуется с известными данными [588-590].

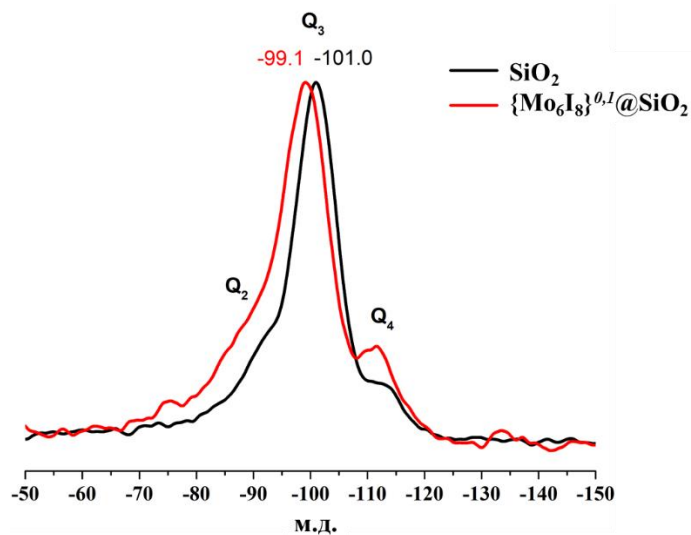


Рис. 222. ^{29}Si CP MAS ЯМР-спектры чистых SiO_2 и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,1}@/\text{SiO}_2$ MPs

Спектры диффузного отражения в преобразовании Кубелки-Мунка для микрочастиц (рис. 223) продемонстрировали усиление оптического поглощения в видимой области в случае частиц, допированных комплексами, по сравнению с чистыми SiO_2 MPs. Отметим, что в спектрах образцов $\text{V}(\text{Cl})$ и $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^n@/\text{SiO}_2$ (где $n \geq 0,5$) наблюдалось поглощение в красной области (> 600 нм). Это поглощение связано с образованием молибденовой сини, как было упомянуто выше [591, 592].

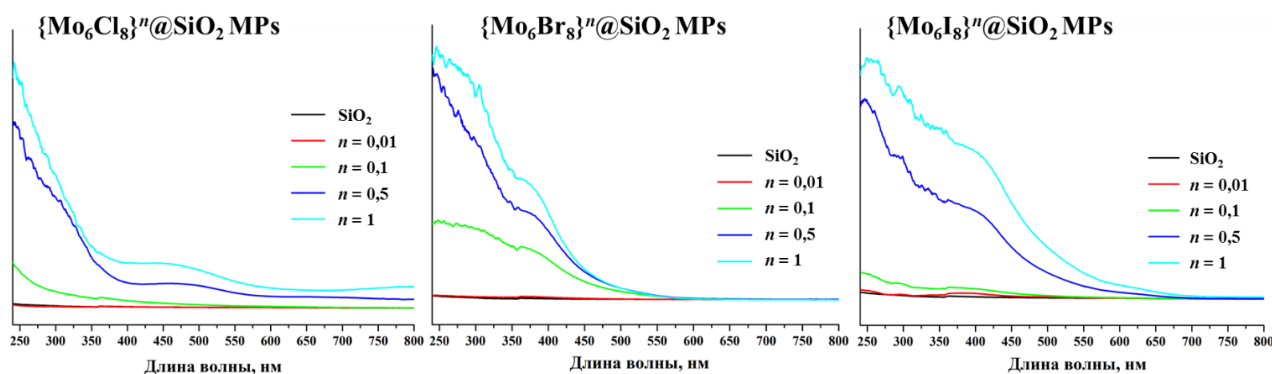


Рис. 223. Спектры диффузного отражения, преобразованные с помощью функции Кубелки-Мунка: $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^n@/\text{SiO}_2$ MPs (слева), $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^n@/\text{SiO}_2$ MPs (по середине), $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@/\text{SiO}_2$ MPs (справа) ($n = 0,01, 0,1, 0,5, 1$)

Точное массовое содержание (мас.%) молибдена в MPs было определено методом ИСП-АЭС. На основе полученных данных был построен график зависимости содержания молибдена в массовых% от n (рис. 224). Так же были построены теоретические кривые содержания молибдена в полученных материалах при 100% включении кластерных комплексов в виде $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 100% гидролизе TEOS'а. Можно заметить, что содержание молибдена в MPs было несколько ниже теоретического. По данным ТГА, это несоответствие, вероятно, является результатом присутствия в образцах 4-5% воды, которые сказываются на общей массе и не учитываются в расчётных кривых.

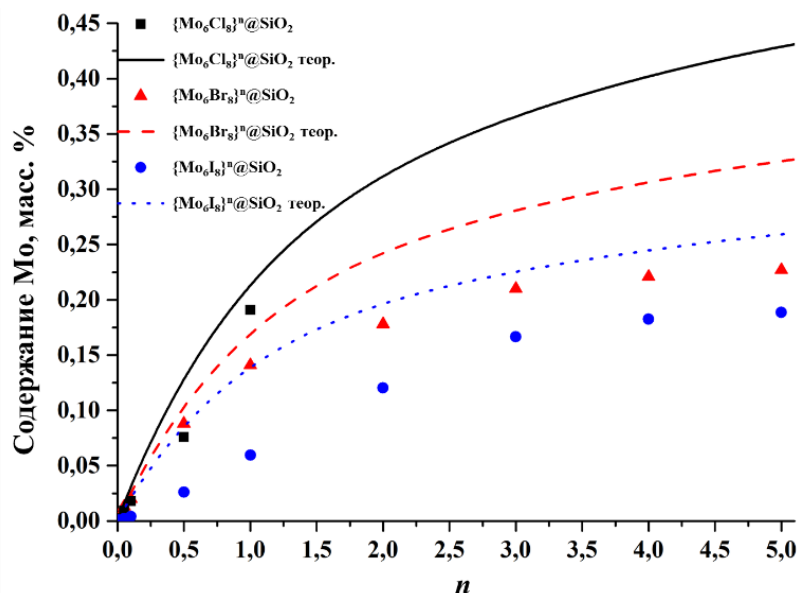


Рис. 224. Зависимость рассчитанного и экспериментально полученного содержания Мо от n (где $n = 1, 5, 10$ и 100) для $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@SiO_2$

3.3.4.1.3 Морфология материалов

Форма и морфология всех полученных MPs была изучена с помощью ПЭМ (рис. 225). Серия образцов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@SiO_2$ также была изучена методом СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) (рис. 225). Полученные изображения показали, что как чистые SiO_2 , так и $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^n@SiO_2$ с содержанием комплекса до $n = 0,1$ имеют практически идеальную сферическую форму и диаметр ~ 500 нм. Увеличение загрузки комплексов выше $n = 0,1$ приводит к искажению сферической формы частиц, а при $n \geq 0,5$ наблюдается образование крупных частиц неправильной формы.

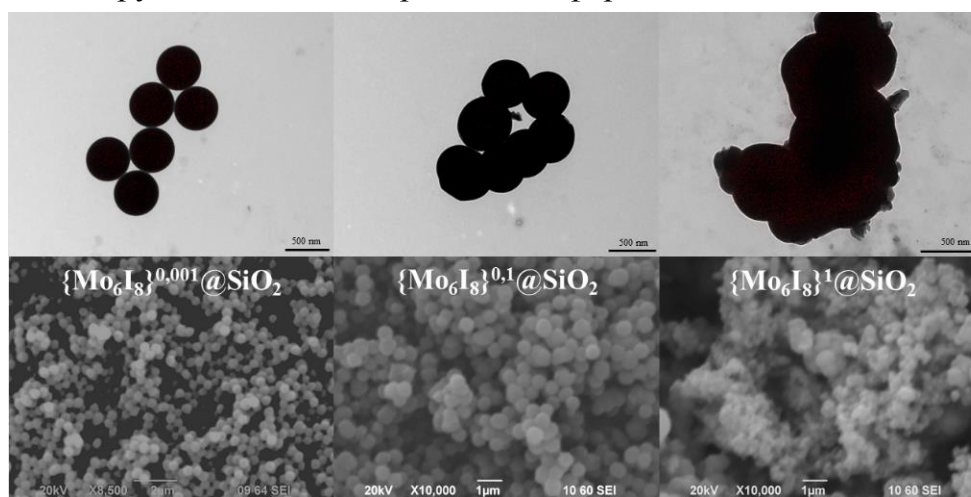


Рис. 225. Изображения $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@SiO_2$ MPs ($n = 0,001, 0,1$ и 1), полученные с помощью ПЭМ (сверху) и СЭМ (снизу)

Также было исследовано распределение кластерного комплекса внутри MPs с использованием метода спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. На рис. 226 приведены полученные изображения MPs, на которых распределение молибдена в образце изображено красными точками. Можно заметить, что кластерный ком-

плекс однородно распределен по всему объему частицы. Изображения, полученные с помощью КЛСМ, также показали равномерное распределение эмиссии по объему образцов (рис. 226).

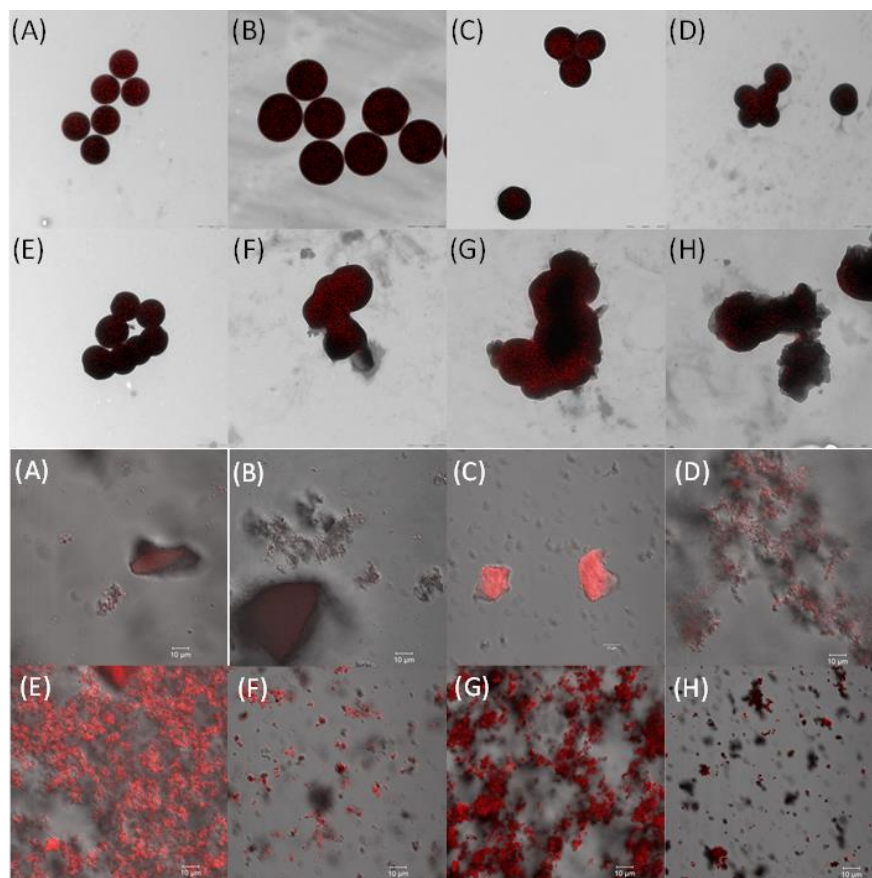


Рис. 226. Изображения $\{Mo_6I_8\}^n@SiO_2$ MPs, полученные с помощью ПЭМ (сверху) и КЛСМ (снизу): $n = 0,001$ (A), $n = 0,005$ (B), $n = 0,01$ (C), $n = 0,05$ (D), $n = 0,1$ (E), $n = 0,5$ (F), $n = 1$ (G), $n = 2$ (H)

3.3.4.1.4 Люминесцентные свойства

Поскольку, как было показано ранее, внешние нитратные лиганды кластерных комплексов $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ замещаются в процессе получения материалов, необходимо было понять, как включение комплекса в матрицу влияет на его люминесцентные свойства. Например, в более ранних работах по включению $Cs_2[\{Mo_6X_8\}X_6]$ и $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CF_3COO)_6]$ в матрицу SiO_2 показали, что для материалов наблюдается снижение интенсивности эмиссии, а положения максимумов эмиссии несколько смещаются относительно спектров исходных комплексов. Также, значения времен жизни эмиссии для материалов были ниже, а значения квантовых выходов не были определены [122, 156, 593].

Фотофизические характеристики были исследованы для порошковых образцов $\{Mo_6X_8\}^n@SiO_2$. Спектры эмиссии приведены на рис. 227, $\lambda_{эм}$, $\tau_{эм}$ и $\Phi_{эм}$ приведены в таблице 76. Полученные данные показывают, что люминесцентные свойства материалов значительно отличаются от свойств исходных $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$. (таблица 77) Для образцов $\{Mo_6Cl_8\}^n@SiO_2$ и $\{Mo_6Br_8\}^n@SiO_2$ наблюдается батохромный сдвиг максимума

эмиссии на ~60 и ~85 нм соответственно. В случае же $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@\text{SiO}_2$ напротив наблюдается гипсохромный сдвиг на ~35 нм. Более того, увеличение загрузки комплекса, независимо от состава кластерного ядра, приводит к постепенному батохромному сдвигу максимумов эмиссии для всех образцов. Эти сдвиги обусловлены изменением лигандного окружения исходных комплексов – от $(\text{NO}_3)_6$ до $(\text{H}_2\text{O})_{6-y-z}(\text{OH})_y(\text{OSi})_z$, где z зависит от соотношения кластер/TEOS в реакционной смеси (чем выше количество комплекса, тем ниже z).

Т а б л и ц а 76

Параметры люминесценции $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^n@\text{SiO}_2$ (X = Cl, Br, I)

Образец	$\lambda_{\text{эм}}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{\text{эм}}$
<i>MPs</i>			
$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{0,0001}@\text{SiO}_2$	~ 700	6,8	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{0,001}@\text{SiO}_2$	~ 710	5,8	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{0,005}@\text{SiO}_2$	~ 715	13,3	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{0,01}@\text{SiO}_2$	~ 715	9,9	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{0,1}@\text{SiO}_2$	~ 720	13,0	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{0,5}@\text{SiO}_2$	~ 710	11,5	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{0,0001}@\text{SiO}_2$	~ 695	6,6	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{0,001}@\text{SiO}_2$	~ 700	6,8	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{0,005}@\text{SiO}_2$	~ 710	8,0	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{0,01}@\text{SiO}_2$	~ 715	9,6	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{0,1}@\text{SiO}_2$	~ 715	3,2	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{0,5}@\text{SiO}_2$	~ 725	3,3	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^1@\text{SiO}_2$	~ 725	3,9	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,0001}@\text{SiO}_2$	~ 700	27,2	0,04
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,001}@\text{SiO}_2$	~ 702	79,7	0,08
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,005}@\text{SiO}_2$	~ 702	78,7	0,04
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@\text{SiO}_2$	~ 702	79,1	0,04
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,1}@\text{SiO}_2$	~ 703	52,2	0,02
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,5}@\text{SiO}_2$	~ 704	31,1	0,02
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^1@\text{SiO}_2$	~ 708	24,0	0,01
<i>NPs</i>			
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,001}@\text{SiO}_2$	~ 702	104,9	0,12
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,005}@\text{SiO}_2$	~ 701	51,2	0,06
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@\text{SiO}_2$	~ 700	11,6	0,03
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,05}@\text{SiO}_2$	~ 703	7,1	< 0,01
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,1}@\text{SiO}_2$	~ 704	11,6	< 0,01

* $\tau_0 = \tau_1 \times A_1 + \tau_2 \times A_2 + \tau_3 \times A_3$ – среднее время жизни люминесценции по амплитуде

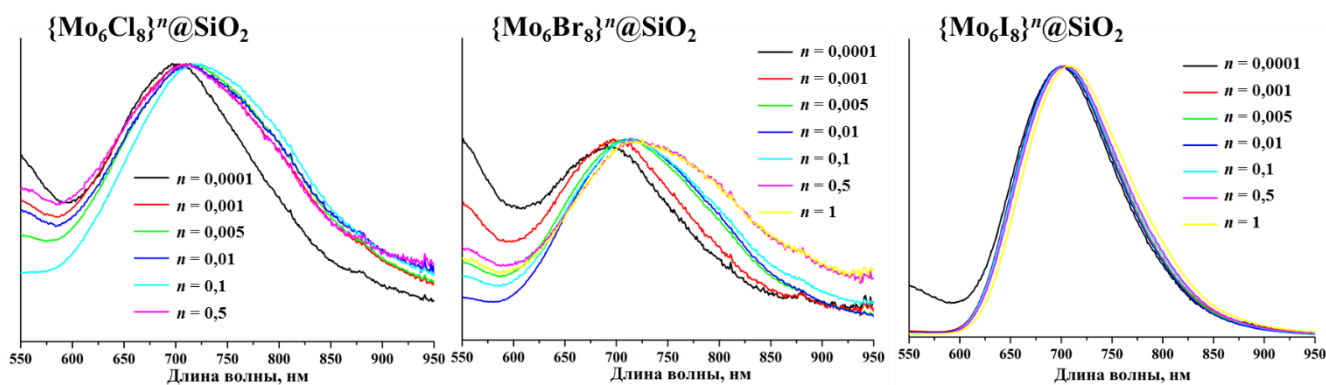


Рис. 227. Нормированные спектры эмиссии образцов $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^n@SiO_2$

Т а б л и ц а 77

Параметры люминесценции аквагидроксо комплексов А(Х) и В(Х) (Х = Cl, Br, I)

Соединение	Порошок		
	$\lambda_{эм}$, нм	τ_0^* , мкс	$\Phi_{эм}$
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NO}_3)_6]$	765	4	< 0,005
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{NO}_3)_6]$	785	7	~0,01
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$	666	73	0,26
A(Cl), $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~745	4,4	< 0,01
A(Br), $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~715	11,8	0,01
A(I), $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	—
B(Cl), $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~745	6,2	<0,01
B(Br), $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	~705	21,9	0,02
B(I), $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	—

* $\tau_0 = \tau_1 \times A_1 + \tau_2 \times A_2 + \tau_3 \times A_3$ – среднее время жизни люминесценции по амплитуде

Помимо сдвигов максимумов эмиссии, значения времен жизни и квантовых выходов также меняются. Отметим, что $\Phi_{эм}$ для соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ значительно выше, чем для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{NO}_3)_6]$. Аналогичная картина наблюдалась и в случае материалов: $\Phi_{эм} \{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@SiO_2$ (вплоть до 0,09) значительно выше, чем у $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^n@SiO_2$ и $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^n@SiO_2$ (< 0,01).

Детальное исследование квантовых выходов большой серии $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@SiO_2$ с маленьким шагом увеличения x показало, что для $\Phi_{эм}$ наблюдается тенденция сначала к постепенному увеличению, а затем к уменьшению значений при увеличении концентрации комплекса (таблица 78) В частности, для материалов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@SiO_2$, в случае, когда n находится в диапазоне 0,0002 – 0,002, наблюдаются самые высокие значения $\Phi_{эм}$ – вплоть до 0,09. В тоже время, дальнейшее увеличение x приводит к плавному снижению $\Phi_{эм}$ до 0,01. Предположительно, такое уменьшение значений квантового выхода связано с образованием кристаллитов аквагидроксо комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@SiO_2$ при $n > 0,002$. Стоит отметить, что при очень низких нагрузках комплекса

($n < 0,0002$), также наблюдается очень низкие значения квантовых выходов, что, вероятно, связано с включением незначительных количеств комплекса в матрицу.

Т а б л и ц а 78

Зависимость значений $\Phi_{эм}$ от содержания кластерного комплекса в $\{Mo_6I_8\}^n@SiO_2$ MPs

n	$\Phi_{эм}$	n	$\Phi_{эм}$	n	$\Phi_{эм}$
0,0001	0,04	0,002	0,08	0,03	0,02
0,0002	0,07	0,003	0,06	0,04	0,03
0,0003	0,08	0,004	0,04	0,05	0,02
0,0004	0,07	0,005	0,04	0,06	0,03
0,0005	0,08	0,006	0,04	0,07	0,03
0,0006	0,09	0,007	0,04	0,08	0,02
0,0007	0,07	0,008	0,04	0,09	0,02
0,0008	0,06	0,009	0,04	0,1	0,02
0,0009	0,08	0,01	0,04	0,5	0,02
0,001	0,08	0,02	0,03	1	0,01

Для оценки влияния образования аквагидроксо комплексов в частицах на фотофизические характеристики материалов мы также исследовали люминесцентные свойства соединений A(X) и B(X). A(Cl), A(Br), B(Cl) и B(Br) продемонстрировали типичную для октаэдрических кластерных комплексов молибдена люминесценцию в широком диапазоне длин волн. Удивительным оказался тот факт, что A(I) и B(I) вообще не проявляют детектируемой эмиссии, в то время как материалы на основе $\{Mo_6I_8\}$ являются наиболее люминесцентными. (таблица 78) Из полученных данных можно видеть, что максимумы эмиссии A(Cl) и B(Cl) находятся на 745 нм, а значения $\Phi_{эм}$ составляют менее 0,01. В тоже время интенсивность люминесценции A(Br) и B(Br) оказалась значительно выше в сравнении с остальными соединениями, максимумы эмиссии у них различны и находятся на 715 и 705 нм, а значения квантовых выходов составляют 0,01 и 0,02 соответственно. Эти расхождения между двумя химически подобными соединениями можно объяснить либо влиянием молекул кристаллизационной воды на свойства люминесценции, либо влиянием состава и кристалличности образцов (A(Br) – аморфный $[\{Mo_6Br_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 2H_2O$ и B(Br) – смесь аморфного $[\{Mo_6Br_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 2H_2O$ и кристаллического $[\{Mo_6Br_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 12H_2O$).

Таким образом, низкие фотофизические свойства как $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}(NO_3)_6]$ и $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}(NO_3)_6]$, так и аквагидроксо комплексов A(Cl), A(Br), B(Cl) и B(Br) объясняют практически полное отсутствие люминесценции материалов $\{Mo_6Cl_8\}^n@SiO_2$ и $\{Mo_6Br_8\}^n@SiO_2$. Аналогично, отсутствие фотолюминесценции $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 2H_2O$ (A(I) и B(I)) хорошо объясняет уменьшение значений как $\Phi_{эм}$, так и $\tau_{эм}$ материалов $\{Mo_6I_8\}^n@SiO_2$ при $n \geq 0,002$. Тем не менее, существует диапазон

концентраций $0,0002 < n < 0,002$, в котором влияние форм аквагидроксо комплекса достаточно мало и наблюдается достаточно интенсивная эмиссия материалов.

3.3.4.1.5 Оценка эффективности фотосенсибилизации процесса генерации синглетного кислорода

Как упоминалось ранее, люминесценция кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ эффективно гасится молекулярным кислородом. Согласно полученным данным, комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$, который, как было показано в п. 3.3.1.1.2, проявляет наиболее ярко-выраженные люминесцентные свойства, является также наиболее эффективным фотосенсибилизатором и степень конверсии для него составила 16%.

Также были исследованы фотосенсибилизационные свойства $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@\text{SiO}_2$ MPs. На рис. 228 приведены графики конверсии 2,3-дифенил-*para*-диоксена в присутствии девяти образцов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@\text{SiO}_2$ с различным n в зависимости от времени облучения. Согласно полученным данным, увеличение времени облучения приводило к постепенному увеличению конверсии ловушки. Также можно заметить, что образцы с более высоким содержанием комплекса ($n = 0,05$ и $0,1$), проявляют несколько большую эффективность. Максимальная степень конверсии составила $\sim 3,5\%$.

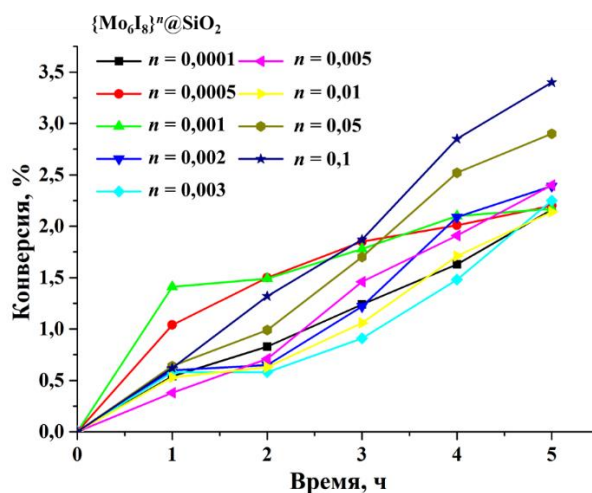


Рис. 228. Конверсия 2,3-дифенил-*para*-диоксена в присутствии различных $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@\text{SiO}_2$ в зависимости от времени облучения

3.3.4.2 Наночастицы диоксида кремния

3.3.4.2.1 Получение, свойства и морфология кластер-содержащих наночастиц SiO_2

В предыдущих главах были подробно изучены кластер-содержащие микрочастицы диоксида кремния. Мы решили проверить, как влияет размерный фактор на свойства подобных материалов, в особенности на люминесцентные и фотосенсибилизационные. Для этого было решено получить наночастицы (NPs) диоксида кремния, допированные кластерным комплексом $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$, поскольку MPs с данным комплексом были наиболее люминесцентными. Для получения материалов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@\text{SiO}_2$ NPs (где $n = 0, 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1$) использовался слегка модифицированный микроэмульсион-

ный метод, описанный в работе *T. Aubert и др.* [156]. Большой загрузки комплекса в данном случае достигнуть не удалось по причине слабой растворимости комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6$ в этаноле.

ИК-спектры и СНН анализы полученных NPs подтвердили аналогичное MPs замещение как внешних нитратных лигандов, так и катионов Bu_4N^+ исходного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6$, а также отсутствие поверхностно-активного вещества Brij L4. Изображения, полученные с помощью ПЭМ показали, что все NPs имеют идеальную сферическую форму. С увеличением загрузки комплекса x наблюдается увеличение диаметра частиц от 55 нм до 65 нм (рис. 229). Аналогично MPs, набор аналитических методов (РФА, ИК- и электронная спектроскопии, спектроскопия диффузного отражения и СНН анализ) однозначно подтвердил наличие кластерного комплекса и одинаковое окружение кластерного ядра в NPs. Точное массовое содержание молибдена в MPs было определено методом ИСП-АЭС (таблица 79). Для сравнения в таблице приведены количества молибдена для MPs с идентичными n . Можно заметить, что согласно полученным данным, в случае NPs количество включенного комплекса выше уже при $n = 0,005$.

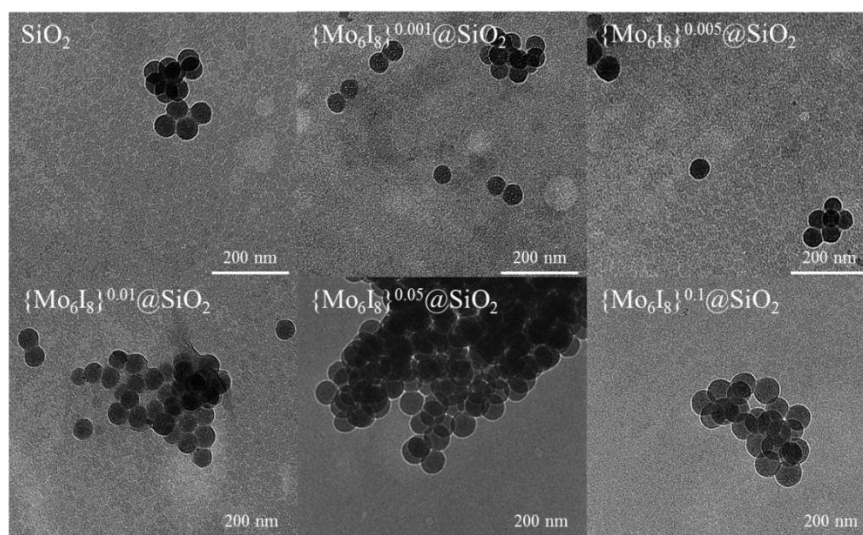


Рис. 229. Изображения чистых SiO_2 и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@ \text{SiO}_2$ NPs ($n = 0,001, 0,005, 0,01, 0,05$ и $0,1$), полученные с помощью ПЭМ

Т а б л и ц а 79

Содержания Мо в $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@ \text{SiO}_2$ MPs и NPs, определенное методом ИСП-АЭС

Образец	Содержание Мо в MPs, мас. %	Содержание Мо в NPs, мас. %
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,001}@ \text{SiO}_2$	0,00016	0,00016
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,005}@ \text{SiO}_2$	0,00056	0,00044
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@ \text{SiO}_2$	0,00085	0,0011
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,05}@ \text{SiO}_2$	0,0021	0,0049
$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,1}@ \text{SiO}_2$	0,0040	0,0072

3.3.4.2.2 Люминесцентные свойства

Для оценки влияния размера частиц на свойства люминесценции материалов, мы определили фотофизические характеристики NPs и сравнили их с ранее полученными результатами для MPs (рис. 230). Было показано, что свойства NPs при $n \leq 0,005$ близки к

свойствам MPs. В тоже время, увеличение количества комплекса в NPs выше этого значения приводит к более резкому снижению значений как квантовых выходов, так и времен жизни эмиссии. Данная тенденция, вероятно, связана с более высокой степенью гидролиза комплекса, вследствие большей продолжительности реакции получения материалов. Дополнительно этот факт подтверждают результаты анализа ИСП-АЭС, описанные выше (таблица 79).

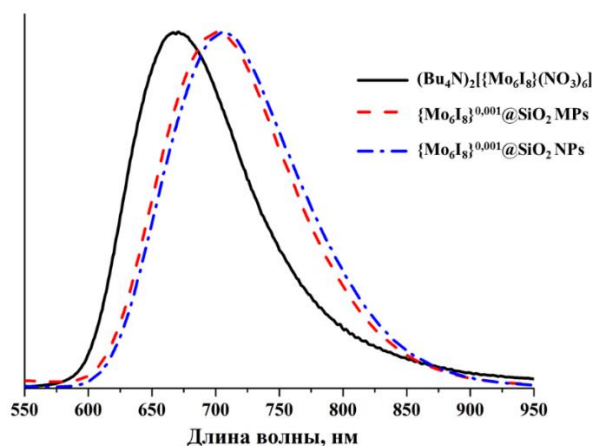


Рис. 230. Сравнение нормированных спектров эмиссии $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NO}_3)_6\}$, $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,001}@/\text{SiO}_2$ NPs и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,001}@/\text{SiO}_2$ MPs

3.3.4.2.3 Генерация синглетного кислорода

Для полученных NPs также была оценена эффективность генерации синглетного кислорода. Сравнение полученных значений конверсии в присутствии NPs ($\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@/\text{SiO}_2$, $n = 0,001, 0,005$ и $0,01$) со значениями для подобных MPs показало, что эффективность генерации $^1\text{O}_2$ у наночастиц была примерно в четыре раза выше, чем у микрочастиц (рис. 231). Мы предположили, что причиной повышения эффективности генерации синглетного кислорода в случае NPs является более высокая удельная площадь поверхности материала, что значительно влияет на скорость взаимодействия с $^3\text{O}_2$. Действительно, удельная площадь поверхности MPs, полученная с помощью измерений по методу БЭТ, составила $60 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как для NPs – $280 \text{ м}^2/\text{г}$, то есть почти в 5 раз выше.

