

На правах рукописи



ЕВТУШОК Дарья Владимировна

**ИОДИДНЫЕ И БРОМИДНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ
КОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ
ТЕРМИНАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ И
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

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

Научный руководитель:

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Шестопалов Михаил Александрович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент **Луценко Ирина Александровна**
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, ведущий научный сотрудник

кандидат химических наук **Шакирова Юлия Равилевна**
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
г. Санкт-Петербург, доцент

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
«Международный томографический центр» Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «1» ноября 2023 г. в 10 часов

на заседании диссертационного совета 24.1.086.01

на базе ИНХ СО РАН

по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

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

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

Автореферат разослан «7» сентября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук,
доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Всё большее внимание научной общественности привлекают октаэдрические галогенидные кластерные комплексы вольфрама с ядром $\{W_6X_8\}^{4+}$ ($X = Cl, Br, I$), поскольку для них характерна рентгеноконтрастность, за счёт большого скопления тяжелых атомов, а также фотолюминесценция в оранжево-красной и инфракрасной (ИК) областях спектра под действием ультрафиолетового (УФ) и видимого света. Кроме того, в присутствии молекулярного кислорода происходит тушение люминесценции и передача энергии с возбужденного триплетного состояния кластерного комплекса на молекулу кислорода в основном состоянии (триплет), что приводит к образованию высокореакционного синглетного кислорода (1O_2). Благодаря этим свойствам кластерные комплексы вольфрама могут найти применение в различных областях. Они могут быть полезны в медицине в качестве рентгеноконтрастных агентов, сенсбилизаторов для фотодинамической терапии (ФДТ) и люминесцентных красителей для визуализации живых систем. На их основе разрабатывают каталитические системы для очистки сточных вод от токсичных органических загрязнений. В быту возможно их применение в составе антибактериальных покрытий. Другое характерное для них свойство – это обратимое одноэлектронное окисление кластерного ядра, которое позволяет рассматривать эти соединения для создания материалов пригодных в фотовольтаике, электро- и фотокатализе.

Изменять фотофизические характеристики, водорастворимость, гидролитическую стабильность и другие свойства кластерных комплексов $[W_6X_8L_6]^n$ (X – внутренний, мостиковый лиганд, L – внешний, терминальный лиганд, n – заряд) можно заменой внешнего лигандного окружения (рис. 1). Синтез новых комплексов с замещёнными внешними лигандами позволит расширить немногочисленный список таких соединений в особенности для бромидного ядра, а детальное изучение люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств для серий комплексов даст более глубокое понимание, как именно данные свойства зависят от лигандного окружения в кластерном комплексе. Эти фундаментальные знания впоследствии позволят направленно подходить к получению кластерных комплексов, обладающих заданными свойствами.

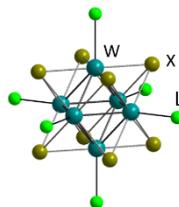


Рис. 1. Строение кластерного аниона $[W_6X_8L_6]^n$.

Таким образом, актуальной задачей является расширение круга соединений галогенидных октаэдрических кластерных комплексов с целью систематического изучения их люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств. С высокой долей уверенности можно утверждать, что данная диссертационная работа способствует развитию химии бромидных и иодидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама.

Степень разработанности темы исследования. Около 60 лет прошло с момента зарождения кластерной химии. За этот период был пройден значительный путь: ученые установили, что для галогенидов молибдена и вольфрама свойственно необычное на то время октаэдрическое строение с реализацией связей металл-металл; далее шла череда исключительно синтетических исследований; затем обнаружили способность данных комплексов люминесцировать и сенсифицировать генерацию синглетного кислорода, что сделало их перспективными кандидатами для создания функциональных материалов; в настоящее время в большинстве своём работы направлены на демонстрацию применения комплексов в различных прикладных направлениях.

Однако развитие химии кластерных комплексов вольфрама и их возможное применение заметно уступает в проработанности данной области в сравнении с комплексами молибдена. Отчасти это связано с более трудоёмкими методами синтеза вольфрамовых кластерных комплексов, отчасти с тем, что они уступают по фотофизическим характеристикам. Тем не менее, комплексы вольфрама обладают рядом преимуществ. Например, было показано, что они меньше подвержены гидролизу и стабильны в водных растворах в течение более длительного времени. Кроме того, ожидается, что вольфрамовые комплексы будут обладать большей рентгеноконтрастностью. Также известно, что такие комплексы окисляются при более низком потенциале. Поэтому представляет интерес синтез практически не изученных на сегодняшний день 23-электронных вольфрамовых комплексов, и изучение их возможного использования при создании электрохромных материалов. Что касается фотофизических характеристик, то пока обозначены только общие тенденции зависимости свойств от строения кластерного комплекса. Например, известно, что для комплексов с карбоксильными внешними лигандами квантовый выход люминесценции тем выше, чем выше сила соответствующей кислоты. Также для выявления закономерностей, связанных именно со структурой металлического остова этих кластеров необходимо сравнение свойств вольфрамовых комплексов с молибденовыми

аналогами. Проведение подобного анализа и поиск новых корреляций на текущий момент затруднены, поскольку в отличие от молибдена для вольфрамовых кластерных комплексов известно заметно меньшее число примеров соединений с замещенными внешними лигандами. Стоит отметить, что зачастую использование тех же условий реакций, применимых для синтеза кластерных комплексов молибдена, не приводит к успешному синтезу кластерных комплексов вольфрама. В этих случаях требуется дополнительная оптимизация условий и порой поиск новых нестандартных решений.

Таким образом, исследования с упором на поиск синтетических подходов и систематическое изучение зависимости свойств от строения кластерных комплексов являются актуальными задачами. Кроме того, развитие новых методов синтеза сделает кластерные комплексы более доступными, а понимание, как именно лиганды меняют свойства кластеров, позволит более точно настраивать характеристики под конкретные задачи, что будет способствовать дальнейшему созданию функциональных материалов на их основе.

Целью диссертационной работы является развитие химии иодидных и бромидных кластерных комплексов вольфрама, а именно разработка методов синтеза кластеров с различными терминальными лигандами, установление строения, изучение их оптических и окислительно-восстановительных свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Разработать новый подход к синтезу исходного соединения $(TVA)_2[W_6Br_{14}]$ с высоким выходом в граммовых количествах из доступных реагентов.
- Синтезировать новые бромидные и иодидные кластерные комплексы вольфрама с различными терминальными лигандами, а также осуществить синтез окисленных 23-электронных кластерных комплексов;
- Провести подробную характеризацию полученных соединений различными современными физико-химическими методами анализа (РСА, РФА, CHNS, ИК, ЭС-МС и др.);
- Изучить фото- и рентген-индуцированные люминесцентные свойства, стабильность комплексов под действием света, а также их способность поглощать рентгеновское излучение и сенсibilизировать генерацию синглетного кислорода;
- Изучить магнитные свойства окисленных 23-электронных кластерных комплексов и продемонстрировать их электрохромные свойства.

