

На правах рукописи

ВОРОТНИКОВА Наталья Андреевна

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

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

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

Научный руководитель

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Шестопалов Михаил Александрович

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник
Кирик Сергей Дмитриевич
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

кандидат химических наук, научный сотрудник
Заиров Рустэм Равилевич
ФГБУН ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «14» февраля 2018 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
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-sovet/>

Автореферат разослан «20» декабря 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Красные люминофоры и материалы на их основе являются перспективными объектами исследований с точки зрения их применения в таких областях как, например, оптика (солнечные ячейки, оптоволокно), сенсорика (на кислород), защита окружающей среды (удаление органических загрязнителей), биологии (биовизуализация) и медицины (фотодинамическая терапия) и пр. Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена проявляют красную люминесценцию с высокой эффективностью и большими временами жизни, что позволяет прогнозировать их возможное применение в указанных выше областях.

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

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

Степень разработанности темы исследования. На момент начала выполнения диссертационной работы в литературе был собран достаточно обширный базис фундаментальных знаний. Многие авторы в своих работах упоминали о принципиальной возможности использования комплексов в тех или иных областях, однако, реальных, подтвержденных экспериментами данных, было очень мало. С 2014 года появляется большое количество статей, в том числе и исследований, вынесенных на защиту данной диссертационной работы, направленных на демонстрацию прикладных применений. Большинство исследований выполнено с использованием не самих комплексов, а кластер-содержащих материалов на основе матриц, как органической, так и неорганической природы. Этот факт связан с тем, что сами по себе кластерные комплексы зачастую обладают низкой устойчивостью, и многие из них претерпевают гидролиз в присутствии воды. Использование материалов как матрицы-носителя открывает большое количество способов формирования люминесцентных материалов различной морфологии, например, микро- и наночастицы, микроволокна, а также цельный материал. Каждая из этих модификаций имеет свое актуальное применение.

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

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

1. синтез новых октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена $[Mo_6X_8]L_6]^{2-}$ с терминальными лигандами L органической или неорганической природы;

2. характеристика кластерных комплексов набором физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, СНН-анализ, рентгеноструктурный анализ и др.);

3. получение люминесцентных материалов на основе кластерных комплексов молибдена и органической матрицы, а именно, полистирола или сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена;

4. изучение люминесцентных свойств (квантовый выход, времена жизни и максимум эмиссии люминесценции) полученных кластерных комплексов и люминесцентных материалов на их основе;

5. оценка эффективности генерации синглетного кислорода кластерными комплексами;

6. оценка цитотоксичности и антибактериальной активности полученных материалов.

Научная новизна работы. В ходе выполнения работы впервые получены комплексы $(Bu_4N)_2[Mo_6X_8]L_6]$, где X = Cl, Br или I, L = OTs⁻; X = Br или I, L = PhSO₃⁻; X = I, L = NO₃⁻ и CF₃(CF₂)₆COO⁻. Для этих комплексов, а также для $(Bu_4N)_2[Mo_6X_8]L_6]$ X = Cl, Br, L = NO₃⁻ изучены люминесцентные свойства, а именно, квантовый выход, времена жизни и максимум эмиссии люминесценции. Выявлена прямая корреляция люминесцентных свойств с эффективностью генерации синглетного кислорода кластерными комплексами.

Оригинальным методом синтеза получен кластерный комплекс $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8]Cl_6]$ и изучены его люминесцентные характеристики. Химическим и электрохимическим окислением $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8]Cl_6]$ получен комплекс $(Bu_4N)[Mo_6I_8]Cl_6]$, который является первым примером выделенного в твердом виде окисленного галогенидного кластерного комплекса молибдена.

Впервые получены материалы на основе модифицированного полистирола и кластерных комплексов молибдена, имеющие морфологию сферических частиц. Кроме того, предложены методы получения материалов на основе сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена (Ф-32Л), содержащего, высоколюминесцентные кластерные комплексы молибдена $(Kat)_2[Mo_6I_8](OTs)_6]$ (Kat = Bu₄N⁺, C₁₂H₂₅(CH₃)₃N⁺ или (C₁₈H₃₇)₂(CH₃)₂N⁺) и

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$. На основе материалов с $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ были получены частицы, пленочные образцы и микроразмерные волокна.

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

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

Практическая значимость работы. Полученные данные о закономерностях люминесцентных свойств от внутреннего и внешнего лигандного окружения позволят целенаправленно получать кластерные комплексы с заданными фотофизическими показателями. Также оригинальные методы получения материалов позволяют варьировать морфологию материалов для конкретных применений. В зависимости от морфологии полученные материалы могут выступать в роли агентов для визуализации биологических объектов и фотодинамической терапии, могут быть использованы в качестве сенсоров на наличие кислорода в системе и в качестве самоочищающихся покрытий, обладающих антибактериальными свойствами.

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

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

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

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

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

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

Положения, выносимые на защиту:

- оригинальные данные по синтезу 11 октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена, 8 из которых охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа;

- метод синтеза окисленного кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$, а также данные по изучению его парамагнитных свойств (методами магнитной восприимчивости, электронного парамагнитного резонанса, рентгеноструктурного анализа и расчетов по теории функциональной плотности);

- методы получения полимерных люминесцентных материалов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{PS-SH}$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{PS-COOH}$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]@\text{PS-Py}$ на основе кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ и модифицированного полистирола (тио-, карбокси- и пиридиновыми группами, соответственно);

- метод синтеза кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$, а также методы получения материалов различной морфологии на основе представленного комплекса и матрицы сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена;

- результаты изучения люминесцентных свойств полученных кластерных комплексов и материалов;

- метод получения пленочных материалов на основе $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ и матрицы Ф-32Л и результаты изучения влияния наличия кислорода в системе на интенсивность люминесценции материалов;

- результаты изучения цитотоксичности и антибактериальной активности полученных материалов.