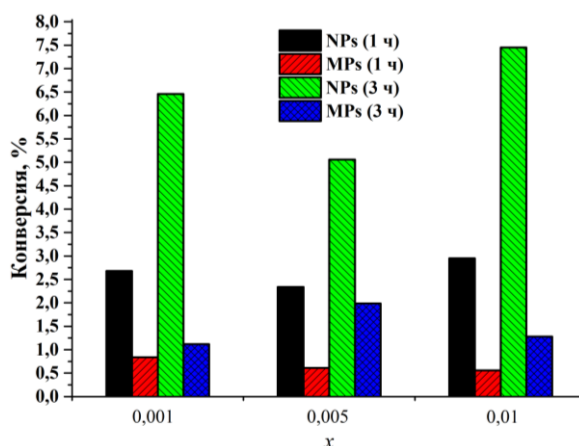


Рис. 231. Сравнение степени конверсии 2,3-дифенил-пара-диоксена в присутствии MPs и NPs после 1 и 3 часов облучения

3.3.4.3 Биологические свойства материалов на основе SiO₂. Микрочастицы

Как было показано в предыдущих главах, микроразмерные материалы {Mo₆I₈}ⁿ@SiO₂ MPs обладают наилучшими люминесцентными свойствами по сравнению с {Mo₆Cl₈}ⁿ@SiO₂ и {Mo₆Br₈}ⁿ@SiO₂. Кроме того, они также проявляют достаточно низкие фотосенсибилизационные свойства. Совокупность достаточно яркой эмиссии в красной области спектра (легкость детекции) и низкую эффективность генерации ¹O₂ (низкая фототоксичность) делает эти объекты привлекательными для области биологии в качестве агентов для биовизуализации, а также в качестве люминесцентной метки в системах доставки биомолекул. Кроме того, стоит отметить, что в литературе отсутствует информация об изучении применения непористых микрочастиц диоксида кремния, допированных люминофорами, в качестве доставщиков биомолекул в клетку. Более того, количество исследований, посвященных изучению микроразмерных частиц SiO₂ в контексте биомедицинских приложений также невелико [594-596]. Тем не менее, в данных работах показано, что микрочастицы способны хорошо проникать в клетки, а также являются менее цитотоксичными, в сравнении с подобными наночастицами [594-596]. Интересным является тот факт, что MPs размером более 500 нм после проникновения в клетку не локализируются в лизосомах – органеллах, ответственных за "пищеварение" клетки и удаление отходов [596]. Данное свойство делает микрочастицы и подобные материалы особенно интересными для применения в качестве систем доставки, т.к. снижается вероятность разрушения клеткой, доставленной биомолекулы.

Трансдукция белков (Protein Transduction) – это перспективная новая технология, которая может быть использована для изучения функций белков и ферментов, а также для доставки терапевтически активных белков [597-599]. В данной технологии используются специальные молекулы или частицы, выступающие в роли доставщиков, и способные проникать в клетку посредством рецептор-независимых механизмов, таких как фагоцитоз или пиноцитоз. При рецептор-зависимых механизмах возникает ответная реакция клетки и происходит разрушение белка или другой биоактивной молекулы. Переносимый белок может быть связан с доставщиком как ковалентно, так и нековалентными взаимодействиями (например, физическая сорбция). Оба варианта имеют свои достоинства и недостатки, значимость которых варьируется в зависимости от применения. Например, в контексте применений *in vivo* наиболее интересна прочная связь между доставщиком и белком. Поэтому, для оценки потенциала люминесцентных MPs в этой области, мы функционализировали поверхность наиболее люминесцентного материала – {Mo₆I₈}^{0,01}@SiO₂, эпоксидными группами с использованием APTES. Данная модификация позволяет в дальнейшем конъюгировать частицы с необходимыми белками [600]. Полученные mod-{Mo₆I₈}^{0,01}@SiO₂ MPs затем конъюгировали с зеленым флуоресцентным белком (GFP - Green Fluorescent Protein). GFP обладает рядом преимуществ для данной работы: (1) его эмиссия не перекрывается с эмиссией комплекса, что позволит легко подтвердить успешность конъюгации и факт проникновения в клетку; (2) в свободной форме GFP не проникает в клетки [601]. В результате взаимодействия amino-групп белка с поверхностными

глицидильными группами частиц происходит раскрытие цикла с образованием ковалентной связи. На рис. 232 представлен общая схема эксперимента.

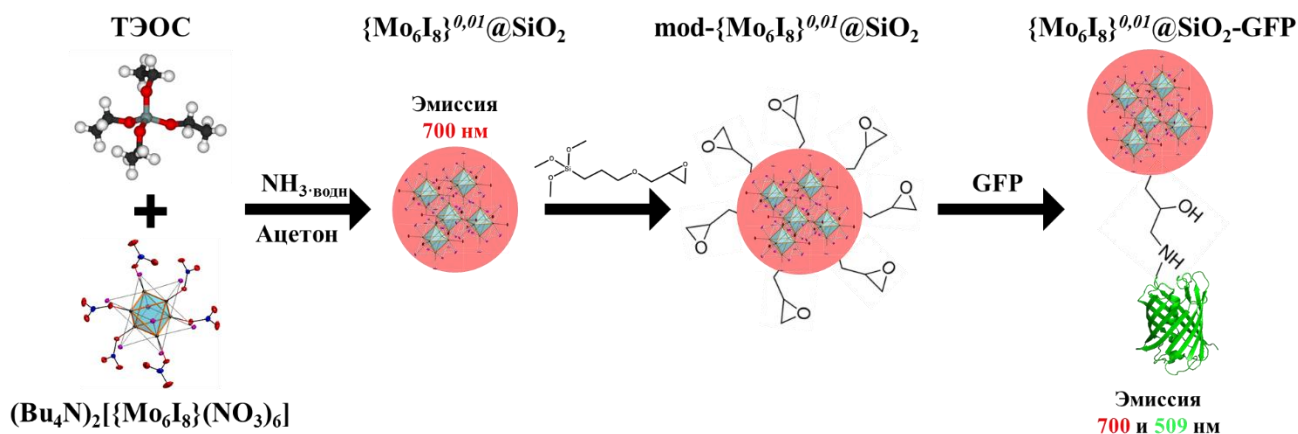


Рис. 232. Схема получения конъюгата $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2\text{-GFP}$

Поскольку хорошо известно, что белки способны сорбироваться на поверхность диоксида кремния за счет нековалентных взаимодействий [602], было важно продемонстрировать, что модификация наночастиц необходима для конъюгирования с GFP. В связи с этим мы провели дополнительный эксперимент, в котором $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2$ пропитывали раствором GFP. Полученный материал и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2\text{-GFP}$ были проанализированы с помощью проточной цитометрии (FACS). Согласно полученным данным, оба образца проявляют одинаковую интенсивность красной эмиссии, т.е. во время всех манипуляций не происходит разрушения комплекса (рис. 233). Кроме того, в области зеленой люминесценции частицы $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2\text{-GFP}$ проявляют по меньшей мере в 4,5 раза большую интенсивность эмиссии, в сравнении с нефункционализированными $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2$ (рис. 233). Таким образом, модификация поверхности действительно значительно увеличивает способность частиц связывать белки.

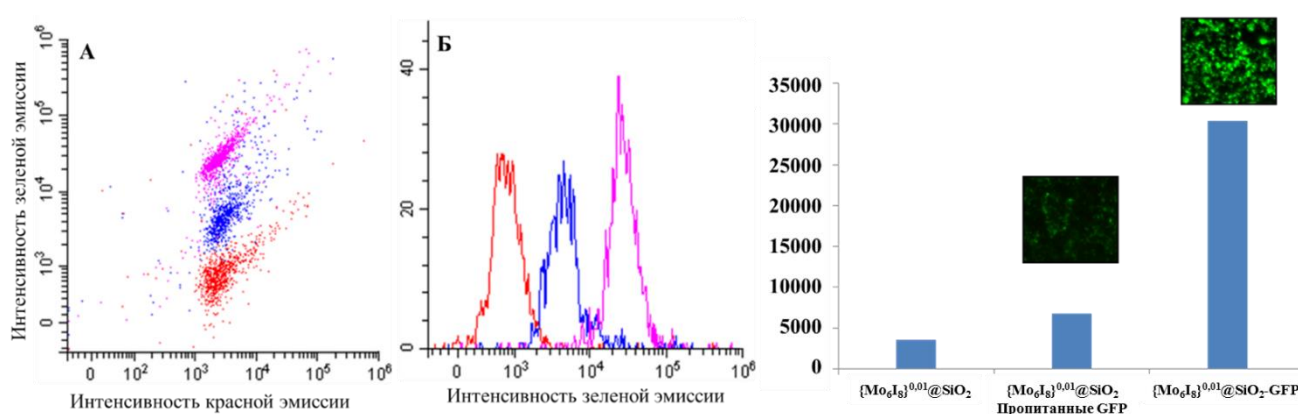


Рис. 233. Данные проточной цитометрии для $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2$ (красный), нефункционализированные $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2$ (синий) и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2\text{-GFP}$ (фиолетовый) (слева); средние значения интенсивности люминесценции, определенные с помощью проточной цитометрии ($\lambda_{\text{возб}} = 488 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{эм}} = 530 \pm 30 \text{ нм}$), и соответствующие изображения КЛСМ (справа)

3.3.4.3.1 Оценка цитотоксичности материалов, МТТ-тест

Для оценки цитотоксичности образцов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2\text{-GFP}$ на клетках линии Нер-2 использовался стандартный МТТ-тест. Полученные результаты по цитотоксичности представлены на рис. 234. Для сравнения, также была изучена токсичность чистых SiO_2 MPs и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@SiO_2$ с $n = 0,0005, 0,001$ и $0,005$. Значения концентраций полумаксимального ингибирования (IC_{50}) приведены в таблице 80. Согласно полученным данным, чистые SiO_2 и материалы имеют близкие значения токсичности. В частности, в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,18 мг/мл все MPs не оказывают влияния на жизнеспособность клеток. Таким образом, концентрации, оптимальные для проведения биологических исследований не должны превышать 0,18 мг/мл.

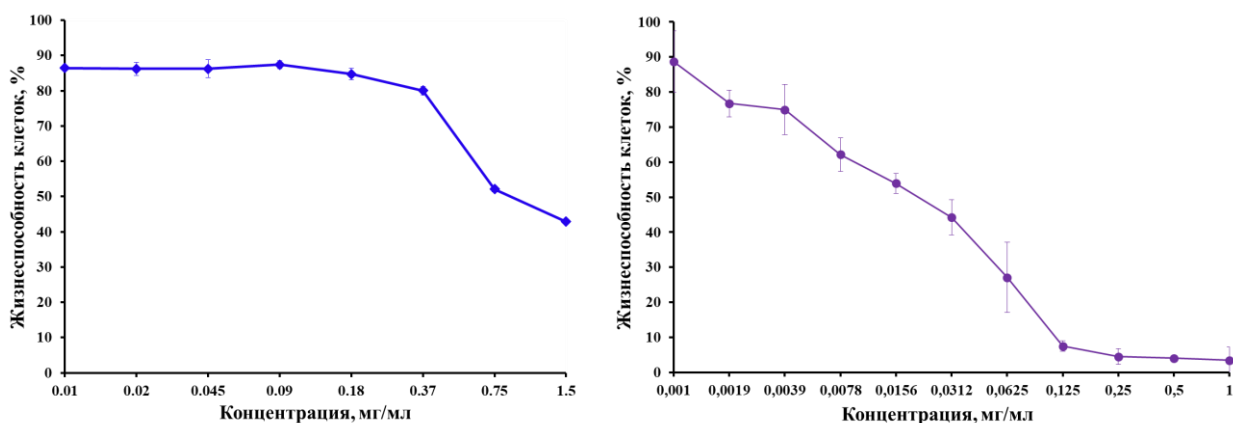


Рис. 234. Влияние $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2$ (слева) и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2\text{-GFP}$ (справа) на жизнеспособность клеток линии Нер-2

Т а б л и ц а 80

Значения IC_{50} для чистых SiO_2 , $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@SiO_2$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2\text{-GFP}$

	SiO_2	$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@SiO_2$				$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2\text{-GFP}$
		$n = 0,0005$	$n = 0,001$	$n = 0,005$	$n = 0,01$	
IC_{50} , мг/мл	$1,27 \pm 0,03$	$0,86 \pm 0,01$	$0,92 \pm 0,01$	$1,06 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,01$	$0,022 \pm 0,002$

В тоже время, для $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@SiO_2\text{-GFP}$ наблюдалась значительно более высокая цитотоксичность: значение IC_{50} было примерно в 50 раз ниже, в сравнении с неконъюгированным материалом. Данный результат согласуется с литературными данными: например, в работе [603] описывается высокая токсичность GFP в случае проникновения в клетку. Значительное повышение токсичности материала после конъюгации является дополнительным доказательством успешной доставки GFP внутрь клетки.

3.3.4.3.2 Внутриклеточное проникновение и локализация

Поглощение клетками наночастиц диоксида кремния хорошо описано в литературе, в то время как, несмотря на более низкую цитотоксичность MPs [594-596], исследования микрочастиц с размером более 200 нм встречаются достаточно редко [596, 604]. В данной работе клеточное проникновение и локализация частиц в клетках линии Нер-2

была изучена с использованием флуоресцентной микроскопии, проточной цитометрии и ПЭМ.

Изображения клеток, инкубированных с $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2\text{-GFP}$ и чистым GFP, полученные с помощью флуоресцентного микроскопа, представлены на рис. 235. Исходя из этих данных можно сделать несколько важных выводов. Во-первых, оба образца проникают в клетки Нер-2, поскольку можно видеть красную люминесценцию, распределенную по всему объему цитоплазмы клеток. Во-вторых, сам GFP не проникает в клетки, что согласуется с другими исследованиями [601]. В-третьих, в случае $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2\text{-GFP}$ зеленая люминесценция GFP полностью перекрывается с красной люминесценцией комплексов, что означает, что GFP проникает в клетку как часть конъюгата с MPs.

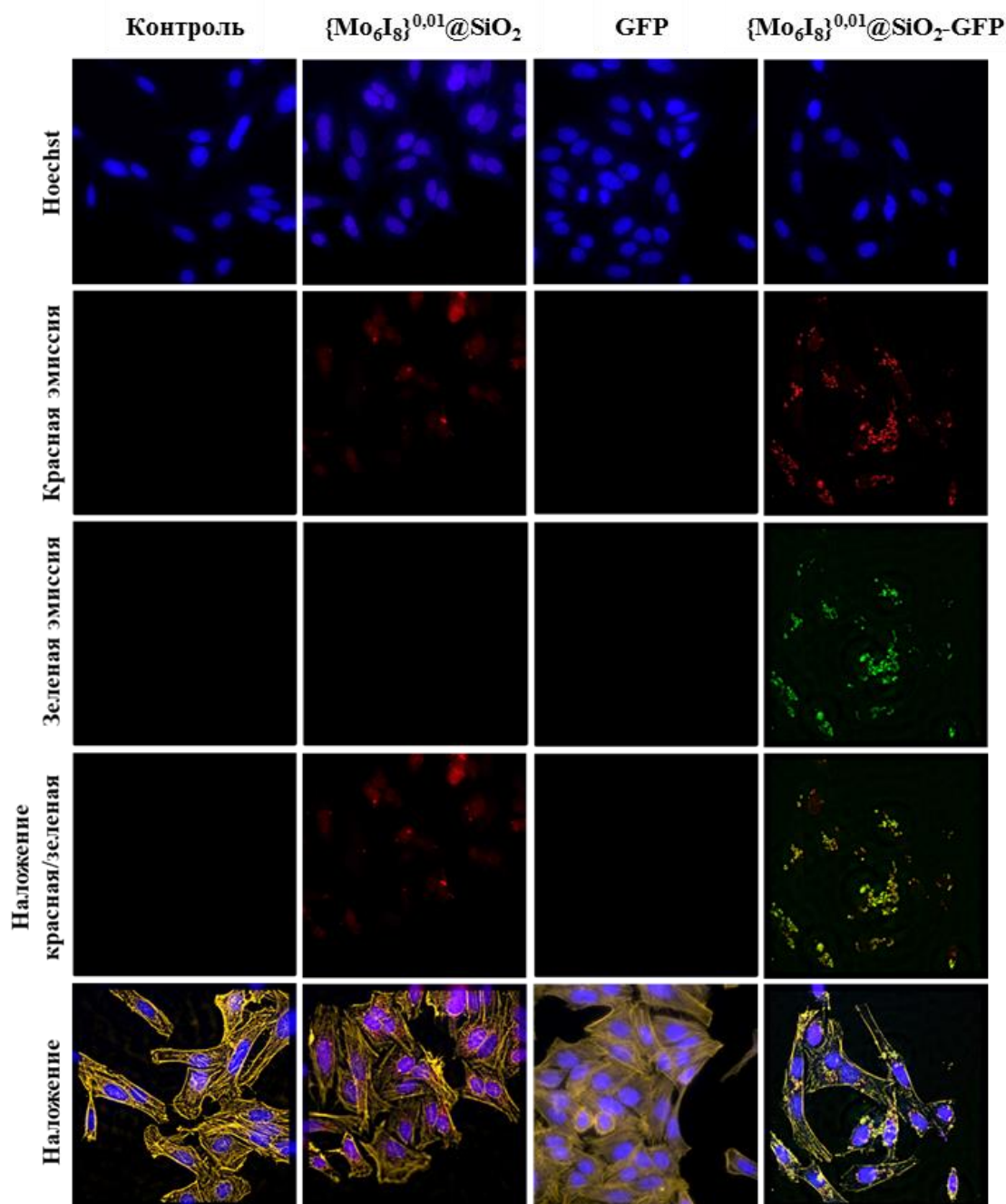


Рис. 235. Изображения клеток линии Нер-2, инкубированных с $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2$, $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2\text{-GFP}$ и чистым GFP, полученные с помощью флуоресцентной микроскопии

Данные, полученные с помощью проточной цитометрии также подтверждают вышеупомянутые выводы об успешном включении в клетки как $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$, так и $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ -GFP. Действительно, для клеток, инкубированных с обоими типами образцов, наблюдается значительное увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с отрицательным контролем. В тоже время, в клетках, инкубированных с чистым GFP, интенсивность не увеличивалась (рис. 236).

Кинетика проникновения, выраженная в процентах люминесцирующих клеток Нер-2 от времени (рис. 236), показала, что максимальная скорость включения частиц $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ -GFP наблюдается в течение первого часа инкубации и выходит на плато после 4 часов. В случае $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ скорость поглощения частиц была намного медленнее, не смотря на использование более высокой концентрации. Данное несоответствие кинетики поглощения, вероятно, связано как с различным покрытием поверхности частиц, так и с разной степенью агломерации, которая менее выражена в случае $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ -GFP (рис. 237).

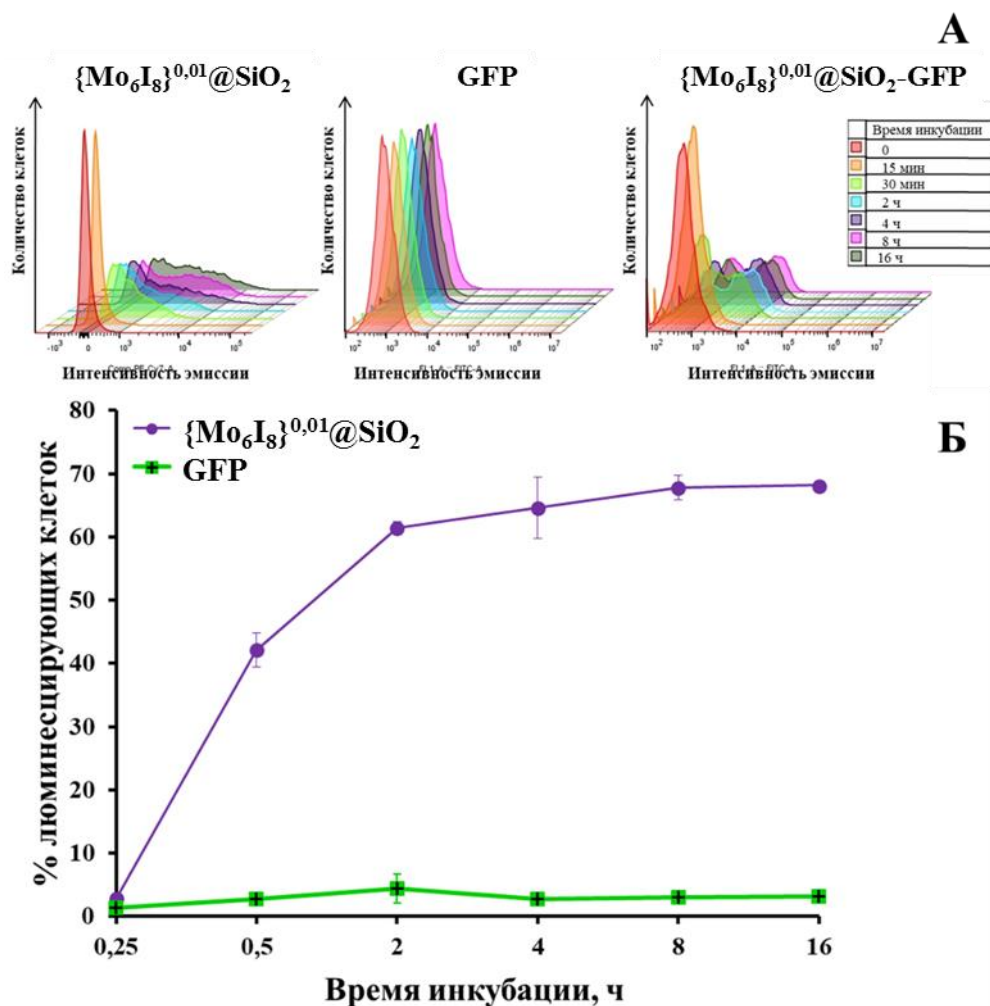


Рис. 236. Клеточное проникновение $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$, $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ -GFP и чистого GFP, определенное с помощью проточной цитометрии (A), кинетика проникновения, выраженная в процентах люминесцирующих клеток от времени инкубации (B)

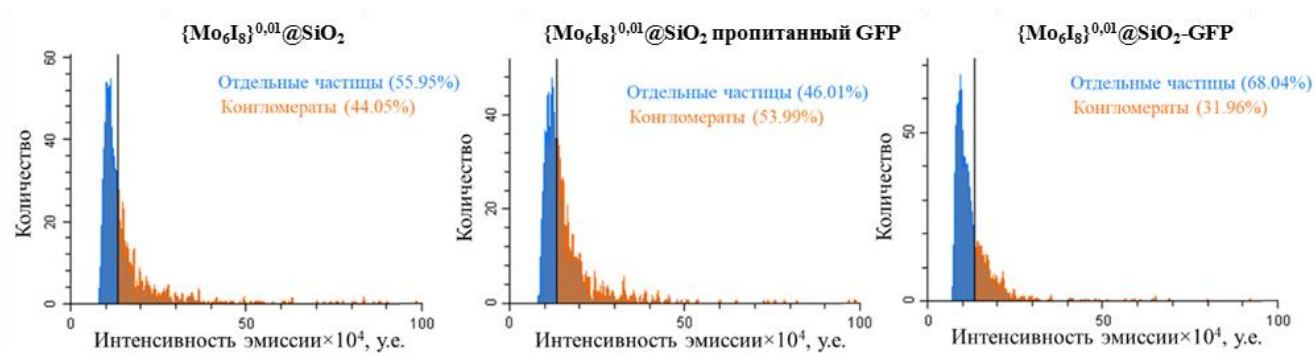


Рис. 237. Уровень агломерации частиц, определенный с помощью проточной цитометрии

Более подробно проникновение частиц было изучено с помощью метода ПЭМ. Также этот метод позволяет сделать некоторые предположения о механизме проникновения. Из литературных данных известно, что в отличие от наночастиц для микрочастиц наиболее предпочтительными механизмами являются как пиноцитоз, так и фагоцитоз [605]. Полученные изображения (рис. 238) клеток после инкубации с $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ и $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ -GFP показали, что независимо от материала, частицы локализуются внутри однослойных везикул, расположенных в клеточной цитоплазме. Более того, в данных везикулах не было обнаружено внеклеточной жидкости (рис. 238б,г). Это наблюдение указывает на то, что наиболее вероятным механизмом клеточного проникновения для MPs является фагоцитоз [606, 607]. Также стоит отметить, что внутри лизосом клеток не было обнаружено частиц материалов (рис. 238в). Вероятно, большая инертность MPs является причиной того, что фагосомы, содержащие частицы, не сливаются с лизосомами. Данное наблюдение свидетельствует о том, что частицы могут находиться в цитоплазме в течение длительного времени без какой-либо активной экскреции и повреждения белка.

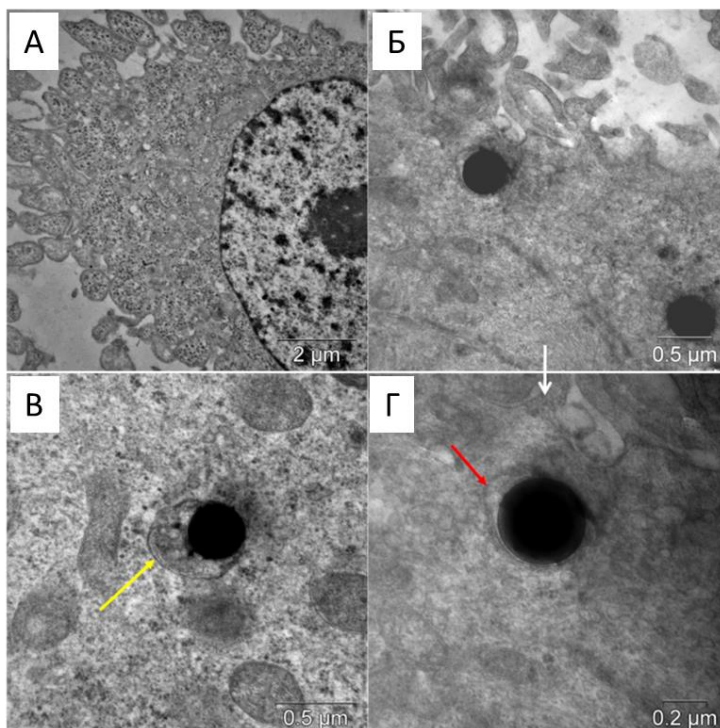


Рис. 238. Снимки клеток Нер-2, полученные с помощью ПЭМ: контрольные клетки (А) и клетки после 12 часов инкубации с MPs (Б-Г). Красная стрелка показывает частицу в однослойной везикуле, желтая стрелка показывает частицу в эндосоме

3.3.4.3.3 Оценка фотоиндуцированной цитотоксичности

Поскольку приведенные выше результаты подтверждают, что микроразмерные материалы, несмотря на большие размеры, успешно проникают в клетки Нер-2 и локализуются по всему объему цитоплазмы, необходимо было оценить фотоиндуцированную токсичность образцов. Для инкубации с клетками был выбран образец $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@\text{SiO}_2$, взятый в нетоксичном диапазоне концентраций от 0,0046 до 0,15 мг/мл. В качестве образца сравнения использовали чистый SiO_2 . Полученные данные демонстрируют, что $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@\text{SiO}_2$ проявляет лишь немного более высокую фотоиндуцированную цитотоксичность в сравнении с чистым диоксидом кремния, который является нетоксичным во всем диапазоне исследованных концентраций (рис. 239). Тем не менее, даже при наибольшей концентрации материала, процент живых клеток после облучения составил более 80%.

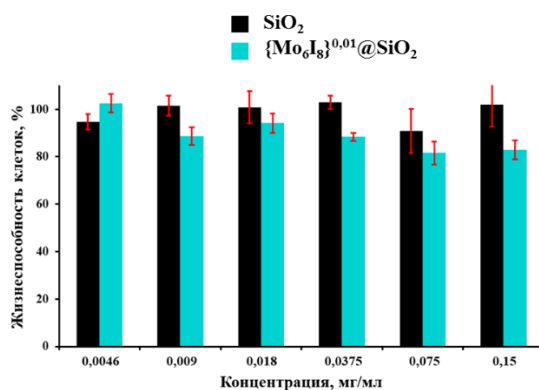


Рис. 239. Жизнеспособность клеток, инкубированных с чистыми SiO_2 и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@\text{SiO}_2$ MPs, после облучения светом

Таким образом, можно заключить, что фотоиндуцированная цитотоксичность MPs оказалась незначительно выше, чем у изученных ранее материалов, допированных комплексом $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ – выживаемость клеток Нер-2, инкубированных с $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{MIL-101}$, составила ~93%, в то время как для материалов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{PSS}$ не было обнаружено фотоиндуцированного цитотоксического эффекта. Совокупность полученных данных подтверждает перспективность представленных материалов в качестве доставщиков биомолекул в клетку, включая те биомолекулы, которые не проникают в свободном виде. Наличие хорошо детектируемой люминесценции, рецептор-независимый механизм проникновения, а также проявление низкой темновой и фотоиндуцированной токсичности – все эти свойства позволяют легко отследить факт проникновения конъюгата в клетку и не беспокоиться о разрушении биомолекулы.

3.3.4.4 Биологические свойства материалов на основе SiO_2 . Наночастицы

В отличие от MPs, NPs продемонстрировали достаточно высокую эффективность генерации синглетного кислорода в сочетании с ярко-выраженными люминесцентными свойствами. Кроме того, согласно литературным данным, наночастицы имеют оптимальный размер (60 нм) и форму для биологических исследований [608, 609]. Сочетание приведенных свойств делает наноразмерные кластер-содержащие материалы интересными с точки зрения визуализации живых систем, а также в качестве агентов для ФДТ.

3.3.4.4.1 Определение цитотоксичности

Влияние чистых наночастиц SiO_2 , $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,001}@SiO_2$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@SiO_2$ в диапазоне концентраций 0,0015-1,5 мг/мл на жизнеспособность клеток Нер-2 оценивали методом МТТ. Было показано, что NPs в концентрации от 0,0015 до 0,375 мг/мл не проявляют цитотоксического эффекта. Однако увеличение концентрации всех изученных образцов выше 0,75 мг/мл вызывает резкое снижение количества метаболически активных клеток до 80% (рис. 240).

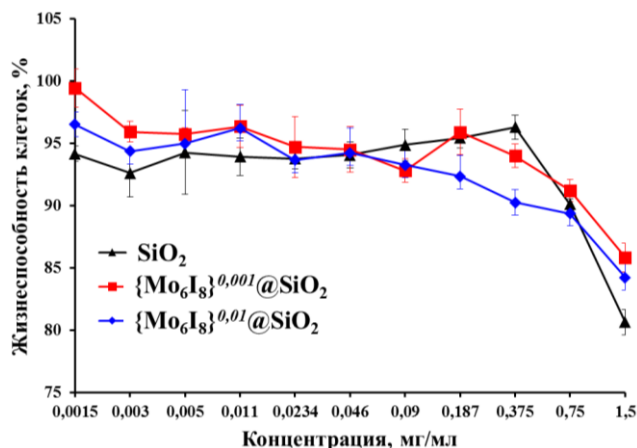


Рис. 240. Влияние чистых SiO_2 и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^n@SiO_2$ NPs ($n = 0,001, 0,01$) на жизнеспособность клеток линии Нер-2

Помимо этого, влияние NPs на жизнеспособность и пролиферацию клеток Нер-2 и степень их апоптоза, было изучено с использованием метода двойного окрашивания Hoechst 33342/PI. Окрашенные клетки изучали с помощью флуоресцентного микроскопа. Полученное изображение демонстрирует морфологические изменения клеток Нер-2, происходящие после инкубации с материалом (рис. 241). Было показано, что инкубация клеток с наночастицами в диапазоне концентраций от 0,02 до 0,18 мг/мл, не влияет ни на плотность, ни на жизнеспособность клеток (рис. 242). Этот вывод хорошо согласуется с данными анализа МТТ. Однако было замечено, что использование концентраций 0,375-1,5 мг/мл приводит к уменьшению плотности клеток. Таким образом, концентрации, оптимальные для проведения биологических исследований аналогичны MPs и не должны превышать 0,18 мг/мл.

