На правах рукописи

Конькова Анна Вадимовна

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНОГО ФРАГМЕНТА $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ (Q = O, S) С ЛИГАНДАМИ АЗОЛЬНОГО РЯДА

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Новосибирск – 2026

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

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Воротникова Наталья Андреевна

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, член-корреспондент РАН
Шевельков Андрей Владимирович
ФГБОУ ВО Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова,
заведующий кафедрой неорганической химии

кандидат химических наук
Семенов Николай Андреевич
ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
заведующий лабораторией гетероциклических соединений

Ведущая организация:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится «28» октября 2026 г. в 12 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, 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 «10» сентября 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета доктор химических наук, доцент А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Биядерные кластерные фрагменты $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ (Q = O, S) являются фундаментальными строительными блоками в современной неорганической химии. Сочетая в себе черты классических координационных соединений и кластеров со связью металл-металл, они служат основой для конструирования разнообразных полиядерных архитектур – от простых комплексов до сложных полиоксометаллатов (ПОМ). Интерес к таким системам обусловлен их уникальными каталитическими, электрохимическими и магнитными свойствами, что открывает широкие перспективы для создания функциональных материалов, в том числе в области катализа, молекулярной электроники и биомедицины.

Ключевым фактором, определяющим структуру и свойства конечных соединений, является природа органических лигандов. В этом контексте особого внимания заслуживают N-донорные гетероциклы азольного ряда – пиразол, 1,2,3- и 1,2,4-триазолы. Их способность к депротонированию с образованием мостиковых форм, наличие нескольких донорных атомов и возможность реализации нековалентных взаимодействий делают их идеальными кандидатами для направленной сборки гибридных кластерных систем. Несмотря на очевидный потенциал, химия комплексов на основе $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$с азолами остается практически неизученной. В литературе описаны лишь единичные примеры таких соединений, полученных, как правило, с низкими выходами, а сведения об их свойствах и поведении в растворах фрагментарны или отсутствуют.

Таким образом, разработка методов синтеза, установление закономерностей формирования и детальное изучение физико-химических и биологических свойств новых комплексных соединений на основе структурного фрагмента $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$с лигандами азольного ряда является актуальной задачей, имеющей значение как для фундаментальной химии кластеров и ПОМ, так и для поиска новых функциональных материалов.

Степень разработанности темы

В литературе широко представлены методы получения и различной модификации функциональных ПОМ, в том числе гибридных, которые проявляют каталитические свойства. Комбинируя ПОМ с кластерными соединениями, можно получить эффективные фото- и электрокатализаторы процесса генерации водорода из воды.

Однако ПОМ на основе биядерных кластерных фрагментов $\{Mo_2O_4\}^{2+}$ практически не изучены. Было показано только два примера таких соединений: полиоксометаллат состава $[Mo_8(pz)_6O_{18}(pzH)_6]$, в котором биядерные остовы $\{Mo_2O_4\}^{2+}$ связаны с атомами Mo^{VI} через мостиковые атомы кислорода и мостиковые пиразолат ионы, и $[Mo_8O_8(\mu_2$-

$O)_{12}(1,2,3\text{-trz}H)_8]$, в котором $\{Mo_2O_4\}^{2+}$ связаны мостиковыми триазолами. Также известно немного больше примеров соединений, где присутствует координация пиридин-производных лигандов к биядерным $\{Mo_2O_4\}^{2+}$ фрагментам, а их сборка происходит за счет мостиковых атомов кислорода. Получение таких соединений зачастую происходит с низкими выходами. Хотелось бы отметить, что практически не изучены свойства данных соединений, их растворимость и стабильность в водных растворах, что важно для дальнейшего изучения биологических свойств соединений.

В химии гибридных тио- соединений особый интерес проявляют к соединениям, которые содержат координированные анионы карбоновых кислот. Фрагмент $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$ является важным структурным мотивом в синтезе циклических оксотиометаллатов, представленных в виде $[(\{Mo_2O_2S_2\}(OH)_2)_nL_m]^{q-}$ (где n = 3–10, m = 1–4, в зависимости от лиганда L, а q обозначает заряд). Образование этих циклических соединений является результатом самоконденсации фрагментов $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$ в водной среде с pH от 5 до 7, при этом размер цикла определяется природой лиганда L. В основном в качестве лигандов-матриц используются анионы карбоновых кислот, имеющие жесткую или гибкую структуру. Было показано, что такие соединения в перспективе могут стать подходящими компонентами каталитических систем, в том числе в реакциях получения водорода. Однако примеров соединений с пиразолом и триазолами в литературе не представлено. Поэтому данная диссертационная работа направлена на разработку методов синтеза соединений на основе фрагментов $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ (Q = O, S) с пиразолом и триазолом и изучение свойств, полученных соединений.

Цель диссертационной работы

Получение и детальная характеризация комплексных соединений на основе структурного фрагмента $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ (Q = O, S) с лигандами азольного ряда.