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

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

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

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

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных

результатов работы мировым научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах различного уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору публикаций по методам синтеза дигалогенидов молибдена Mo_6X_{12} ($= \{ \{ \text{Mo}_6\text{X}_8 \} \text{X}_4 \}$, X = Cl, Br или I) и подходам к их модификации с получением $\text{A}_n[\{ \text{Mo}_6\text{X}_8 \} \text{L}_6]$, где A – катион, L – терминальные лиганды органической или неорганической природы. Кроме того, показывается возможность применения как кластерных комплексов, так и материалов на их основе.

В литературном обзоре показано развитие химии кластерных комплексов молибдена и собрано большое разнообразие подходов начиная с конца 19 века. Стоит отметить, что методы синтеза с того времени были упрощены и достаточно хорошо оптимизированы по условиям проведения и выходам химических реакций. В этой главе приведено сравнение различных методов модификации исходных дигалогенидов молибдена $\{ \{ \text{Mo}_6\text{X}_8 \} \text{X}_4 \}$ с получением

$A_n[\{Mo_6X_8\}L_6]$. Подходы можно разделить на две группы, а именно, замещение терминальных, более лабильных лигандов и катионной части.

Долгое время ученые различных научных групп говорили о перспективности применения кластерных комплексов молибдена в различных областях, не приводя реальных примеров. Лишь в последние 10 лет начались такие работы. И в настоящее время ежегодно выходит несколько десятков статей, посвященных практическому применению комплексов. Так, было показано, что они могут быть использованы в областях оптики, энергетики, сенсорики, катализа, медицины и биологии. Особенно пристальное внимание исследователи уделяют изучению люминесцентных свойств комплексов из-за того, что они являются красными люминофорами с заметно большими квантовыми выходами и временами жизни люминесценции. Отмечено, что зачастую комплексы в чистом виде неприменимы в указанных направлениях, например, ввиду слабой гидролитической устойчивости. Так, в присутствии воды комплексы склонны к димеризации, частичному или полному гидролизу с потерей или ослаблением люминесцентных свойств. Именно поэтому основная часть работ направлена на получение материалов на основе органических (полистирол, полиметилметакрилат, полиуретан и пр.) или неорганических матриц (SiO_2 , ZnO и пр.) с использованием комплексов молибдена. В конце литературного обзора приведено заключение, где указаны предпосылки применения октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена наравне с коммерческими объектами.

Во *второй главе* приведен перечень применяемого в работе оборудования и реактивов. Для выполнения работы использовалось следующее основное оборудование: монокристалльный дифрактометр Bruker X8APEX; порошковый дифрактометр Philips APD 1700 с длиной волны возбуждения $\lambda_{Cu}(K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}) = 1.54059, 1.54439 \text{ \AA}$; СНN-анализатор Eurovector 600; ИК Фурье спектрометр VERTEX 80; спектрометр UV-Vis-NIR 3101 PC spectrophotometer (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan); ИСП-АЭС спектрограф PGS-2 (Carl Zeiss Jena, Germany); энергодисперсионный анализатор Hitachi TM3000 TableTop SEM с приставкой Bruker QUANTAX 70 EDS; ЯМР спектрометр Bruker Avance 200; гельпроникающий хроматограф Agilent LC 1200 с хроматографической колонкой PL-gel-Mixed B; сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM 6700F; просвечивающий электронный микроскоп Libra 120 (Zeiss), распределение элементов по образцу выполнено при помощи спектроскопии характеристических потерь энергии электрона (Bios Scientific Publishers Ltd, 2001); масс-спектрометр высокого разрешения Maxis 4G (Bruker Daltonics, Germany).

В данной главе приведены методики синтеза кластерных комплексов и получения различных материалов на основе органических матриц и кластерных комплексов. Кроме того, указаны детали проведения анализов объектов, в том числе и выполнения биологических тестов, таких как МТТ-тест и оценка антибактериальной активности полученных люминесцентных материалов.

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению. По смыслу глава разделена на три части, а именно, синтез и изучение свойств кластерных комплексов молибдена, получение материалов на основе полистирола, а также Ф-32Л.

С использованием серебряных солей в представленной работе было получено 2 известных комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**1**) и Br (**2**)) и 10 новых кластерных комплексов: $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ (**3**), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**4**), Br (**5**) и I (**6**); OTs – остаток *n*-толуилсульфоновой кислоты) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**7**), Br (**8**) и I (**9**); PhSO_3 – остаток бензосульфоновой кислоты), $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ (**12**), $((\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{CH}_3)_2\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ (**13**) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ (**14**). При взаимодействии комплекса **3** с соляной кислотой получен ранее известный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (**10**), при окислении которого также впервые выделен в твердом виде окисленный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (**11**). Монокристаллы соединений **3-9**, пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор комплексов в ацетоне, монокристаллы **11** – наслаиванием азотной кислоты на раствор кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ в хлористом метиле, а также в электрохимической ячейке.

Строение и некоторые свойства комплексов **1-9** детально описаны в первой части третьей главы. Структуры кластерных анионов представлены на рис. 1.