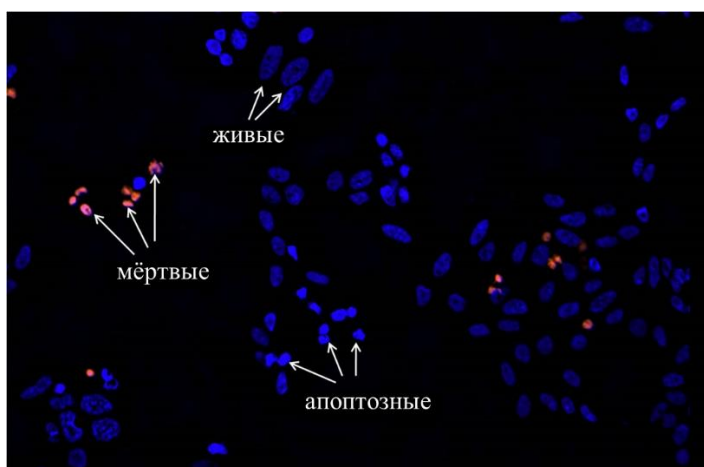


Рис. 241. Морфологические изменения клеток линии Нер-2 после инкубации с 1,5 мг/мл $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,001}@SiO_2$ NPs. Данные получены с использованием метода двойного окрашивания Hoechst 33342/PI

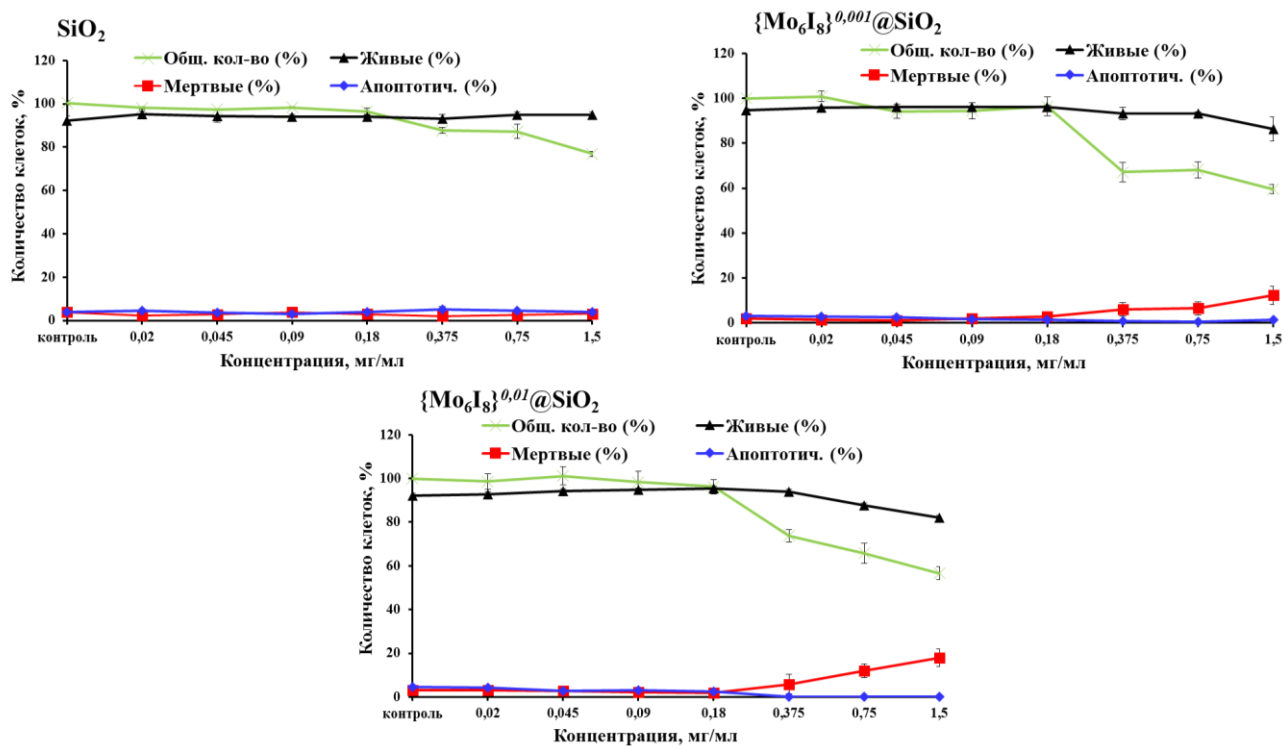


Рис. 242. Влияние чистых SiO₂ и {Mo₆I₈}ⁿ@SiO₂ NPs ($n = 0,001, 0,01$) на жизнеспособность и пролиферацию клеток линии Hep-2, определенное с помощью метода двойного окрашивания Hoechst 33342/PI

3.3.4.4.2 Внутриклеточное проникновение и выведение

Анализ кинетики поглощения частиц клетками и их выведения проводили с использованием проточной цитометрии. Клетки Hep-2 инкубировали с наночастицами {Mo₆I₈}ⁿ@SiO₂ ($n = 0,001, 0,01$) в концентрации 0,1 мг/мл. Согласно полученным данным, интенсивность люминесценции клеток, инкубированных с частицами, была намного выше, чем у контрольных клеток. Для изучения кинетики поглощения мы построили график зависимости средней интенсивности люминесценции клеток от времени инкубации (рис. 243). Максимальное поглощение для обоих образцов наблюдалось после двух часов инкубации, после чего оно выходило на плато и практически не изменялось до 24 часов. Поскольку, как было показано, максимальное накопление наночастиц наблюдается через 2 часа инкубации, исследование кинетики выведения материалов проводилось на клетках, инкубированных в течение данного периода времени. Было показано, что NPs активно выводятся из клеток в течение первых 2 часов, после чего интенсивность люминесценции существенно не изменяется и остается на достаточно высоком уровне. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что материалы быстро проникают в клетки и остаются там в течение длительного времени. Более того, количество включенного комплекса не влияет на скорость поглощения и выведения.

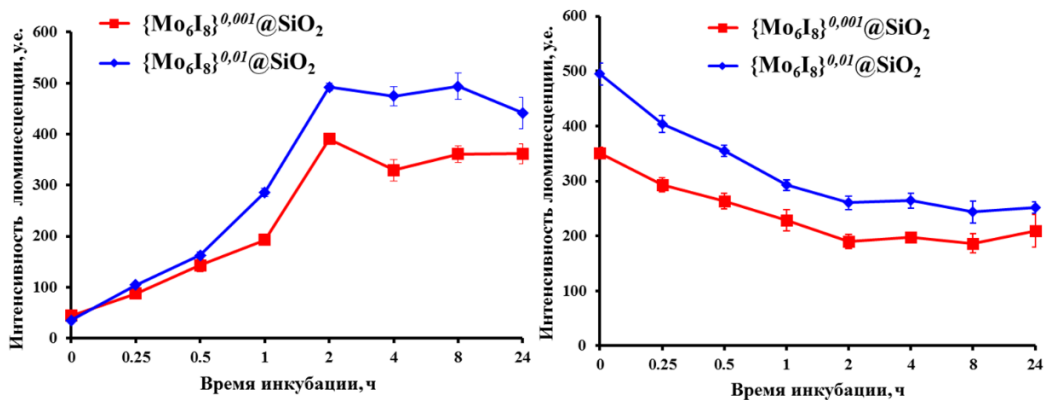


Рис. 243. Кинетика поглощения (слева) частиц клетками и их выведения (справа)

3.3.4.4.3 Внутриклеточное распределение (локализация)

Для изучения распределения наночастиц в клетке были использованы методы КЛСМ и ПЭМ. На снимках, полученных с помощью конфокальной микроскопии можно отчетливо наблюдать интенсивную красную люминесценцию (рис. 244). Кроме того, использование метода создания псевдо-3D изображения (Z-stack), основанного на сложении снимков нескольких слоев (рис. 244), позволило подтвердить локализацию люминесцентных центров именно внутри клеток. Данный факт свидетельствует о том, что наночастицы действительно проникают в клетки, а не налипают на поверхность. Подробное изучение изображений показало, что наночастицы локализуются в цитоплазме и на периферии клеток, а также в пространстве около ядер.

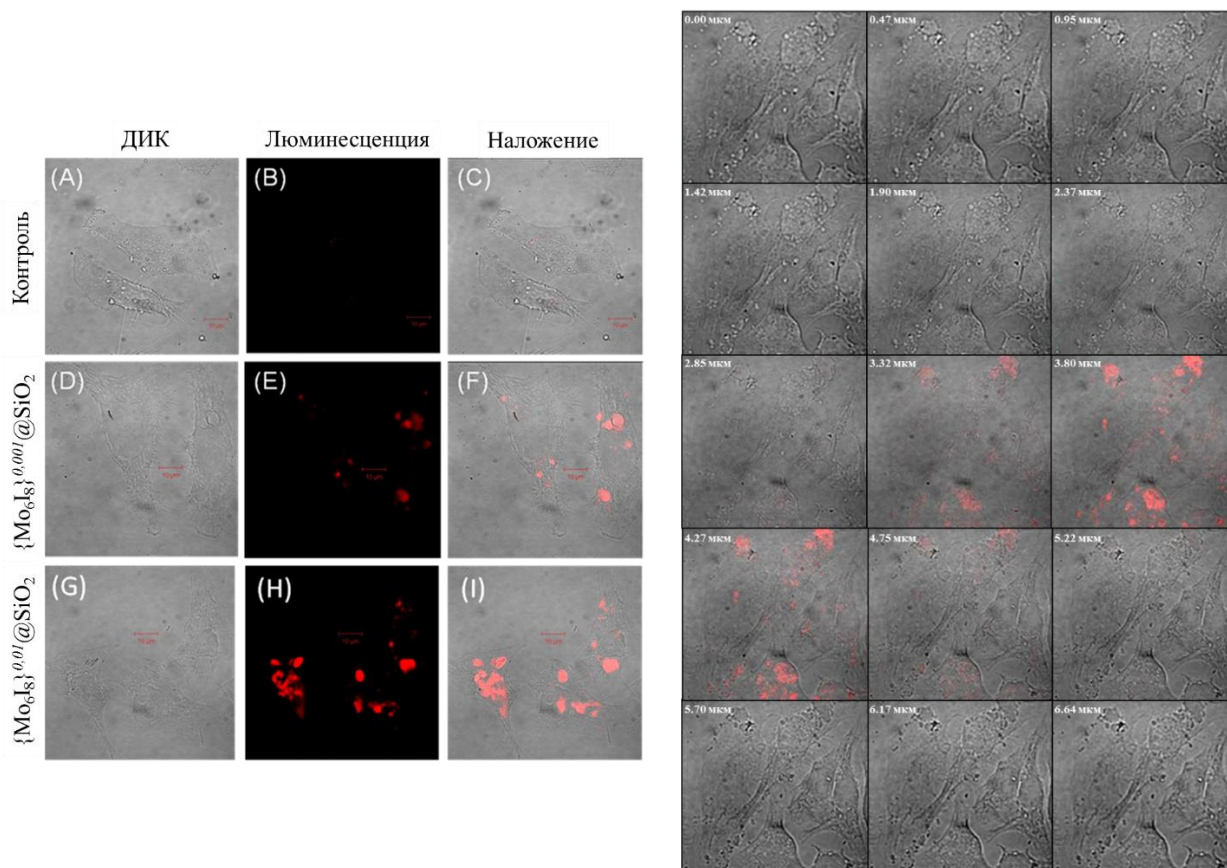


Рис. 244. Снимки клеток линии Нер-2 после инкубации с $\{Mo_6I_8\}^{0,001}@SiO_2$ NPs, полученные с помощью метода КЛСМ (слева); псевдо-3D изображение (Z-stack) клеток линии Нер-2, инкубированных с $\{Mo_6I_8\}^{0,001}@SiO_2$ NPs (справа)

Изображения клеток, инкубированных с наночастицами в идентичных условиях, полученные с помощью ПЭМ, дали гораздо больше деталей о локализации частиц, а также позволили выдвинуть некоторые предположения о возможном механизме проникновения. Во-первых, на снимках не наблюдается признаков аномальных изменений ультраструктуры клеток. Во-вторых, для всех образцов не было обнаружено различий в распределении в клетке. В-третьих, на изображениях можно видеть, что NPs в основном находятся в мембранных везикулах разных размеров, то есть в эндосомах (рис. 245), что позволяет предположить, что возможным механизмом проникновения частиц является эндоцитоз. Кроме того, измерения дзета-потенциала чистых SiO_2 , $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,001}@/\text{SiO}_2$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,01}@/\text{SiO}_2$ показали, что все они имеют отрицательные заряды со значениями -23 ± 2 мВ, -40 ± 1 мВ и -21 ± 1 мВ соответственно, что дополнительно подтверждает предположение о возможном механизме проникновения [610, 611]. Тем не менее, даже с учетом полученных данных, возможны альтернативные механизмы, такие как, например, поглощение внеклеточной жидкости посредством микропиноцитоза [612].

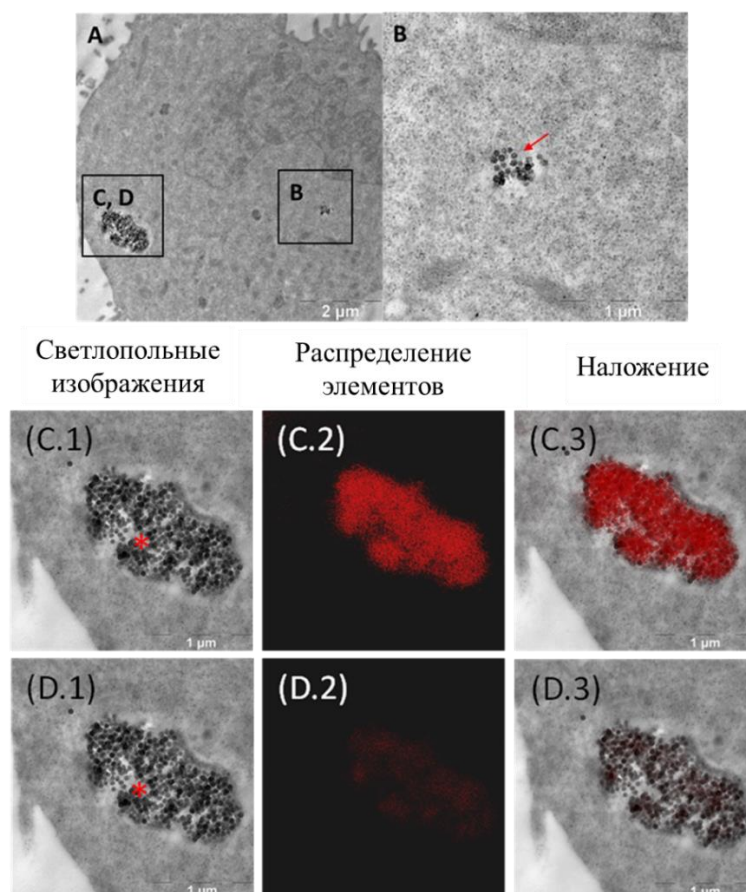


Рис. 245. Снимки клеток линии Нер-2 после инкубации с $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{0,001}@/\text{SiO}_2$, полученные с помощью метода ПЭМ. C2 – распределение кремния, D2 – распределение молибдена

3.3.4.4.4 Оценка фотоиндуцированной цитотоксичности

В предыдущих главах было показано, что кластер-содержащие NPs могут легко проникать в клетки и оставаться в них в течение достаточно долгого времени, а также то, что они проявляют низкую темновую токсичность. Данные свойства являются необходимыми для агентов для ФДТ. В первую очередь мы подтвердили факт генерации АФК внутри клеток Нер-2 с использованием флуоресцентного красителя DCFH-DA (рис. 246).

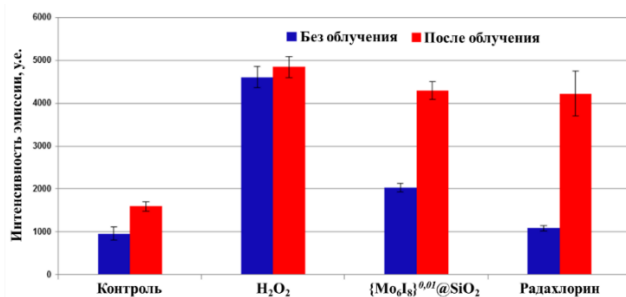


Рис. 246. Детектирование и количественное определение уровня генерации АФК внутри клеток Нер-2, инкубированных с H₂O₂, {Mo₆I₈}^{0,01}@SiO₂ NPs и Радахлорином до (А) и после (Б) облучения

В качестве положительного контроля использовали раствор перекиси водорода, а также коммерчески доступный фотосенсибилизатор Радахлорин® в концентрациях, применяемых для экспериментов *in vitro* [613]. Анализ полученных изображений подтвердил генерацию АФК внутри клеток, причем интенсивность люминесценции DCFH-DA в случае материала {Mo₆I₈}^{0,01}@SiO₂ и Радахлорина была идентичной, что говорит о высокой эффективности фотосенсибилизатора. В связи с этим, мы решили изучить фотоиндуцированную токсичность материалов {Mo₆I₈}^{0,001}@SiO₂ и {Mo₆I₈}^{0,01}@SiO₂ также на клетках линии Нер-2. Клетки Нер-2 инкубировали с чистым SiO₂ (отрицательный контроль), {Mo₆I₈}^{0,001}@SiO₂ {Mo₆I₈}^{0,01}@SiO₂ в нетоксичных концентрациях (в случае темновой цитотоксичности) – 0,0125-0,22 мг/мл. В качестве положительного контроля также использовали Радахлорин. Затем клетки облучали светом $\lambda \geq 400$ нм и оценивали количество живых, мертвых и апоптотических клеток методом двойного окрашивания Hoechst 33342/PI.

С помощью световой микроскопии было показано, что клетки Нер-2 имеют веретеновидную форму, плотно контактируют с соседними клетками (образуют монослой) и хорошо прилипают к поверхности культурального матраса (рис. 247). Эти характеристики, говорящие об отсутствии негативного влияния, наблюдаются как во всех группах без облучения, так и в отрицательном контроле, а также в случае облучения после добавления чистых SiO₂. Однако при добавлении наночастиц в концентрациях выше 0,18 мг/мл и последующего облучения наблюдалось сжатие и округление клеток.

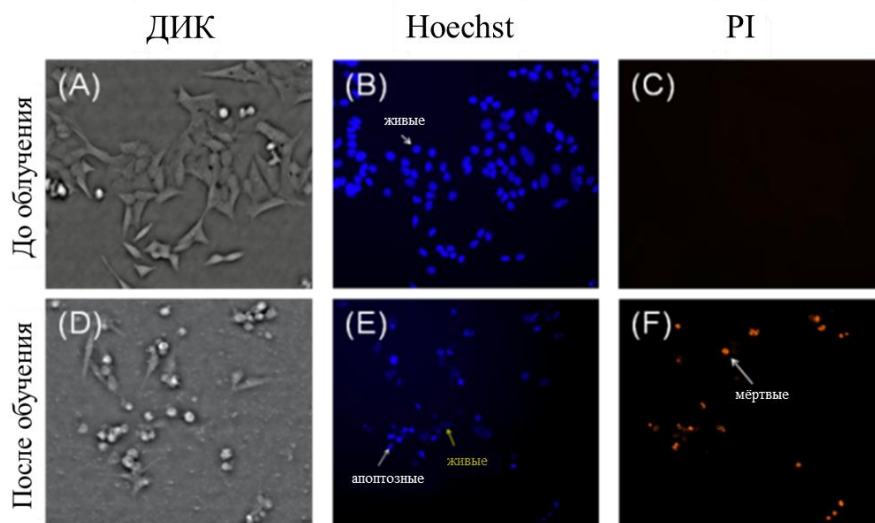


Рис. 247. Влияние {Mo₆I₈}^{0,01}@SiO₂ NPs на клетки линии Нер-2 до (верхний ряд) и после (нижний ряд) облучения. Данные получены с использованием метода двойного окрашивания Hoechst 33342/PI

Влияние концентрации фотосенсибилизаторов на жизнеспособность клеток приведено на рис. 248. Было показано, что при инкубации с 0,0125 – 0,05 мг/мл $\{Mo_6I_8\}^{0,001}@SiO_2$ и 0,05 мг/мл $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ и 0,01525 мг/мл Радахлорина количество апоптотических клеток было максимальным. Более того, при концентрациях $\{Mo_6I_8\}^{0,001}@SiO_2$ выше 0,18 мг/мл, $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ – выше 0,025 мг/мл и Радахлорина – выше 0,01525 мг/мл наблюдалось заметное увеличение количества мертвых клеток (рис. 248-249).

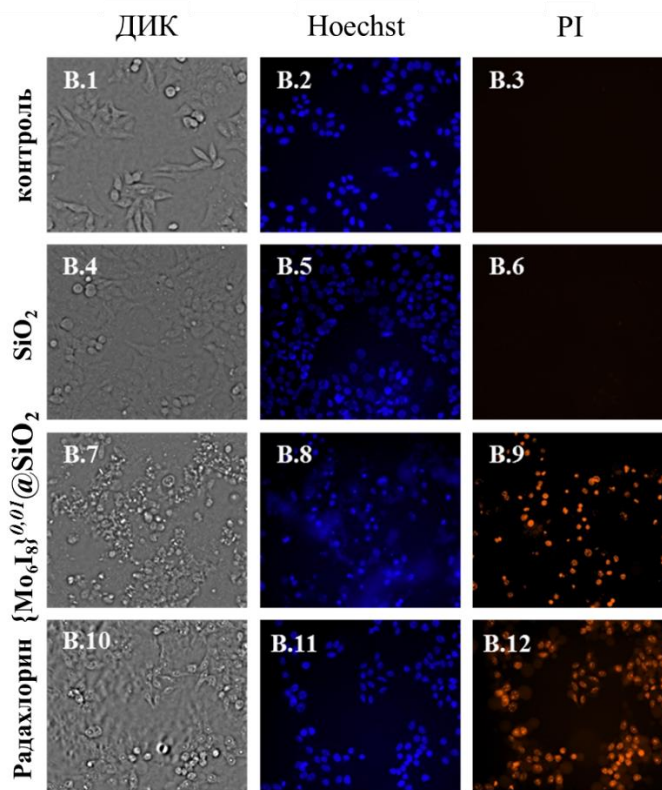


Рис. 248. Изображение, демонстрирующее действие $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ и Радахлорина на клетки линии Нер-2 после облучения. Анализ проводили с использованием метода двойного окрашивания Hoechst 33342/PI

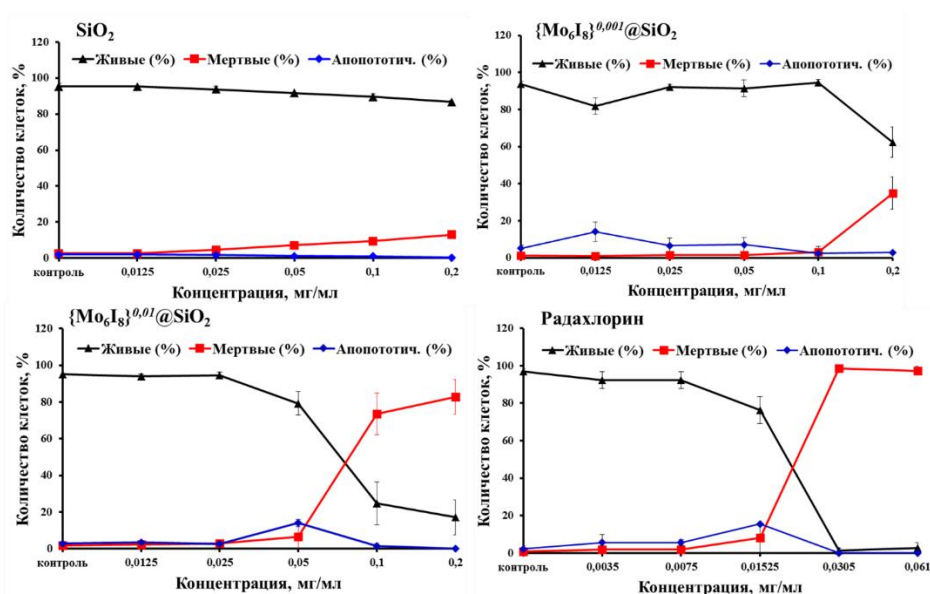


Рис. 249. Жизнеспособность клеток, инкубированных с чистыми SiO₂, $\{Mo_6I_8\}^n@SiO_2$ NPs ($n = 0,001$ и $0,01$) и Радахлорином, после облучения светом.

Данные получены с использованием метода двойного окрашивания Hoechst 33342/PI

В случаях $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ и Радахлорина нам удалось определить значения IC_{50} , которые составили $0,075 \pm 0,007$ мг/мл и $0,021 \pm 0,002$ мг/мл, соответственно. В тоже время, в случае $\{Mo_6I_8\}^{0,001}@SiO_2$ даже при самой высокой концентрации 0,22 мг/мл наблюдалась гибель только ~35% клеток. Таким образом, можно заключить, что материал с большим количеством включенного комплекса проявил более сильную фотоиндуцированную токсичность. Значения IC_{50} материала $\{Mo_6I_8\}^{0,01}@SiO_2$ находятся примерно на одном уровне со значениями Радахлорина, который используется для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии злокачественных опухолей.

Мы полагаем, что фотоиндуцированная цитотоксичность материалов обусловлена в основном свободными частицами материала, а не локализованными в эндосомах, поскольку отсутствие оболочки вокруг частицы увеличивает эффективность воздействия АФК. Кроме того, существует вероятность того, что генерируемый высокоактивный синглетный кислород, может разрушать эндосомальную/лизосомальную мембрану и обеспечивать высвобождение частиц из эндосом, в дальнейшем увеличивая эффективность фотодинамической активности. Действительно, в некоторых работах было показано, что фотоактивные соединения, как в свободном виде, так и включенные в наночастицы, могут быть использованы для разрушения эндосомной мембраны при воздействии света [614].

Подводя итог, можно сказать, что биологические эксперименты подтвердили, что наночастицы являются более эффективными фотосенсибилизаторами по сравнению с микрочастицами. Сочетание низкой темновой токсичности с высокой фотоиндуцированной токсичностью, сравнимой с коммерческим фотосенсибилизатором Радахлорином, говорят о высоком потенциале подобных материалов в областях, связанных с генерацией синглетного кислорода *in vivo*, например, ФДТ.

В заключение *n. 3.3.4* можно сказать, что использование неорганической матрицы – аморфного SiO_2 , позволяет получить частицы различного размера, что закономерно приводит к различным свойствам финального материала. Так, настоящей диссертационной работе, было продемонстрировано получение двух типов материалов – микро- и наночастиц. Показано, что оба вида частиц проявляют низкую темновую цитотоксичность, в то время как при облучении светом наночастицы являются высокотоксичными. Данное свойство делает наноразмерные материалы превосходными кандидатами на роль агентов для биовизуализации и ФДТ. В то время как конъюгация микрочастиц с биомолекулами, которые не способны проникать в клетку самостоятельно, позволяет доставлять их внутрь клеток без разрушения. Это делает микроразмерные материалы перспективными доставщиками биомолекул с возможностью отслеживания их местоположения посредством люминесценции.

Основные результаты и выводы

1. Продемонстрирован высокий потенциал октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения в биомедицинских приложениях. Низкая токсичность *in vitro* и *in vivo*, а также наибольшая рентгеновская контрастность кластерных комплексов $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ показывает перспективность исследования таких соединений с точки зрения разработки высокорентгеноконтрастных препаратов для ангиографии и компьютерной томографии. С другой стороны, заметные фотосенсибилизационные свойства кластерных комплексов $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ делают такие соединения привлекательными объектами для фотодинамической терапии.
2. Показано, что использование высокогидрофильных фосфинов в качестве терминальных лигандов позволяет значительно снизить острую токсичность кластерных комплексов рения, за счет снижения внутриклеточного проникновения, что обусловлено наличием большого количества отрицательно-заряженных групп в терминальном лиганде. Повышение общей липофильности кластерных комплексов путем замены части гидрофильных карбоксильных групп фосфиновых лигандов на ароматический фрагмент, приводит к появлению способности комплексов проникать сквозь клеточную мембрану, в связи с чем наблюдается закономерный рост токсических показателей таких соединений. В свою очередь, использование условно амфифильных азотистых гетероциклов в качестве терминальных лигандов приводит к образованию высокотоксичных соединений.
3. Обнаружено, что добавление водорастворимых органических полимеров к растворам октаэдрических кластерных комплексов рения может привести к весьма существенным изменениям их биологических свойств. Например, добавление полиэтиленгликоля привело к значительному снижению их цитотоксических показателей. С другой стороны, добавление полиэтиленimina к раствору гексагидрокси кластерного комплекса привело к увеличению цитотоксичности. Такая разница в поведении обуславливается разными механизмами взаимодействия с клеткой растворов кластерных комплексов в присутствии и отсутствии полимера.
4. Получена серия новых кластерных комплексов молибдена обладающих ярко-выраженными люминесцентными свойствами. На примере гексаазидных и гексанитратных кластерных комплексов показана их низкая устойчивость в водных растворах, а также в некоторых органических растворителях.
5. Показано, что свойства полученных материалов зависят как от природы органического полимера, так и от метода включения высоколюминесцентных кластерных комплексов молибдена в полимеры. Было показано, что наилучшими люминесцентными свойствами обладали материалы, в которых матрица не содержит ароматических фрагментов, а в процессе получения не происходит замещения терминальных лигандов кластерных комплексов.
6. Успешно продемонстрирована возможность включения кластерных комплексов молибдена и рения в металл-органический координационный полимер MIL-101, а также

закрепление их при помощи дитопных лигандов. Показано, что включение комплексов в MIL-101 приводит к сохранению люминесценции и фотосенсибилизационных свойств, присущих кластерным комплексам. Исследования клеточного проникновения соединений на основе MIL-101 показало, что сам координационный полимер не проникает в клетки, однако наблюдается постепенное высвобождение комплекса из пор и его поглощение клетками. При этом, впервые было показано, что кластерный комплекс молибдена в индивидуальном виде способен фотосенсибилизировать процесс генерации активных форм кислорода внутри клеток.

7. Получена большая серия микро- и наноразмерных частиц аморфного диоксида кремния, содержащих кластерные комплексы молибдена. Показано, что при увеличении количества кластера в частицах SiO_2 , не зависимо от размера, наблюдается снижение значений квантового выхода и времен жизни люминесценции вплоть до нуля. Исследование цитотоксичности частиц диоксида кремния, содержащих кластерный комплекс, показало их достаточно низкую токсичность и способность проникать в клетки независимо от размера. Продемонстрировано, что наноразмерные частицы SiO_2 , содержащие кластерный комплекс, проявляют достаточно сильный фотодинамический эффект на культурах раковых клеток. Для кластер-содержащих микрочастиц продемонстрирована возможность их использования в качестве доставщиков биомолекул в клетку (включая биомолекулы неспособные проникать в клетку в свободной форме).

Заключение

В заключении данной диссертационной работы, можно однозначно сказать, что октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения, имеют высокий потенциал применения в таких областях биологии и медицины как клеточная визуализация, люминесцентная и рентгенодиагностика, а также фотодинамическая терапия онкозаболеваний.