Научная новизна работы. В результате выполнения диссертационной работы были разработаны методы синтеза, получены и охарактеризованы новые бромидные и иодидные кластерные комплексы вольфрама с различными терминальными лигандами. Для известных в литературе соединений были заполнены пробелы в характеристике веществ. Предложен новый подход к синтезу исходного соединения $(TVA)_2[W_6Br_{14}]$; главное достоинство этого метода заключается в том, что он позволяет получать кластер из доступных реагентов с выходом около 70% до 5 г одновременно без использования двухзонных печей. Зафиксировано, что в качестве побочного продукта образуется пятиядерный кластерный комплекс $(TVA)[W_5Br_{13}]$ и $(TVA)[W_5Br_{13}O]$, состав и строение которых подтверждено методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и электроспрей масс-спектрометрии (ЭС-МС). Были записаны спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядре ^{183}W для серии соединений $(TVA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X = Br, I; Y = Cl, Br, I$) в $DMSO-d_6$, показано, что изменение внешнего лиганда в ряду Cl, Br, I приводит к смещению δ в сильное поле, а в случае внутреннего лиганда наоборот к смещению в слабое поле. Впервые продемонстрировано, что комплексы вольфрама с нитратными внешними лигандами $(TVA)_2[W_6X_8(NO_3)_6]$ ($X = Br, I$), в отличие от молибденовых аналогов, нестабильны под действием света и претерпевают разложение, в ходе которого происходит окисление вольфрама до W^{+6} и высвобождение, X_3^- . Получены окисленные 23-электронные кластерные комплексы, изучены их оптические и магнитные свойства. На примере обратимого окисления $(TVA)_2[W_6Br_{14}]$ продемонстрированы электрохромные свойства кластерных комплексов.

Результаты данной работы вносят существенный вклад в фундаментальные знания в области кластерной химии и демонстрируют новые прикладные возможности таких соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза кластерных комплексов вольфрама. Расширено число кластерных комплексов с различными терминальными лигандами, получены данные об их строении и кристаллических структурах, стабильности, окислительно-восстановительных и люминесцентных свойствах. Разработан метод синтеза $(TVA)_2[W_6Br_{14}]$ из доступных реагентов. Полученные 23-электронные окисленные кластерные комплексы вольфрама, которые стабильны в виде кристаллов в течение длительного времени. Их магнитные свойства изучены с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и измерений магнитной

восприимчивости. Продемонстрировано наличие электрохромных свойств у кластерных комплексов вольфрама.

Методология и методы исследования. Методология исследований включает в себя разработку методов синтеза и оптимизацию условий для получения бромидных и иодидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с различными терминальными лигандами, а также 23-электронных окисленных комплексов. Чтобы упростить работу с бромидными кластерными комплексами, был разработан метод синтеза исходного соединения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ из доступных реагентов. Для подтверждения строения продуктов реакций были получены монокристаллы пригодные для РСА и установлена их структура. Чистоту соединений подтвердили методами элементного (CHNS) и рентгенофазового (РФА) анализов, инфракрасной (ИК) и ЯМР спектроскопий и ЭС-МС. Также были получены электронные спектры поглощения, спектры фото- и рентген-индуцированной люминесценции, проведен их сравнительный анализ. В случае окисленных комплексов для подтверждения 23-электронного состояния были изучены магнитные свойства.

Положения, выносимые на защиту:

- Новый метод синтеза $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$;
- Методы синтеза бромидных и иодидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с различными терминальными лигандами;
- Методы синтеза 23-электронных кластерных комплексов;
- Результаты характеристики всех полученных соединений рядом физико-химических методов анализа и исследования методом ЯМР спектроскопии на вольфраме для серии $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X = Br, I; Y = Cl, Br, I$);
- Результаты изучения люминесценции под действием света и рентгеновского излучения с определением фотофизических характеристик;
- Результаты изучения магнитных свойств окисленных комплексов и демонстрация электрохромных свойств.

Личный вклад автора. Автор диссертационной работы принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных, выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Лично были выполнены синтезы всех указанных в экспериментальной части соединений, кроме эксперимента по электроосаждению $(TBA)[W_6Br_{14}]$, данный эксперимент был проведен Уланчиковым А.А. (ИНХ СО РАН). Подготовка статей и тезисов

докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Степень достоверности и апробация результатов исследований. Достоверность представленных результатов основывается на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, что подтверждается воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных, доказанных различными физико-химическими методами. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых международных журналах и представлены на международных и российских конференциях. Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях: Международная конференция «IX International Voevodsky Conference Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes» (Новосибирск, 2017), международная конференция «International Chugaev Conference on Coordination Chemistry; 4th Conference-School for Young Researchers “Physicochemical Methods in Coordination Chemistry”» (Нижний Новгород, 2017), Всероссийский кластер конференций по неорганической химии «InorgChem 2018» (Астрахань, 2018), V Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019 (Новосибирск, 2019), XII Международная конференция по химии для молодых ученых «Mendeleev 2021» (Санкт-Петербург, 2021), VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 2022), IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022).

Публикации. По теме диссертации работы опубликовано 3 статьи в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы 8 докладов.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 166 страницах, включая 53 рисунка и 8 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (221 источник) и приложения. Работа выполнялась в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», а также при поддержке грантов РФФИ (16-34-00542, 18-33-00235/руководитель, 19-53-12019), РНФ (18-75-10060) и гранта президента РФ МК-87.2022.1.3.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы на тему «Методы синтеза и реакционная способность октаэдрических галогенидных кластерных комплексов вольфрама с μ_3 -лигандами».

В первой части литературного обзора описаны строение и основные подходы к формированию октаэдрических ядер вольфрама $\{W_6X_8\}^{4+}$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$) в сравнении с молибденовыми аналогами. Во второй, третьей и четвертой частях описаны работы, посвященные синтезу хлоридных, бромидных и иодидных кластерных комплексов вольфрама соответственно. В пятой части описана реакционная способность кластерных комплексов в зависимости от природы галогена X. Шестая часть заключение по проделанному литературному обзору. Продемонстрировано, что октаэдрические кластерные комплексы вольфрама благодаря своим оптическим свойствам и способности сенсibilизировать генерацию синглетного кислорода могут найти применение в биомедицинских и других областях. При этом для бромидных и иодидных кластерных комплексов замещение внешних лигандов изучено в меньшей степени в сравнении с хлоридными аналогами. Для бромидных комплексов есть всего несколько примеров соединений с различными внешними лигандами. Отчасти это связано с более трудоёмкими методами синтеза исходного соединения – $(TVA)_2[W_6Br_{14}]$. Кроме того, практически не изучены 23-электронные кластерные комплексы и их окислительно-

восстановительные свойства. Таким образом, необходимо дальнейшее развитие химии иодидных и бромидных кластерных комплексов вольфрама, а именно разработка методов синтеза октаэдрических кластерных комплексов с различными внешними лигандами, изучение их оптических и окислительно-восстановительных свойств, чему посвящена данная диссертация.