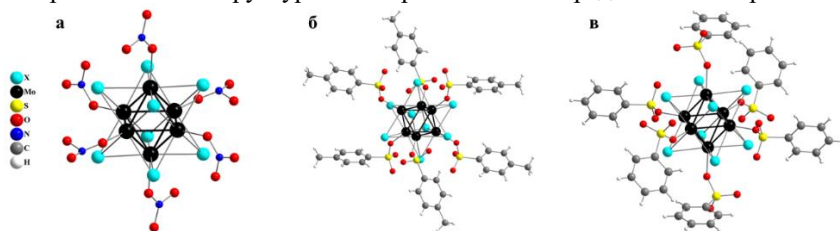


Рис. 1. Структуры кластерных анионов: $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (а), $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ (б), $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]^{2-}$ (в)

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в результате реакций происходит замещение шести терминальных галогенидов на остатки используемых кислот с образованием гомолептических кластерных комплексов. В литературе известен аналог кластерного комплекса **1** с катионом Ph_4As^+ и комплекс **2**. Основные расстояния, полученные для комплекса **3**, хорошо согласуются с данными для известных комплексов такого типа (Табл. 1) [1]. Комплекс **3** кристаллизуется в пространственной группе $P 2_1/n$. Комплекс **3** кристаллизуется в виде сольвата $\mathbf{3} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Комплексы **4-6** также, как и **7-9** являются изоструктурными и кристаллизуются в пространственной группе – $P \bar{1}$. Стоит отметить, что соединения **5** и **6** кристаллизуются с молекулами растворителя в виде сольватов $\mathbf{5} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\mathbf{6} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. В табл. 1 также приведены

данные для комплексов $4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ и $4 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, которые были закристаллизованы ранее в пространственных группах $P2_1/c$ и $Pbca$, что связано со сменой растворителя, и, как следствие, условий кристаллизации комплекса **4**.

Т а б л и ц а 1

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

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

В диссертационной работе особое место занимает изучение окислительно-восстановительных свойств комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (**10**). Показано, что комплекс **10** можно окислить при помощи азотной кислоты и, кроме того, в электрохимической ячейке. Так, монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (**11**) были получены при насаивании раствора азотной кислоты на раствор **10** в хлороформе (**11a**) и в электрохимической ячейке (**11b**) при постоянной разнице потенциалов 1.5 В (относительно платинового электрода). Соединение **11** является первым примером выделенного в твердом виде окисленного кластерного комплекса молибдена. Известно, что кластерное ядро $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ является системой, содержащей 24 кластерных валентных электрона (КВЭ), при окислении переходит в 23-электронную форму. В этом случае в симметричной системе происходит появление 1 неспаренного электрона, наличие которого обуславливает парамагнитные свойства этого комплекса. Парамагнитные свойства **11** были доказаны магнитными измерениями и ЭПР-спектроскопией. Измерения магнитной восприимчивости проводились на образце **11b** методом Фарадея при 7,3 кОм в интервале температур 300-80-300К (Рис. 2 а). 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. Методом ЭПР было также подтверждено, что вещество парамагнитно (Рис. 2 б), g-фактор

равен 2.0141, что соответствует 1-электронной системе в симметричном окружении.

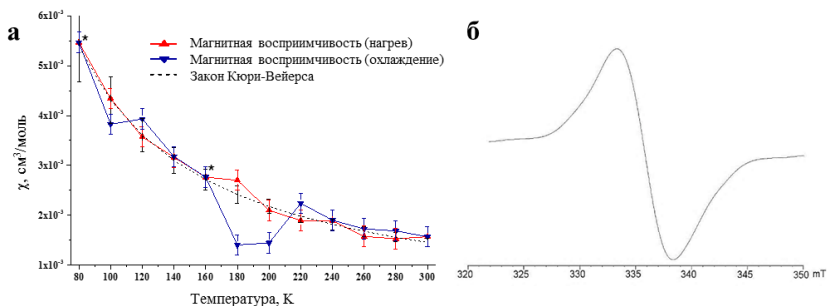


Рис. 2. Измерение магнитной восприимчивости образца **116** (а), ЭПР спектр для образца **116** (б)

Т а б л и ц а 2

Расстояния Мо–Мо в различных структурах

	Первый октаэдр		Второй октаэдр		(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ I ₈ }Cl ₆]
	298 К	150 К	298 К	150 К	298 К
	а-б	3.7921(2)	3.7754(1)	3.8035(2)	3.8210(2)
в-г	3.8123(2)	3.8222(2)	3.8088(2)	3.8052(2)	3.7644(2)
д-е	3.8154(2)	3.8257(2)	3.8004(2)	3.7892(2)	3.7695(2)

Несмотря на то, что комплекс **11** является первым примером устойчивого 23-электронного галогенидного кластерного комплекса молибдена, в химии аналогично устроенных кластерных комплексов рения данные соединения встречаются достаточно часто. В литературе было показано, что в подобных высокосимметричных комплексах при окислении наблюдается эффект Яна-Теллера, то есть искажение кристаллической решетки для снятия вырождения. Для того, чтобы продемонстрировать данный эффект для соединения **116**, были получены структурные данные при двух температурах – 150 и 298К и сравнены со структурой исходного комплекса **10**. В табл. 2 приведены расстояния Мо–Мо для обоих кластерных комплексов. Из структурных данных можно заметить, что кластерное ядро в соединении **10** представляет собой практически идеальный октаэдр, со средними расстояниями между противоположными вершинами 3.768 Å и искажением (разница между самым большим и самым маленьким расстояниями) всего лишь 0.007 Å. Все расстояния для окисленного кластера в **116** заметно больше, чем для **10**, и их средние значения практически совпадают при разных температурах – 3.805 Å (при 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).