Как впервые продемонстрировано в данной работе, развитие химии кластерных комплексов рения, в свою очередь обладающих наименьшими на сегодняшний день показателями токсичности среди известных октаэдрических кластерных соединений, может уже в ближайшее время привести к разработке нового класса высокорентгеноконтрастных препаратов, способных конкурировать с современными контрастерами. Стоит отметить, что такие результаты активно стимулируют развитие химии кластерных комплексов вольфрама, обладающих высоким рентгеновским контрастом и существенно меньшей стоимостью по сравнению с комплексами рения.

С другой стороны, наличие фотосенсибилизационных свойств кластерных комплексов как рения, так и молибдена позволяет рассматривать такие соединения как перспективные объекты для исследований в области разработки самостерилизующихся антибактериальных покрытий или препаратов для фотодинамической терапии. Более того, наличие рентгенолюминесцентных свойств данных соединений и возможности использования рентгеновского излучения для сенсибилизации процесса генерации синглетного кислорода открывает новые горизонты в области фотодинамической терапии, а именно в направлении глубинной фотодинамической терапии (*Deep-PDT*). Такие работы уже проводятся как в ряде лабораторий за рубежом, так и в лаборатории соискателя.

Список литературы

- [1] Cotton F.A., Metal Atom Clusters in Oxide Systems // *Inorg. Chem.* – 1964. – V. 3, – No. 9. – P. 1217-1220.
- [2] Gray T.G., Hexanuclear and higher nuclearity clusters of the Groups 4-7 metals with stabilizing π -donor ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 243. – P. 213-235.
- [3] Zheng Z., Tu X., Crystal engineering supported by the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // *Cryst. Eng. Commun.* – 2009. – V. 11. – P. 707-719.
- [4] Naumov N.G., Brylev K.A., Mironov Y.V., Cordier S., Fedorov V.E., Octahedral clusters with mixed inner ligand environment: self-assembly, modification and isomerism // *J. Struct. Chem.* – 2014. – V. 55, – No. 8. – P. 1371-1389.
- [5] Fedorov V.E., Metal Clusters. As They Were Born in Siberia // *J. Clust. Sci.* – 2015. – V. 26. – P. 3-15.
- [6] Cordier S., Grasset F., Molard Y., Amela-Cortes M., Boukherroub R., Ravaine S., Mortier M., Ohashi N., Saito N., Haneda H., Inorganic molybdenum octahedral nanosized cluster units, versatile functional building block for nanoarchitectonics // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2015. – V. 25. – P. 189-204.
- [7] Molard Y., Clustomesogens: liquid crystalline hybrid nanomaterials containing functional metal nanoclusters // *Acc. Chem. Res.* – 2016. – V. 49, – No. 8. – P. 1514-1523.
- [8] Choi S.-J., Brylev K.A., Xu J.-Z., Mironov Y.V., Fedorov V.E., Sohn Y.S., Kim S.-J., Choy J.-H., Cellular uptake and cytotoxicity of octahedral rhenium cluster complexes // *J. Inorg. Biochem.* – 2008. – V. 102, – No. 11. – P. 1991-1996.
- [9] Опаловский А.А., Тычинская И.И., Кузнецова З.М., Самойлов П.П., Галогениды молибдена // «Наука». Сибирское отделение. // – 1972. – P. 98.
- [10] Brosset C., On the structure of complex compounds of bivalent molybdenum. I. X-ray analysis of $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{14}$ // *Ark. Kemi, Mineral. Geol. A* – 1945. – V. 20. – P. 1-16.
- [11] Brosset C., On the structure of complex compounds of bivalent molybdenum // *Ark. Kemi, Mineral. Geol. A* – 1946. – V. 22, – No. 1. – P. 1-10.
- [12] Sheldon J.C., Bromo- and iodo-molybdenum(II) compounds // *J. Chem. Soc.* – 1962. – P. 410-415.
- [13] von Schafer H., G. S.H., 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.
- [14] Bronger W., Kanert M., Loevenich M., Schmitz D., Isolated $[\text{M}_6\text{S}_{14}]$ units in ternary sulfides of technetium and rhenium // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1993. – V. 619, – No. 12. – P. 2015-2020.
- [15] Bronger W., Kanert M., Loevenich M., Schmitz D., Schwochau K., $[\text{Tc}_6\text{X}_8]$ clusters in ternary technetium chalcogenides // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1993. – V. 32, – No. 4. – P. 576-578.
- [16] Blomstrand W., Ueber unorganische haloidverbindungen, die sich wie radicale verhalten // *J. Prakt. Chem.* – 1859. – V. 77, – No. 1. – P. 88-119.

- [17] Rosenheim A., Garfunkel A., Kohn F., Die cyanide des molybdäns // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1910. – V. 65, – No. 1. – P. 166-177.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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. – P. 461-464.
- [22] von Schafer H., Schnering H.G., Metall-metall-bindungen bei niederen halogeniden, oxyden und oxydhalogeniden schwerer ubergangsmetalle // Angew. Chem. – 1964. – V. 76, – No. 20. – P. 833-849.
- [23] Aliev Z.G., Klinkova L.A., Dubrovin I.V., Atovmyan L.O., Preparation and structure of molybdenum diiodide // Z. Neorg. Khimii – 1981. – V. 26, – No. 7. – P. 1964-1967.
- [24] Zheng Y.-Q., Grin Y., von Schnering H.G., Crystal structure of molybdenum(II) bromide, $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$ // Z. Kristallogr. NCS – 1998. – V. 213. – P. 469-470.
- [25] 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.
- [26] Sheldon J.C., Chloromolybdenum(II) compounds // J. Chem. Soc. – 1960. – P. 1007-1014.
- [27] Василькова И.В., Ефимов А.И., Питимиров Б.З., Сб. «Химия редких элементов». Под ред. С.А. Шукарева // ЛГУ – 1964. – С. 44.
- [28] 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.
- [29] Guichard M., Sur un iodure de molybdène // Compt. Rend. – 1896. – V. 123. – P. 821-823.
- [30] Опаловский А.А., Тычинская И.И., Кузнецова З.М., Самойлов П.П., Галогениды молибдена // «Наука». Сибирское отделение. // – 1972. – С. 189.
- [31] von Klanberg F., Kohslütter H.W., Darstellung von molybdäntrijodid und -dijodid // Z. Naturforsch. B – 1960. – V. 15, – No. 9. – P. 616-619.
- [32] Bruckner P., Peters G., Preetz W., ^{19}F NMR spectroscopic evidence and calculation of the statistical formation of mixed cluster anions $[(\text{Mo}_6\text{I}_n\text{Cl}_{8-n}^i)\text{F}_6^a]^{2-}$, $n = 0-7$, and preparation of $(\text{TBA})_2[(\text{Mo}_6\text{I}^8)\text{F}_6^a]$ // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1993. – V. 619, – No. 11. – P. 1920-1926.
- [33] Bruckner P., Peters G., Preetz W., ^{19}F NMR spectroscopic evidence and calculation of the statistical formation of mixed cluster anions $[(\text{Mo}_6\text{Br}_n^i\text{Cl}_{8-n}^i)\text{F}_6^a]^{2-}$, $N = 0 - 8$ // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1993. – V. 619, – No. 3. – P. 551-558.
- [34] 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.

- [35] Cordier S., Kirakci K., Mery D., Perrin C., Astruc D., $\text{Mo}_6\text{X}_8^{\text{I}}$ nanocluster cores (X = Br, I): from inorganic solid state compounds to hybrids // *Inorg. Chim. Acta* – 2006. – V. 359, – No. 6. – P. 1705-1709.
- [36] Lindner K., Haller E., Herbert H., Uber die Chloride des zweiwertigen Molybdans, Wolframs und Tantals. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1923. – V. 130, – No. 1. – P. 209-228.
- [37] Sheldon J.C., Polynuclear complexes of molybdenum (II) // *Nature* – 1959. – V. 184. – P. 1210-1213.
- [38] Sheldon J.C., Hydroxochloro-molybdenum(II) compounds // *Chem. Ind.* – 1961. – P. 323.
- [39] Sheldon J.C., $\text{S}_{\text{N}}2$ hydroxide attack on chloromolybdate(II) group // *J. Chem. Soc.* – 1963. – P. 4183-4186.
- [40] Christiano S.P., Pinnavaia T.J., Intercalation in montmorillonite of molybdenum cations containing the Mo_6Cl_8 cluster core // *J. Solid State Chem.* – 1986. – V. 64, – No. 3. – P. 232-239.
- [41] von 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.
- [42] Hamer A.D., Smith T.J., Walton R.I., Complex halides of the transition metals. XXI. Evidence for the existence of tertiary phosphine derivatives of the new $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{2+}$ cluster cation // *Inorg. Chem.* – 1976. – V. 15, – No. 5. – P. 1014-1017.
- [43] Szczepura L.F., Ooro B.A., Wilson S.R., Synthesis of hexanuclear molybdenum clusters containing phosphine oxide ligands // *Dalton Trans.* – 2002. – V. 0. – P. 3112-3116.
- [44] Saito T., Nishida M., Yamagata T., Yamagata Y., Yamaguchi Y., Synthesis of hexanuclear molybdenum cluster alkyl complexes coordinated with trialkylphosphines: Crystal structures of trans- $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4\{\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\}_2]$ and all-trans- $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\{\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\}_2]*2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25, – No. 8. – P. 1111-1117.
- [45] Yamagata T., Okiyama H., Imoto H., Saito T., trans- $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)(\text{C}_7\text{H}_7)_4\{\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\}_2]$ and trans- $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)(\text{C}_8\text{H}_5)_4\{\text{P}(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_3\}_2]*2\text{C}_7\text{H}_8$ // *Acta Crystallogr. C* – 1997. – V. 53, – No. 7. – P. 859-862.
- [46] Ehrlich G.M., Deng H., Hill L.I., Steigerwald M.L., Squattrito P.J., DiSalvo F.J., Synthesis and characterization of cis- $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{Cl}_4)(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_5)_3)_2]*2\text{THF}$ // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, – No. 9. – P. 2480-2482.
- [47] Sheldon J.C., Sterically hindered $\text{S}_{\text{N}}2$ hydroxide attack of the bromomolybdenum(II) group // *J. Chem. Soc.* – 1964. – P. 1287-1291.
- [48] 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.
- [49] Опаловский А.А., Тычинская И.И., Кузнецова З.М., Самойлов П.П., Галогениды молибдена // «Наука». Сибирское отделение. // – 1972. – С. 193.
- [50] von Lesaar H., von Schafer H., Umsetzungen von $[\text{Mo}_6\text{X}_8]\text{X}_4$ mit HgY_2 (X, Y = Cl, Br, I) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1971. – V. 385, – No. 1-2. – P. 65-74.
- [51] Zelverte A., S. M., P. C., 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.

- [52] Mancour S., Potel M., Caillet P., Etude par diffraction X et spectroscopie infrarouge de la solution solide $\text{PbMo}_6\text{Cl}_{14-x}\text{Br}_x$ ($0 < x < 14$) // *J. Mol. Struct.* – 1987. – V. 162, – No. 1-2. – P. 1-9.
- [53] 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. 105, – No. 5. – P. 1298-1300.
- [54] 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.
- [55] Zietlow T.C., Hopkins M.D., Gray H.B., Electronic spectroscopy and photophysics of d^4 clusters // *J. Solid State Chem.* – 1985. – V. 57, – No. 1. – P. 112-119.
- [56] 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.
- [57] Nocera D.G., Gray H.B., Electrochemical reduction of molybdenum(II) and tungsten(II) halide cluster ions. Electrogenerated chemiluminescence of $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106, – No. 3. – P. 824-825.
- [58] Mussell R.D., Nocera D.G., Electrogenerated chemiluminescence Of $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$: free-energy effects on chemiluminescence reactivity // *Polyhedron* – 1986. – V. 5, – No. 1/2. – P. 47-50.
- [59] Mussell R.D., Nocera D.G., Effect of long-distance electron transfer on chemiluminescence efficiencies // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110, – No. 9. – P. 2764-2772.
- [60] Ouahab L., Batail P., Perrin C., Garrigou-Lagrangea C., Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of the first organic donor-hexanuclear halide cluster hybrid: $(\text{TMTTF})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ // *Mat. Res. Bull.* – 1986. – V. 21, – No. 10. – P. 1223-1230.
- [61] 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 $(\text{Et})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{AuI}_2, (\text{AuI}_2)_{0.26}(\text{I}_3)_{0.74}, \text{AuBr}_2, \text{Au}(\text{CN})_2$) // *Synthetic Metals* – 1987. – V. 19, – No. 1-3. – P. 605-610.
- [62] Guirauden A., Johannsen I., Batail P., Codon C., Triplet exciton activation in moderately coupled (0.21 eV), discrete tetrakis(methylthio)-TTF⁺ dimers: A manifestation of the weakening of the intradimer interaction upon binding of the outer methylthio and thiocyanate functionalities in $[(\text{MeS})_4\text{TTF}^{+}]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{NCS})_6]^{2-}$, completed by the synthesis and structure of the tetrabutylammonium salt of the cluster dianion, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{NCS})_6]$ // *Inorg. Chem.* – 1993. – V. 32, – No. 11. – P. 2446-2452.
- [63] Deluzet A., Batail P., Misaki Y., Auban-Senzier P., Canadell E., Donor slab robustness and band filling variations in BDT-TTP-based molecular conductors: β -(BDT-TTP)₆[Re₆S₆Cl₈]*(CH₂Cl-CHCl₂)₂ and β -(BDT-TTP)₆[Mo₆Cl₁₄]*(CH₂Cl-CHCl₂)₂ // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12, – No. 6. – P. 436-439.
- [64] Dautel O.J., Fourmigué M., Canadell E., Activation of C-H···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.

- [65] Kirakci K., Hosoda H., Cordier S., Perrin C., Saito G., A hybrid material based on $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ inorganic cluster units and $[\text{BEDO-TTF}]^+$ organic monocationic radicals: Synthesis, structure and properties of $(\text{BEDO-TTF})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}(\text{PhCN})_4$ // *J. Solid State Chem.* – 2006. – V. 179, – No. 12. – P. 3628-3635.
- [66] Saito G., Hosoda H., Yoshida Y., Hagiwara J., Nishimura K., Yamochi H., Otsuka A., Hiramatsu T., Shimazaki Y., Kirakci K., Cordier S., Perrin C., Synthesis and properties of charge-transfer solids with cluster units $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$ (X = Br, I) // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22, – No. 37. – P. 19774-19791.
- [67] 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. – P. 3871-3878.
- [68] Saito Y., Tanaka H.K., Sasaki Y., Azumi T., Temperature-dependence of the luminescence lifetime of hexanuclear molybdenum(II) chloride cluster - identification of lower excited triplet sublevels // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89, – No. 21. – P. 4413-4415.
- [69] Miki H., Ikeyama T., Sasaki Y., Azumi T., Phosphorescence from the triplet spin sublevels of a hexanuclear molybdenum(II) chloride cluster ion, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ - relative radiative rate constants for emitting sublevels // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96, – No. 8. – P. 3236-3239.
- [70] Azumi T., Saito Y., Electronic-structures of the lower triplet sublevels of hexanuclear molybdenum(II) chloride cluster // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 92, – No. 7. – P. 1715-1721.
- [71] Strauss U., Perchenek N., Ruhle W.W., Queisser H.J., Simon A., Excited singlet-states of molybdenum chloride clusters // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 202, – No. 5. – P. 415-418.
- [72] Tanaka H.K., Sasaki Y., Ebihara M., Saito K., Solvent effect on the emission lifetime and its quantum yield of $[(\text{Mo}^{116}\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ // *Inorg. Chim. Acta* – 1989. – V. 161, – No. 1. – P. 63-66.
- [73] 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.
- [74] Kautsky H., Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, II. Mitteil.: H. Kautky, A. Hirsch, W. Baumeister: Photoluminescenz fluorescierender Farbstoffe an Grenzflächen // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1931. – V. 64, – No. 8. – P. 2053-2059.
- [75] Kautsky H., de Bruijn H., Die Aufklärung der Photoluminescenztilgung fluorescierender Systeme durch Sauerstoff: Die Bildung aktiver, diffusionsfähiger Sauerstoffmoleküle durch Sensibilisierung // *Naturwissenschaften* – 1931. – V. 19, – No. 52. – P. 1043.
- [76] Foote C.S., Mechanisms of photosensitized oxidation // *Science* – 1968. – V. 162, – No. 3857. – P. 963-970.
- [77] Foote C.S., Photosensitized oxygenations and the role of singlet oxygen // *Acc. Chem. Res.* – 1968. – V. 1, – No. 4. – P. 104-110.
- [78] Kearns D.R., Khan A.U., Sensitized photooxygenation reactions and the role of singlet oxygen // *Photochem. Photobiol.* – 1969. – V. 10, – No. 3. – P. 193-210.

- [79] Kearns D.R., Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen // *Chem. Rev.* – 1971. – V. 71, – No. 4. – P. 395-427.
- [80] Schmidt R., Shafii F., Hild M., The mechanism of the solvent perturbation of the $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g$ radiative transition of O_2 // *J. Phys. Chem. A* – 1999. – V. 103, – No. 15. – P. 2599-2605.
- [81] Salokhiddinov K.I., Byteva I.M., Gurinovich G.P., Lifetime of singlet oxygen in various solvents // *Appl. Spectrosc.* – 1981. – V. 34, – No. 5. – P. 561-564.
- [82] Mayeda E.A., Bard A.J., The production of singlet oxygen in electrogenerated radical ion electron transfer reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – V. 95, – No. 19. – P. 6223–6226.
- [83] Araki Y., Dobrowolski D.C., Goynes T.E., Hanson D.C., Jiang Z.Q., Lee K.J., Foote C.S., Chemistry of singlet oxygen. 47. 9,10-dicyanoanthracene-sensitized photooxygenation of alkyl-substituted olefins // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106, – No. 16. – P. 4570-4575.
- [84] 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-), $(Bu_4N)_2[Mo_6Cl^{i8}(CF_3SO_3)^{a6}]$ - a versatile starting material for substituted Mo(II) clusters containing the $[Mo_6Cl^{i8}]^{4+}$ core // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31, – No. 10. – P. 1869-1873.
- [85] P. N., Block B.P., Molybdenum(II) cluster compounds involving alkoxy groups // *Inorg. Chem.* – 1968. – V. 7, – No. 11. – P. 2423-2426.
- [86] Perchenek N., Simon A., A molybdenum(II) halide cluster with (e)-cinnamyl alcoholate ligands // *Acta Crystallogr. C* – 1991. – V. 47. – P. 2354-2356.
- [87] Perchenek N., Simon A., Molybdenum(II) halide clusters with 6 alcoholate ligands - $(C_{18}H_{36}N_2O_6Na)_2[Mo_6Cl_8(OCH_3)_6] \cdot 6CH_3OH$ and $(C_{18}H_{36}N_2O_6Na)_2[Mo_6Cl_8(OC_6H_5)_6]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1993. – V. 619, – No. 1. – P. 103-108.
- [88] Gorman C.B., Su W.Y., Jiang H.W., Watson C.M., Boyle P., Hybrid organic-inorganic, hexa-arm dendrimers based on an Mo_6Cl_8 core // *Chem. Commun.* – 1999. – No. 10. – P. 877-878.
- [89] Prokopuk N., Weinert C.S., Siska D.P., Stern C.L., Shriver D.F., Hydrogen-bonded hexamolybdenum clusters: Formation of inorganic-organic networks // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39, – No. 18. – P. 3312-3315.
- [90] Perchenek N., Simon A., Molybdenum(II) halide clusters with 2 alcoholate ligands - syntheses and crystal-structures of $(C_{18}H_{36}N_2O_6Na)_2[Mo_6Cl_{12}(OCH_3)_2]$ and $(C_{18}H_{36}N_2O_6Na)_2[Mo_6Cl_{12}(OC_{15}H_{11})_2] \cdot 2C_4H_6O_3$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1993. – V. 619, – No. 1. – P. 98-102.
- [91] 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.
- [92] 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.

- [93] Brnicevic N., Basic I., Hoxha B., Planinic P., McCarley R.E., Molybdenum and tungsten methoxo clusters with differently bonded methoxo groups. Crystal structure of $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5]_2[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Br})_8(\text{OCH}_3)_6]$ // *Polyhedron* – 2003. – V. 22, – No. 12. – P. 1553-1559.
- [94] P. N., Block B.P., The reaction of molybdenum(II) cluster alkoxides with phenol // *Inorg. Chem.* – 1969. – V. 8, – No. 8. – P. 1767-1771.
- [95] Ehrlich G.M., Warren C.J., Haushalter R.C., Disalvo F.J., Preparation and structure of $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SbCl}_6)_4 \cdot 2\text{EtOH}$ // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, – No. 16. – P. 4284-4286.
- [96] 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.
- [97] Malinak S.M., Madden L.K., Bullen H.A., McLeod J.J., Gaswick D.C., Preparation of tetrabutylammonium octa- μ_3 -bromohexa(trifluoromethanesulfonato)octahydrohexamolybdate(2-), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8^i(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6^a]$ and other derivatives containing the $\text{Mo}_6\text{Br}_8^{4+}$ core // *Inorg. Chim. Acta* – 1998. – V. 278, – No. 2. – P. 241-244.
- [98] Mery D., Plault L., Nlate S., Astruc D., Cordier S., Kirakci K., Perrin C., The simple hexapyridine cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Py}_6][\text{OSO}_2\text{CF}_3]_4$ and substituted hexapyridine clusters including a cluster-cored polyolefin dendrimer // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – V. 631, – No. 13-14. – P. 2746-2750.
- [99] Prabusankar G., Molard Y., Cordier S., Golhen S., Le Gal Y., Perrin C., Ouahab L., Kahlal S., Halet J.F., Experimental and theoretical evidence of pi-d interactions in supramolecular assemblies based on TTF-CH=CH-Py ligands tethered to Mo_6X_8^i octahedral molybdenum halide cluster cores // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – No. 14. – P. 2153-2161.
- [100] Mery D., Ornelas C., Daniel M.C., Ruiz J., Rodrigues J., Astruc D., Cordier S., Kirakci K., Perrin C., Mo_6Br_8 -cluster-cored organometallic stars and dendrimers // *C. R. Chimie* – 2005. – V. 8, – No. 11-12. – P. 1789-1797.
- [101] Preetz W., Harder K., Vonschnering H.G., Kliche G., Peters K., Synthesis, structure and properties of the cluster anions $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i)\text{X}_6^a]^{2-}$ with $\text{X}^a = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ // *J. Alloys Compd* – 1992. – V. 183. – P. 413-429.
- [102] Simsek M.K., Bublitz D., Preetz W., Preparation, crystal structures, vibrational spectra, and normal coordinate analysis of $[(\text{Mo}_6\text{Br}_8^i)\text{Y}_6^a]^{2-}$; $\text{Y}^a = \text{CN}, \text{NCS}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – V. 623, – No. 12. – P. 1885-1891.
- [103] Preetz W., Braack P., Harder K., Peters G., ^{15}N and ^{19}F NMR-spectra and xa-exchange reactions of the cluster anions $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i)(\text{NCS})_n^a\text{X}_{6-n}^a]^{2-}$, $\text{X}^a = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, $n = 1-6$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1992. – V. 612, – No. 6. – P. 7-13.
- [104] Simsek M.K., Preetz W., Synthesis, crystal structures, vibrational spectra, and normal coordinate analysis of $(\text{TBA})_2[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i)\text{Y}_6^a]$; $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y}^a = \text{NCO}, \text{NCSe}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – V. 623, – No. 4. – P. 515-523.
- [105] Bublitz D., Preetz W., Simsek M.K., Synthesis, crystal structure, and spectroscopic properties of the cluster anions $[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i)(\text{N}_3)_6^a]^{2-}$; $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – V. 623, – No. 1. – P. 1-7.

- [106] Braack P., Simsek M.K., Preetz W., Synthesis, crystal structures, and vibrational spectra of $[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i\text{Y}_6^a)^{2-}]$; $\text{X}^i=\text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y}^a=\text{NO}_3, \text{NO}_2$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – V. 624, – No. 3. – P. 375-380.
- [107] Adams R.D., Chen G., Huang J., Preparation and structural characterization of a hexanuclear molybdenum (II) cluster containing carboxylate ligands $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8(\text{O}_2\text{CMe})_6]$ // *J. Clust. Sci.* – 1993. – V. 4, – No. 2. – P. 151-157.
- [108] Adamenko O.A., Lukova G.V., Golubeva N.D., Smirnov V.A., Boiko G.N., Pomogailo A.D., Uflyand I.E., Synthesis, structure, and physicochemical properties of $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ -containing clusters // *Doklady Phys. Chem.* – 2001. – V. 381, – No. 1-3. – P. 275-278.
- [109] 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.
- [110] Harder K., Preetz W., Preparation and spectroscopic characterization of the cluster anion $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i)(\text{CF}_3\text{COO})_6^a]^{2-}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1992. – V. 612, – No. 6. – P. 97-100.
- [111] Fujii S., Horiguchi T., Akagi S., Kitamura N., Quasi-one-step six-electron electrochemical reduction of an octahedral hexanuclear molybdenum(II) cluster // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, – No. 20. – P. 10259-10266.
- [112] Pilet G., Cordier S., Golhen S., Perrin C., Ouahab L., Perrin A., Syntheses and structures of two new M_6L_8 $(\text{N}_3)_6$ cluster-unit based compounds: $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_8(\text{N}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Solid State Sci.* – 2003. – V. 5, – No. 9. – P. 1263-1270.
- [113] Bruckner P., Preetz W., Punjer M., Synthesis, crystal structure, NMR, vibrational spectra, and normal coordinate analysis of the cluster anions $[(\text{Mo}_6\text{I}_8^i)\text{Y}_6^a]^{2-}$, $\text{Y}^a = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – V. 623, – No. 1. – P. 8-17.
- [114] Kirakci K., Cordier S., Perrin C., Synthesis and characterization of $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$ ($\text{X} = \text{Br}$ or I) hexamolybdenum cluster halides: Efficient Mo_6 cluster precursors for solution chemistry syntheses // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – V. 631, – No. 2-3. – P. 411-416.
- [115] Sokolov M.N., Mihailov M.A., Peresyphkina E.V., Brylev K.A., Kitamura N., Fedin V.P., Highly luminescent complexes $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40, – No. 24. – P. 6375-6377.
- [116] 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 $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OMe})_6]^{2-}$, 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.
- [117] 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.

- [118] 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.
- [119] Mikhailov M.A., Brylev K.A., Virovets A.V., Gallyamov M.R., Novozhilov I., 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.
- [120] Mikhailov M.A., Gushchin A.L., Gallyamov M.R., Virovets A.V., Sokolov M.N., Sheven D.G., Pervukhin V.V., Tosylate cluster complexes $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) // *Russian J. Coord. Chem.* – 2017. 43, 3. – 172-180.
- [121] 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. – No. 14. – P. 2331-2336.
- [122] Kirakci K., Kubát P., Dušek M., Fejfarová K., Šícha 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.
- [123] 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.
- [124] Bůžek D., Hynek J., Kučeráková 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.
- [125] Kirakci K., Kubát P., Fejfarová K., Martinčík 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.
- [126] Kirakci K., Šícha V., Holub J., Kubát P., Lang K., Luminescent hydrogel particles prepared by self-assembly of β -cyclodextrin polymer and octahedral molybdenum cluster complexes // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, – No. 24. – P. 13012-13018.
- [127] 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.
- [128] 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.
- [129] Akagi S., Fujii S., Horiguchi T., Kitamura N., 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.
- [130] Hohling M., Simsek M.K., Preetz W., Synthesis, crystal structure, and vibrational spectra of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[(\text{Mo}_6\text{I}_8^{\text{i}})(\text{NCS})_6^{\text{a}}]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – V. 624, – No. 7. – P. 1171-1174.

- [131] Kirakci K., Kubát P., Kučeráková M., Šícha V., Gbelcová H., Lovecká P., Grznárová 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.
- [132] Mikhailov 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.
- [133] Svezhentseva E.V., Vorotnikov Y.A., Solovieva A.O., Pozmogova T.N., Eltsov I.V., Ivanov A.A., Evtushok D.V., Miroshnichenko S.M., Yanshole V.V., Eling C.J., Adawi A.M., Bouillard J.S.G., Kuratieva N.V., Fufaeva M.S., Shestopalova L.V., Mironov Y.V., Efremova O.A., Shestopalov M.A., From photoinduced to dark cytotoxicity through an octahedral cluster hydrolysis // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24, – No. 68. – P. 17915-17920.
- [134] Perrin C., Sergent M., Letraon F., Letraon A., New molybdenum (II) thiochlorides, $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Y}$ ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) - structure and magnetic and electrical-properties // *J. Solid. State Chem.* – 1978. – V. 25, – No. 2. – P. 197-204.
- [135] Perrin C., Chevrel R., Sergent M., Fischer O., Structural study of Mo(II) superconducting thiohalide derivative - $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ // *Mat. Res. Bull.* – 1979. – V. 14, – No. 12. – P. 1505-1515.
- [136] Perrin C., Potel M., Sergent M., $\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{S}_3$ - new bidimensional compounds with Mo_6 octahedral clusters // *Acta Crystallogr. C* – 1983. – V. 39. – P. 415-418.
- [137] Cordier S., Naumov N.G., Salloum D., Paul F., Perrin C., Synthesis and characterization of Mo_6 chalcobromides and cyano-substituted compounds built from a novel $[(\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{Y}_2^i)\text{L}_6^a]^n$ discrete cluster unit ($\text{Y}^i = \text{S}$ or Se and $\text{L}^a = \text{Br}$ or CN) // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43, – No. 1. – P. 219-226.
- [138] Kirakci K., Cordier S., Hernandez O., Roisnel T., Paul F., Perrin C., Solid state synthesis, structures and redox properties of the new $[\text{Mo}_6\text{Br}_7^i\text{Te}^i\text{Br}_6^a]^{3-}$ and $[\text{Mo}_6\text{Br}_7^i\text{Se}^i\text{Br}_6^a]^{3-}$ octahedral cluster units: Crystallochemistry of the $(\text{Rb}_{2+x}\text{Mo}_6\text{Br}_{8-x}^i\text{Y}_x^i\text{Br}_6^a)$ series ($x = 0.5$ for $\text{Y}=\text{Te}$; $0.25 \leq x \leq 0.7$ for $\text{Y}=\text{Se}$) and $\text{Rb}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ // *J. Solid. State Chem.* – 2005. – V. 178, – No. 10. – P. 3117-3129.
- [139] Kirakci K., Cordier S., Perrin C., Unprecedented association $[(\text{Mo}_6\text{Br}_7^i\text{Y}^i\text{Br}_6^a)]^{3-}$ cluster units and $[(\text{Mo}^{\text{III}}\text{Br}_6)]^{3-}$ complexes: Synthesis, crystal structures, and properties of the double salts $\text{Rb}_3[(\text{Mo}_6\text{Br}_7^i\text{Y}^i\text{Br}_6^a)](\text{Rb}_3[\text{MoBr}_6])_3$ ($\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$) // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12, – No. 24. – P. 6419-6425.
- [140] Kirakci K., Cordier S., Shames A., Fontaine B., Hernandez O., Furet E., Halet J.F., Gautier R., Perrin C., Unusual coexistence of magnetic and nonmagnetic Mo_6 octahedral clusters in a chalcobromide solid solution: synthesis, X-ray diffraction, EPR, and DFT investigations of $\text{Cs}_3\text{Mo}_6\text{I}_6^i\text{I}_{2-x}^i\text{Se}_x^i\text{I}_6^a$ // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 13, – No. 34. – P. 9608-9616.
- [141] Mironov Y.V., Ikorskii V.N., Fedorov V.E., Ibers J.A., Octahedral molybdenum cluster cyanide complexes with selenide and halide ligands in the cluster core // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – No. 1. – P. 214-217.