Для достижения этой цели были поставлены **следующие задачи**:

- Разработать методы синтеза комплексных соединений на основе структурного фрагмента $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ (Q = O, S) с пиразолом, 1,2,3- и 1,2,4-триазолами;
- Провести детальную характеризацию полученных соединений набором физико-химических методов анализа (РСА, РФА, ЯМР, масс-спектрометрия и др.);
- Изучить стабильность полученных соединений в водных растворах при различных pH;
- Изучить физико-химические свойства соединений, включая окислительно-восстановительные;
- Изучить биологические свойства стабильных в воде соединений.

Научная новизна

В работе разработаны методы синтеза 14 новых комплексных соединений на основе фрагмента $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ (Q = O, S) с азольными лигандами. Впервые показано, что гибридные полиоксометаллаты (ПОМ) с общей формулой $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}L_8]$ (L = μ–pz, μ-1,2,3-trz или μ-1,2,4-trz) образуются в расплаве лиганда при ампульном синтезе, что позволило получить новый "бочкообразный" структурный мотив с выходами >90%.

Благодаря растворимости и стабильности $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}L_8]$ в воде при нейтральном и щелочном pH, изучена их биологическая активность. МТТ-тест показал, что соединения малотоксичны для раковых (Hep-2) и здоровых (MRC-5) клеток (IC_{50} > 2 мМ, кроме соединения с триазолом на MRC-5: IC_{50} = 1.81 мМ). Противовирусные исследования выявили активность пиразольного комплекса против вируса гриппа A (H5N1) при концентрациях ≥62.5 мкМ.

Проведена замена катионов NH_4^+ на Bu_4N^+ с получением $(Bu_4N)_4[Mo_{12}O_{28}L_8]$ растворимых в органических растворителях. Методом ЦВА показано обратимое окисление обоих комплексов.

Оптимизирован синтез тиополиоксометаллата $[Mo_8O_8S_8(OH)_8(C_2O_4)]^{2-}$ с повышением выхода с 20% до 80% и сокращением времени синтеза с недель до нескольких часов. В реакции с пиразолом впервые получен циклический комплекс $[Mo_6O_6S_6(pz)_6(MoO_4)]^{2-}$, в котором связывание кластеров осуществляется через пиразолатные лиганды, а не OH-группы.

Показано, что синтез тиосоединений чувствителен к pH: при pH = 5 образуется $K_6[Mo_4O_4S_4(C_2O_4)_5]$ с выходом ~50%. Взаимодействие этого комплекса с азолами приводит к биядерным кластерам $[\{Mo_2O_2S_2\}(C_2O_4)_2L_2]^{2-}$ (L = pzH, 1,2,4-trzH).

Установлена последовательная трансформация кластера $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$ при нагревании $(pzH_2)_2[Mo_2O_2S_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ с пиразолом: от замещения аква-лигандов через образование димера $[\{Mo_2O_2S_2(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2]$ до частичного замещения μ-S на μ-O или полного распада с формированием гибридной структуры $[Mo_8S_6O_{12}(pzH)_6(pz)_6]$.

Результаты вносят вклад в фундаментальную химию биядерных кластеров и гибридных ПОМ, а также демонстрируют перспективы их практического применения в биомедицине и катализе.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработанные методы получения новых кластерных комплексов и гибридных ПОМ на основе $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ (Q = O, S) с азолами вносят значительный вклад в область координационной химии и химии кластеров молибдена. Установленные закономерности формирования структур в зависимости от природы лиганда, условий синтеза и строения исходного соединения могут быть использованы для направленного синтеза ана-

логичных систем с другими металлами и лигандами.

Методология и методы исследования

Методология исследования включает в себя разработку метода синтеза новых комплексов на основе $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ (Q = O, S), выделение их в виде индивидуальных соединений, получение монокристаллов, изучение состава, строения и физико-химических свойств. Для достоверной характеризации соединений был использован набор физико-химических методов анализа: элементный анализ, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, электронная спектроскопия.

Положения, выносимые на защиту:

- Методы синтеза 14 комплексных соединений на основе структурного фрагмента $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ (Q = O, S) с пиразолом, 1,2,3- и 1,2,4-триазолами, детальная характеризация полученных соединений рядом физико-химических методов (РСА, РФА, ЯМР, масс-спектрометрия и др.);
- Данные по стабильности соединений $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}L_8]$ (L = pz, 1,2,3–trz или 1,2,4-trz) в водных растворах при различных pH;
- Результаты изучения окислительно-восстановительных и биологических свойств (цитотоксичность и противовирусная активность) соединений с анионами $[Mo_{12}O_{28}L_8]^{4-}$ (L = pz, 1,2,4-trz);
- Данные по реакционной способности $K(Me_4N)[Mo_8O_8S_8(OH)_8(C_2O_4)]$, $K_6[Mo_4O_4S_4(C_2O_4)_5]$ и $(pzH_2)_2[Mo_2O_2S_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ в реакциях с пиразолом.