Во *второй главе* приведен перечень применяемого в работе оборудования и реактивов. Далее в данной главе приведены методы получения и характеристики новых октаэдрических бромидных и иодидных кластерных комплексов вольфрама. Указаны детали изучения фотостабильности кластерных комплексов с нитратными внешними лигандами $(TBA)_2[W_6X_8(NO_3)_6]$ ($X = Br, I$), сенсбилизации генерации синглетного кислорода комплексами $(TBA)_2[W_6I_8L_6]$ ($L = I, NCS, N_3$) и $(TBA)_2[Mo_6I_8(OTs)_6]$ и подготовка двухэлектродной ячейки.

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению. Глава разделена на три части. Первые две части посвящены синтезу и изучению свойств иодидных и бромидных кластерных комплексов вольфрама с различными внешними лигандами. Третья часть посвящена получению окисленных 23-электронных кластерных комплексов, изучению их оптических и магнитных свойств.

Синтез иодидных кластеров с лабильными лигандами с помощью серебряных солей. Новые кластерные комплексы вольфрама с замещенными внешними лигандами $(TBA)_2[W_6I_8L_6]$ ($L = NO_3^-$ (**1**), OTs (**2**)) – тозилат, анион *n*-толуолсульфоновой кислоты) были получены взаимодействием $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ с шестью эквивалентами соответствующей соли серебра. Выход реакции для кластерных комплексов вольфрама составил 68% (**1**) и 50% (**2**). Результаты элементных анализов (ЭДС и CHNS-анализа), ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии подтверждают замещение терминальных иодидных лигандов. Вольфрамовый аквагидроксо комплекс $[W_6I_8(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$ (**3**) был получен гидролизом нитратного вольфрамового кластера (**1**) раствором аммиака.

Строение кластерных комплексов (**1**), (**2**), (**3**) было подтверждено рентгеноструктурным анализом на монокристаллах соответствующих сольватов (**1**) $\cdot CH_2Cl_2$, (**2**) $\cdot Me_2CO \cdot 1.5Et_2O$ и гидрата (**3**) $\cdot 12H_2O$. Известные молибденовые аналоги $(TBA)_2[Mo_6I_8(NO_3)_6]$, $(TBA)_2[Mo_6I_8(OTs)_6]$, $[Mo_6I_8(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$ получили, чтобы провести сравнительный анализ комплексов молибдена и вольфрама.

Оптические свойства комплексов (ТВА)₂[W₆I₁₄], (ТВА)₂[W₆I₈(NO₃)₆], (ТВА)₂[W₆I₈(OTs)₆], [W₆I₈(H₂O)₂(OH)₄]·6H₂O.

Для полученных вольфрамовых соединений исследовали фотолюминесцентные свойства. Фотофизические характеристики для соединений (ТВА)₂[W₆I₁₄], (1), (2), (3) и молибденовых аналогов приведены в таблице 1: длины волн максимумов эмиссии ($\lambda_{эм}$, нм), времена жизни ($\tau_{эм}$, мс) и квантовые выходы ($\Phi_{эм}$) люминесценции для порошковых образцов, растворов кластерных комплексов в ацетонитриле (в том числе деаэрированных).

Таблица 1.

Фотофизические характеристики для кластерных комплексов (ТВА)₂[W₆I₁₄], (1), (2), (3) и молибденовых аналогов

| Соединение | Условия | M = W | | | M = Mo ^a | | |
|---|--------------------------------|---------------------|------------------|-----------------------------|---------------------|---|-------------|
| | | $\lambda_{эм}$, нм | $\tau_{эм}$, мс | $\Phi_{эм}$ | $\lambda_{эм}$, нм | $\tau_{эм}$, мс | $\Phi_{эм}$ |
| (ТВА) ₂ [M ₆ I ₁₄] | Порошок | 685 | 12 | 0,29 (0,33) ^б | 735 | 19 | 0,10 |
| | CH ₃ CN (воздух) | 685 | – | <0,01 | – | – | – |
| | CH ₃ CN (аргон) | 685 | 35 | 0,23 | 730 | 90 | 0,12 |
| (ТВА) ₂ [M ₆ I ₈ (NO ₃) ₆] | Порошок | 660 | – | 0,04 | 666 | $\tau_1 = 93$ (0,7) $\tau_2 = 26$ (0,3) | 0,26 |
| | CH ₃ CN (воздух) | 660 | 11 | <0,01 | 669 | 3,4 | <0,01 |
| | CH ₃ CN (аргон) | 660 | 35 | 0,01 | 669 | 185 | 0,25 |
| (ТВА) ₂ [M ₆ I ₈ (OTs) ₆] | Порошок | 640 | 35 | 0,28 | 662 | $\tau_1 = 135$ (0,6) $\tau_2 = 56$ (0,4) | 0,44 |
| | CH ₃ CN (воздух) | 640 | – | 0,01 | 667 | 5,0 | 0,01 |
| | CH ₃ CN (аргон) | 640 | 48 | 0,29 | 667 | 305 | 0,65 |
| [M ₆ I ₈ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] | Порошок | 700 | 5 | <0,01 | – | – | – |

Фотофизические характеристики кластерных комплексов вольфрама и молибдена очень сильно зависят от природы терминального лиганда. Аквагидроксо комплексы не проявляют значительной фотолюминесценции. Вероятно, это связано с безызлучательной релаксацией через колебание ОН-групп. Соединения

вольфрама $(TBA)_2[W_6I_{14}]$, **(1)**, **(2)** демонстрируют люминесценцию в красной и ближней ИК областях подобно соединениям молибдена. Примечательно, что в сравнении с кластерными комплексами молибдена времена жизни фотолюминесценции соответствующих вольфрамовых аналогов несколько ниже, а максимумы эмиссии сдвинуты в синюю область. Фотолюминесценция октаэдрических кластерных комплексов $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ и **(2)** эффективно тушится молекулярным кислородом, что подтверждается значительным снижением квантовых выходов фотолюминесценции, измеренных в растворе ацетонитрила на воздухе в сравнении с дегазированным раствором.

Октаэдрические кластерные комплексы способны люминесцировать под действием рентгеновского излучения. Спектры рентген-индуцированной люминесценции были записаны в условиях окружающей среды, используя порошок вещества, зафиксированный в виде тонких полосок с помощью клейкой ленты (скотча). Вещество подвергали воздействию падающего рентгеновского излучения непосредственно, поскольку использование кювет может исказить результаты, так как такие материалы как кварц и полистирол также обладают довольно интенсивным излучением видимого/ближнего ИК света под действием рентгена. Также тонкий образец предпочтительнее из-за проникновения рентгеновских лучей в объем образца. В итоге были получены спектры рентгеновской люминесценции, нормированные на число молей и с поправкой на спектральную чувствительность детектора (рис. 2).