- [142] Michel J.B., Mccarley R.E., Sulfur-substituted derivatives of the "octa- μ_3 -chloro-hexamolybdenum(4+) cluster unit - synthesis and structure of 2 salts containing the hexachlorohepta- μ_3 -chloro- μ_3 -sulfido-hexamolybdenum(3-) anion // *Inorg. Chem.* – 1982. – V. 21, – No. 5. – P. 1864-1872.
- [143] Ebihara M., Toriumi K., Saito K., Syntheses and properties of monochalcogenide-substituted hexamolybdenum halide clusters // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27, – No. 1. – P. 13-18.
- [144] Ebihara M., Imai T., Kawamura T., Hexamolybdenum cluster with one telluride and 7 chloride capping ligands // *Acta Crystallogr. C* – 1995. – V. 51. – P. 1743-1745.
- [145] Abramov P.A., Sokolov M.N., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Vicent C., Fedin V.P., Interaction of $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ with H_2Se : Selective preparation of $[\text{Mo}_6\text{SeCl}_{13}]^{3-}$ // *J. Clust. Sci.* – 2009. – V. 20, – No. 1. – P. 83-92.
- [146] Ebihara M., Isobe K., Sasaki Y., Saito K., Synthesis, structure, and properties of oxidized hexamolybdenum clusters $[(\text{Mo}_6\text{X}_7\text{Y})\text{X}'_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31, – No. 9. – P. 1644-1649.
- [147] Ebihara M., Toriumi K., Sasaki Y., Saito K., Discrete hexamolybdenum clusters with 6 chlorides and 2 selenides as capping ligand // *Gazz. Chim. Ital.* – 1995. – V. 125, – No. 2. – P. 87-94.
- [148] Hilsenbeck S.J., Young V.G., Mccarley R.E., Synthesis, structure, and characterization of N-Ligated $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{L}_6$ cluster complexes - molecular precursors to Chevrel phases // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33, – No. 9. – P. 1822-1832.
- [149] Jin S., Popp F., Boettcher S.W., Yuan M., Oertel C.M., DiSalvo F.J., Synthesis, characterization and properties of $\text{Mo}_6\text{S}_8(4\text{-tert-butylpyridine})_6$ and related $\text{M}_6\text{S}_8\text{L}_6$ cluster complexes ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) // *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* – 2002. – No. 16. – P. 3096-3100.
- [150] Миронов Ю.В., Кожомуратова Ж.С., Наумов Д.Ю., Федоров В.Е., Синтез и строение нового млекулярного октаэдрического кластерного комплекса молибдена – $\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{Ph}_3\text{P})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структ. химии* – 2007. – Т. 48, – № 2. – С. 389-393.
- [151] Kirakci K., Cordier S., Perrin C., Unprecedented $\mu_3\text{-O}^i$ face-capping ligand in a $[(\text{Mo}_6\text{Br}_6^i\text{L}_2^i\text{Br}_6^a)]$ ($\text{L} = 0.5\text{O} + 0.5\text{Br}$) molybdenum cluster unit: crystal structure of the $\text{Cs}_3\text{Mo}_6\text{Br}_{13}\text{O}$ oxybromide // *C. R. Chimie* – 2005. – V. 8, – No. 11-12. – P. 1712-1718.
- [152] Robinson L.M., Lu H., Hupp J.T., Shriver D.F., Nature of the interaction and photophysical properties of $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i(\text{SO}_3\text{CF}_3)_6^a]^{2-}$ and $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i\text{Cl}_6^a]^{2-}$ on silica-gel // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7, – No. 1. – P. 43-49.
- [153] 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.
- [154] 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.
- [155] Uriel S., Boubekour K., Batail P., Orduna J., μ_3 -Imido-functionalized Chevrel–Sergent-type molecular clusters, a new class of inorganic–organic hybrid compounds: Preparations and alkylation reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1996. – V. 35, – No. 13-14. – P. 1544-1547.

- [156] Aubert T., Cabello-Hurtado F., Esnault M.-A., Neaime C., Lebret-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 $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]\text{@SiO}_2$ nanoparticles: physico-structural characterizations and toxicity studies // *J. Phys. Chem. C* – 2013. – V. 117, – No. 39. – P. 20154-20163.
- [157] Aubert T., Grasset F., Mornet S., Duguet E., Cador O., Cordier S., Molard Y., Demange V., Mortier M., Haneda H., Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V. 341, – No. 2. – P. 201-208.
- [158] Nerambourg N., Aubert T., Neaime C., Cordier S., Mortier M., Patriarche G., Grasset F., Multifunctional hybrid silica nanoparticles based on $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ -phosphorescent nanosized clusters, magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and plasmonic gold nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2014. – V. 424. – P. 132-140.
- [159] 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.
- [160] 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 $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$ metal atom clusters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18, – No. 43. – P. 30166-30173.
- [161] 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 $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@ZnO}$ hybrid // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20, – No. 9. – P. 1710-1715.
- [162] 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.
- [163] 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.
- [164] 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.
- [165] 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.
- [166] Ababou-Girard S., Cordier S., Fabre B., Molard Y., Perrin C., Assembly of hexamolybdenum metallic clusters on silicon surfaces // *ChemPhysChem* – 2007. – V. 8, – No. 14. – P. 2086-2090.

- [167] Fabre B., Cordier S., Molard Y., Perrin C., Ababou-Girard S., Godet C., Electrochemical and charge transport behavior of molybdenum-based metallic cluster layers immobilized on modified n- and p-type Si (III) surfaces // *J. Phys. Chem. C* – 2009. – V. 113, – No. 40. – P. 17437-17446.
- [168] Cordier S., Fabre B., Molard Y., Fadjie-Djomkam A.B., Turban P., Tricot S., Ababou-Girard S., Godet C., Elaboration, characterizations, and energetics of robust Mo₆ cluster-terminated silicon-bound molecular junctions // *J. Phys. Chem. C* – 2016. – V. 120, – No. 4. – P. 2324-2334.
- [169] Beltrán 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.
- [170] 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. Mater. Chem. B* – 2017. – V. 5, – No. 30. – P. 6058-6064.
- [171] Адаменко О.А., Лукова Г.В., Смирнов В.А., Люминесценция солей и сополимеров, содержащих кластер (Mo^{VI}Cl₈)⁴⁺ // *Изв. Акад. наук, сер. хим.* – 2002. – № 6. – С. 913-916.
- [172] 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-Cl)₈]⁴⁺ cluster // *Inorg. Mater.* – 2004. – V. 40, – No. 3. – P. 306-313.
- [173] Molard Y., Labbe C., Cardin J., Cordier S., Sensitization of Er³⁺ infrared photoluminescence embedded in a hybrid organic-inorganic copolymer containing octahedral molybdenum clusters // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23, – No. 38. – P. 4821-4825.
- [174] 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.
- [175] 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.
- [176] 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 [M₆Q₈ⁱL₆^a]ⁿ⁻ octahedral nano-building blocks // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45, – No. 1. – P. 237-245.
- [177] 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. – Artn 45339.

- [178] Zhao Y., Lunt R.R., Transparent luminescent solar concentrators for large-area solar windows enabled by massive stokes-shift nanocluster phosphors // *Adv. Energy Mater.* – 2013. – V. 3, – No. 9. – P. 1143-1148.
- [179] Brandhonneur N., Hatahet T., Amela-Cortes M., Molard Y., Cordier S., Dollo G., Molybdenum cluster loaded PLGA nanoparticles: An innovative theranostic approach for the treatment of ovarian cancer // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* – 2018. – V. 125. – P. 95-105.
- [180] 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 inject-printed devices // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2015. – V. 7, – No. 39. – P. 21975-21984.
- [181] Huby N., Bigeon J., Lagneaux Q., Amela-Cortes M., Garreau A., Molard Y., Fade J., Desert A., Faulques E., Beche B., Duvail J.L., Cordier S., Facile design of red-emitting waveguides using hybrid nanocomposites made of inorganic clusters dispersed in SU8 photoresist host // *Opt. Mater.* – 2016. – V. 52. – P. 196-202.
- [182] Коваленко К.А., Дыбцев Д.Б., Лебедкин С.Ф., Федин В.П., Люминесцентные свойства мезопористого терефталата хрома (III) и соединений включения кластерных комплексов // *Изв. Акад. наук, сер. хим.* – 2010. – № 4. – С. 727-730.
- [183] 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 $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$ Cluster Unit Inclusion within the Mesoporous Solid MIL-101 on Hydrogen Storage Performance // *Langmuir* – 2010. – V. 26, – No. 13. – P. 11283-11290.
- [184] Ghosh R.N., Baker G.L., Ruud C., Nocera D.G., Fiber-optic oxygen sensor using molybdenum chloride cluster luminescence // *Appl. Phys.* – 1999. – V. 75, – No. 19. – P. 2885-2887.
- [185] Osborn D.J., Baker G.L., Ghosh R.N., $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ -incorporated sol-gel for oxygen sensing applications // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2005. – V. 36, – No. 1. – P. 5-10.
- [186] Ghosh R.N., Askeland P.A., Kramer S., Loloee R., Optical dissolved oxygen sensor utilizing molybdenum chloride cluster phosphorescence // *Appl. Phys.* – 2011. – V. 98, – No. 22. – Artn 221103.
- [187] 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.
- [188] 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.
- [189] 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. Cat. B* – 2012. – V. 123. – P. 1-8.

- [190] 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. Cat. B* – 2013. – V. 130. – P. 270-276.
- [191] Kumar P., Kumar S., Cordier S., Paofai S., Boukherroub R., Jain S.L., Photoreduction of CO₂ to methanol with hexanuclear molybdenum [Mo₆Br₁₄]²⁻ cluster units under visible light irradiation // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4, – No. 20. – P. 10420-10423.
- [192] 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.
- [193] 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.
- [194] 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.
- [195] 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.
- [196] 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.
- [197] 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.
- [198] 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.
- [199] 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.
- [200] Kirakci K., Lang K., Zelenka J., Rumlová M., Cvačka J., Ruml T., Cationic octahedral molybdenum cluster complexes functionalized with mitochondria-targeting ligands: Photodynamic anticancer and antibacterial activities // *Biomater. Sci.* – 2019. – V. 7, – No. 4. – P. 1386-1392.
- [201] Rojas-Mancilla E., Oyarce A., Verdugo V., Morales-Verdejo C., Echeverria C., Velasquez F., Chnaiderman J., Valiente-Echeverria F., Ramirez-Tagle R., The [Mo₆Cl₁₄]²⁻ cluster is

- biologically secure and has anti-rotavirus activity in vitro // *Molecules* – 2017. – V. 22, – No. 7. – Artn 1108.
- [202] Pellen-Mussi P., Tricot-Doleux S., Neaime C., Nerambourg N., Cabello-Hurtado F., Cordier S., Grasset F., Jeanne S., Evaluation of functional SiO₂ nanoparticles toxicity by a 3D culture model // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2018. – V. 18, – No. 5. – P. 3148-3157.
- [203] Kirakci K., Zelenka J., Rumlova M., Martincik J., Nikl M., Ruml T., Lang K., Octahedral molybdenum clusters as radiosensitizers for X-ray induced photodynamic therapy // *J. Mater. Chem. B* – 2018. – V. 6, – No. 26. – P. 4301-4307.
- [204] Опаловский А.А., Федоров В.Е., Синтез низших селенида и теллурида молибдена // *Изв. АН СССР, неорг. мат.* – 1966. – Т. 2, – № 3. – С. 447-452.
- [205] Chevrel R., Sergent M., Prigent J., New molybdenum ternary sulfide phases // *J. Solid State Chem.* – 1971. – V. 3, – No. 4. – P. 515-519.
- [206] Matthias B.T., Marezio M., Corenzwit E., Cooper A.S., Barz H.E., High-temperature superconductors, the first ternary system // *Science* – 1972. – V. 175, – No. 4029. – P. 1465-1466.
- [207] Fischer O., Chevrel phases: Superconducting and normal state properties // *Appl. Phys.* – 1978. – V. 16, – No. 1. – P. 1-28.
- [208] Chevrel R., Hirrien M., Sergent M., Superconducting Chevrel phases: prospects and perspectives // *Polyhedron* – 1986. – V. 5, – No. 1-2, –P. 87-94.
- [209] Peña O., Sergent M., Rare earth based chevrel phases ReMo₆X₈: Crystal growth, physical and superconducting properties // *Prog. Solid State Chem.* – 1989. – V. 19, – No. 3. – P. 165-281.
- [210] Peña O., Chevrel phases: Past, present and future // *Physica C* – 2015. – V. 514. – P. 95-112.
- [211] Пер. с англ. под ред. Э. Фишер М.М., *Сверхпроводимость в тройных соединениях* // Мир: Москва – 1985.
- [212] Saito T., Yamamoto N., Yamagata T., Imoto H., Synthesis of [Mo₆S₈(PEt₃)₆] by reductive dimerization of a trinuclear molybdenum chloro sulfido cluster complex coordinated with triethylphosphine and methanol - a molecular-model for superconducting Chevrel phases // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110, – No. 5. – P. 1646-1647.
- [213] Saito T., Yamamoto N., Nagase T., Tsuboi T., Kobayashi K., Yamagata T., Imoto H., Unoura K., Molecular-models of the superconducting chevrel phases - syntheses and structures of [Mo₆X₈(PEt₃)₆] and [Ppn][Mo₆X₈(PEt₃)₆] (X = S, Se, Ppn = (Ph₃P)₂N) // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29, – No. 4. – P. 764-770.
- [214] Amari S., Imoto H., Saito T., Synthesis of a molybdenum cluster complex [Mo₁₂(μ₃-S)₁₄(μ₄-S)₂(PEt₃)₁₀] with Chevrel phase type intercluster bondings // *Chem. Lett.* – 1997. – No. 10. – P. 967-968.
- [215] Amari S., Imoto H., Saito T., Synthesis and structures of [Mo₁₂E₁₆(PEt₃)₁₀] (E = S, Se) // *J. Chin. Chem. Soc.* – 1998. – V. 45, – No. 4. – P. 445-450.

- [216] Mizutani J., Amari S., Imoto H., Saito T., Reaction of $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]$ and NOBF_4 : structure and molecular orbital calculation of an octahedral cluster complex $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{NO})(\text{PEt}_3)_5]$ // *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* – 1998. – No. 5. – P. 819-824.
- [217] Mironov Y.V., Virovets A.V., Naumov N.G., Ikorskii V.N., Fedorov V.E., Excision of the $\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}$ cluster core from a chevrel phase: Synthesis and properties of the first molybdenum octahedral cluster selenocyanide anions $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ and $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ // *Chem. Eur. J.* – 2000. – V. 6, – No. 8. – P. 1361-1365.
- [218] Magliocchi C., Xie X.B., Hughbanks T., A cyanide-bridged chain of Mo_6Se_8 clusters: A product of cyanide-melt cluster synthesis // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, – No. 22. – P. 5000-5001.
- [219] Brylev K.A., Naumov N.G., Virovets A.V., Kim S.J., Fedorov V.E., Novel three-dimensional coordination polymers based on $[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{7-}$ anions and Mn^{2+} cations // *J. Clust. Sci.* – 2009. – V. 20, – No. 1. – P. 165-176.
- [220] Hill J.B., New derivatives of tungsten // *J. Am. Chem. Soc.* – 1916. – V. 38, – No. 11. – P. 2383-2391.
- [221] Lindner K., Kohler A., Uber die Chloride der zweiwertigen Molybdfins, Wolframs und Tantal. IV. Mitteilung. Die Derivate des 3- Wolfrarn-6-chlorides // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1924. – P. 357-367.
- [222] Hogue R.D., McCarley R.E., Chemistry of polynuclear metal halides. V. Reactions and characterization of compounds containing tungsten halide cluster species // *Inorg. Chem.* – 1970. – V. 9, – No. 6. – P. 1354-1360.
- [223] Kolesnichenko V., Messerle L., Facile reduction of tungsten halides with nonconventional, mild reductants. 2. Four convenient, high-yield solid-state syntheses of the hexatungsten dodecachloride cluster W_6Cl_{12} and cluster acid $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6(\text{m}_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_6](\text{OH}_2)_x$, including new cation-assisted ternary routes // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37, – No. 15. – P. 3660-3663.
- [224] Абрамов П.А., Рогачев А.В., Михайлов М.А., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Соколов М.Н., Федин В.П., Шестиядерные хлоридные и бромидные кластеры вольфрама и их производные // *Коорд. химия* – 2014. – Т. 40, – № 5. – С. 259-268.
- [225] Zheng Y.-Q., Peters K., Honle W., Grin Y., vonSchnering H.G., The crystal structure of tungsten(II) bromide, W_6Br_{12} // *Z. Kristallogr.* – 1997. 212, 6. – 453-457.
- [226] Яровой С.С., Тарасенко М.С., Брылев К.А., Вировец А.В., Миронов Ю.В., Ванг К.-К., Федоров В.Е., Синтез, кристаллическая структура и фотофизические свойства кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Br}_6\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Коорд. химия* – 2012. – Т. 38, – № 6. – С. 423-429.
- [227] Strobele M., Meyer H.J., The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{W}_6\text{Br}_{18}$ and a new synthesis of W_6Br_{12} // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – V. 636, – No. 9-10. – P. 1817-1820.
- [228] Strobele M., Meyer H.J., Low-temperature preparation of tungsten halide clusters: Crystal structure of the Adduct $\text{W}_5\text{Br}_{12}:\text{SbBr}_3$ // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2012. – V. 38, – No. 3. – P. 178-182.
- [229] Strobele M., Meyer H.J., A reaction cycle for octahedral tungsten iodide clusters // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, – No. 10. – P. 5880-5884.

- [230] Zietlow T.C., Schaefer W.P., Sadeghi B., Hua N., Gray H.B., Hexanuclear tungsten cluster structures - $W_6Cl_{14}^{2-}$, $W_6Br_{14}^{2-}$, and $W_6I_{14}^{2-}$ - relevance to unusual emissive behavior // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25, – No. 13. – P. 2195-2198.
- [231] Adams R.D., Chen G., Huang J., Preparation and structural characterization of the hexatungsten cluster complex $(EDTEH)_2[W_6(\mu_3-Cl)_8Cl_6]$, (EDTEH = $(MeO_2CCH_2)_2N(H)CH_2CH_2N(CH_2CO_2Me)^{2+}$) // *J. Clust. Sci.* – 1993. – V. 4, – No. 3. – P. 271-277.
- [232] Saito T., Manabe H., Yamagata T., Imoto H., First synthesis of octahedral tungsten cluster chloro complexes with trialkylphosphines and their conversion to η^1 -ethyl derivatives // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 29, – No. 9. – P. 1362-1365.
- [233] Stallmann M., Preetz W., Synthesis, crystal structures, and vibrational spectra of $[(Ph_3P)_2N]_2[(W_6Cl_8^i)I_6^{a^*}] \cdot 2Et_2O \cdot 2CH_2Cl_2$ and $[(Ph_3P)_2N]_2[(W_6Cl_8^i)(NCS)_6^{a^*}] \cdot 2CH_2Cl_2$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – V. 625, – No. 4. – P. 567-571.
- [234] Stallmann M., Preetz W., Synthesis, vibrational spectra, and crystal structure of $(n-Bu_4N)_2[(W_6Cl_8^i)F_6^{a^*}] \cdot 2CH_2Cl_2$ and F-19 NMR spectroscopic evidence of the mixed cluster anions $[(W_6Cl_8^i)(F_nCl_{6-n}^{a^*})]^{2-}$, $n=1-6$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2000. – V. 626, – No. 1. – P. 258-263.
- [235] Weinert C.S., Stern C.L., Shriver D.F., Synthesis, characterization, and substitution chemistry of $[Bu_4N]_2[W_6Cl_8(OSO_2CF_3)_6]$. A versatile precursor for axially substituted clusters containing the $\{W_6Cl_8\}^{4+}$ core // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, – No. 2. – P. 240-246.
- [236] Weinert C.S., Stern C.L., Shriver D.F., Preparation of $[Bu_4N]_2[W_6Cl_8F_6]$ and characterization of the clusters $[Bu_4N]_2[W_6Cl_8X_6]$ ($X = F, Cl, Br, I, NCO, NCS, NCSe$, or OSO_2CF_3) by W-183 NMR spectroscopy // *Inorg. Chim. Acta* – 2000. – V. 307, – No. 1-2. – P. 139-143.
- [237] Weinert C.S., Prokopuk N., Arendt S.M., Stern C.L., Shriver D.F., Preparation and substitution chemistry of $[Bu_4N]_2[W_6Cl_8(p-OSO_2C_6H_4CH_3)_6]$. A useful precursor for pseudohalide, acetate, and organometallic complexes containing the $\{W_6Cl_8\}^{4+}$ core // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, – No. 20. – P. 5162-5168.
- [238] Zietlow T.C., Schaefer W.P., Sadeghi B., Nocera D.G., Gray H.B., Preparation and properties of $[(C_6H_5)_3P]_2N]W_6Br_{14}$ // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25, – No. 13. – P. 2198-2201.
- [239] Ihmaine S., Perrin C., Sergent M., Octahedral cluster compounds in the tungsten bromide chemistry: MW_6Br_{14} and $M_2W_6Br_{(14)}$. The crystal structure of CdW_6Br_{14} // *Croat. Chem. Acta* – 1995. – V. 68, – No. 4. – P. 877-884.
- [240] Zheng Y.-Q., Peters K., Grin Y., von Schnering H.G., Syntheses and crystal structures of the cluster compounds $A_2[(W_6Br_8^i)Br_6^{a^*}]$ with $A=K, Rb, Cs$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – V. 624, – No. 3. – P. 506-512.
- [241] Zheng Y.-Q., Peters K., von Schnering H.G., Crystal structure of dithallium(I) octa- μ_3 -bromohexabromo-octahydro-hexatungstate(2-), $Tl_2((W_6Br_8)Br_6)$ // *Z. Kristallogr. NCS* – 1998. – V. 213. – P. 681-682.
- [242] Zheng Y.-Q., Borrmann H., Grin Y., Peters K., von Schnering H.G., The cluster compounds $Ag[W_6Br_{14}]$ and $Ag_2[W_6Br_{14}]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – V. 625, – No. 12. – P. 2115-2119.

- [243] Sabmannshausen J., Schnering H.G., Synthesis and crystal structure of the molecular cluster compound W_6Br_{14} // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1994. – V. 620, – No. 7. – P. 1312-1320.
- [244] Franolic J.D., Long J.R., Helm R.H., Comprehensive tungsten-iodine cluster chemistry - isolated intermediates in the solid-state nucleation of $[W_6I_{14}]^{2-}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117, – No. 31. – P. 8139-8153.
- [245] Zietlow T.C., Nocera D.G., Gray H.B., Photophysics and electrochemistry of hexanuclear tungsten halide clusters // *Inorg. Chem.* – 1986. 25, 9. – 1351-1353.
- [246] Johnston D.H., Brown C.M., Yu A.S., Gallucci J.C., A low-temperature phase of bis(tetrabutylammonium) octa- μ_3 -chlorido-hexachlorido-octahedro-hexatungstate // *Acta Crystallogr. C* – 2010. – V. 66. – P. m303-m306.
- [247] Hummel T., Strobele M., Schmid D., Enseling D., Justel T., Meyer H.J., Characterization of $A_x[W_6I_{14}]$ as key compounds for ligand-substituted $A_2[W_6I_8L_6]$ clusters // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – No. 31. – P. 5063-5067.
- [248] Evtushok D.V., Vorotnikova N.A., Logvinenko V.A., Smolentsev A.I., Brylev K.A., Plyusnin P.E., Pishchur D.P., Kitamura N., Mironov Y.V., Solovieva A.O., Efremova O.A., Shestopalov M.A., Luminescent coordination polymers based on Ca^{2+} and octahedral cluster anions $\{[M_6Cl_8^i]Cl_6^a\}^{2-}$ ($M = Mo, W$): synthesis and thermal stability studies // *New J. Chem.* – 2017. – V. 41, – No. 24. – P. 14855-14861.
- [249] Михайлов М.А., Гущин А.Л., Галлямов М.Р., Вировец А.В., Соколов М.Н., Шевень Д.Г., Первухин В.В., Тозилатные кластерные комплексы $(Bu_4N)_2[M_6I_8(O_3SC_6H_4CH_3)_6]$ ($M = Mo, W$) // *Коорд. химия* – 2017. – Т. 43, – № 3. – С. 184-192.
- [250] Sokolov M.N., Brylev K.A., Abramov P.A., Gallyamov M.R., Novozhilov I.N., Kitamura N., Mikhaylov M.A., Complexes of $\{W_6I_8\}^{4+}$ clusters with carboxylates: preparation, electrochemistry, and luminescence // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – No. 35. – P. 4131-4137.
- [251] Riehl L., Seyboldt A., Strobele M., Enseling D., Justel T., Westberg M., Ogilby P.R., Meyer H.J., A ligand substituted tungsten iodide cluster: luminescence vs. singlet oxygen production // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45, – No. 39. – P. 15500-15506.
- [252] Fuhrmann A.D., Seyboldt A., Enseling D., Justel T., Meyer H.J., Preparation and luminescence of cluster compounds $[W_6Br_8L_6]^{2-}$ with $L = CF_3COO$ and $C_7H_7SO_3$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2017. – V. 643, – No. 21. – P. 1451-1455.
- [253] Fuhrmann A.D., Seyboldt A., Schank A., Zitzer G., Speiser B., Enseling D., Justel T., Meyer H.J., Luminescence quenching of ligand-substituted molybdenum and tungsten halide clusters by oxygen and their oxidation electrochemistry // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – No. 37. – P. 4259-4266.
- [254] Seyboldt A., Enseling D., Justel T., Ivanovic M., Peisert H., Chasse T., Meyer H.J., Ligand influence on the photophysical properties and electronic structures of tungsten iodide clusters // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – No. 45. – P. 5387-5394.
- [255] 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.

[256] Circu V., Molard Y., Amela-Cortes M., Bentaleb A., Barois P., Dorcet V., Cordier S., From mesomorphic phosphine oxide to clustomesogens containing molybdenum and tungsten octahedral cluster cores // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – V. 54, – No. 37. – P. 10921-10925.

[257] Strobele M., Enseling D., Justel T., Meyer H.J., $(W_6I_8)Cl_4$ - a basic model compound for photophysically active $[(W_6I_8)L_6]^{2-}$ clusters? // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2016. – V. 642, – No. 24. – P. 1435-1438.

[258] Zhang X., Mccarley R.E., High-yield synthesis of the W_6S_8 cluster unit as the pyridine complex $(W_6S_8)(Py)_6$ and attempts to prepare tungsten analogs of the chevrel phases // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34, – No. 10. – P. 2678-2683.

[259] Xie X.B., Mccarley R.E., Synthesis, structure, and characterization of N-ligated tungsten selenide cluster complexes $W_6Se_8L_6$ // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34, – No. 24. – P. 6124-6129.

[260] Xie X.B., McCarley R.E., The first hexanuclear tungsten telluride clusters $[W_6Te_8L_6]^n$ as amine complexes with L equals piperidine (n=0) and L equals pyridine (n=1) // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35, – No. 10. – P. 2713-2714.

[261] Xie X.B., McCarley R.E., Synthesis, characterization, and structure of mixed chloride-selenide tungsten cluster complexes // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36, – No. 18. – P. 4011-4016.

[262] Ehrlich G.M., Warren C.J., Vennos D.A., Ho D.M., Haushalter R.C., DiSalvo F.J., Synthesis, structure, and characterization of N-ligated $W_6S_8L_6$ cluster complexes // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34, – No. 17. – P. 4454-4459.

[263] Saito T., Yoshikawa A., Yamagata T., Imoto H., Unoura K., Synthesis, structure, and electronic-properties of octakis(mu₃-sulfido)hexakis(triethylphosphine)hexatungsten as a tungsten analog of the molecular-model for superconducting chevrel phases // Inorg. Chem. – 1989. – V. 28, – No. 18. – P. 3588-3592.

[264] Xie X.B., McCarley R.E., Synthesis, characterization, and structure of neutral and anionic complexes containing octahedral W_6Te_8 cluster units // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36, – No. 21. – P. 4665-4675.

[265] Venkataraman D., Rayburn L.L., Hill L.I., Jin S., Malik A.S., Turneau K.J., DiSalvo F.J., An improved high yield synthesis procedure and reactivity of $W_6S_8(4\text{-tert-butylpyridine})_6$ // Inorg. Chem. – 1999. – V. 38, – No. 4. – P. 828-830.

[266] Jin S., Venkataraman D., DiSalvo F.J., Ligand substitution reactions of $W_6S_8L_6$ with tricyclohexylphosphine (L=4-tert-butylpyridine or n-butylamine): P-31 NMR and structural studies of $W_6S_8(PCy_3)_n(4\text{-tert-butylpyridine})_{6-n}$ ($0 < n \leq 6$) complexes // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39, – No. 13. – P. 2747-2757.

[267] Jin S., Zhou R., Scheuer E.M., Adamchuk J., Rayburn L.L., DiSalvo F.J., Synthesis, characterization, and ligand exchange studies of $W_6S_8L_6$ cluster compounds // Inorg. Chem. – 2001. – V. 40, – No. 12. – P. 2666-2674.

- [268] Oertel C.M., Rayburn L.L., Jin S., DiSalvo F.J., Monotopic binding modes for ditopic ligands: synthesis and characterization of $W_6S_8L_6$ ($L = \text{bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ethane}, 4,4'\text{-bipyridine}$) cluster compounds // *C. R. Chimie* – 2005. – V. 8, – No. 11-12. – P. 1779-1788.
- [269] Oertel C.M., Sweeder R.D., Patel S., Downie C.M., DiSalvo F.J., Synthesis and characterization of hydrogen-bonded assemblies of $W_6S_8L_6$ clusters // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, – No. 7. – P. 2287-2296.
- [270] Perruchas S., Flores S., Jusselme B., Lobkovsky E., Abruna H., DiSalvo F.J., $[W_6S_8]$ octahedral tungsten clusters functionalized with thiophene derivatives: toward polymerizable building blocks // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, – No. 21. – P. 8976-8987.
- [271] Yuan M., Ulgut B., McGuire M., Takada K., DiSalvo F.J., Lee S., Abruna H., W_6S_8 inorganic clusters with organic TTF derivative ligands: in pursuit of multidimensional conductive networks // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18, – No. 18. – P. 4296-4306.
- [272] Jin S., Adamchuk J., Xiang B.S., DiSalvo F.J., The Dean-Evans relation in ^{31}P NMR spectroscopy and its application to the chemistry of octahedral tungsten sulfide clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, – No. 31. – P. 9229-9240.
- [273] Hill L.I., Jin S., Zhou R., Venkataraman D., DiSalvo F.J., Synthesis and characterization of oxidized $W_6S_8L_6$ clusters // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, – No. 12. – P. 2660-2665.
- [274] Jin S., DiSalvo F.J., 3-D coordination network structures constructed from $[W_6S_8(CN)_6]^{6-}$ anions // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14, – No. 8. – P. 3448-3457.
- [275] Spangenberg M., Bronger W., Ternary rhenium sulfides with $[Re_6S_8]$ -clusters // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1978. – V. 17, – No. 5. – P. 368-369.
- [276] Leduc L., Perrin A., Sergent M., Structure of hexarhenium octaselenide dichloride, $Re_6Se_8Cl_2$: bidimensional compound with Re_6 octahedral clusters // *Acta Crystallogr. C* – 1983. – V. 39, – No. 11. – P. 1503-1506.
- [277] Опаловский А.А., Федоров В.Е., Лобков Е.У., Взаимодействие селенидов молибдена, вольфрама и рения с газообразным бромом // *Журн. неорг. химии* – 1971. – Т. 16, – № 6. – С. 1494-1496.
- [278] Опаловский А.А., Федоров В.Е., Лобков Е.У., Эренбург Б.Г., Новые галогенхалькогениды рения // *Журн. неорг. химии* – 1971. – Т. 16, – № 11. – С. 3175-3177.
- [279] Leduc L., Perrin A., Sergent M., Traon F.L., Pilet J.C., Traon A.L., Rhenium octahedral cluster: characterization of $Re_6Se_4Cl_{10}$ and the parent compound $Re_6S_4Br_{10}$ // *Mater. Lett.* – 1985. – V. 3, – No. 5-6. – P. 209-215.
- [280] Федоров В.Е., Мищенко А.В., Колесов Б.А., Губин С.П., Словохотов Ю.А., Стручков Ю.Т., Рентгеноструктурное исследование и колебательные спектры кластера $[Re_6(m_3-Se)_4(m_3-Cl)_4Cl_6]$ // *Коорд. химия* – 1985. – Т. 11, – № 12. – С. 1701-1705.
- [281] Chen S., Robinson W.R., An octahedral rhenium(III) cluster: X-ray crystal structure of $Na_4Re_6S_{10}(S_2)$ // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1978. – V. 0. – P. 879-880.
- [282] Bronger W., Miessen H.J., Synthesis and crystal-structures of $Ba_2Re_6S_{11}$ and $Sr_2Re_6S_{11}$, compounds containing $[Re_6S_8]$ clusters // *J. Less-Common Metals* – 1982. – V. 83, – No. 1. – P. 29-38.