Люминесцентные характеристики и генерация синглетного кислорода для кластерных комплексов 1-10. Одним из основных свойств кластерных комплексов, как отмечалось ранее, является люминесценция в красной области спектра с высокими квантовыми выходами и временами жизни до нескольких сотен микросекунд. Комплексы часто имеют широкий пик эмиссии в красной области. В рамках данной работы были детально изучены люминесцентные характеристики синтезированных кластерных комплексов. Для полученных соединений **1-10** были измерены фотофизические характеристики в твердом теле и в растворе (табл. 3) – записаны спектры эмиссии, измерены значения времен жизни люминесценции ($\tau_{эм}$) и абсолютных квантовых выходов ($\Phi_{эм}$). Некоторые из кластерных комплексов обладают одними из самых высоких значений фотофизических характеристик среди октаэдрических кластерных комплексов в целом и молибденовых кластерных комплексов, в частности. Интересно отметить, что в случае исходных комплексов [$\{Mo_6X_8\}X_6\}^{2-}$ наблюдается ослабление люминесценции в ряду $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$, $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$, $\{Mo_6I_8\}^{4+}$. Однако, при замещении внешних лигандов на остатки сильных кислородсодержащих кислот происходит обращение тенденции, и показатели в этом же ряду увеличиваются. Как показывают расчеты, основной вклад в люминесцентные характеристики вносит кластерное ядро, однако, вклад внешних лигандов также существенен и наблюдается закономерное увеличение люминесцентных показателей при усилении донорных свойств внутренних лигандов и ослаблении донорных свойств внешних. Эта тенденция в первую очередь отчетливо прослеживается в случае смешанногалогенидных кластерных комплексов [$\{Mo_6X_8\}Y_6\}^{2-}$ ($X, Y = Cl, Br, I$). В этом случае при изменении мостикового лиганда с более электроотрицательного хлора на менее электроотрицательный йод наблюдается закономерное увеличение квантовых выходов. В то же время при замене терминального йода на хлор также наблюдается закономерное увеличение значений квантового выхода. Бромидные аналоги имеют промежуточные значения. Таким образом, минимальный квантовый выход должен быть у [$\{Mo_6Cl_8\}I_6\}^{2-}$, а максимальный – у [$\{Mo_6I_8\}Cl_6\}^{2-}$. К сожалению, на данный момент в литературе нет данных по кластерному комплексу [$\{Mo_6Cl_8\}I_6\}^{2-}$, однако полученный в данной работе комплекс **10** действительно имеет максимальные показатели среди изученных. Кроме того, наблюдается гипсохромные сдвиг максимума эмиссии при переходе от $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$, $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$ к $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ в случае одинаковых внешних лигандов, например, остатков различных кислот. Показано, что значение квантового выхода люминесценции комплекса **1** близко к 0 (<0.005). При переходе к **2** наблюдается увеличение до ~ 0.01 , и для **3** квантовый выход существенно возрастает до 0.26. Кроме того, у комплекса **3** значения времени жизни люминесценции достигает почти 100 мкс.

Хлоридные комплексы **4** и **7**, как и **1**, проявляют низкие значения квантового выхода люминесценции, которые близки к 0, тогда как бромидные

и иодидные аналоги показывают высокие значения. Квантовый выход люминесценции, например, для комплекса **6** равен 0.65 и это значение является максимальным в этой серии кластерных комплексов.

Т а б л и ц а 3

Фотофизические показатели для кластерных комплексов 1-10

Комплекс	Условия	λ_{\max} , нм	$\Phi_{эм}$	τ , мкс (амплитуда)	Конвексия ловушки, %	
					3 часа	5 часов
1	порошок	765	<0.005	$\tau_1 = 17$ (0.14), $\tau_2 = 9.3$ (0.02) $\tau_3 = 1.9$ (0.84)	4	
2	порошок	785	<0.01	$\tau_1 = 19$ (0.25), $\tau_2 = 11$ (0.20) $\tau_3 = 0.9$ (0.55)	12	
3	порошок	666	26	$\tau_1 = 96$ (0.71), $\tau_2 = 26$ (0.29)	16	
4	порошок	723	0.34	$\tau_1 = 228$ (0.7), $\tau_2 = 174$ (0.3)	3	7
	ацетонитрил	735	<0.01	$\tau_1 = 9.8$ (0.2), $\tau_2 = 3.0$ (0.8)		
5	порошок	708	0.29	$\tau_1 = 185$ (0.7), $\tau_2 = 86$ (0.3)	10	26
	ацетонитрил	717	0.26	243		
6	порошок	662	0.44	$\tau_1 = 135$ (0.6), $\tau_2 = 56$ (0.4)	20	30
	ацетонитрил	667	0.65	305		
7	порошок	719	0.13	$\tau_1 = 127$ (0.3), $\tau_2 = 75$ (0.7)	4	14
	ацетонитрил	723	<0.01	$\tau_1 = 9.2$ (0.1), $\tau_2 = 2.6$ (0.9)		
8	порошок	718	0.13	$\tau_1 = 124$ (0.3), $\tau_2 = 52$ (0.7)	9	17
	ацетонитрил	750	0.17	179		
9	порошок	657	0.62	$\tau_1 = 183$ (0.6), $\tau_2 = 57$ (0.4)	9	21
	ацетонитрил	665	0.60	263		
10	порошок	704	0.12	$\tau_1 = 6.0$ (0.03), $\tau_2 = 41$ (0.19) $\tau_3 = 167$ (0.78)	-	-
	ацетон	707	0.24	154		