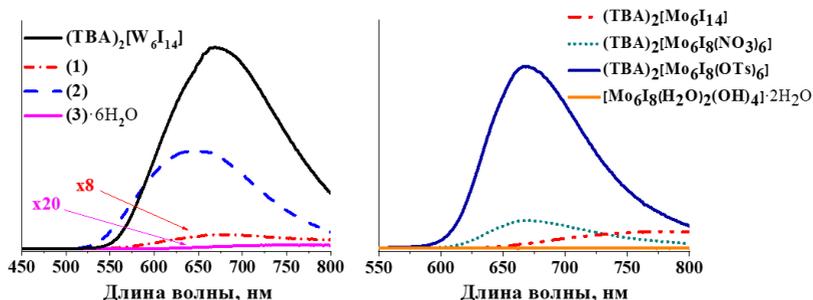


Рис. 2. Спектры рентген-индуцированной люминесценции $(TBA)_2[W_6I_{14}]$, **(1)** - **(3)** и аналогичных комплексов молибдена.

Поскольку в случае рентген-индуцированной люминесценции используется немонахроматическое излучение большой энергии, лишь опосредованно приводящее к генерации люминесцирующих

электронно-возбужденных состояний, нет возможности оценить количество возбуждающих квантов и рассчитать квантовый выход, и в качестве аналога квантового выхода в фотолюминесценции был предложен относительный параметр χ_x . Этот параметр получают следующим образом: левую половину спектра, нормированного на количество вещества, интегрируют до максимума полосы испускания и умножают на два, получая оценку полной площади под кривой эмиссии. Сравнение этого параметра позволяет оценить относительную эффективность вещества люминесцировать под действием рентгена, если эксперимент был проведен в одинаковых условиях (Таблица 2).

Таблица 2.

Значения квантовых выходов для порошковых образцов; линейный коэффициент ослабления (μ); массовый коэффициент ослабления (μ/ρ); где ρ – плотность, определенная РСА на монокристалле; относительный параметр χ_x

| Соединение | $\Phi_{эм}$ | $\mu, \text{см}^{-1}$ | $\mu/\rho, \text{см}^2/\text{г}$ | χ_x |
|---|-------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------|
| (ТВА) ₂ [W ₆ I ₁₄] | 0,29 | 179,96 | 52,16 | 1,2×10 ⁴ |
| (ТВА) ₂ [W ₆ I ₈ (NO ₃) ₆] (1) | 0,04 | 133,73 | 46,43 | 1,2×10 ² |
| (ТВА) ₂ [W ₆ I ₈ (OTs) ₆] (2) | 0,28 | 84,11 | 37,79 | 6,1×10 ³ |
| [W ₆ I ₈ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] (3) | <0,01 | 282,20 | 57,80 | 20 |
| (ТВА) ₂ [Mo ₆ I ₁₄] | 0,10 | 77,76 | 26,89 | 7,8×10 ² |
| (ТВА) ₂ [Mo ₆ I ₈ (NO ₃) ₆] | 0,26 | 43,67 | 19,92 | 4,2×10 ² |
| (ТВА) ₂ [Mo ₆ I ₈ (OTs) ₆] | 0,44 | 30,06 | 17,68 | 3,0×10 ³ |
| [Mo ₆ I ₈ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] | 0 | 99,47 | 25,35 | 1 |

Профиль спектров рентгенолюминесценции комплексов хорошо соотносится с профилем спектров фотолюминесценции. Это свидетельствует о том, что рентгеновское излучение протекает через те же возбужденные состояния, что и фотолюминесценция. Значения χ_x показывают, что кластерные комплексы вольфрама не всегда испускают свет эффективнее, чем аналогичные комплексы молибдена, несмотря на то что они эффективнее поглощают рентгеновское излучение. Это связано с тем, что эффективность рентгеновского излучения (χ_x), зависит как от способности вещества поглощать рентген, то есть от коэффициента ослабления (μ), так и от способности возбужденного состояния вещества релаксировать с испусканием света, что можно

выразить через квантовый выход фотолюминесценции ($\Phi_{эм}$). Как видно из таблицы 2 параметр χ_x тем выше, чем выше μ и $\Phi_{эм}$. Этот факт означает, что при разработке эффективных агентов, способных люминесцировать под действием рентгена, необходимо подбирать соединения с высоким коэффициентом ослабления рентгена и высоким значением квантового выхода фотолюминесценции. При этом главную роль всё же имеет способность поглощать рентген. Например, из описанных кластерных комплексов под действием рентгена наиболее эффективно излучает $(TBA)_2[W_6I_{14}]$, хотя он обладает средним $\Phi_{эм}$. В то же время комплекс $(TBA)_2[Mo_6I_8(OTs)_6]$ с максимальным $\Phi_{эм}$ имеет только среднее значение χ_x .

Фоторазложение $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$. Обычно октаэдрические кластерные комплексы рассматривают как стабильные соединения к воздействию света, однако нитратному вольфрамовому кластерному комплексу свойственна фотодеградация под действием УФ и синего света. При облучении соединение (1) меняет цвет с жёлтого на тёмно-коричневый. Разложение октаэдрического комплекса $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$ изучали с помощью электронных спектров поглощения в ацетонитриле (рис. 3).

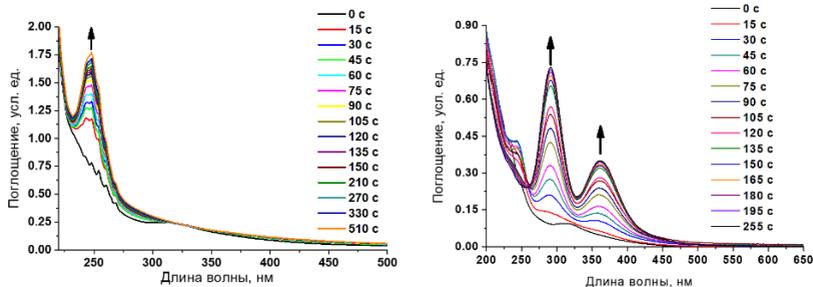


Рис. 3. Изменение электронных спектров поглощения $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$ в ацетонитриле от времени при облучении в инертной атмосфере (слева) и в условиях окружающей среды (справа).