- [283] Bronger W., Miessen H.J., Schmitz D., $\text{Eu}_2\text{Re}_6\text{S}_{11}$, synthesis, crystal-structure and magnetic-properties // *J. Less-Common Metals* – 1983. – V. 95, – No. 2. – P. 275-282.
- [284] Bronger W., Miessen H.J., Muller P., Neugroschel R., Synthesis and crystal-structure of $\text{Li}_4\text{Re}_6\text{S}_{11}$ // *J. Less-Common Metals* – 1985. – V. 105, – No. 2. – P. 303-310.
- [285] Bronger W., Spangenberg M., 2 Thiorhenates with (Re_6S_8) Clusters // *J. Less-Common Metals* – 1980. – V. 76, – No. 1-2. – P. 73-79.
- [286] Bronger W., Miessen H.J., Neugroschel R., Schmitz D., Spangenberg M., Alkali-metal rhenium sulfides and selenides containing $[\text{Re}_6\text{X}_8]$ clusters // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1985. – V. 525, – No. 6. – P. 41-53.
- [287] Huan G., Greaney M., Tsai P.P., Greenblatt M., $\text{Tl}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$, $\text{Tl}_4\text{Re}_6\text{Se}_{12}$ - crystal-growth, structure, and properties // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28, – No. 12. – P. 2448-2451.
- [288] Bronger W., Loevenich M., $\text{Rb}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$, synthesis and structure // *J. Alloys Compd* – 1994. – V. 216, – No. 1. – P. 29-32.
- [289] Bronger W., Loevenich M., Schmitz D., Schuster T., $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$ and $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13.5}$ - 2 Compounds with $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ Clusters Slightly Differing as to Their Framework Structures // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1990. – V. 587, – No. 8. – P. 91-102.
- [290] Bronger W., Loevenich M., Schmitz D., $\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{12}$, the first thiorhenate with a 2-dimensional coupling of $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ units // *J. Alloys Compd* – 1994. – V. 216, – No. 1. – P. 25-28.
- [291] Bronger W., Schuster T., $\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{15}$ - a compound, in which $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ clusters are linked by disulfide-bridges giving a framework structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1990. – V. 587, – No. 8. – P. 74-79.
- [292] Bronger W., Koppe C., Schmitz D., $\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{Se}_{15}$, synthesis, atomic arrangement, and the classification in a system of structural design of ternary rhenium- and technetium chalcogenides // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – V. 623, – No. 2. – P. 239-242.
- [293] Klaiber F., Petter W., Hulliger F., The structure of Re_2Te_5 , a new $\{\text{M}_6\text{X}_{14}\}$ cluster compound // *J. Solid State Chem.* – 1983. – V. 46. – P. 112-120.
- [294] Fedorov V.E., Podberezskaya N.V., Mishchenko A.V., Khudorozhko G.F., Asanov I.P., A physicochemical characterization of the cluster-type rhenium telluride $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ // *Mater. Res. Bull.* – 1986. – V. 21, – No. 11. – P. 1335-1342.
- [295] Harbrecht B., Selmer A., Rhenium selenidetellurides $\text{Re}_2\text{Se}_x\text{Te}_{5-x}$ - the structure of $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Te}_7$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1994. – V. 620, – No. 11. – P. 1861-1866.
- [296] Яровой С.С., Халькобромидные октаэдрические кластерные комплексы рения(III): Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.01 // С.С. Яровой, ИНХ СО РАН г. Новосибирск, 2000.
- [297] Perrin A., Leduc L., Sergent M., Halogen bridged Re_6L_8 units in octahedral cluster rhenium chalcogenides // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1991. – V. 28, – No. 5. – P. 919-931.
- [298] Fischer C., Alonso N., Fiechter S., Tributsch H., Reck G., Schulz W., Structure and photoelectrochemical properties of semiconducting rhenium cluster chalcogenides - $\text{Re}_6\text{X}_8\text{Br}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) // *J. Alloys Compounds* – 1992. – V. 178. – P. 305-314.

- [299] Speziali N.L., Berger H., Leicht G., Sanjines R., Chapuis G., Levy F., Single crystal growth, structure and characterization of the octahedral cluster compound rhenium selenide bromide ($\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$) // *Mater. Res. Bull.* – 1988. – V. 23, – No. 11. – P. 1597-1604.
- [300] Яровой С.С., Миронов Ю.В., Ткачев С.В., Федоров В.Е., Фазообразование в системах Re-Se-Br-MBr (M = Li, Na, K, Rb, Cs) // *Журн. неорг. химии* – 2009. – Т. 54, – № 2. – С. 344-349.
- [301] Fischer C., Fiechter S., Tributsch H., Reck G., Schultz B., Crystal structure and thermodynamic analysis of the new semiconducting chevrel phase $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$ // *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96, – No. 11. – P. 1652-1658.
- [302] Gabriel J.C.P., Boubekour K., Batail P., Molecular hexanuclear clusters in the system rhenium sulfur chlorine - solid-state synthesis, solution chemistry, and redox properties // *Inorg. Chem.* – 1993. – V. 32, – No. 13. – P. 2894-2900.
- [303] Leduc L., Padiou J., Perrin A., Sergent M., Synthesis and characterization of a new chalcogenide of octahedral rhenium clusters with two-dimensional character: rhenium selenochloride ($\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$) // *J. Less-Common Met.* – 1983. – V. 95, – No. 1. – P. 73-80.
- [304] Yarovoi S.S., Mironov Y.I., Mironov Y.V., Virovets A.V., Fedorov V.E., Peak U.H., Shin S.C., Seo M.L., Synthesis of octahedral rhenium cluster chalcobromides $\text{Re}_6\text{X}_4\text{Br}_{10}$ and $\text{Re}_6\text{X}_8\text{Br}_2$ (X=S, Se, Te) by condensation from triangular rhenium bromide Re_3Br_9 // *Mater. Res. Bull.* – 1997. – V. 32, – No. 9. – P. 1271-1277.
- [305] Perricone A., Slougui A., Perrin A., Rhenium octahedral clusters: the systems Re - S - Br and M-Re-S-Br (M = Na, K, Rb, Cs) // *Solid State Sci.* – 1999. – V. 1, – No. 7-8. – P. 657-666.
- [306] Солодовников С.Ф., Миронов Ю.В., Яровой С.С., Вировец А.В., Федоров В.Е., Кристаллохимия октаэдрических халькогалогенидов рения $\text{Re}_6\text{X}_4\text{Y}_{10}$ (X = S, Se, Te; Y = Cl, Br) // *Хим. инт. уст. разв.* – 2000. – Т. 8, – № 1-2. – С. 285-290.
- [307] Long J.R., Williamson A.S., Holm R.H., Dimensional reduction of $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ - sheets, chains, and discrete clusters composed of chloride-terminated $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ (Q = S, Se) cores // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V. 34, – No. 2. – P. 226-229.
- [308] Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H., A solid-state route to molecular clusters: Access to the solution chemistry of $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ (Q=S, Se) core-containing clusters via dimensional reduction // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118, – No. 19. – P. 4603-4616.
- [309] Яровой С.С., Солодовников С.Ф., Миронов Ю.В., Федоров В.Е., Кристаллическая структура октаэдрического кластерного комплекса $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структ. химии* – 2003. – Т. 44, – № 2. – С. 355-358.
- [310] Slougui A., Perrin A., Sergent M., Trinegativ $[\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}_7]^{3-}$ anionic cluster unit synthesized via direct high-temperature route in the quaternary system M-Re-S-Br (M = alkaline) and its tetrahydrate $\text{Rb}_3[\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *J. Solid State Chem.* – 1999. – V. 147, – No. 1. – P. 358-365.
- [311] Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Solodovnikov S.F., Virovets A.V., Fedorov V.E., Synthesis and crystal structure of a new octahedral rhenium cluster compound $\text{Cs}_3\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Mater. Res. Bull.* – 1999. – V. 34, – No. 8. – P. 1345-1351.
- [312] Leduc L., // *C R Acad Sci Ser2* – 1983. – V. 296. – P. 961-968.

- [313] Uriel S., Boubekour K., Gabriel J.C.P., Orduna J., A concave, cubic diamond coordination polymer in the versatile chemistry of the aqua-alkaline-earth complex salts of molecular hexanuclear chalcogenide rhenium cluster, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Re}_6\text{Q}_6\text{Cl}_8 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Re}_6\text{Q}_6\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, Se) // *Bull. Soc. Chim. Franc.* – 1996. – V. 133, – No. 7-8. – P. 783-794.
- [314] Slougui A., Ferron S., Perrin A., Sergent M., Anionic charge effects on the crystal structures of Re_6 octahedral cluster compounds: the structure of the cubic bromide $\text{K}_2\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8$ // *J. Cluster Sci.* – 1997. – V. 8, – No. 3. – P. 349-359.
- [315] Яровой С.С., Солодовников С.Ф., Ткачев С.В., Миронов Ю.В., Федоров В.Е., Синтез, структура и ^{77}Se ЯМР-исследование $(\text{PPh}_4)_2[\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Br}_8]$ // *Изв. Акад. наук, сер. хим.* – 2003. – Т. 52, – № 1. – С. 68-72.
- [316] Pilet G., Cordier S., Perrin C., Perrin A., Single-crystal structure of the $\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8$ rhenium thio-bromide with acentric Re_6 octahedral cluster units // *Журн. структ. химии* – 2007. – Т. 48, – № 4. – С. 731-739.
- [317] Fontaine B., Gautier R., Pilet G., Cordier S., Perrin C., Perrin A., Mironov Y.V., Isomery of $[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8]$ and $[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Br}_9]$ units in a rhenium cluster thiobromide: experimental and theoretical approaches // *J. Cluster Sci.* – 2009. – V. 20, – No. 1. – P. 145-151.
- [318] Perrin A., Leduc L., Potel M., Sergent M., New quaternary rhenium chalcogenides with octahedral Re_6 clusters: $\text{MRe}_6\text{Y}_5\text{X}_9$ (M=univalent cation, X=halogen, Y=chalcogen) // *Mater. Res. Bull.* – 1990. – V. 25. – P. 1227-1234.
- [319] Slougui A., Perrin A., Sergent M., Structure of potassium hexarhenium nonabromide pentasulfide - $\text{KRe}_6\text{S}_5\text{Br}_9$ // *Acta Crystallogr. C Cryst. Str.* – 1992. – V. C48. – P. 1917-1920.
- [320] Simon F., Boubekour K., Gabriel J.C.P., Batail P., $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_4[(\text{Re}_6\text{S}_5\text{OCl}_7)_2\text{O}]$, an oxo-bridged siamese twin cluster of two hexanuclear oxochalcogenide rhenium clusters // *Chem. Comm.* – 1998. – No. 7. – P. 845-846.
- [321] Mironov Y.V., Pell M.A., Ibers J.A., Te_6 , $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$, and $[\text{TeCl}_3]^-$: new tellurium and chlorotellurate ligands in the Re_6 solid-state cluster compounds $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ and $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1996. – V. 35, – No. 23-24. – P. 2854-2856.
- [322] Mironov Y.V., Cody J.A., Ibers J.A., Hexachlorotetra- μ_3 -chloro-tetra- μ_3 -telluro-octahexarhenium(III) // *Acta Crystallogr. C* – 1996. – V. C52. – P. 281-283.
- [323] Mironov Y.V., Pell M.A., Ibers J.A., The new inorganic ligands TeCl_2 and TeBr_2 : Syntheses and crystal structures of $\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Cl}_6(\text{TeCl}_2)_2$ and $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{TeBr}_2)_6]\text{Br}_2$ // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35, – No. 10. – P. 2709-2710.
- [324] Mironov Y.V., Kim S.-J., Fedorov V.E., Rhenium tellurobromide $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Br}_6$ // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2006. – V. 27, – No. 6. – P. 939-940.
- [325] Миронов Ю.В., Федоров В.Е., Пелл М.А., Айберс Д.А., Октаэдрические теллуробромидные кластеры рения: синтез и кристаллическая структура $[\text{NPr}_4]_2[\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Br}_8]$ и $[\text{PPh}_4][\text{Re}_6\text{Te}_5\text{Br}_9]$ // *Журн. структ. химии* – 1998. – Т. 39, – № 5. – С. 746-752.

- [326] Fedin V.P., Imoto H., Saito T., Fedorov V.E., Mironov Y.V., Yarovoi S.S., Molecular octahedral sulfido-bromide rhenium clusters: synthesis and crystal structure of $(PPh_4)_2[Re_6S_6Br_8] \cdot CH_3C_6H_5$ and $(PPh_4)_3[Re_6S_7Br_7]$ // *Polyhedron* – 1996. – V. 15, – No. 8. – P. 1229-1233.
- [327] Mironov Y.V., Fedorov V.E., McLauchlan C.C., Ibers J.A., Layered $K_4[Re_6S_{10}(CN)_2]$ and chainlike $K_4[Re_6Se_{10}(CN)_4]$: New types of chalcocyanide cluster compounds with bridging chalcogenide ligands // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, – No. 8. – P. 1809-1811.
- [328] Mironov Y.V., Naumov N.G., Kozlova S.G., Kim S.-J., Fedorov V.E., $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{n-}$ ($n = 6, 8$): a sulfido-cyanide rhenium cluster with an interstitial carbon atom // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44, – No. 42. – P. 6867-6871.
- [329] Naumov N.G., Kim S.-J., Virovets A.V., Mironov Y.V., Fedorov V.E., New rhenium octahedral cluster sulfido-cyanide chain polymer: the synthesis and crystal structure of $Cs_4[\{Re_6S_8\}(CN)_4S_{2/2}]$ // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2006. – V. 27, – No. 5. – P. 635-636.
- [330] Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Федоров В.Е., Синтез и кристаллическая структура $K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3,5H_2O$ // *Журн. структ. химии* – 1997. – Т. 38, – № 5. – С. 1018-1024.
- [331] Имото Х., Наумов Н.Г., Вировец А.В., Сaito Т., Федоров В.Е., Прimitивная кубическая упаковка анионов в кристаллах $Cs_4Re_6Te_8(CN)_6 \cdot 2H_2O$ и $Ba_2Re_6Te_8(CN)_6 \cdot 12H_2O$ // *Журн. структ. химии* – 1998. – Т. 39, – № 5. – С. 885-893.
- [332] Naumov N.G., Virovets A.V., Mironov Y.I., Artemkina S.B., Fedorov V.E., Synthesis and crystal structure of new layered cluster cyanides $Cs_2M[Re_6S_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$ ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}$): size control over framework dimension // *Укр. Хим. Журн.* – 1999. – Т. 65, – № 5-6. – С. 21-27.
- [333] Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R., Cyano-bridged Re_6Q_8 ($Q = S, Se$) cluster-metal framework solids: A new class of porous materials // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10, – No. 12. – P. 3783-3786.
- [334] Naumov N.G., Virovets A.V., Sokolov M.N., Artemkina S.B., Fedorov V.E., A novel framework type for inorganic clusters with cyanide ligands: crystal structures of $Cs_2Mn_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot 15H_2O$ and $(H_3O)_2Co_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot 14.5H_2O$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1998. – V. 37, – No. 13/14. – P. 1943-1944.
- [335] Наумов Н.Г., Вировец А.В., Федоров В.Е., Октаэдрические кластерные халькоцианиды рения(III): синтез, строение, дизайн твердого тела // *Журн. структ. химии* – 2000. – Т. 41, – № 3. – С. 609-638.
- [336] Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Брылев К.А., Яровой С.С., Ефремова О.А., Пек У.Х., Неорганические координационные полимеры на основе халькоциандных кластерных комплексов // *Журн. структ. химии* – 2002. – Т. 43, – № 4. – С. 721-736.
- [337] Naumov N.G., Virovets A.V., Artemkina S.B., Naumov D.Y., Howaed J.A.K., Fedorov V.E., A family of three-dimensional porous coordination polymers with general formula

(Kat)₂[{M(H₂O)_n]₃{Re₆Q₈(CN)₆]₂·xH₂O (Q=S, Se; n=1.5, 2) // J. Solid State Chem. – 2004. – V. 177. – P. 1894-1904.

[338] Brylev K.A., Sekar P., Naumov N.G., Fedorov V.E., Ibers J.A., Reactions of transition-metal cations with [Re₆Te₈(CN)₆]⁴⁻: syntheses and structures of [Zn(NH₃)₄]₂[Re₆Te₈(CN)₆], [{Co(NH₃)₅]₂Re₆Te₈(CN)₆·4H₂O, and [{Ni(NH₃)₅]₂Re₆Te₈(CN)₆·4H₂O // Inorg. Chim. Acta – 2004. – V. 357. – P. 728-732.

[339] Brylev K.A., Pilet G., Naumov N.G., Perrin A., Fedorov V.E., Structural diversity of low-dimensional compounds in [M(en)₂]²⁺/[Re₆Q₈(CN)₆]⁴⁻ systems (M = Mn, Ni, Cu) // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – P. 461-466.

[340] Brylev K.A., Naumov N.G., Fedorov V.E., Ibers J.A., New complex compounds based on [Re₆Te₈(CN)₆]⁴⁻ cluster anions and [M(dien)₂]²⁺ (M = Co²⁺ and Cu²⁺) cations: adjustment of the crystal structure by the blocking of coordination sites // Журн. структ. химии – 2005. – Т. 46, – № доп. – С. S127-S133.

[341] Brylev K.A., Naumov N.G., Peris G., Llusar R., Fedorov V.E., Novel inorganic ionic compounds based on Re₆ chalcocyanide cluster complexes: synthesis and crystal structures of [CuNH₃(trien)]₂[Re₆S₈(CN)₆]·7H₂O, [CuNH₃(trien)]₂[Re₆Se₈(CN)₆] and [CuNH₃(trien)]₂[Re₆Te₈(CN)₆]·H₂O // Polyhedron – 2003. – V. 22. – P. 3383-3387.

[342] Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A., Efremova O.A., Fedorov V.E., Hegetschweiler K., Rhenium–chalcogenide–cyano clusters, Cu²⁺ ions, and 1,2,3,4-tetraaminobutane as molecular building blocks for chiral coordination polymers // Angew. Chem. Int. Ed – 2004. – V. 43, – No. 10. – P. 1297-1300.

[343] Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A., Efremova O.A., Fedorov V.E., Hegetschweiler K., Chiral coordination polymers based on re cluster complexes, Cu²⁺ cations, and 1,2S,3S,4-tetraaminobutane // Russ. J. Coord. Chem. – 2005. – V. 31, – No. 4. – P. 269-281.

[344] Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Вировец А.В., Наумов Д.Ю., Куратьева Н.В., Миронов Ю.В., Икорский В.Н., Федоров В.Е., Новые координационные полимеры на основе парамагнитных кластерных анионов [Re₆Se₈(CN)₆]³⁻ и редкоземельных катионов: синтез и строение [{Ln(H₂O)₃]{Re₆Se₈(CN)₆}]₃·5H₂O // Журн. структ. химии – 2005. – Т. 46, – № доп. – С. S134-S141.

[345] Tarasenko M.S., Naumov N.G., Naumov D.Y., Kim S.-J., Fedorov V.E., A series of three-dimensional coordination polymers with general formula [{Ln(H₂O)_n]{Re₆Te₈(CN)₆}] · xH₂O (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb; n = 3, 4, x = 0, 2.5) // Polyhedron – 2008. – V. 27. – P. 2357-2364.

[346] Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.V., Gromilov S.A., Fenske D., Fedorov V.E., New polymeric structure of rhenium octahedral chalcocyanide complex: Ln³⁺-derived network with one-dimensional channels // Inorg. Chem. Comm. – 2001. – V. 4. – P. 423-426.

[347] Naumov N.G., Tarasenko M.S., Virovets A.V., Kim Y., Kim S.-J., Fedorov V.E., Glycerol as ligand: the synthesis, crystal structure, and properties of compounds [Ln₂(H₂L)₂(H₃L)₄][Re₆Q₈(CN)₆], Ln = La, Nd, Gd, Q = S, Se // Eur. J. Inorg. Chem – 2006. – P. 298-303.

- [348] Zheng Z., Long J.R., Holm R.H., A basis set of Re_6Se_8 cluster building blocks and demonstration of their linking capability: directed synthesis of an $\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}$ dicluster // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119, – No. 9. – P. 2163–2171.
- [349] Willer M.W., Long J.R., McLauchlan C.C., Holm R.H., Ligand substitution reactions of $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6]^{4-}$: a basis set of Re_6S_8 clusters for building multicenter assemblies // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37, – No. 2. – P. 328–333.
- [350] Szczepura L.F., Cedeno D.L., Johnson D.B., McDonald R., Knott S.A., Jeans K.M., Durham J.L., Substitution of the terminal chloride ligands of $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$ with triethylphosphine: photophysical and electrochemical properties of a new series of $[\text{Re}_6\text{S}_8]^{2+}$ based Clusters // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, – No. 24. – P. 11386–11394.
- [351] Zheng Z., Holm R.H., Cluster condensation by thermolysis: synthesis of a rhomb-linked $\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}$ dicluster and factors relevant to the formation of the $\text{Re}_{24}\text{Se}_{32}$ tetracluster // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36, – No. 23. – P. 5173–5178.
- [352] Zheng Z., Gray T.G., Holm R.H., Synthesis and structures of solvated monoclusters and bridged di- and triclusters based on the cubic building block $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38, – No. 21. – P. 4888–4895.
- [353] Gray T.G., Holm R.H., Site-differentiated hexanuclear rhenium(III) cyanide clusters $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PET}_3)_n(\text{CN})_{6-n}]^{n-4}$ ($n = 4, 5$) and kinetics of solvate ligand exchange on the cubic $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ core // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41, – No. 16. – P. 4211–4216.
- [354] Orto P.J., Nichol G.S., Wang R., Zheng Z., Cluster carbonyls of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 8436–8438.
- [355] Orto P.J., Nichol G.S., Okumura N., Evans D.H., Arratia-Perez R., Ramirez-Tagle R., Wang R., Zheng Z., Cluster carbonyls of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core: synthesis, structural characterization, and computational analysis // *Dalton Trans.* – 2008. – P. 4247–4253.
- [356] Edwards J.A., McDonald R., Szczepura L.F., Crystal structure of octa- μ_3 -selenido-(p-toluenesulfonato- κO)pentakis(triethylphosphane- κP)-octahydro-hexarhenium(III) p-toluenesulfonate dichloromethane disolvate // *Acta Crystallogr. E* – 2015. – V. 71. – P. M158–M159.
- [357] Durham J.L., Wilson W.B., Huh D.N., McDonald R., Szczepura L.F., Organometallic rhenium(III) chalcogenide clusters: coordination of N-heterocyclic carbenes // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51, – No. 52. – P. 10536–10538.
- [358] Yoshimura T., Umakoshi K., Sasaki Y., Sykes A.G., Synthesis, structures, and redox properties of octa(μ_3 -sulfido)hexarhenium(III) complexes having terminal pyridine ligands // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38, – No. 24. – P. 5557–5564.
- [359] Yoshimura T., Umakoshi K., Sasaki Y., Ishizaka S., Kim H.-B., Kitamura N., Emission and metal- and ligand-centered-redox characteristics of the hexarhenium(III) clusters *trans*- and *cis*- $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{L})_2]^{2-}$, where L is a pyridine derivative or pyrazine // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, – No. 8. – P. 1765–1772.
- [360] Yoshimura T., Suo C., Tsuge K., Ishizaka S., Nozaki K., Sasaki Y., Kitamura N., Shinohara A., Excited-state properties of octahedral hexarhenium(III) complexes with redox-active N-heteroaromatic ligands // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, – No. 2. – P. 531–540.

- [361] Chen Z.N., Yoshimura T., Abe M., Sasaki Y., Ishizaka S., Kim H.B., Kitamura N., Chelate formation around a hexarhenium cluster core by the diphosphane ligand $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40, – No. 1. – P. 239-242.
- [362] Chen Z.N., Yoshimura T., Abe M., Tsuge K., Sasaki Y., Ishizaka S., Kim H.B., Kitamura N., Octa(μ_3 -selenido)hexarhenium(III) complexes containing axial monodentate diphosphine or diphosphine-monoxide ligands // *Chem. Eur. J.* – 2001. – V. 7, – No. 20. – P. 4447-4455.
- [363] Yoshimura T., Ishizaka S., Kashiwa T., Ito A., Sakuda E., Shinohara A., Kitamura N., Direct observation of a $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}$ core-to-ligand charge-transfer excited state in an octahedral hexarhenium complex // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50, – No. 20. – P. 9918-9920.
- [364] Selby H.D., Roland B.K., Zheng Z., Ligand-bridged oligomeric and supramolecular arrays of the hexanuclear rhenium selenide clusters - exploratory synthesis, structural characterization, and property investigation // *Acc. Chem. Res.* – 2003. – V. 36, – No. 12. – P. 933-944.
- [365] Selby H.D., Roland B.K., Cole J.R., Zheng Z., Supramolecular architectures featuring stereoisomeric cluster complexes of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core // *Macromol. Symp.* – 2004. – V. 209. – P. 23-39.
- [366] Perruchas S., Avarvari N., Rondeau D., Levillain E., Batail P., Multielectron donors based on TTF-phosphine and ferrocene-phosphine hybrid complexes of a hexarhenium(III) octahedral cluster core // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, – No. 10. – P. 3459-3465.
- [367] Tu X., Nichol G.S., Wang R., Zheng Z., Complexes of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters with the water-soluble 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) ligand: unexpected ligand protonation and related studies // *Dalton Trans.* – 2008. – V. 0, – No. 43. – P. 6030-6038
- [368] Yoshimura T., Chen Z.N., Itasaka A., Abe M., Sasaki Y., Ishizaka S., Kitamura N., Yarovoi S.S., Solodovnikov S.F., Fedorov V.E., Preparation, structures, and redox and emission characteristics of the isothiocyanate complexes of hexarhenium(III) clusters $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{NCS})_6]^{4+}$ (E = S, Se) // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, – No. 16. – P. 4857-4863.
- [369] Wang R., Zheng Z., Dendrimers supported by the $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ metal cluster core // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121, – No. 14. – P. 3549–3550.
- [370] Selby H.D., Zheng Z., Gray T.G., Holm R.H., Bridged multicusters derived from the face-capped octahedral $[\text{Re}_6^{\text{III}}(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ cluster core // *Inorg. Chim. Acta* – 2001. – V. 312, – No. 1-2. – P. 205-209.
- [371] Itasaka A., Abe M., Yoshimura T., Tsuge K., Suzuki M., Imamura T., Sasaki Y., Octahedral arrangement of porphyrin moieties around hexarhenium(III) cluster cores: structure of (μ_3 -selenido)hexa-(5-(4-pyridyl)-10,15,20-tritolyiporphyrin)-hexarhenium(III) (2+) // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41, – No. 3. – P. 463-466.
- [372] Roland B.K., Carter C., Zheng Z., Routes to metallodendrimers of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, – No. 22. – P. 6234–6235.
- [373] Roland B.K., Selby H.D., Carducci M.D., Zheng Z., Built to order: molecular tinkertoys from the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, – No. 13. – P. 3222–3223.