Широко известно, что кислород является эффективным тушителем красной фосфоресценции. Этот эффект менее заметен в твердом теле, однако, в растворе наличие даже небольшой концентрации кислорода ведет к резкому снижению люминесценции. Эффект тушения возникает вследствие взаимодействия возбужденного состояния люминофора с кислородом, находящимся в триплетном состоянии. При этом энергия передается на кислород, что приводит к его переходу в активную синглетную форму. В данной работе была использована реакция взаимодействия «ловушки» (2,3-дифенил-*para*-диоксен) с синглетным кислородом. Детектирование продукта реакции (этиленгликоль дибензоата) производится по спектрам ^1H ЯМР после нескольких часов облучения светом с длиной волны больше 400 нм. Эффективность конверсии «ловушки» 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. Так, среди всех приведенных данных самыми выдающимися показателями эффективности генерации синглетного кислорода обладает кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$, проявляющий самые высокие фотофизические характеристики. Стоит отметить, что синглетная форма кислорода является чрезвычайно активной части-

цей и при взаимодействии с биологическими молекулами способна их разрушать. Данный факт интересен с точки зрения применения кластерных комплексов и материалов на их основе, что будет отдельно обсуждаться ниже.

Материалы на основе полистирола и кластерных комплексов. Основная направленность данной работы – это изучение возможности применения кластерных комплексов в различных областях. Из литературы известно, что октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена склонны к гидролизу, что затрудняет их использование в озвученных областях. Существует множество способов повышения инертности соединений: использование в качестве лигандов дендримерные структуры; включение в неорганическую матрицу, такую, как диоксид кремния; иммобилизация в органическую матрицу. Нами был использован последний метод. В качестве матриц были выбраны кислород-непроницаемая матрица полистирола (PS) и кислород-проницаемая матрица сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена (Ф-32Л).

На основе матрицы полистирола двумя методами получены полимерные частицы, содержащие различные функциональные группы, способные координироваться к кластерному комплексу, а именно, -SH, -COOH и -Рy.

В первом случае сначала получены частицы PS-SH по методике [2], которые далее были пропитаны раствором кластерных комплексов $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I). По данным элементных анализов для итоговых образцов $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}@\text{PS-SH}$ соотношение $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}$ к S равно 1:18, 1:19, и 1:20, соответственно. Материалы представляют собой сферические частицы с диаметром около 880 нм, что было подтверждено методами фотон-корреляционной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Во втором случае мы использовали метод радикальной сополимеризации стирола с функциональными мономерами – метакриловая кислота (-COOH) и 4-винилпиридин (-Рy), в присутствии кластерных комплексов **1-3**, инициатора радикальной полимеризации (*трет*-бутилпероксibenзоат) и поверхностно-активного вещества (поливинилпирролидон). Реакция полимеризации проводится в инертной атмосфере при температуре 80°C. Изучено влияние количества кластерного комплекса на процесс полимеризации. Так, при наличии 1 мас.% комплекса рост молекулярной массы полимерных цепей снижается примерно вдвое, тогда как 10 мас.% практически полностью останавливает реакцию сополимеризации. Конверсия мономеров в этом случае не достигает 20%, тогда как при полимеризации без кластерного комплекса за 24 часа наблюдается конверсия на уровне 80-85%. Комплексы выступают в роли ингибитора радикальной полимеризации. Ввиду наблюдающегося ингибирования материалы, с добавлением 1 мас.% были выбраны как оптимальные, время проведения реакции – 24 часа. В итоге были получены все материалы $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{1\%}@\text{PS-COOH}$ и $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{1\%}@\text{PS-Py}$. Выявлено, что в случае образцов $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{1\%}@\text{PS-Py}$ в полимерную матрицу включается заметно большее количество комплекса.

Все полученные образцы исследованы на наличие люминесцентных свойств. Записаны спектры люминесценции, определены квантовые выходы и времена жизни люминесценции полученных материалов. $\{Mo_6I_8\}@PS-SH$ и $\{Mo_6I_8\}'@PS-COOH$ показывают относительно высокие значения интенсивности люминесценции, квантовый выход составляет 0,04 и 0,005, соответственно. Остальные представители ряда проявляют едва заметные фотолюминесцентные характеристики, что, по-видимому, связано со слабовыраженными люминесцентными свойствами исходных кластерных комплексов. Выяснилось, что $\{Mo_6X_8\}'@PS-Py$ не проявляют детектируемых фотофизических показателей. Известно, что образование ковалентной связи между кластерным комплексом и азотом пиридинового лиганда вызывает снижение люминесцентных свойств. Более того, стоит отметить, что матрица полистирола, за счет наличия сопряженной π -системы, снижает люминесцентные характеристики комплексов. 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. 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.

Ввиду того, что полученные материалы в перспективе могут быть применимы на живых системах, токсичность является одним из основных первичных критериев отбора. Важно, чтобы используемый препарат не наносил существенного вреда организмам и клеточным культурам. Мы исследовали токсичность всех образцов $\{Mo_6X_8\}@PS-SH$, $\{Mo_6I_8\}@COOH$ и $PS-COOH$ при помощи МТТ-теста. Суть метода заключается в превращении МТТ-реагента в фиолетовый формазан под действием клеточных редуктаз. Ввиду того, что участвовать в этом превращении могут лишь живые клетки, то количество полученного продукта напрямую коррелирует с количеством живых клеток. Формазан образуется в виде кристаллов фиолетового цвета, которые затем растворяют в ДМСО и по соотношению значений поглощения исследуемого и контрольного (клетки инкубируются без добавления препарата) образцов определяют процент выживших клеток. Показано, что все проверенные образцы не проявляют заметного цитотоксического эффекта. На рис. 4 представлены данные для наиболее люминесцентных материалов и для их аналогов без добавления кластерного комплекса.