В инертной атмосфере при облучении длиной волны 450 нм около 8 мин происходит исчезновение полосы кластерного комплекса на 324 нм, при этом появляется интенсивная полоса с максимумом поглощения на 248 нм. После раствор выдержали в темноте в течение 25 мин, в результате чего проявились полосы на 291 нм и 363 нм, а через 18 часов интенсивность этих полос возросла. Возможно, это связано с постепенным просачиванием окружающего воздуха в кювету. Появление подобных полос наблюдалось при записи спектров на воздухе. Также исчезает характеристичная полоса кластерного

комплекса, появляется полоса на 248 нм, но уже через 45 с она начинает уменьшаться, а полосы на 291 и 363 нм увеличиваются до окончания процесса. Полосы на 291 и 363 нм соответствуют образованию аниона I_3^- , а полоса 248 нм, вероятно, относится к аниону I^- . Тогда получается, что изобестическая точка на 260 нм возникает из-за протекания процесса окисления $3I^- - 2e^- \rightarrow I_3^-$.

Разложения соединения **(1)** действительно происходит за счет фотоактивации, так как длительное хранение соединения в растворе ацетонитрила в темноте в условиях окружающей среды не приводит к изменению спектров поглощения. Хотя роль нитратных лигандов не известна полностью, вероятно, фотовозбуждение приводит к внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции, при которой NO_3^- группы выступают в качестве окислителя. Анализ ЭС-МС для раствора **(1)** в ацетонитриле после облучения в течение 18 часов на воздухе показал отсутствие сигнала аниона $[W_6I_8(NO_3)_6]^{2-}$ в отрицательной области. С другой стороны, присутствовали два интенсивных сигнала, совпадающие с $[W_6O_{19}]^{2-}$ и $(TBA)[W_6O_{19}]^-$. Следует отметить, что электронный спектр поглощения $[W_6O_{19}]^{2-}$ перекрывается с полосой поглощения трийодид аниона на 291 нм. Раствор после фотодеградации упарили, твердый остаток промыли толуолом для удаления иода. В дифрактограмме присутствуют рефлексы $(TBA)_2[W_6O_{19}]$. Энергодисперсионный анализ желтоватого твердого вещества дал соотношение $W:I = 6,0:0,7$, что также свидетельствует о том, что полиоксометаллатный комплекс вольфрама является основным продуктом фотодеградации соединения **(1)** на воздухе.

В свою очередь кластерный комплекс молибдена $(TBA)_2[Mo_6I_8(NO_3)_6]$ не подвержен фотодеградации в аналогичных условиях, о чём свидетельствует отсутствие изменения электронных спектров поглощения в ацетонитриле в результате облучения в течение 20 мин.

Синтез и люминесцентные свойства смешанногалогенидных комплексов. Смешанногалогенидные комплексы $(TBA)_2[W_6I_8Y_6]$ (Cl^- **(4)**, Br^- **(5)**) были получены взаимодействием $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$ с соответствующими галогеноводородными кислотами с выходами 53% и 72% соответственно. Несмотря на то, что эти соединения известны с 1986 года, для них отсутствовали данные РСА и люминесценции для порошков. Кристаллы, пригодные для РСА, получили диффузией диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в ацетоне. Соединения кристаллизуются в пространственной группе $P 2_1/n$. Изучение люминесценции на порошковых образцах при возбуждении

светом 355 нм, выявило, что изменение внешнего лиганда в ряду Cl, Br, I практически не влияет на максимум полосы эмиссии, а значение квантового выхода увеличивается и равно 6, 18, 30% соответственно.

Синтез и свойства псевдогалогенидных комплексов. Два новых вольфрамовых кластерных комплекса $(TBA)_2[W_6I_8(NCS)_6]$ (**6**) и $(TBA)_2[W_6I_8(N_3)_6]$ (**7**) были получены замещением терминальных иодидных лигандов $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ в присутствии 8-кратного избытка соответствующей соли (KSCN или NaN_3) при 100 °С в течение 4 суток в 2-метоксиэтанол. Выход обоих продуктов составил 68%. Строение и чистота подтверждены методами ЭДС, СНNS, ИК-спектроскопией и масс-спектрометрией. Диффузией диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в ацетоне были получены кристаллы, пригодные для РСА.

Спектры возбуждения и люминесценции для соединений (**6**), (**7**) были записаны для порошков, в аэрированном и деаэрированном ацетоновых растворах. Наблюдаются широкие полосы испускания, характерные кластерным комплексам от 525 до 850 нм с максимумом длины волны 640 нм. Удаление кислорода из растворов приводит к значительному увеличению интенсивности испускания. Эффективность тушения (Q) рассчитывали по интегральным интенсивностям спектров деаэрированных и аэрированных растворов (если условия одинаковые, то эти интенсивности прямо пропорциональны квантовым выходам). Согласно полученным данным эмиссия (**6**), $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ тушится на 91, 98% соответственно, т.е. их эффективность тушения выше, чем для комплекса молибдена $(TBA)_2[Mo_6I_8(OTs)_6]$, который использовали для сравнения 81%. Низкая эффективность тушения (**7**) (Q = 38%), вероятно, связана с тем, что азидный кластерный комплекс претерпевает какие-то превращения при облучении.

Однако эта информация говорит только о снижении интенсивности люминесценции, а не об эффективности образования синглетного кислорода. Поэтому для серии комплексов $(TBA)_2[W_6I_8L_6]$ (L = I, NCS (**6**), N_3 (**7**)) и $(TBA)_2[Mo_6I_8(OTs)_6]$ были проведены эксперименты с использованием 1,5-дигидроксинафталина (ДГН), который селективно реагирует с 1O_2 с образованием 5-окси-1,4-нафтохинона (юглон). Ход реакции контролировали с помощью изменения электронных спектров поглощения и рассчитывали константу скорости конверсии ДГН, которая соответствует скорости образования синглетного кислорода. Константа скорости конверсии ДГН ($k_{набл.}$) равна 0,059 мин⁻¹ для (**6**), 0,049 мин⁻¹ для $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ и 0,088 мин⁻¹ для комплекса молибдена.

Согласно полученным данным, несмотря на относительно невысокую эффективность тушения, молибденовый кластерный комплекс демонстрирует наибольшую константу скорости реакции $0,088 \text{ мин}^{-1}$. Среди вольфрамовых кластерных комплексов наибольшую эффективность проявляет соединение (6), хотя значение Q для $(\text{TVA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ самое большое. Вероятнее всего, это расхождение связано с тем, что не каждое столкновение кластерного комплекса с кислородом приводит к эффективному переносу энергии с образованием $^1\text{O}_2$. Из этих данных можно предположить, что перенос энергии с изотиоцианатного кластерного комплекса происходит эффективнее, чем с $(\text{TVA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$. Если принять, что перенос энергии происходит непосредственно с кластерного ядра, то бóльшая эффективность в случае изотиоцианатных лигандов, вероятно, обусловлена их меньшим размером в сравнении с иодидными лигандами и меньшим экранированием кластерного ядра.