- [374] Selby H.D., Orto P., Carducci M.D., Zheng Z., Novel concentration-driven structural interconversion in shape-specific solids supported by the octahedral $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ cluster core // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41, – No. 24. – P. 6175–6177.
- [375] Roland B.K., Selby H.D., Cole J.R., Zheng Z., Hydrogen-bonded supramolecular arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // *Dalton Trans.* – 2003. – V. 0, – No. 22. – P. 4307-4312
- [376] Selby H.D., Orto P., Zheng Z.P., Supramolecular arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters mediated by transition metal ions // *Polyhedron* – 2003. – V. 22, – No. 22. – P. 2999-3008.
- [377] Selby H.D., Roland B.K., Carducci M.D., Zheng Z., Hydrogen-bonded extended arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, – No. 5. – P. 1656–1662.
- [378] Corbin W.C., Nichol G.S., Zheng Z., $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing cluster complexes with isonicotinic acid: synthesis, structural characterization, and hydrogen-bonded assemblies // *J. Clust. Sci.* – 2015. – V. 26, – No. 1. – P. 279–290.
- [379] Knott S.A., Templeton J.N., Durham J.L., Howard A.M., McDonald R., Szczepura L.F., Azide alkyne cycloaddition facilitated by hexanuclear rhenium chalcogenide cluster complexes // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, – No. 22. – P. 8132-8139.
- [380] Roland B.K., Flora W.H., Armstrong N.R., Zheng Z., Tetrameric arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ clusters supported by a porphyrin core: synthesis, characterization, and electrochemical studies // *Comptes Rendus Chimie* – 2005. – V. 8, – No. 11-12. – P. 1798-1807.
- [381] Roland B.K., Flora W.H., Selby H.D., Armstrong N.R., Zheng Z., Dendritic arrays of $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters: Exploratory synthesis and electrochemical studies // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, – No. 20. – P. 6620-6625.
- [382] Lemouchi C., Barrès A.-L., Mézière C., Rondeau D., Zorina L., Wzietek P., Batail P., Asymmetric addition of pyridine to 1,4-bis(ethynyl)bicyclo[2.2.2]octane: dissymmetrical rotator ligands illustrated in dpppPt(II) and $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ complexes and an amphidynamic hydrogen bonded framework solid // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40, – No. 32. – P. 8075-8078.
- [383] Tu X., Nichol G.S., Keng P., Pyun J., Zheng Z., Hybrids by cluster complex-initiated polymerization // *Macromolecules* – 2012. – V. 45, – No. 5. – P. 2614–2618.
- [384] Orto P., Selby H.D., Ferris D., Maeyer J.R., Zheng Z., Alcohol addition to acetonitrile activated by the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ cluster core // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, – No. 11. – P. 4377-4379.
- [385] Chin C.P., Ren Y.X., Berry J., Knott S.A., McLaughlan C.C., Szczepura L.F., Small molecule activation of nitriles coordinated to the $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ core: formation of oxazine, oxazoline and carboxamide complexes // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47, – No. 13. – P. 4653-4660.
- [386] Corbin W.C., Nichol G.S., Zheng Z.P., Amidine production by the addition of NH_3 to nitrile(s) bound to and activated by the lewis acidic $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ cluster core // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, – No. 19. – P. 9505-9508.
- [387] Szczepura L.F., Oh M.K., Knott S.A., Synthesis and electrochemical study of the first tetrazolate hexanuclear rhenium cluster complex // *Chem. Commun.* – 2007. – V. 0. – P. 4617-4619

- [388] Durham J.L., Tirado J.N., Knott S.A., Oh M.K., McDonald R., Szczepura L.F., Preparation of a family of hexanuclear rhenium cluster complexes containing 5-(Phenyl)tetrazol-2-yl ligands and alkylation of 5-substituted tetrazolate ligands // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, – No. 14. – P. 7825–7836.
- [389] Tu X., Boroson E., Truong H., Muñoz-Castro A., Arratia-Pérez R., Nichol G.S., Zheng Z., Cluster-bound nitriles do not click with organic azides: unexpected formation of imino complexes of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, – No. 2. – P. 380–382.
- [390] Tu X., Truong H., Alster E., Muñoz-Castro A., Arratia-Pérez R., Nichol G.S., Zheng Z., Geometrically specific imino complexes of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V. 17, – No. 2. – P. 580-587.
- [391] Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Яровой С.С., Кордиер С., Перрин С., Федоров В.Е., Первый пример кластерного амминокомплекса $[\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: синтез и строение соли $[\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}(\text{NH}_3)_6][\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_7]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // *Изв. Акад. наук, сер. хим.* – 2002. – Т. 51, – № 10. – С. 1766-1770.
- [392] Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Naumov D.Y., Gatilov Y.V., Kozlova S.G., Kim S.-J., Federov V.E., Octahedral hexahydroxo rhenium cluster complexes $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S, Se): synthesis, structure, and properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – P. 3945–3949.
- [393] Dorson F., Molard Y., Cordier S., Fabre B., Efremova O., Rondeau D., Mironov Y., Circu V., Naumov N., Perrin C., Selective functionalisation of Re_6 cluster anionic units: from hexahydroxo $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S, Se) to neutral *trans*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_4\text{L}'_2]$ hybrid building block // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 1297-1299.
- [394] El Osta R., Demont A., Audebrand N., Molard Y., Nguyen T.T., Gautier R., Brylev K.A., Mironov Y.V., Naumov N.G., Kitamura N., Cordier S., Supramolecular frameworks built up from red-phosphorescent *trans*- Re_6 cluster building blocks: One pot synthesis, crystal structures, and DFT investigations // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2015. – V. 641, – No. 6. – P. 1156-1163.
- [395] Brylev K.A., Mironov Y.V., Kozlova S.G., Fedorov V.E., Kim S.-J., Pietzsch H.-J., Stephan H., Ito Y., Ishizaka S., Kitamura N., The first octahedral cluster complexes with terminal formate ligands: Synthesis, structure, and properties of $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]$ and $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]$ // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 2309-2315.
- [396] Brylev K.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E., Kim S.-J., Pietzsch H.-J., Stephan H., Ito A., Kitamura N., A new hexanuclear rhenium cluster complex with six terminal acetate ligands: Synthesis, structure, and properties of $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chim. Acta* – 2010. – V. 363, – No. 11. – P. 2686-2691.
- [397] Brylev K.A., Mironov Y.V., Yarovoi S.S., Naumov N.G., Fedorov V.E., Kim S.-J., Kitamura N., Kuwahara Y., Yamada K., Ishizaka S., Sasaki Y., A family of octahedral rhenium cluster complexes $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-4}$ (Q = S, Se; n = 0–6): structural and pH-dependent spectroscopic studies // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, – No. 18. – P. 7414–7422.
- [398] Gandubert A., Brylev K.A., Nguyen T.T., Naumov N.G., Kitamura N., Molard Y., Gautier R., Cordier S., Synthesis and crystal structure of the azide $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8^i(\text{N}_3)_6^a]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

- luminescence, redox, and DFT investigations of the $[\text{Re}_6\text{Se}_8^{\text{i}}(\text{N}_3)_6]^4$ cluster unit // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2013. – V. 639, – No. 10. – P. 1756-1762.
- [399] Mironov Y.V., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Kitamura N., Fedorov V.E., New mixed-ligand cyanohydroxo octahedral cluster complex $\text{trans-}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^4$, its luminescence properties and chemical reactivity // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4, – No. 105. – P. 60808-60815.
- [400] Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.J., Kozlova S.G., Kitamura N., Fedorov V.E., Octahedral cyanohydroxo cluster complex $\text{trans-}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^4$: Synthesis, crystal structure, and properties // *Inorg. Chim. Acta* – 2011. – V. 370, – No. 1. – P. 363-368.
- [401] Брылев К.А., Миронов Ю.В., Ким С.-Д., Федоров В.Е., Кристаллическая структура октаэдрических кластерных комплексов рения $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структ. химии* – 2007. – Т. 48, – № 6. – С. 1183-1188.
- [402] Naumov N.G., Ledneva A.Y., Kim S.-J., Fedorov V.E., New $\text{trans-}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4\text{L}_2]^{n-}$ rhenium cluster complexes: syntheses, crystal structure and properties // *J. Cluster Sci.* – 2009. – V. 20. – P. 225-239.
- [403] Леднева А.Ю., Наумов Н.Г., Вировец А.В., Кордиер С., Молард Я., Кристаллическая структура комплексов $\text{trans-}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2\text{L}_4]$, где L- пиридин или 4-метилпиридин // *Журн. структ. химии* – 2012. – Т. 53, – № 1. – С. 137-141.
- [404] Ledneva A.Y., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Molard Y., Cordier S., Kitamura N., Naumov N.G., Controlled synthesis and luminescence properties of $\text{trans-}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_{2-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-4}$ octahedral rhenium(III) cluster units (n=0, 1 or 2) // *Polyhedron* – 2014. – V. 67. – P. 351-359.
- [405] Mironov Y.V., Yarovoi S.S., Naumov D.Y., Simon A., Fedorov V.E., Octahedral aqua fluoride rhenium cluster complexes $\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_8\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{O}[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, Se): Synthesis and structure // *Inorg. Chim. Acta* – 2007. – V. 360. – P. 2953-2957.
- [406] Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Yarovoi S.S., Romanenko G.V., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.-J., Stephan H., Bernhard G., Kraus W., $[\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 3,5\text{-Me}_2\text{PzH}$ (Q = S, Se) – New Octahedral Rhenium Cluster Complexes with Organic Ligands: Original Synthetic Approach and Unexpected Ligand Exchange in the Cluster Core // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – No. 5. – P. 657-661.
- [407] Mironov Y.V., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Yarovoi S.S., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.-J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Kraus W., Octahedral rhenium cluster complexes with organic ligands: synthesis, structure and properties of $[\text{Re}_6\text{Q}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})$ (Q = S, Se) // *Inorg. Chim. Acta* – 2006. – V. 359, – No. 4. – P. 1129-1134.
- [408] Ivanov A.A., Khlestkin V.K., Brylev K.A., Eltsov I.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Synthesis, structure and luminescence properties of new chalcogenide octahedral rhenium cluster complexes with 4-aminopyridine $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(4\text{-NH}_2\text{-py})_6]^{2+}$ // *J. Coord. Chem.* – 2016. – V. 69, – No. 5. – P. 841-850.

- [409] Konovalov D.I., Ivanov A.A., Vorotnikov Y.A., Smolentsev A.I., Eltsov I.V., Efremova O.A., Kitamura N., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Octahedral chalcogenide rhenium cluster complexes with imidazole // *Polyhedron* – 2019. – V. 165. – P. 79-85.
- [410] Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Brylev K.A., Kozlova S.G., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.-J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Cluster core controlled reactions of substitution of terminal bromide ligands by triphenylphosphine in octahedral rhenium chalcobromide complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, – No. 12. – P. 3714–3721.
- [411] Шестопалов М.А., Миронов Ю.В., Брылев К.А., Федоров В.Е., Первые примеры молекулярных октаэдрических кластерных комплексов рения с терминальными As- и Sb-донорными лигандами // *Изв. Акад. наук, сер. хим.* – 2008. – Т. 57, – № 8. – С. 1613-1618.
- [412] Ivanov A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Khlestkin V.K., Mironov Y.V., A family of octahedral rhenium cluster complexes $\text{trans-}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{X}_2]$ (Q = S or Se, X = Cl, Br or I): Preparation and halide-dependent luminescence properties // *Polyhedron* – 2014. – V. 81. – P. 634-638.
- [413] Шестопалов М.А., Иванов А.А., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В., Кристаллическая структура октаэдрического комплекса $\text{trans-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{pyz})_4\text{I}_2] \cdot 2\text{pyz}$ // *Журн. структ. химии* – 2014. – Т. 55, – № 1. – С. 144-146.
- [414] Shestopalov M.A., Cordier S., Hernandez O., Molard Y., Perrin C., Perrin A., Fedorov V.E., Mironov Y.V., Self-Assembly of Ambivalent Organic/Inorganic Building Blocks Containing Re_6 Metal Atom Cluster: Formation a Luminescence Honey Comb Hollow Tubular Metal-Organic Framework // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, – No. 4. – P. 1482-1489.
- [415] Mironov Y.V., Cody J.A., AlbrechtSchmitt T.E., Ibers J.A., Cocrystallized mixtures and multiple geometries: Syntheses, structures, and NMR spectroscopy of the Re_6 clusters $[\text{NMe}_4]_4[\text{Re}_6(\text{Te}_{8-n}\text{Se}_n)(\text{CN})_6]$ (n = 0-8) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119, – No. 3. – P. 493-498.
- [416] Федоров В.Е., Миронов Ю.И., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Пэк У.Х., Син С., Фазы переменного состава $[\text{Re}_6\text{Te}_{8-x}\text{Y}_x]\text{Te}_7$ (Y = S, Se) на основе теллурида рения // *Журн. неорг. химии* – 1998. – Т. 43, – № 11. – С. 1916-1920.
- [417] Федоров В.Е., Ткачев С.В., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Миронов Ю.И., Ступенчатое замещение μ_3 -Te лигандов в октаэдрическом кластерном ядре $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$: ЯМР-спектроскопическое доказательство равновесия между химическими формами // *Журн. неорг. химии* – 1998. – Т. 43, – № 10. – С. 1683-1693.
- [418] Slougui A., Mironov Y.V., Perrin A., Fedorov V.E., An octahedral rhenium cluster with (CN) ligands: The crystal structure of $\text{KCs}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6$ // *Croat. Chem. Acta* – 1995. – V. 68, – No. 4. – P. 885-890.
- [419] Mironov Y.V., Virovets A.V., Fedorov V.E., Podberezskaya N.V., Shishkin O.V., Struchkov Y.T., Synthesis and crystal structure of a hexanuclear rhenium cluster complex $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Te}_{0.66}\text{S}_{0.34})_2(\text{CN})_6]$ - Cationic control over orientation of the cluster anion // *Polyhedron* – 1995. – V. 14, – No. 20-21. – P. 3171-3173.

- [420] Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Solodovnikov S.F., Naumov D.Y., Moroz N.K., Kozlova S.G., Simon A., Fedorov V.E., Unexpected ligand substitutions in the cluster core {Re₆Se₈}: synthesis and structure of the novel cluster compound Cs₁₁(H₃O)[Re₆Se₄O₄Cl₆]₃ · 4H₂O // Chem. Comm. – 2005. – No. 6. – P. 719-721.
- [421] Yaghi O.M., Scott M.J., Holm R.H., Rhenium-selenium-chlorine solid phases: Cluster excision and core substitution reactions of molecular species // Inorg. Chem. – 1992. – V. 31, – No. 23. – P. 4778-4784.
- [422] Uriel S., Boubekour K., Batail P., Orduna J., Canadell E., Solution chemistry of chalcogenide hexanuclear rhenium cluster monoanions: substitution reactions and structural and IR characterization of the heterosubstituted cluster dianions (*n*-Bu₄N)₂[Re₆Q₅ECl₈] (Q = S, E = O, S, Se; Q = Se, E = S, Se, Te) // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34, – No. 21. – P. 5307-5313.
- [423] Decker A., Simon F., Boubekour K., Fenske D., Batail P., Neutral and cationic hexanuclear rhenium phosphine clusters with μ₃-(phosphido-chalcogenido), μ₃-(arsenido-chalcogenido), and μ₃-(imido or oxo-chalcogenido) hetero ligand shells // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2000. – V. 626, – No. 1. – P. 309-313.
- [424] Брылев К.А., Люминесцентные октаэдрические металлокластерные комплексы: синтез, модификация, прикладной потенциал: Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук: 02.00.01 / К.А. Брылев, ИНХ СО РАН г. Новосибирск, 2018.
- [425] Aubert T., Ledneva A.Y., Grasset F., Kimoto K., Naumov N.G., Molard Y., Saito N., Haneda H., Cordier S., Synthesis and characterization of A₄[Re₆Q₈L₆]@SiO₂ red-emitting silica nanoparticles based on Re₆ metal atom clusters (A = Cs or K, Q = S or Se, and L = OH or CN) // Langmuir – 2010. – V. 26, – No. 23. – P. 18512-18518.
- [426] Gao L., Peay M.A., Gray T.G., Encapsulation of phosphine-terminated rhenium(III) chalcogenide clusters in silica nanoparticles // Chem. Mater. – 2010. – V. 22, – No. 23. – P. 6240-6245.
- [427] Nagashima S., Nagashima H., Furukawa S., Kamiguchi S., Kurokawa H., Chihara T., Catalytic ring-opening addition of thiols to epoxides in the gas-phase over molecular rhenium sulfide cluster complexes [Re₆S₈X₆] (X = Cl, OH, H₂O) with retention of their octahedral metal frameworks // Appl. Cat. A – 2015. – V. 497. – P. 167-175.
- [428] Kumar P., Naumov N.L.G., Boukherroub R., Jain S.L., Octahedral rhenium K₄[Re₆S₈(CN)₆] and Cu(OH)₂ cluster modified TiO₂ for the photoreduction of CO₂ under visible light irradiation // Appl. Cat. A – 2015. – V. 499. – P. 32-38.
- [429] Cordier S., Fabre B., Molard Y., Fadjie-Djomkam A.B., Tournier N., Ledneva A., Naumov N.G., Moreac A., Turban P., Tricot S., Ababou-Girard S., Godet C., Covalent anchoring of Re₆Se₈ⁱ cluster cores mono layers on modified n- and p-type Si(III) surfaces: effect of coverage on electronic properties // J. Phys. Chem. C – 2010. – V. 114, – No. 43. – P. 18622-18633.
- [430] Molard Y., Dorson F., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Le Gal Y., Cordier S., Mironov Y.V., Kitamura N., Perrin C., Red-NIR luminescent hybrid poly(methyl methacrylate) containing covalently linked octahedral rhenium metallic clusters // Chem. Eur. J. – 2010. – V. 16, – No. 19. – P. 5613-5619.

- [431] Efremova O.A., Brylev K.A., Kozlova O., White M.S., Shestopalov M.A., Kitamura N., Mironov Y.V., Bauer S., Sutherland A.J., Polymerisable octahedral rhenium cluster complexes as precursors for photo/electroluminescent polymers // *J. Mater. Chem. C* – 2014. – V. 2, – No. 40. – P. 8630-8638.
- [432] Kubeil M., Stephan H., Pietzsch H.J., Geipel G., Appelhans D., Voit B., Hoffmann J., Brutschy B., Mironov Y.V., Brylev K.A., Fedorov V.E., Sugar-decorated dendritic nanocarriers: Encapsulation and release of the octahedral rhenium cluster complex $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]^{4+}$ // *Chem. Asian J.* – 2010. – V. 5, – No. 12. – P. 2507-2514.
- [433] Abramov P.A., Ivanov A.A., Shestopalov M.A., Moussawi M.A., Cadot E., Floquet S., Haouas M., Sokolov M.N., Supramolecular adduct of gamma-cyclodextrin and $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Q=S, Se) // *J. Clust. Sci.* – 2018. – V. 29, – No. 1. – P. 9-13.
- [434] Ivanov A.A., Falaise C., Abramov P.A., Shestopalov M.A., Kirakci K., Lang K., Moussawi M.A., Sokolov M.N., Naumov N.G., Floquet S., Landy D., Haouas M., Brylev K.A., Mironov Y.V., Molard Y., Cordier S., Cadot E., Host-guest binding hierarchy within redox- and luminescence-responsive supramolecular self-assembly based on chalcogenide clusters and gamma-cyclodextrin // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24, – No. 51. – P. 13467-13478.
- [435] Echeverría C., Becerra A., Nuñez-Villena F., Muñoz-Castro A., Stehberg J., Zheng Z., Arratia-Perez R., Simon F., Ramírez-Tagle R., The paramagnetic and luminescent $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ cluster. Its potential use as an antitumoral and biomarker agent // *New J. Chem.* – 2012. – V. 36, – No. 4. – P. 927-932.
- [436] Rojas-Mancilla E., Oyarce A., Verdugo V., Zheng Z.P., Ramirez-Tagle R., The cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ induces low hemolysis of human erythrocytes in vitro: protective effect of albumin // *Int. J. Mol. Sci.* – 2015. – V. 16, – No. 1. – P. 1728-1735.
- [437] Estrada L.D., Duran E., Cisterna M., Echeverria C., Zheng Z.P., Borgna V., Arancibia-Miranda N., Ramirez-Tagle R., The cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ penetrates biological membranes: drug-like properties for CNS tumor treatment and diagnosis // *Biometals* – 2018. – V. 31, – No. 4. – P. 517-525.
- [438] Yoshimura T., Ikai T., Tooyama Y., Takayama T., Sekine T., Kino Y., Kirishima A., Sato N., Mitsugashira T., Takahashi N., Shinohara A., Synthesis, structures, and properties of new chalcogenide-capped octahedral hexatechnetium(III) complexes $[\text{Tc}_6\text{S}_8\text{X}_6]^{4+}$ (X = Br, I), $[\text{Tc}_6\text{Se}_8\text{I}_2]$, and $[\text{Tc}_6\text{Te}_{15}]$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – No. 8. – P. 1214-1219.
- [439] Yoshimura T., Ikai T., Takayama T., Sekine T., Kino Y., Shinohara A., Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties, and electronic structures of octahedral hexatechnetium(III) clusters $[\text{Tc}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4+}$ (Q = S, Se) // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, – No. 13. – P. 5876-5882.
- [440] Perrin A., Sergent M., Fischer O., New compounds of the type $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{X}_8$ (x = S, Se) containing octahedral Mo_2Re_4 clusters. // *Mat. Res. Bull.* – 1978. – V. 13, – No. 4. – P. 259-264.
- [441] Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Федин В.П., Миронов Ю.И., $\text{Re}_4\text{S}_4\text{Te}_4$ - новый смешанный халькогенид рения, содержащий тетраэдрический Re_4 -кластер // *Журн. структ. химии* – 1994. – Т. 35, – № 1. – С. 157-159.

- [442] Naumov N.G., Brylev K.A., Mironov Y.V., Virovets A.V., Fenske D., Fedorov V.E., Synthesis and structural of new octahedral waer-soluble heterometal rhenium-molybdenum clusters // *Polyhedron* – 2004. – V. 23. – P. 599-603.
- [443] Наумов Н.Г., Брылев К.А., Миронов Ю.В., Федоров В.Е., Взаимодействие $Re_{4-x}Mo_xS_4Te_4$ с расплавленным цианидом калия: перегруппировка тетраэдрических металлокластеров $Re_{4-x}Mo_x$ в октаэдрические $Re_{6-x}Mo_x$ // *Исслед. в России* – 2004. – Т. 7. – С. 16-22.
- [444] Gayfulin Y.M., Naumov N.G., Rizhikov M.R., Smolentsev A.I., Nadoliny V.A., Mironov Y.V., Heterometallic clusters with a new $\{Re_3Mo_3S_8\}$ core: direct synthesis, properties and DFT calculations // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49, – No. 85. – P. 10019-10021.
- [445] Virovets A.V., Gayfulin Y.M., Peresypkina E.V., Mironov Y.V., Naumov N.G., Novel 'anti-Prussian blue' structure based on Zn^{2+} nodes and $[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]^{6-}$ heterometallic cluster spacers and its rearrangement to Prussian blue // *Cryst. Eng. Commun.* – 2015. – V. 17, – No. 6. – P. 1477-1482.
- [446] Гайфулин Я.М., Пирязев Д.А., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Каркасный координационный полимер на основе гетерометаллического кластерного аниона $[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]^{6-}$ и катионов Cd^{2+} // *Коорд. химия* – 2017. – Т. 43, – № 6. – С. 342-346.
- [447] Tulskey E.G., Long J.R., Heterometal substitution and the dimensional reduction of cluster frameworks: synthesis of soluble $[Re_{6-n}Os_nSe_8Cl_6]^{(4-n)-}$ ($n = 1-3$) cluster-containing solids // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 6990-7002.
- [448] Bruckner P., Peters G., Preetz W., Darstellung, ^{19}F -NMR-spektroskopischer Nachweis und Untersuchung zur Bildung der metallgemischten Clusteranionen $[(Mo_{6-n}W_nCl_8)F_6]^{2-}$, $n = 0 - 6$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1994. – V. 620. – P. 1669-1677.
- [449] Artemkina S.B., Naumov N.G., Kondrakov K.N., Virovets A.V., Kozlova S.G., Fedorov V.E., Cluster complexes with the novel heterometallic cluster core $\{Mo_5NbI_8\}$: synthesis, excision reactions, and crystal structures // *Z. Anogr. Allg. Chem.* – 2010. – V. 636, – No. 3-4. – P. 483-491.
- [450] Brylev K.A., Virovets A.V., Naumov N.G., Mironov Y.V., Fenske D., Fedorov V.E., Synthesis and structure of a new octahedral molybdenum thiocyanide cluster complex $K_7[Mo_6(\mu_3-S)_8(CN)_6] \cdot 8H_2O$ // *Russ. Chem. Bull.* – 2001. – V. 50, – No. 7. – P. 1140-1143.
- [451] 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.
- [452] Dahne L., Leporatti S., Donath E., Mohwald H., Fabrication of micro reaction cages with tailored properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123, – No. 23. – P. 5431-5436.
- [453] Kim B.S., Fan T.H., Lebedeva O.V., Vinogradova O.I., Superswollen ultrasoft polyelectrolyte microcapsules // *Macromolecules* – 2005. – V. 38, – No. 19. – P. 8066-8070.
- [454] Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., Dutour J., Surblé S., Margiolaki I., A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area // *Science* – 2005. – V. 309. – P. 2040-2042.

- [455] Summerbell R. K., R. B.D., 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.
- [456] Yoshimura T., Ishizaka S., Sasaki Y., Kim H.-B., Kitamura N., Naumov N.G., Sokolov M.N., Federov V.E., Unusual capping chalcogenide dependence of the luminescence quantum yield of the hexarhenium(III) cyano complexes $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{E}^{2-} = \text{Se}^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{Te}^{2-}$ // *Chem. Lett.* – 1999. – V. 28, – No. 10. – P. 1121-1122.
- [457] Wilkinson F., Helman W.P., Ross A.B., Quantum yields for the photosensitized formation of the lowest electronically excited singlet-state of molecular oxygen in solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1993. – V. 22. – P. 113-262.
- [458] Bregnhøj M., Westberg M., Jensen F., Ogilby P.R., Solvent-dependent singlet oxygen lifetimes: temperature effects implicate tunneling and charge-transfer interactions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – P. 22946-22961.
- [459] Schweitzer C., Schmidt R., Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103, – No. 5. – P. 1685-1758.
- [460] 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. Mater.* – 2017. – V. 18, – No. 1. – P. 458-466.
- [461] Fan W., Huang P., Chen X., Overcoming the Achilles' heel of photodynamic therapy. // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – V. 45, – No. 23. – P. 6488-6519.
- [462] Nouri Z., Karami F., Neyazi N., Modarressi M.H., Karimi R., Khorramizadeh M.R., Taheri B., Motevaseli E., Dual anti-metastatic and anti-proliferative activity assessment of two probiotics on HeLa and HT-29 cell lines // *Cell. J.* – 2016. – V. 18, – No. 2. – P. 127-134.
- [463] Vázquez-Becerra H., Pérez-Cárdenas E., Muñiz-Hernández S., Izquierdo-Sánchez V., Medina L.A., Characterization and in vitro evaluation of nimotuzumab conjugated with cisplatin-loaded liposomes. // *J. Liposome Res.* – 2017. – V. 27, – No. 4. – P. 274-282.
- [464] Zhao L., Wu D., Mi D., Sun Y., Radiosensitivity and relative biological effectiveness based on a generalized target model // *J. Radiat. Res.* – 2017. – V. 58, – No. 1. – P. 8-16.
- [465] Liong M., Lu J., Kovoichich M., Multifunctional inorganic nanoparticles for imaging, targeting, and drug delivery. // *ACS Nano* – 2008. – V. 2, – No. 5. – P. 889-896.
- [466] Debele T.A., Peng S., Tsai H.C., Drug carrier for photodynamic cancer therapy // *Int. J. Mol. Sci.* – 2015. – V. 16, – No. 9. – P. 22094-22136.
- [467] Nyman U., Elmståhl B., Leander P., Nilsson M., Golman K., Almén T., Are gadolinium-based contrast media really safer than iodinated media for digital subtraction angiography in patients with azotemia? // *Radiology* – 2002. – V. 223, – No. 2. – P. 311-318.
- [468] Березовская И.В., Классификация химических веществ по параметрам острой токсичности при парентеральных способах введения // *Хим. фарм. журн.* – 2003. – Т. 37, – № 3. – С. 32-34.

- [469] van Furth R., Cohn Z.A., Hirsch J.G., Humphrey J.H., Spector W.G., Langevoort H.L., The mononuclear phagocyte system: a new classification of macrophages, monocytes, and their precursor cells // *Bull. World Health Organ.* – 1972. – V. 46, – No. 6. – P. 845-852.
- [470] Zhang M.F., Yang M., Bussy C., Iijima S., Kostarelos K., Yudasaka M., Biodegradation of carbon nanohorns in macrophage cells // *Nanoscale* – 2015. – V. 7, – No. 7. – P. 2834-2840.
- [471] Xiao K., Li Y.P., Luo J.T., Lee J.S., Xiao W.W., Gonik A.M., Agarwal R.G., Lam K.S., The effect of surface charge on in vivo biodistribution of PEG-oligocholic acid based micellar nanoparticles // *Biomaterials* – 2011. – V. 32, – No. 13. – P. 3435-3446.
- [472] Park J.H., Oh N., Endocytosis and exocytosis of nanoparticles in mammalian cells // *Int. J. of Nanomed.* – 2014. – V. 9. – P. 51-63.
- [473] Manabe I., Chronic inflammation links cardiovascular, metabolic and renal diseases // *Circulation J.* – 2011. – V. 75, – No. 12. – P. 2739-2748.
- [474] Hunter P., The inflammation theory of disease - The growing realization that chronic inflammation is crucial in many diseases opens new avenues for treatment // *Embo Reports* – 2012. – V. 13, – No. 11. – P. 968-970.
- [475] Fillon M., Details linking chronic inflammation and cancer continue to emerge // *J. Natl. Cancer Inst.* – 2013. – V. 105, – No. 8. – P. 509-510.
- [476] Nahrendorf M., Keliher E., Marinelli B., Leuschner F., Robbins C.S., Gerszten R.E., Pittet M.J., Swirski F.K., Weissleder R., Detection of Macrophages in Aortic Aneurysms by Nanoparticle Positron Emission Tomography-Computed Tomography // *Arter. Thromb. Vasc. Biol.* – 2011. – V. 31, – No. 4. – P. 750-757.
- [477] Domey J., Teichgraber U., Hilger I., Gold nanoparticles allow detection of early-stage edema in mice via computed tomography imaging // *Int. J. Nanomed.* – 2015. – V. 10. – P. 3803-3814.
- [478] Hua X.W., Lu T.F., Li D.W., Wang W.G., Li J., Liu Z.Z., Lin W.W., Zhang J.J., Xia Q., Contrast-enhanced micro-computed tomography using ExiTron nano6000 for assessment of liver injury // *World J. Gastroenterol.* – 2015. – V. 21, – No. 26. – P. 8043-8051.
- [479] Krenkel M., Markus A., Bartels M., Dullin C., Alves F., Salditt T., Phase-contrast zoom tomography reveals precise locations of macrophages in mouse lungs // *Scientific Reports* – 2015. – V. 5. – Artn 09973.
- [480] Wang W., Li J., Liu R.S., Zhang A.X., Yuan Z.Y., Size effect of Au/PAMAM contrast agent on CT imaging of reticuloendothelial system and tumor tissue // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – V. 11. – Artn 429.
- [481] Lang K.S., Lang P.A., Bauer C., Durantou C., Wieder T., Huber S.M., Lang F., Mechanisms of suicidal erythrocyte death // *Cell. Physiol. Biochem.* – 2005. – V. 15, – No. 5. – P. 195-202.
- [482] Lahet J.-J., Lenfant F., Lecordier J., Bureau A., Duvillard L., Chaillot B., Freysz M., Effects of various osmolarity on human red blood cells in terms of potassium efflux and hemolysis induced by free radicals // *Biomed. Pharmacother.* – 2008. – V. 62, – No. 10. – P. 697-700.

- [483] Dennhardt N., Schoof S., Osthaus W.A., Witt L., Bertram H., Sumpelmann R., Alterations of acid-base balance, electrolyte concentrations, and osmolality caused by nonionic hyperosmolar contrast medium during pediatric cardiac catheterization // *Pediatric Anesthesia* – 2011. – V. 21, – No. 11. – P. 1119-1123.
- [484] Elmståhl B., Nyman U., Leander P., Golman K., Chai C.-M., Grant D., Doughty R., Pehrson R., Björk J., T. A., Iodixanol 320 Results in Better Renal Tolerance and Radiodensity than Do Gadolinium-based Contrast Media: Arteriography in Ischemic Porcine Kidneys // *Radiology* – 2008. – V. 247. – P. 88-97.
- [485] Dawson P., Peters A.M., Renal function and the excretion of contrast agents // *Br. J. Radiol.* – 1996. – V. 69. – P. 567-569.
- [486] McKeage M.J., Berners-Price S.J., Galettis P., Bowen R.J., Brouwer W., Ding L., Zhuang L., Baguley B.C., Role of lipophilicity in determining cellular uptake and antitumour activity of gold phosphine complexes // *Cancer Chemotherapy Pharmacol.* – 2000. – V. 46, – No. 5. – P. 343-350.
- [487] Chhikara B.S., Mandal D., Parang K., Synthesis, Anticancer Activities, and Cellular Uptake Studies of Lipophilic Derivatives of Doxorubicin Succinate // *J. Med. Chem.* – 2012. – V. 55, – No. 4. – P. 1500-1510.
- [488] Bai Y.G., Xing H., Wu P.W., Feng X.X., Hwang K., Lee J.M., Phang X.Y., Lu Y., Zimmerman S.C., Chemical Control over Cellular Uptake of Organic Nanoparticles by Fine Tuning Surface Functional Groups // *Acs Nano* – 2015. – V. 9, – No. 10. – P. 10227-10236.
- [489] Hallett A.J., Placet E., Prieux R., McCafferty D., Platts J.A., Lloyd D., Isaacs M., Hayes A.J., Coles S.J., Pitak M.B., Marchant S., Marriott S.N., Allemann R.K., Dervisi A., Fallis I.A., Exploring the cellular uptake and localisation of phosphorescent rhenium fac-tricarbonyl metallosurfactants as a function of lipophilicity // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47, – No. 40. – P. 14241-14253.
- [490] Yoshimura T., Matsuda A., Ito Y., Ishizaka S., Shinoda S., Tsukube H., Kitamura N., Shinohara A., Photoluminescent properties of chalcobromide-capped octahedral hexarhenium(III) complexes $[\{\text{Re}_6\text{Q}_{8-n}\text{Br}_n\}\text{Br}_6]^{n-4}$ (Q = Se, n = 1–3; Q = S, n = 1, 2) // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, – No. 7. – P. 3473-3481.
- [491] Banerjee D., Parise J.B., Recent Advances in s-Block Metal Carboxylate Networks // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11, – No. 10. – P. 4704-4720.
- [492] Thuéry P., Metal-organic frameworks built from alkali metal ions (Li^+ – Cs^+) and 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic acid // *Cryst. Eng. Commun.* – 2014. – V. 16. – P. 1724-1734.
- [493] Blair L.H., Colakel A., Vrcelj R.M., Sinclair I., Coles S.J., Metal-organic fireworks: MOFs as integrated structural scaffolds for pyrotechnic materials // *Chem. Commun.* – 2015. – No. 61. – P. 12185-12188.
- [494] Katritzky A.R., Rachwal S., Hitchings G.J., Benzotriazole: A novel synthetic auxiliary // *Tetrahedron* – 1991. – V. 47, – No. 16-17. – P. 2683-2732.
- [495] Marquez M., Du J., Edgren M., Nilsson S., Lennartsson L., Hiltunen J., Westlin J.E., Tammela T., Raitanen M., Laato M., Jonsson G., Holmberg A.R., Development of dextran

derivatives with cytotoxic effects in human urinary bladder cancer cell lines // *Anticancer Res.* – 2002. – V. 22, – No. 2a. – P. 741-744.