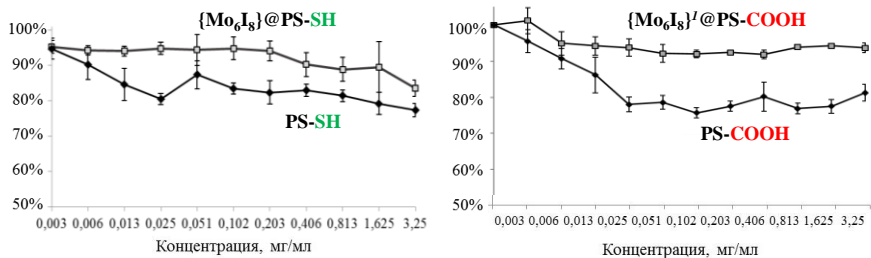


Рис. 4. Влияние материалов на пролиферацию клеток Нер-2

Материалы на основе матрицы Ф-32Л и кластерных комплексов.

Матрица полистирола оказалась хорошим модельным объектом, однако было замечено, что во всех случаях происходит резкое тушение люминесцентных свойств, что снижает конкурентоспособность материалов. Более того, матрица полистирола является кислород-непроницаемой, что не позволяет использовать свойства кластерных комплексов в полной мере. Таким образом, нами было решено исследовать матрицу, которая не содержит ароматических π -систем и является кислород-проницаемой. Выбор был сделан в пользу растворимого в сложных органических эфирах сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена. Подобные материалы являются перспективными кандидатами на роль матрицы, в которую можно включить кластерный комплекс. Преимущество обеспечивается, во-первых, кислородной проницаемостью материала, а во-вторых, чрезвычайной инертностью полимера к воздействиям извне.

Большинство кластерных комплексов молибдена либо слабо растворимы, либо вообще нерастворимы в сложных эфирах (этилацетат и бутилацетат). Для дальнейшего применения материалов необходимо получить однородные образцы. Мы предположили, что два подхода способны помочь решить данную проблему и придать кластерным комплексам растворимость. Исходя из того, что полимер представляет собой длинные цепи, наличие подобных длинных цепей в кластерном комплексе может с одной стороны, помочь увеличить растворимость кластерного комплекса в сложных эфирах, с другой стороны, увеличить смешиваемость раствора кластерного комплекса с самим полимером.

В первом подходе мы синтезировали кластерные комплексы, содержащие длинные неразветвленные алифатические фрагменты в катионе. Из кластерных комплексов был выбран $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ (**6**), обладающий выдающимися фотофизическими свойствами, и два его аналога, у которых заряд аниона компенсируют триметиллауриламмониевый $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ = $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}^+$ диметилдиоктадециламмониевый $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$ = $\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{N}^+$ катионы. Таким образом, было получено два новых соединения: $(\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$, (**12**) и $(\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$, (**13**). К сожалению, увеличения растворимости не произошло. Тем не менее,

на основе кластерных комплексов **6**, **12** и **13** и Ф-32Л были получены гетерогенные материалы при помощи диспергирования комплекса в сложном эфире с добавлением полимера и последующим упариванием растворителя.

Второй способ модификации заключается в замещении внешних лигандов. В ходе проверки растворимости кластерных комплексов, экспериментально замечено, что кластерные комплексы, в составе которых есть остатки перфторированных органических кислот имеют более высокую растворимость в бутилацетате, которая увеличивается также и при удлинении алифатической части. Приняв это во внимание, мы получили кластерный комплекс $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6]$ (**14**), у которого лиганды представляют собой остаток перфтороктановой кислоты. Состав кластерного комплекса был подтвержден методом масс-спектрометрии и ^{19}F ЯМР. К сожалению, кристаллов, пригодных для РСА не получено. Растворимость комплекса **14** в этилацетате и в бутилацетате составляет ~40 мг/мл.

Пленочные материалы 6@Ф-32Л, 12@Ф-32Л и 13@Ф-32Л. На основе кластерных комплексов **6**, **12** и **13** были получены пленочные образцы в различных концентрациях. Материалы получены диспергированием кластерных комплексов вместе с полимером в растворе бутилацетата или этилацетата с последующим упариванием. Полученные образцы выглядят однородными, но, непрозрачными, и в толще пленки видны вкрапления кластерного комплекса. В этом случае концентрация кластерного комплекса может варьироваться в широких пределах.

Пленочные материалы 14@Ф-32Л. Смешением растворов комплекса **14** и полимера в бутилацетате или этилацетате было получено большое количество образцов с концентрациями комплекса от 0 % до 10 мас.%. Стоит отметить, что оптимальная концентрация кластерного комплекса составляет 5 мас.%, так как при увеличении концентрации происходит образование маслянистых капель после удаления растворителя. Все материалы обладают хорошо заметной ярко-красной люминесценцией. Помимо пленочных материалов, в ходе работы был получен ряд материалов различной морфологии: нано- и микроразмерные частицы, а также микроволокна. Максимальная и оптимальная концентрации определены в каждом случае отдельно.

Микроразмерные волокна 14@Ф-32Л. Микроразмерные волокна получены методом электроспиннинга из смеси кластерного комплекса **14** и полимера в бутилацетате. Максимальная концентрация, которая была выбрана для них, также равняется 5 мас.%. 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. Из волокон были получены сеточки, которые изучены методами сканирующей электронной и конфокальной микроскопий. Волокна однородны по размеру (размер – 0.5-2 мкм с утолщениями до 5-7 мкм) и проявляют красную люминесценцию по всему объему образца.