Синтез исходного соединения $(\text{TVA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$. Взаимодействие вольфрама с бромом в мольном соотношении 1:3 проводили в запаянной кварцевой ампуле при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 72 часов. Вольфрам реагировал количественно, и в результате реакции образовалась смесь высших галогенидов в виде черных кристаллов с расчетной формулой $\text{WBr}_{5.5}$. Далее ампульным методом при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ полученную смесь восстанавливали с помощью висмута. Ампулу вскрыли на воздухе, содержимое ампулы грели при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ в концентрированной бромистоводородной кислоте, при этом осадок приобрёл серый цвет. Полученный осадок отделили декантацией и растворили в смеси этанол: HBr в соотношении 1:1 при нагревании. Из полученного раствора с помощью избытка TVABr высадили $(\text{TVA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$. Эффективным способом очистки от примесей оказалась колоночная хроматография на силикагеле с использованием хлористого метилена в качестве элюента. Из 2,88 г вольфрама было получено 4,96 г очищенного целевого продукта $(\text{TVA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$, выход реакции составил 70%. По результатам СНН анализа продукт получается высокой чистоты. Экспериментальная дифрактограмма хорошо согласуется с теоретической. В масс-спектрах основной сигнал соответствует форме $[\text{W}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ (1111,2624).

В ходе оптимизации метода очистки $(\text{TVA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ обнаружили, что одна из фракций ацетон/диэтиловый эфир имела необычный тёмно-фиолетовый цвет. Данную фракцию отделили и упарили до образования тёмного осадка. В масс-спектрах ацетонитрильного раствора полученного вещества обнаружили сигналы соответствующие пятиядерным кластерным комплексам, а именно, $[\text{W}_5\text{Br}_{13}]^-$ (1957,9553)

и $[\text{W}_5\text{Br}_{13}\text{O}]^-$ (1973,9547). Кристаллы пригодные для РСА были получены диффузией диэтилового эфира в ацетоновый раствор смеси комплексов при -18°C . По данным структурного анализа в кристалле сокристаллизованы примесные соединения пятиядерных кластерных комплексов $(\text{TBA})_2[\text{W}_5\text{Br}_{13}]/(\text{TBA})[\text{W}_5\text{Br}_{13}\text{O}]$ (**8**) (Выход 0,2%).

Синтез $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{L}_6]$ ($\text{L} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-$). Для получения $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ (**9**) замещение внешних бромидных лигандов кластерного комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ проводили вовлечением в реакцию с шестью эквивалентами нитрата серебра в атмосфере аргона без доступа света в ацетоне. При выделении продукта реакционную смесь также защищают от света фольгой, поскольку продукт $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ разлагается под действием света. Выход реакции составил 78%. В масс-спектре найдены ожидаемые сигналы 1057,4888 ($[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]^{2-}$), 2356,7736 ($(\text{TBA})[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]^-$).

Смешанногалогенидные кластерные комплексы $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}$ (**10**), I (**11**)) получили замещением внешних лабильных нитратных лигандов с помощью соответствующих галогеноводородных кислот HY в ацетоне при кипячении без доступа света. Выход $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ – 89%, $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ – 70%. Кристаллы пригодные для РСА получили диффузией диэтилового эфира в ацетоновый раствор комплекса.

Фоторазложение нитратного кластерного комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$. Выше обсуждалось, что соединения $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$ разрушаются под действием УФ и синего света. Аналогичная ситуация наблюдается в случае нитратного бромидного кластерного комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$. При облучении кристаллов (**9**) светом длиной волны 365 нм в течение 2 мин их окраска меняется с жёлтой на коричневую в результате выделения брома. Фотодеградацию комплекса в ацетонитриле ($\text{C} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) под действием света 365 нм изучили с помощью электронной спектроскопии. На графике представлено изменение профиля спектра от времени облучения, реакция протекает полностью за 7 минут (рис. 4). На первом этапе облучения исчезает плечо на 290 нм, которое соответствует исходному кластерному комплексу, и появляется полоса Br^- на 218 нм. Максимум полосы 218 нм достигается через 44 с облучения. На втором этапе полоса на 218 нм начинает убывать, при этом появляется новая полоса на 269 нм, соответствующая образованию Br_3^- . Далее она увеличивается со временем облучения до окончания реакции. О том, что Br_3^- образуется в результате окисления Br^- , свидетельствует наличие изобестической точки на 249 нм. По окончании реакции полоса Br^- полностью исчезает.

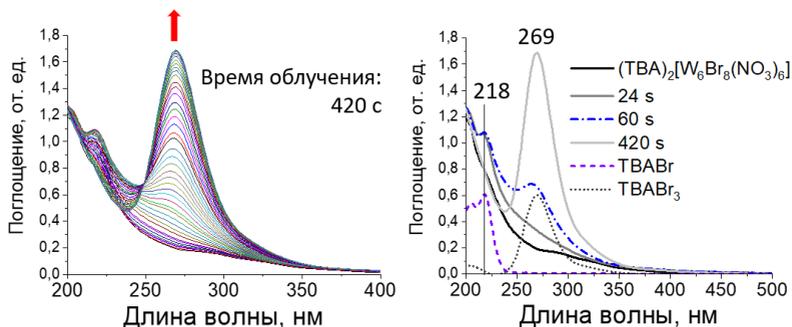


Рис. 4. Спектры поглощения от времени облучения кластерного комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ в ацетонитриле светом 365 нм. Общий профиль (слева), выделены ключевые моменты фоторазложения (справа).

В масс-спектре раствора обнаружены сигналы 704,8397 ($\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$) и 1650,2238 ($(\text{TBA})\text{W}_6\text{O}_{19}$). Таким образом, в результате фоторазложения $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ протекает окисление вольфрама с W^{2+} до W^{6+} .

Оптические свойства $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Порошки этих соединений проявляют характерную для кластерных комплексов люминесценцию в оранжево-красной области спектра под действием света $\lambda = 355 \text{ нм}$ (Таблица 3).

Таблица 3.

Значения показателей люминесценции для порошков $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

| $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$ | Фотолюминесценция 355 нм | | Рентгенолюминесценция 40 кэВ | |
|---|-----------------------------|--------------------|---------------------------------|-------------------|
| | $\lambda_{\text{эм}}$ | $\Phi_{\text{эм}}$ | $\lambda_{\text{эм}}$ | χ_{x} |
| Cl | 703 | 0,05 | 740 | $5,2 \times 10^6$ |
| Br | 701 | 0,07 | 735 | $9,8 \times 10^6$ |
| I | 700 | 0,12 | 725 | $8,6 \times 10^7$ |

Максимумы широких полос эмиссии находятся на длине волны около 700 нм. Изменение внешних лигандов в ряду $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ приводит к незначительному гипсохромному сдвигу максимума полосы испускания на 1–3 нм. Значение квантового выхода люминесценции увеличивается для соединений с более тяжелыми атомами галогена в качестве внешних лигандов $0,05 (\text{Cl}) < 0,07 (\text{Br}) < 0,12 (\text{I})$. Кроме того, в настоящей диссертационной работе впервые показана рентгенолюминесценция для комплексов с ядром $\{\text{W}_6\text{Br}_8\}^{4+}$. Способность вещества люминесцировать под действием рентгена

уменьшается в ряду $Y = I > Br > Cl$, что, вероятно, связано с большим количеством электронов у иода в сравнении с другими галогенами, то есть атомы иода эффективнее поглощают рентген.