[496] Hutanu D., Frishberg M.D., Guo L., Darie C.C., Recent Applications of Polyethylene Glycols (PEGs) and PEG Derivatives // *Mod. Chem. Appl.* – 2014. – V. 2, – No. 2. – P. 132.

[497] Webster R., Elliott V., Park B.K., Walker D., Hankin M., Taupin P., PEG and PEG conjugates toxicity: towards an understanding of the toxicity of PEG and its relevance to PEGylated biologicals // *Pegylated Protein Drugs: Basic Science and Clinical Applications* – 2009. – P. 127-146.

[498] LoPachin R.M., Gavin T., Molecular Mechanisms of Aldehyde Toxicity: A Chemical Perspective // *Chem. Res. Toxicol.* – 2014. – V. 27, – No. 7. – P. 1081-1091.

[499] Duncan R., The dawning era of polymer therapeutics // *Nature Rev. Drug Discovery* – 2003. – V. 2, – No. 5. – P. 347-360.

[500] Kiick K.L., Polymer therapeutics // *Science* – 2007. – V. 317, – No. 5842. – P. 1182-1183.

[501] Yang L.R., Guo C., Jia L.W., Liang X.F., Liu C.Z., Liu H.Z., Dual responsive copolymer micelles for drug controlled release // *J. Colloid Interface Sci* – 2010. – V. 350, – No. 1. – P. 22-29.

[502] Davydov N., Zairov R., Mustafina A., Syakayev V., Tatarinov D., Mironov V., Eremin S.A., Konovalov A., Mustafin M., Determination of fluoroquinolone antibiotics through the fluorescent response of Eu(III) based nanoparticles fabricated by layer-by-layer technique // *Anal. Chim. Acta* – 2013. – V. 784. – P. 65-71.

[503] Shamsutdinova N., Zairov R., Mustafina A., Podyachev S., Sudakova S., Nizameev I., Kadirov M., Amirov R., Interfacial interactions of hard polyelectrolyte-stabilized luminescent colloids with substrates // *Colloids Surf. A* – 2015. – V. 482. – P. 231-240.

[504] Mintzer M.A., Simanek E.E., Nonviral Vectors for Gene Delivery // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109, – No. 2. – P. 259-302.

[505] Caruso F., Kurth D.G., Volkmer D., Koop M.J., Muller A., Ultrathin molybdenum polyoxometalate-polyelectrolyte multilayer films // *Langmuir* – 1998. – V. 14, – No. 13. – P. 3462-3465.

[506] Sukhishvili S.A., Kharlampieva E., Izumrudov V., Where polyelectrolyte multilayers and polyelectrolyte complexes meet // *Macromolecules* – 2006. – V. 39, – No. 26. – P. 8873-8881.

[507] Zakharova L.Y., Ibragimova A.R., Valeeva F.G., Zakharov A.V., Mustafina A.R., Kudryavtseva L.A., Harlampidi H.E., Konovalov A.I., Nanosized reactors based on polyethyleneimines: From microheterogeneous systems to immobilized catalysts // *Langmuir* – 2007. – V. 23, – No. 6. – P. 3214-3224.

[508] Zakharova L.Y., Syakaev V.V., Voronin M.A., Valeeva F.V., Ibragimova A.R., Ablakova Y.R., Kazakova E.K., Latypov S.K., Konovalov A.I., NMR and Spectrophotometry Study of the Supramolecular Catalytic System Based on Polyethyleneimine and Amphiphilic Sulfonatomethylated Calix[4]Resorcinarene // *J. Phys. Chem. C* – 2009. – V. 113, – No. 15. – P. 6182-6190.

- [509] Davydov N., Mustafina A., Burilov V., Zvereva E., Katsyuba S., Vagapova L., Konovalov A., Antipin I., Complex formation of d-metal ions at the interface of Tb^{III}-doped silica nanoparticles as a basis of substrate-responsive Tb^{III}-centered luminescence // *ChemPhysChem* – 2012. – V. 13, – No. 14. – P. 3357-3364.
- [510] Gabdrakhmanov D.R., Samarkina D.A., Valeeva F.G., Saifina L.F., Semenov V.E., Reznik V.S., Zakharova L.Y., Konovalov A.I., Supramolecular systems based on dicationic pyrimidine-containing surfactants and polyethyleneimine // *Russ. Chem. Bull.* – 2015. – V. 64, – No. 3. – P. 573-578.
- [511] Taranejoo S., Chandrasekaran R., Cheng W.L., Hourigan K., Bioreducible PEI-functionalized glycol chitosan: A novel gene vector with reduced cytotoxicity and improved transfection efficiency // *Carbohydrate Polym.* – 2016. – V. 153. – P. 160-168.
- [512] Pereira M.B., Kopp C.R., Fontana L.A., de Oliveira G.M., Back D.F., Piquini P.C., Villetti M.A., Synthesis, X-ray structural features, DFT calculations and fluorescence studies of a new pyridoxal-benzimidazole ligand and its respective molybdenum complex // *New J. Chem.* – 2014. – V. 38, – No. 7. – P. 3092-3101.
- [513] Colin J., Chevrier B., Decian A., Weiss R., Synthesis and structure of μ_2 -oxobis[chloro(tetra-para-tolylporphyrinato)molybdenum(IV)] - a complex with central μ_{iv} -o- μ_{iv} unit // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1983. – V. 22, – No. 3. – P. 247-248.
- [514] Naumov N.G., Virovets A.V., Fedorov V.E., Unusually high porosity in polymeric cluster cyanides: the synthesis and crystal structure of $(H_3O)_2Zn_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot 20H_2O$ // *Inorg. Chem. Commun.* – 2000. – V. 3, – No. 2. – P. 71-72.
- [515] Ding N., Armatas G.S., Kanatzidis M.G., Metal Inorganic Frameworks: Dynamic Flexible Architecture with Extended Pore Order Built from [Se-3](2-) Linkers and [Re₆Se₆Br₈](2-) Clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, – No. 19. – P. 6728-6734.
- [516] Shestopalov M.A., Ledneva A.Y., Cordier S., Hernandez O., Potel M., Roisnel T., Naumov N.G., Perrin C., Tetrahedral Mo₄ Clusters as Building Blocks for the Design of Clathrate-Related Giant Frameworks // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50, – No. 32. – P. 7300-7303.
- [517] Efremova O.A., Golenkov E.O., Mironov Y.V., Moroz N.K., Wang C.C., Fedorov V.E., Proton transfer in a new chain-like cluster compound $H[Lu(H_2O)(6)\{Re_4Te_4(CN)(12)\}] \cdot 6H_2O$ // *J. Phys. Chem. C* – 2007. – V. 111, – No. 29. – P. 11008-11011.
- [518] Mironov Y.V., Fedorov V.E., Bang H., Kim S.-J., The first coordination polymers based on octahedral hexahydroxo rhenium cluster complexes $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ (Q = S, Se) and alkaline earth metal cations // *Eur. J. Inorg. Chem* – 2006. – P. 553-557.
- [519] Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Samsonenko D.G., Bogomyakov A.S., Shon W.H., Kim S.J., Rhyee J.S., Mironov Y.V., Ladder coordination polymers built from $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$ cluster anions (Q= S, Se, Te) and $[Gd(phen)(H_2O)_3Gd(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_2]^{4+}$ dimeric cationic fragments // *Polyhedron* – 2016. – V. 115. – P. 174-179.
- [520] Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Bogomyakov A.S., Samsonenko D.G., Mironov Y.V., Synthesis, structure and magnetism of coordination polymers based on $[Re_4Te_4(CN)_{12}]^{4-}$

Cluster Anions and $[\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$ (Ln = Dy, Ho, Er) dimeric fragments // *J. Clust. Sci.* – 2017. – V. 28, – No. 6. – P. 3103-3114.

[521] Katz A.K., Glusker J.P., Beebe S.A., Bock C.W., Calcium ion coordination: A comparison with that of beryllium, magnesium, and zinc // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118, – No. 24. – P. 5752-5763.

[522] 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 $[\{\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}\}]$: Synthesis, crystal structure, and properties // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2007. – V. 33, – No. 1. – P. 1-6.

[523] Jayaratne K.C., Fitts L.S., Hanusa T.P., Young V.G., Formation and crystal structure of a cationic mono(cyclopentadienyl) complex of calcium, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ca}(\text{OPPh}_3)(3)]\text{I}^{+}(-)$ // *Organometallics* – 2001. – V. 20, – No. 17. – P. 3638-3640.

[524] Barrett A.G.M., Crimmin M.R., Hill M.S., Kociok-Kohn G., MacDougall D.J., Mahon M.F., Procopiou P.A., Synthesis, characterization, and solution lability of N-heterocyclic carbene adducts of the heavier group 2 bis(trimethylsilyl)amides // *Organometallics* – 2008. – V. 27, – No. 15. – P. 3939-3946.

[525] Hill M.S., Mahon M.F., Robinson T.P., Calcium-centred phosphine oxide reactivity: P-C metathesis, reduction and P-P coupling // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46, – No. 14. – P. 2498-2500.

[526] Tarasenko M.S., Ledneva A.Y., Kurat'eva N.V., Naumov D.Y., Kim S.J., Fedorov V.E., Naumov N.G., Synthesis and structure of novel coordination compounds based on $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se) and SnMe_3^+ // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2007. – V. 33, – No. 12. – P. 876-885.

[527] Kitamura N., Kuwahara Y., Ueda Y., Ito Y., Ishizaka S., Sasaki Y., Tsuge K., Akagi S., Excited Triplet States of $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6\}]^{4-}$, and $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ Clusters // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2017. – V. 90, – No. 10. – P. 1164-1173.

[528] Preetz W., Peters G., Bublitz D., Preparation and spectroscopic investigations of mixed octahedral complexes and clusters // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96, – No. 3. – P. 977-1025.

[529] Prokopuk N., Shriver D.F., The octahedral M_6Y_8 and M_6Y_{12} clusters of group 4 and 5 transition metals // *Adv. Inorg. Chem.* – 1999. – V. 46. – P. 1-49.

[530] Gray T.G., Hexanuclear and higher nuclearity clusters of the Groups 4-7 metals with stabilizing pi-donor ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 243, – No. 1-2. – P. 213-235.

[531] Thomas J.A., Hamor T.A., Structure of Orthorhombic Triphenylphosphine Oxide - a Redetermination at Room-Temperature // *Acta Crystallogr. C* – 1993. – V. 49. – P. 355-357.

[532] Steiner T., Saenger W., Lengthening of the covalent O-H bond in O-H...O hydrogen bonds re-examined from low-temperature neutron diffraction data of organic compounds // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 1994. – V. B50. – P. 348-357.

[533] Antipin M.Y., Kalinin A.E., Struchkov Y.T., Matrosov E.I., Kabachnik M.I., The hydrogen-bond in the crystal $[\text{Ph}_3\text{P-O}\dots\text{H}\dots\text{O-PPh}_3]+\text{ClO}_4^-$ of the molecular-complex of

triphenylphosphineoxide with perchloric-acid of composition 2-1 at room and low (-120°C) temperatures // *Kristallografiya* – 1980. – V. 25, – No. 3. – P. 514-525.

[534] Emmler T., Gieschler S., Limbach H.H., Buntkowsky G., A simple method for the characterization of OHO-hydrogen bonds by ¹H-solid state NMR spectroscopy // *J. Mol. Struct.* – 2004. – V. 700, – No. 1-3. – P. 29-38.

[535] Brunner E., Sternberg U., Solid-state NMR investigations on the nature of hydrogen bonds // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* – 1998. – V. 32, – No. 1. – P. 21-57.

[536] Prévôt M., Démonstrateurs des potentialités applicatives des clustomésogènes // Doctor thesis - 2014. - *Materiaux*, Université Rennes 1.

[537] Siva P., MChem dissertation - 2017. - University of Hull, unpublished.

[538] Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C., The Cambridge Structural Database // *Acta Crystallogr. B* – 2016. – V. 72. – P. 171-179.

[539] Molard Y., Ledneva A., Amela-Cortes M., Cîrcu V., Naumov N.G., Mériadec C., Artzner F., Cordier S., Ionically self-assembled clustomesogen with switchable magnetic/luminescence properties containing [Re₆Se₈(CN)₆]ⁿ⁻ (n = 3, 4) anionic clusters // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23, – No. 23. – P. 5122–5130.

[540] Wopschall R.H., Shain I., Effects of adsorption of electroactive species in stationary electrode polarography // *Anal. Chem.* – 1967. – V. 39, – No. 13. – P. 1514-1527.

[541] Ramirez-Tagle R., Arratia-Perez R., The luminescent [Mo₆X₈(NCS)₆]²⁻ (X = 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.

[542] Arratia-Perez R., Hernandez-Acevedo L., The Re₆Se₈Cl₆⁴⁺ and Re₆Se₈I₆⁴⁺ cluster ions: Another example of luminescent clusters? // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111, – No. 1. – P. 168-172.

[543] Arratia-Perez R., Hernandez-Acevedo L., The hexanuclear rhenium cluster ions Re₆S₈X₆⁴⁺ (X = Cl, Br, I): Are these clusters luminescent? // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110, – No. 5. – P. 2529-2532.

[544] Hernández-Acevedo L., Arratia-Pérez R., Relativistic electronic structure of molecularprecursors: The case of the [Re₆Q₈(CN)₆⁴⁺/Re₆Q₈(CN)₆³⁻] (Q = S, Se) redox couples. // *J. Chil. Chem. Soc.* – 2003. – V. 48, – No. 4. – P. 125–128.

[545] Ramirez-Tagle R., Arratia-Pérez R., Electronic structure and molecular properties of the [Mo₆X₈L₆]²⁻; X = Cl, Br, I; L = F, Cl, Br, I clusters // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 460, – No. 4–6. – P. 438-441.

[546] Nguyen T., Ondrik D., Zhufyak O., To W., He S., Hyperkalemia and potential pitfalls of sodium polystyrene sulfonate // *JAAPA-J. Am. Acad. Phys.* – 2015. – V. 28, – No. 3. – P. 41-45.

[547] Basiji D.A., Ortyń W.E., Liang L., Venkatachalam V., Morrissey P., Cellular image analysis and imaging by flow cytometry // *Clin. Lab. Med.* – 2007. – V. 27, – No. 3. – P. 653-670.

[548] Cordier S., Kirakci K., Pilet G., Mery D., Astruc D., Perrin A., Perrin C., Elaboration of hybrid nanocluster materials by solution chemistry // *Prog. Solid State Chem.* – 2005. – V. 33, – No. 2-4. – P. 81-88.

- [549] Robinson L.M., Bain R.L., Shriver D.F., Ellis D.E., Effect of coordination environment on the electronic-structure and properties of Mo₆-based systems - a density-functional treatment // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, – No. 22. – P. 5588-5596.
- [550] Doshi J., Reneker D.H., Electrospinning process and applications of electrospun fibers // *J. Electrostat.* – 1995. – V. 35, – No. 2-3. – P. 151-160.
- [551] Reneker D.H., Chun I., Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning // *Nanotechnology* – 1996. – V. 7, – No. 3. – P. 216-223.
- [552] Huang Z.M., Zhang Y.Z., Kotaki M., Ramakrishna S., A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // *Compos. Sci. Technol.* – 2003. – V. 63, – No. 15. – P. 2223-2253.
- [553] Wang L.G., Wang M., Topham P.D., Huang Y., Fabrication of magnetic drug-loaded polymeric composite nanofibres and their drug release characteristics // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2, – No. 6. – P. 2433-2438.
- [554] Wang P., Wang Y.P., Tong L.M., Functionalized polymer nanofibers: a versatile platform for manipulating light at the nanoscale // *Light. Sci. Appl.* – 2013. – V. 2. – Artn e102.
- [555] Camposeo A., Di Benedetto F., Stabile R., Neves A.A.R., Cingolani R., Pisignano D., Laser Emission from Electrospun Polymer Nanofibers // *Small* – 2009. – V. 5, – No. 5. – P. 562-566.
- [556] Camposeo A., Persano L., Pisignano D., Polymer nanofibers as novel light-emitting sources and lasing material // *Organic Light Emitt. Mater. Devices XVII* – 2013. – V. 8829.
- [557] Persano L., Camposeo A., Tekmen C., Pisignano D., Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review // *Macromol. Mater. Eng.* – 2013. – V. 298, – No. 5. – P. 504-520.
- [558] Liu H.Q., Edel J.B., Bellan L.M., Craighead H.G., Electrospun polymer nanofibers as subwavelength optical waveguides incorporating quantum dots // *Small* – 2006. – V. 2, – No. 4. – P. 495-499.
- [559] Ishii Y., Kaminose R., Fukuda M., Optical waveguiding in an electrospun polymer nanofiber // *Irago Conference 2012 – 2013.* – V. 433.
- [560] Gu F.X., Zhang L., Yin X.F., Tong L.M., Polymer single-nanowire optical sensors // *Nano Letters* – 2008. – V. 8, – No. 9. – P. 2757-2761.
- [561] Akagi S., Fujii S., Kitamura N., A study on the redox, spectroscopic, and photophysical characteristics of a series of octahedral hexamolybdenum(II) clusters: $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ (X, Y = Cl, Br, or I) // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47, – No. 4. – P. 1131-1139.
- [562] Jockusch S., Sivaguru J., Turro N.J., Ramamurthy V., Direct measurement of the singlet oxygen lifetime in zeolites by near-IR phosphorescence // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2005. – V. 4, – No. 5. – P. 403-405.
- [563] Schiller K., Müller F.W., Singlet oxygen lifetime in polymer films // *Polym. Int.* – 1991. – V. 25. – P. 19-22.
- [564] Lakowicz J.R., Quenching of Fluorescence. pp 277 - 330 // *In Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3 ed.; Springer US – 2006. – P. 277-330.

- [565] Lafuma A., Quere D., Superhydrophobic states // *Nature Materials* – 2003. – V. 2, – No. 7. – P. 457-460.
- [566] Yohe S.T., Freedman J.D., Falde E.J., Colson Y.L., Grinstaff M.W., A Mechanistic Study of Wetting Superhydrophobic Porous 3D Meshes // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23, – No. 29. – P. 3628-3637.
- [567] Horcajada P., Serre C., Vallet-Regi M., Sebban M., Taulelle F., Ferey G., Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45, – No. 36. – P. 5974-5978.
- [568] Horcajada P., Serre C., Maurin G., Ramsahye N.A., Balas F., Vallet-Regi M., Sebban M., Taulelle F., Ferey G., Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, – No. 21. – P. 6774-6780.
- [569] An J.Y., Geib S.J., Rosi N.L., Cation-Triggered Drug Release from a Porous Zinc-Adeninate Metal-Organic Framework // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, – No. 24. – P. 8376-8377.
- [570] Taylor-Pashow K.M.L., Della Rocca J., Xie Z.G., Tran S., Lin W.B., Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, – No. 40. – P. 14261-14263.
- [571] Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J.F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., Chang J.S., Hwang Y.K., Marsaud V., Bories P.N., Cynober L., Gil S., Ferey G., Couvreur P., Gref R., Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging // *Nature Mater.* – 2010. – V. 9, – No. 2. – P. 172-178.
- [572] Ke F., Yuan Y.P., Qiu L.G., Shen Y.H., Xie A.J., Zhu J.F., Tian X.Y., Zhang L.D., Facile fabrication of magnetic metal-organic framework nanocomposites for potential targeted drug delivery // *J. Mat. Chem.* – 2011. – V. 21, – No. 11. – P. 3843-3848.
- [573] Horcajada P., Gref R., Baati T., Allan P.K., Maurin G., Couvreur P., Ferey G., Morris R.E., Serre C., Metal-Organic Frameworks in Biomedicine // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, – No. 2. – P. 1232-1268.
- [574] Rodriguez-Ruiz V., Maksimenko A., Anand R., Monti S., Agostoni V., Couvreur P., Lampropoulou M., Yannakopoulou K., Gref R., Efficient "green" encapsulation of a highly hydrophilic anticancer drug in metal-organic framework nanoparticles // *J. Drug Target.* – 2015. – V. 23, – No. 7-8. – P. 759-767.
- [575] Wang J.Q., Chen D.M., Li B., He J., Duan D.L., Shao D.D., Nie M.F., Fe-MIL-101 exhibits selective cytotoxicity and inhibition of angiogenesis in ovarian cancer cells via downregulation of MMP // *Scientific Reports* – 2016. – V. 6. – Artn 26126.
- [576] Dybtsev D.N., Kovalenko K.A., Mironov Y.V., Fedin V.P., Ferey G., Yakovleva N.A., Berdonosova E.A., Klyamkin S.N., Kogan E.V., Reversible sorption of hydrogen on the novel hybrid material based on mesoporous chromium(III) terephthalate with included rhenium clusters // *Russ. Chem. Bull.* – 2009. – V. 58, – No. 8. – P. 1623-1626.

- [577] Klyamkin S.N., Berdonosova E.A., Kogan E.V., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P., Influence of MIL-101 doping by ionic clusters on hydrogen storage performance up to 1900 bar // *Chem. Asian J.* – 2011. – V. 6, – No. 7. – P. 1854-1859.
- [578] Kovalenko K.A., Cheplakova A.M., Burlak P.V., Fedin V.P., Coordination modification and sorption properties of mesoporous chromium(III) terephthalate // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2015. 60, 7. – 790-794.
- [579] Hwang Y.K., Hong D.Y., Chang J.S., Jhung S.H., Seo Y.K., Kim J., Vimont A., Daturi M., Serre C., Ferey G., Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: Consequences for catalysis and metal encapsulation // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47, – No. 22. – P. 4144-4148.
- [580] Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2009.
- [581] Du M., Jiang X.J., Zhao X.J., Molecular tectonics of mixed-ligand metal-organic frameworks: Positional isomeric effect, metal-directed assembly, and structural diversification // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, – No. 10. – P. 3984-3995.
- [582] Sapchenko S.A., Dybtsev D.N., Samsonenko D.G., Fedin V.P., Synthesis, crystal structures, luminescent and thermal properties of two new metal-organic coordination polymers based on zinc(II) carboxylates // *New J. Chem.* – 2010. – V. 34, – No. 11. – P. 2445-2450.
- [583] Roy S., Choubey S., Bhar K., Khan S., Mitra P., Ghosh B.K., Syntheses, structures, and luminescence behavior of terephthalate bridged lead(II) complexes with tetradentate N-donor Schiff bases // *J. Mol. Struct.* – 2013. – V. 1051. – P. 328-335.
- [584] Forster L.S., Excited state relaxation of Cr(III) in oxygen environments // *Coord. Chem. Rev.* – 2004. – V. 248, – No. 3-4. – P. 261-272.
- [585] Allendorf M.D., Bauer C.A., Bhakta R.K., Houk R.J.T., Luminescent metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38, – No. 5. – P. 1330-1352.
- [586] Nuñez C.D., Valente A.A., Pillinger M., Rocha J., Gonçalves I.S., Molecular structure - activity relationships for the oxidation of organic compounds using mesoporous silica catalysts derivatised with bis(halogeno)dioxomolybdenum (VI) complexes // *Chem. Eur. J.* – 2003. – V. 9. – P. 4380-4390.
- [587] Zhang X.J., Zheng H.G., Synthesis of TiO₂-doped SiO₂ composite films and its applications // *Bull. Mater. Sci.* – 2008. – V. 31, – No. 5. – P. 787-790.
- [588] Watson R.B., Ozkan U.S., Spectroscopic and structural characterization of low-level alkali doping effects on Mo/silica-titania catalysts // *J. Phys. Chem. B* – 2002. – V. 106. – P. 6930-6941.
- [589] Hu L., Ji S., Xiao T., Guo C., Wu P., Nie P., Preparation and characterization of tungsten carbide confined in the channels of SBA-15 mesoporous silica // *J. Phys. Chem. B* – 2007. – V. 111. – P. 3599-3608.
- [590] Botar B., Ellern A., Kogerler P., Mapping the formation areas of giant molybdenum blue clusters: a spectroscopic study // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41, – No. 29. – P. 8951-8959.

- [591] Napierska D., Thomassen L.C.J., Rabolli V., Lison D., Gonzalez L., Kirsch-Volders M., Martens J.A., Hoet P.H., Size-dependent cytotoxicity of monodisperse silica nanoparticles in human endothelial cells // *Small* – 2009. – V. 5, – No. 7. – P. 846-853.
- [592] Jonca J., Barus C., Giraud W., Thouron D., Garcon V., Comtat M., Electrochemical behaviour of isopoly- and heteropolyoxomolybdates formed during anodic oxidation of molybdenum in seawater // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – V. 7, – No. 8. – P. 7325-7348.
- [593] 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. 143-148.
- [594] Al-Rawi M., Diabate S., Weiss C., Uptake and intracellular localization of submicron and nano-sized SiO₂ particles in HeLa cells // *Arch. Toxicol.* – 2011. – V. 85, – No. 7. – P. 813-826.
- [595] Ariano P., Zamburlin P., Gilardino A., Mortera R., Onida B., Tomatis M., Ghiazza M., Fubini B., Lovisolo D., Interaction of spherical silica nanoparticles with neuronal cells: Size-dependent toxicity and perturbation of calcium homeostasis // *Small* – 2011. – V. 7, – No. 6. – P. 766-774.
- [596] Nagel D., Behrendt J.M., Chimonides G.F., Torr E.E., Devitt A., Sutherland A.J., Hine A.V., Polymeric microspheres as protein transduction reagents // *Mol. Cell. Proteomics* – 2014. – V. 13, – No. 6. – P. 1543-1551.
- [597] Mateo C., Torres R., Fernandez-Lorente G., Ortiz C., Fuentes M., Hidalgo A., Lopez-Gallego F., Abian O., Palomo J.M., Betancor L., Pessela B.C.C., Guisan J.M., Fernandez-Lafuente R., Epoxy-amino groups: A new tool for improved immobilization of proteins by the epoxy method // *Biomacromolecules* – 2003. – V. 4, – No. 3. – P. 772-777.
- [598] Flinterman M., Farzaneh F., Habib N., Malik F., Gaken J., Tavassoli M., Delivery of therapeutic proteins as secretable TAT fusion products // *Mol. Ther.* – 2009. – V. 17, – No. 2. – P. 334-342.
- [599] Ishihara M., Kishimoto S., Takikawa M., Hattori H., Nakamura S., Shimizu M., Biomedical application of low molecular weight heparin/protamine nano/micro particles as cell- and growth factor-carriers and coating matrix // *Int. J. Mol. Sci.* – 2015. – V. 16, – No. 5. – P. 11785-11803.
- [600] Pesce D., Wu Y.Z., Kolbe A., Weil T., Herrmann A., Enhancing cellular uptake of GFP via unfolded supercharged protein tags // *Biomaterials* – 2013. – V. 34, – No. 17. – P. 4360-4367.
- [601] Meissner J., Prause A., Bharti B., Findenegg G.H., Characterization of protein adsorption onto silica nanoparticles: Influence of pH and ionic strength // *Colloid Polym. Sci.* – 2015. – V. 293, – No. 11. – P. 3381-3391.
- [602] Ansari A.M., Ahmed A.K., Matsangos A.E., Lay F., Born L.J., Marti G., Harmon J.W., Sun Z.L., Cellular GFP toxicity and immunogenicity: Potential confounders in in vivo cell tracking experiments // *Stem Cell Rev. Rep.* – 2016. – V. 12, – No. 5. – P. 553-559.
- [603] Bauer A.T., Strozyk E.A., Gorzelanny C., Westerhausen C., Desch A., Schneider M.F., Schneider S.W., Cytotoxicity of silica nanoparticles through exocytosis of von willebrand factor

and necrotic cell death in primary human endothelial cells // *Biomaterials* – 2011. – V. 32, – No. 33. – P. 8385-8393.

[604] Ryabchikova E.I., Chelobanov B.P., Parkhomenko R.G., Korchagina K.V., Basova T.V., Degradation of core-shell Au@SiO₂ nanoparticles in biological media // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2017. – V. 248. – P. 46-53.

[605] Vernon P.J., Tang D.L., Eat-me: Autophagy, phagocytosis, and reactive oxygen species signaling // *Antioxid. Redox Signal.* – 2013. – V. 18, – No. 6. – P. 677-690.

[606] Cho K.J., Wang X., Nie S.M., Chen Z., Shin D.M., Therapeutic nanoparticles for drug delivery in cancer // *Clin. Cancer Res.* – 2008. – V. 14, – No. 5. – P. 1310-1316.

[607] Lim J.P., Gleeson P.A., Macropinocytosis: An endocytic pathway for internalising large gulps // *Immunol. Cell Biol.* – 2011. – V. 89, – No. 8. – P. 836-843.

[608] Lesniak A., Fenaroli F., Monopoli M.R., Aberg C., Dawson K.A., Salvati A., Effects of the presence or absence of a protein corona on silica nanoparticle uptake and impact on cells // *ACS Nano* – 2012. – V. 6, – No. 7. – P. 5845-5857.

[609] Kim I.-Y., Joachim E., Choi H., Kim K., Toxicity of silica nanoparticles depends on size, dose, and cell type // *Nanomedicine: NBM* – 2015. – V. 11, – No. 6. – P. 1407-1416.

[610] Shapero K., Fenaroli F., Lynch I., Cottell D.C., Salvati A., Dawson K.A., Time and space resolved uptake study of silica nanoparticles by human cells // *Mol. Biosyst.* – 2011. – V. 7, – No. 2. – P. 371-378.

[611] Adjei I.M., Sharma B., Labhasetwar V., Nanoparticles: Cellular uptake and cytotoxicity // *Nanomaterials* – 2014. – V. 811. – P. 73-91.

[612] Mirzaei H., Djavid G.E., Hadizadeh M., Jahanshiri-Moghadam M., Hajian P., The efficacy of Radachlorin-mediated photodynamic therapy in human hepatocellular carcinoma cells // *J. Photochem. Photobiol. B* – 2015. – V. 142. – P. 86-91.

[613] Prasmickaite L., Høgset A., Selbo P.K., Engesæter B.Ø., Hellum M., Berg K., Photochemical disruption of endocytic vesicles before delivery of drugs: a new strategy for cancer therapy // *Br. J. Cancer* – 2002. – V. 86. – P. 652-657.

[614] Selbo P.K., Weyergang A., Høgset A., Norum O.-J., Berstad M.B., Vikdal M., Berg K., Photochemical internalization provides time- and space-controlled endolysosomal escape of therapeutic molecules // *J. Control. Release* – 2010. – V. 148, – No. 1. – P. 2-12.