Микро- и наночастицы 14@Ф-32Л. Метод получения заключается в том, что образуются мицеллы раствора этилацетата с полимером (как с кластером, так и без) в воде, которые дополнительно стабилизированы за счет поверхностно активных веществ (ПАВ). Частицы можно разделить на фракции с различными размерами при помощи центрифугирования. Так нами получены частицы с диаметром около 800 нм и 100-250 нм, что подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии и фотон-корреляционной спектроскопией. Стоит отметить, что выход частиц маленького размера невелик и составляет порядка 2.5 %, тогда как более крупных частиц около 65 %. Важно отметить, что в случае частиц нам удалось существенно повысить концентрацию кластерного комплекса в материале вплоть до 15 мас. %.

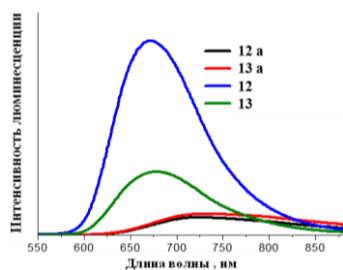


Рис. 5. Спектры люминесценции кластерных комплексов

Люминесцентные характеристики для кластерных комплексов 12-14. Для сравнения люминесцентных свойств кластерных комплексов **12** и **13** с исходными комплексами $(C_{12}H_{25}(CH_3)_3N)_2[Mo_6I_8I_6]$ (**12a**) и $((C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2N)_2[Mo_6I_8I_6]$ (**13a**) мы записали их спектры люминесценции (Рис. 5) и вычислили значения квантовых выходов и времен жизни. Замечено, что при увеличении длины катиона и увеличении количества длинных алифатических остатков фотофизические показатели падают. Незначительное уменьшение характеристик наблюдается для комплексов $[Mo_6I_8I_6]^{2-}$. В то же время для $[Mo_6I_8(OTs)_6]^{2-}$ при введении в катион одной группы с C_{12} уменьшается время жизни люминесценции с 300 мкс до 85, но значение квантового выхода при этом остается на том же уровне. При наличии двух групп C_{18} происходит снижение значений квантового выхода с 0.65 до 0.38 и времени жизни люминесценции до 20 мкс.

Как выяснилось, кластерный комплекс **14** обладает рекордными показателями люминесценции, в частности квантовый выход люминесценции комплекса в деаэрированном растворе в ацетонитриле составил 0.89. Профили и длины волн максимума эмиссии являются характерными для данного класса веществ. Также нами была изучена стабильность комплекса **14** при длительном облучении светом, так называемая «фотовыгораемость». Показано, что кластерный комплекс устойчив под действием света с длиной волны больше 400 нм по меньшей мере в течение 5 часов. Этот факт подтверждает перспективность использования кластерного комплекса в условиях постоянного освещения. На примере микрочастиц были также изучены фотофизические показатели порошковых образцов. Полученные материалы показывают высокие показатели люминесценции с квантовыми выходами вплоть до 0.48. Сохранение яркой люминесценции в присутствии кислорода объясняется частичным

экранированием кластерного комплекса матрицей от воздействий окружающей среды. Кроме того, мы не наблюдали изменений значений максимума эмиссии (~660 нм), что говорит о том, что, по-видимому, не происходит изменения строения кластерного комплекса, и в результате получается смесь комплекса и полимера.

Как уже отмечалось ранее, полимер Ф-32Л обладает кислородной проницаемостью, что мы показали по тушению люминесценции полимерных материалов **6@Ф-32Л**, **12@Ф-32Л**, **13@Ф-32Л** при увеличении количества кислорода в атмосфере. Для материала **14^{5%}@Ф-32Л** также была показана зависимость тушения люминесценции и определена K_{sv} (константа Штерна-Фольмера) процесса взаимодействия возбужденной формы кластерного комплекса с триплетной формой кислорода по уравнению Штерна-Фольмера: $\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [O_2] = 1 + K_{sv} [O_2]$, откуда $K_{sv} = 0.376$.

Антибактериальная активность материалов 6@Ф-32Л и 14@Ф-32Л. Совокупность кислородной проницаемости полимерного материала и способности кластерных комплексов генерировать синглетный кислород позволяет предположить наличие антибактериальной активности итоговых образцов. Этот факт мы подтвердили на хорошо известных микроорганизмах внутрибольничных инфекций (Кишечная палочка, Золотистый стафилококк, Синегнойная палочка и Сальмонелла тифимуриум), которые часто вырабатывают иммунитет к воздействиям антибиотиков и наблюдается снижение чувствительности к антисептикам. Кроме того, в стенах медицинских учреждений возможна передача инфекции от больного к больному через необработанные зараженные поверхности. Мы считаем, что использование самостерилизующихся покрытий, антибактериальные свойства которых выражены в генерации активных, губительных для инфекций, форм кислорода под действием света (как видимого, так и УФ), поможет в борьбе в обоими аспектами проблемы.

В рамках диссертационной работы показана высокая эффективность в борьбе с микроорганизмами для всех изученных пленочных и сеточных образцов. Стоит отметить, что в экспериментах материалы **6^{1%}@Ф-32Л** и **14^{1%}@Ф-32Л** показали схожие данные, а при увеличении концентрации кластерного комплекса **6** до **6^{6%}@Ф-32Л** происходит гибель всех микроорганизмов. Однако в первом опыте было использовано большее количество микроорганизмов, а их количество после облучения оказалось равным количеству во втором опыте, следовательно, материал **6@Ф-32Л** в целом можно считать более эффективными. Возможно, данный факт связан с тем, что материал **6@Ф-32Л** по своей структуре неоднороден и твердая фаза кластерного комплекса расположена преимущественно у поверхности и, таким образом, за счет взаимодействия с большим количеством кислорода, проявляет более высокую эффективность генерации активных форм кислорода.