^{183}W ЯМР спектры $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X, Y = Cl, Br, I$). Для серии соединений $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X = Br, I; Y = Cl, Br, I$) были записаны ^{183}W ЯМР спектры в ДМСО- d_6 . Наблюдается смещение химического сдвига в сильное поле при изменении внешнего лиганда в ряду Cl (5197 м.д.), Br (4950 м.д.), I (4555 м.д.) для бромидного ядра и Cl (5929 м.д.), Br (5627 м.д.), I (5136 м.д.) для иодидного ядра (Таблица 4). Подобное поведение наблюдалось для соединений с хлоридными внутренними лигандами $(TBA)_2[W_6Cl_8Y_6]$ ($Y = Cl, Br, I$) в ацетоне- d_6 . Данный сдвиг связывают с уменьшением электроотрицательности (EN) внешних лигандов, которое приводит к более сильному экранированию ядер вольфрама. В случае $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl, Br, I$) наблюдается линейная зависимость $[\{W_6Br_8^i\}Y_6^a]^{2-}$: $\delta(^{183}W) = 1135 \times EN(Y^a) + 1286$, а для иодидного ядра $[\{W_6I_8^i\}Y_6^a]^{2-}$: $\delta(^{183}W) = 1590 \times EN(Y^a) + 911$.

В случае замены внутреннего лиганда наблюдается противоположная ситуация, а именно в ряду Cl, Br, I происходит смещение сигнала в слабое поле. Это свидетельствует об увеличении эффективности экранирования ядер вольфрама в ряду $\{W_6I_8\}^{4+} < \{W_6Br_8\}^{4+} < \{W_6Cl_8\}^{4+}$. Экспериментальные зависимости были подтверждены квантово-химическими расчетами.

Таблица 4.

Значения химических сдвигов ^{183}W ЯМР в ДМСО- d_6 для $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X = Cl, Br; Y = Cl, Br, I$)

| X | $(TBA)_2[W_6X_8Cl_6]$ | $(TBA)_2[W_6X_8Br_6]$ | $(TBA)_2[W_6X_8I_6]$ |
|----|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Cl | 4410 | 4211 | 3473 |
| Br | 5197 | 4950 | 4555 |
| I | 5929 | 5627 | 5136 |

Спектр ^{183}W ЯМР для нитратного кластерного комплекса (9) не получили в виду того, что соединение при комнатной температуре реагирует с ДМСО- d_6 . При растворении сразу же наблюдается изменение цвета с жёлтого на зелёный. Вероятно, это связано с разрушением кластерного комплекса. При нагревании $(TBA)_2[W_6Br_8(NO_3)_6]$ в ДМСО при 100 °C образуется жёлтый люминесцентный раствор, из которого насаиванием этилацетата получили смесь из жёлтых кристаллов $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$, бесцветного мелкокристаллического порошка $(TBA)_2[W_6O_{19}]$ и жёлтых кристаллов

сокристаллизата $(TBA)_4[W_6Br_{14}][W_6O_{19}]$ (**12**), что подтвердили с помощью рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов.

Синтез и свойства $(TBA)[W_6X_8Y_6]$ ($X = Br^-$, $Y = Cl^-$, Br^- ; $X = I^-$, $Y = Cl^-$). Получить окисленные 23e комплексы $(TBA)[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl^-$ (**13**), Br^- (**14**)) удалось окислением концентрированной азотной кислотой соответствующих 24-электронных комплексов в ацетонитриле. При добавлении кислоты наблюдалось мгновенное изменение цвета реакционной смеси с жёлтого на коричневый для $Y = Cl^-$ и малиновый для $Y = Br^-$. Через несколько часов образовывались кристаллы, пригодных для РСА, с выходом около 90%. Комплекс $(TBA)_2[W_6I_8Cl_6]$ (**15**) получили окислением комплекса (**4**) в ацетоне азотной кислотой. Выход продукта в виде тёмно-зелёных кристаллов составил всего 47%, поскольку частично кластерный комплекс разрушается. Окисленные комплексы $(TBA)[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl^-$, Br^-), $(TBA)[W_6I_8Cl_6]$ стабильны на воздухе в виде кристаллов, что позволило охарактеризовать их рядом физико-химических методов анализов (ИК, CHNS, ТГА и др.).

ЭСП для $(TBA)[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl^-$, Br^-) были записаны в ацетонитриле. В сравнении с 24-электронными комплексами в спектрах 23-электронных появляются дополнительные полосы поглощения в более длинноволновой области, 372 и 458 нм ($Y = Cl^-$), 456 и 561 нм ($Y = Br^-$). Полосы на 458 и 561 нм, вероятно, соответствуют переходам с переносом заряда с орбитали лиганда на частично занятую e_g орбиталь металла.

Для демонстрации наличия неспаренного электрона, были изучены магнитные свойства окисленных комплексов. В спектре ЭПР для кристаллического образца $(TBA)[W_6Br_8Cl_6]$ наблюдался очень слабый сигнал с $g = 2,31$, в качестве стандарта для расчета g -фактора использовали DPPH ($g = 2,0036$). Для комплекса $(TBA)[W_6Br_{14}]$ наблюдается более сложная картина, так как ЭПР спектры оказались чувствительны к кислороду воздуха. В спектре наблюдаются две линии с g -фактором равным 2,654, соответствующая $(TBA)[W_6Br_{14}]$, и с $g = 2,533$ комплексу с переносом заряда $((TBA)[W_6Br_{14}])^+O_2^{\bullet-}$.

Магнитная восприимчивость комплексов в интервале температур 80-300К подчиняется закону Кюри-Вейса. Из данных ЭПР (экспериментальная величина g -фактора) и магнитной восприимчивости для комплексов было определено количество неспаренных электронов, приходящихся на кластер, $N_{e_g} = 1,03$ и спин $s_g = 0,51$. В виде кристаллов окисленный комплекс $(TBA)[W_6Br_{14}]$ не теряет своих магнитных свойств даже по истечению года, кривые магнитной восприимчивости хорошо воспроизводятся.

Поскольку при окислении кластерных комплексов происходит значительное изменение окраски, их можно рассматривать как активный компонент для создания электрохромных материалов. Для $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ была собрана двухэлектронная ячейка (ITO/Pt-ITO) с бензохиноном в качестве заряд-балансирующего медиатора. Действительно, при подаче напряжения 1,8 В практически мгновенно в течение 5 секунд происходило изменение цвета с жёлтого на малиновый. Это изменение окраски сопровождалось появлением в спектре пропускания дополнительных полос при 561, 450 и 423 нм, соответствующих характерным полосам для окисленной формы кластерного комплекса. Этот процесс обратим и воспроизводится как минимум 15 циклов переключения напряжения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза и оптимизированы условия получения 24-электронных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама $(TBA)_2[W_6X_8L_6]$ (TBA^+ – тетрабутиламмоний катион; $X = Br^-, L = Cl^-, I^-, NO_3^-$; $X = I^-, L = Cl^-, Br^-, NO_3^-, OTs^-, NCS^-, N_3^-$), $[W_6I_8(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$ и окисленных 23-электронных кластерных комплексов $(TBA)[W_6Br_{14}]$, $(TBA)[W_6X_8Cl_6]$ ($X = Br^-, I^-$). Методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа установлено строение 16 соединений.
2. Впервые продемонстрировано, что бромидные и иодидные кластерные комплексы вольфрама люминесцируют под действием рентгеновского излучения. Интенсивность рентген-индуцированной люминесценции в серии соединений $(TBA)_2[M_6I_{14}]$, $(TBA)_2\{M_6I_8\}(NO_3)_6$, $(TBA)_2\{M_6I_8\}(OTs)_6$, $[M_6I_8](H_2O)_2(OH)_4 \cdot 6H_2O$ ($M = W, Mo$) прямо пропорциональна значению квантового выхода фотолюминесценции и коэффициенту ослабления рентгеновского излучения.
3. Экспериментально показано, что комплексы вольфрама $(TBA)_2[W_6X_8(NO_3)_6]$ ($X = Br, I$), в отличие от молибденовых аналогов, разрушаются при облучении светом длиной волны меньше 400 нм с образованием полиоксометаллата $(TBA)_2[W_6O_{19}]$.
4. Установлено, что гексаизотиоцианатный кластерный комплекс обладает наибольшей эффективностью к сенсibilизации генерации синглетного кислорода среди соединений $(TBA)_2[W_6I_8L_6]$ ($L = I^-, NCS^-, N_3^-$), при этом максимальное тушение кислородом воздуха наблюдалось для комплекса с иодидными терминальными лигандами.
5. Разработан эффективный метод синтеза соединения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ из доступных реагентов ($W, Br_2, Bi, TBABr$) с выходом 70%, что позволило исследовать дальнейшее замещение терминальных

лигандов. Зафиксировано, что в качестве побочных продуктов образуются пятиядерные кластерные комплексы (TBA)[W₅Br₁₃] и (TBA)[W₅Br₁₃O].

6. Для серии соединений (TBA)₂[W₆X₈Y₆] (X = Br⁻, I⁻; Y = Cl⁻, Br⁻, I⁻) зарегистрированы ¹⁸³W ЯМР спектры в DMSO-d₆, и показано, что изменение терминальных лигандов в ряду Cl, Br, I приводит к смещению химического сдвига в сильное поле, для μ₃-мостиковых лигандов наблюдается обратная зависимость.

7. Изучены магнитные и оптические свойства окисленных 23-электронных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама. На примере кластера (TBA)₂[W₆Br₁₄] продемонстрировано, что сильное изменение окраски кластерных комплексов при обратимом окислении позволяет рассматривать их в качестве электрохромов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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.

2. Petunin A. A., Evtushok D. V., Vorotnikova N. A., Kuratieva N. V., Vorotnikov Y. A., Shestopalov M. A. Hexasubstituted iodide tungsten cluster complexes with azide and isothiocyanate ligands // Eur. J. Inorg. Chem. – 2020. – V. 2020, No. 22. – P. 2177–2181.

3. Evtushok D. V., Sukhikh T. S., Ivanov A. A., Gayfulin Y. M., Eltsov I. V., Stass D. V., Ryadun A. A., Zubareva A. P., Shestopalov M. A. Improved synthesis of (TBA)₂[W₆Br₁₄] paving the way to further study of bromide cluster complexes // Inorg. Chem. – 2023. – V. 62, No. 12. – P. 4934–4946.

4. Евтушок Д.В., Улантиков А.А. Октаэдрические бромидные кластерные комплексы вольфрама: синтез и изучение свойств. VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022, — Новосибирск, 27-30 сентября, 2022 — с. 57.

Благодарности

Автор очень признателен и выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Шестопалову Михаилу Александровичу за предоставленную возможность свободно действовать и реализовывать свой потенциал, а также за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов. Автор благодарен Центру коллективного пользования ИХХ СО РАН за проведение экспериментов по характеристике кластерных комплексов. Коллегам из ИХХ СО РАН: коллективу лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений за возможность использовать перчаточный бокс с инертной атмосферой, к.х.н. Зубаревой Анне Петровне за проведение CHNS анализа и определение брома титрованием, к.х.н. Куратьевой Наталье Владимировне, к.х.н. Сухих Таисии Сергеевне, к.х.н. Иванову Антону Андреевичу за проведение рентгеноструктурного анализа, к.х.н. Гайфулину Якову Максумовичу за проведение квантово-химических расчетов, к.ф.-м.н. Рядуну Алексею Андреевичу за измерение люминесцентных свойств, д.ф.-м.н. Надолинному Владимиру Акимовичу за запись ЭПР спектров и обсуждение результатов, к.ф.-м.н. Сыровашину Михаилу Михайловичу за запись спектров магнитной восприимчивости, Улантикову Антону Александровичу за получение кривых ЦВА, Лаппи Татьяне Игоревне и к.х.н. Муравьевой Виктории Константиновне за изготовление двухэлектродной ячейки и демонстрацию электрохромных свойств, а также к.ф.-м.н. Яньшолу Вадиму Владимировичу (МТЦ СО РАН) за проведение масс-спектрометрических исследований, к.ф.-м.н. Стасю Дмитрию Владимировичу (ИХХиГ СО РАН) за запись рентген-индуцированных спектров люминесценции, к.х.н. Ельцову Илье Владимировичу (НГУ) за запись ЯМР-спектров. Отдельная благодарность выражается к.х.н. Евтушку Василию Юрьевичу (ИК СО РАН) за неоценимую поддержку и за заряд оптимизмом на положительный результат в ходе выполнения данной работы. Автор безмерно благодарен коллективам лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов (лаб. 338) и лаборатории биоактивных неорганических соединений (лаб. 339).

ЕВТУШОК Дарья Владимировна

ИОДИДНЫЕ И БРОМИДНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИНАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 08.08.2023.

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 100. Заказ № 129

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090