Для материалов в виде сеточек $14^{n\%}$ @Ф-32Л была получена серия образцов с концентрацией кластерного комплекса 0.1, 0.5, 1 и 5 %. Можно с уверенностью сказать, что 0,5 %-й образец уменьшает количество микробов при облучении в течение 20 минут на 65-95%. Дальнейшее увеличение содержания кластера не оказывает значимого влияния на численность микроорганизмов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложены методики и оптимизированы условия синтеза галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I , $\text{L} = \text{NO}_3^-, \text{OTs}^-, \text{PhSO}_3^-$; $\text{X} = \text{I}$, $\text{L} = \text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-$. Изучены фотофизические характеристики полученных комплексов. Выявлено, что в ряду комплексов с кластерными ядрами $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$, $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ происходит повышение эффективности генерации синглетного кислорода, значений квантового выхода и времен жизни люминесценции. Показано, что комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO})_6$ имеет рекордно высокое значение квантового выхода люминесценции, равное 0.89.
2. Замещением терминальных NO_3^- лигандов в кластерном комплексе $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6$ при добавлении HCl получен комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6$. Показано, что квантовый выход люминесценции равен 0.24, что является максимальным значением среди известных смешанногалогенидных кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Химическим и электрохимическим окислением $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6$ в растворе был синтезирован и закристаллизован кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6\}$. Показано, что комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6\}$ является парамагнитным с g-фактором 2.01 и для него наблюдается эффект Яна-Теллера.
3. На основе кластерных комплексов молибдена и полистирола получены гибридные полимерные сферические частицы (от 0.5 до 1 мкм): методом радикальной полимеризации – $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}$ @PS-COOH, $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}$ @PS-Пу, методом пропитки – $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}$ @PS-SH. Определены их фотофизические параметры. Материалы $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}$ @PS-Пу не проявляют люминесцентных свойств. Показано, что максимальный квантовый выход люминесценции наблюдается для $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ @PS-SH и он равен 0.04.
4. Установлено, что кластерные комплексы выступают в роли ингибиторов в процессе радикальной полимеризации. Повышение концентрации кластерного комплекса в реакционной смеси приводит к снижению молекулярной массы полимерных цепей.
5. Показано, что полимерные материалы $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}$ @PS-SH и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ @PS-COOH в экспериментально достижимой концентрации (до 3.25 мг/мл) не оказывают существенного влияния на жизнеспособность клеточной культуры Нер-2.
6. Разработаны подходы к получению полимерных материалов различной морфологии на основе синтезированных кластерных комплексов и кислород-проницаемой матрицы – сополимера трифторхлорэтилена и дифторэтилена

(Ф-32Л). Получены пленочные материалы, микроволокна, микро- и наночастицы. Установлено, что материалы на основе кластерных комплексов и Ф-32Л проявляют высокую антибактериальную активность (вплоть до 100% гибели микроорганизмов).

7. Изучены фотофизические характеристики для микрочастиц $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(CF_3(CF_2)_6COO)_6]@Ф-32Л$. Показано, что материалы обладают рекордными значениями квантовых выходов для органических частиц, содержащих кластерные комплексы молибдена (вплоть до 0.48).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Efremova O.A., Shestopalov M.A., Chirtsova N.A., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Kitamura N., Brylev K.A., Sutherland A.J. A highly emissive inorganic hexamolybdenum cluster complex as a handy precursor for the preparation of new luminescent materials // Dalton Trans. – 2014. – V. 43. – P. 6021-6025.
2. Vorotnikova N.A., Efremova O.A., Tsygankova A. R., Brylev K.A., Edeleva M.V., Kurskaya O.G., Sutherland A.J., Shestopalov A.M., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Characterization and cytotoxicity studies of thiol-modified polystyrene microbeads doped with $[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]^{2-}$ (X=Cl, Br, I) // Polym. Adv. Technol. – 2016. – V. 27. – No. 7. – P. 922-928.
3. Efremova O.A., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A., Vorotnikova N.A., Novozhilov I.N., Kuratieva N.V., Edeleva M.V., Benoit D.M., Kitamura N., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Sutherland A.J. Octahedral molybdenum cluster complexes with aromatic sulfonate ligands // Dalton Trans. – 2016. – V. 45. – P. 15427-15435.
4. 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. Comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – P. 11738-11747.
5. Vorotnikova N.A., Edeleva M.V., Kurskaya O.G., Brylev K.A., Shestopalov A.M., Mironov Y.V., Sutherland A.J., Efremova O.A., Shestopalov M.A. One-pot synthesis of $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ -doped polystyrene microbeads in the conditions of free-radical dispersion polymerisation // Polym. Int. – 2017. – V. 66. – No. 12. – P. 1906-1912, DOI: 10.1002/pi.5473.

Список цитируемой литературы

- [1] Braack P., Simsek M. K., Preetz W. Synthesis, crystal structures, and vibrational spectra of $[(Mo_6X_8)Y^a_6]^{2-}$; $X^i = Cl, Br$; $Y^a = NO_3, NO_2$ // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1998. - V. 624. - No. 3. - P. 375-380.
- [2] 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.

Благодарности

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

ВОРОТНИКОВА Наталья Андреевна

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 13.12.2017.

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 433

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090