Личный вклад автора

Диссертант принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме работы, выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Автором лично выполнены синтезы всех перечисленных в работе соединений и материалов, проведена обработка данных физико-химических анализов. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Публикации по теме диссертации

По теме работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы трех докладов.

Степень достоверности и апробация результатов исследований

Достоверность обсуждаемых результатов определяется воспроизводимостью экспериментальных данных, согласованностью результатов исследования, полученных различными физико-химическими методами,

а также с данными исследований других авторов. Информативность и значимость исследования подтверждается признанием мировым сообществом, а именно публикациями в высокоуровневых международных журналах.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует направлениям: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

Структура и объём диссертации

Работа изложена на 148 страницах, основной текст работы содержит 41 рисунок и 3 таблицы, Приложение содержит 60 рисунков и 3 таблицы. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, главы результаты и их обсуждения, благодарностей, выводов, списка цитируемой литературы (158 наименование) и приложения.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с планом научно-исследовательских работ. Работа поддерживалась грантом РНФ (грант № 22-23-00660).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы и описана степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, описаны методология и методы исследования, а также изложены основные положения, выносимые на защиту, и научная новизна полученных результатов.

В **первой главе** представлен обзор литературы, состоящий из четырех частей. В первой части рассматриваются биядерные фрагменты $\{Mo_2O_4\}^{2+}$ и $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$: история открытия, общие методики синтеза и комплексы с неорганическими и органическими лигандами. Вторая часть посвящена организации биядерных кластеров молибдена в полиоксометалатные и другие полиядерные структуры. Приведена классификация многоядерных структур на основе фрагмента $[Mo_2O_8]^{6-}$, включая димерные, циклические, каркасные и полимерные соединения. Третья часть описывает биядерные и полиядерные соединения, содержащие лиганды азольного ряда (пиразол, имидазол, триазолы), а также их применение в катализе и биомедицине. В четвертой части сформулированы выводы по литературному обзору, обосновывающие актуальность и цели

диссертационной работы.

Во **второй главе** описаны методики синтеза всех представленных в работе соединений и данные о применяемых методах анализа, в частности, РСА, РФА, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, ТГА, элементный анализ, циклическая вольтамперометрия.

В **третьей главе** обсуждаются полученные результаты работы в двух частях. В первой части рассмотрены соединения состава $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}L_8]$ (L = pz, 1,2,3-trz или 1,2,4-trz), их характеризация с помощью физико-химических методов анализа и изучение биологических свойств. Во второй части обсуждается замена катиона с аммонийного на тетрабутиламмонийный, а также окислительно-восстановительные свойства полученных солей. В третьей части описаны синтезы соединений на основе биядерного фрагмента $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$ и их детальная характеризация набором физико-химических методов анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нумерация кластерных комплексов, полученных в работе:

1 $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-pz})_8]\cdot 1.5pzH\cdot 4.5H_2O$

2 $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-1,2,4-trz})_8]\cdot 1.5(1,2,4\text{-trzH})\cdot 3H_2O$

3 $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-1,2,3-trz})_8]\cdot 4H_2O$

4 $(Bu_4N)_4[Mo_{12}O_{28}(pz)_8]\cdot 11.875H_2O$

5 $(Bu_4N)_4[Mo_{12}O_{28}(1,2,4\text{-trz})_8]\cdot 12.75H_2O\cdot 0.5trzH$

6 $K(Me_4N)[Mo_8O_8S_8(OH)_8(C_2O_4)]\cdot 7H_2O$

6a $(Me_4N)_2[Mo_8O_8S_8(OH)_8(C_2O_4)]\cdot 5.45DMF\cdot 2.55Me_2CO\cdot 0.5H_2O$

7 $K_6[Mo_4O_4S_4(C_2O_4)_5]\cdot 10H_2O$

8 $(pzH_2)_2[Mo_2O_2S_2(\eta^2\text{-}C_2O_4)_2(H_2O)_2]\cdot 3H_2O$

9 $K_{2-x}(Me_4N)_x[Mo_6O_6S_6(pz)_6(MoO_4)]\cdot 2pzH$

10 $K_2[Mo_2O_2S_2(C_2O_4)_2(pzH)_2]\cdot 0.5pzH\cdot 1.4H_2O$

11 $K_{1.5}H_{0.5}[Mo_2O_2S_2(C_2O_4)_2(trzH)_2]\cdot 2trzH\cdot H_2O$

12 $(pzH_2)_2[anti\text{-}Mo_2O_2(\mu\text{-}S)_2(pzH)_2(\eta^2\text{-}C_2O_4)_2]\cdot pzH$

13 $[\{Mo_2O_2S_2(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2]\cdot pzH$

14 $[\{Mo_2O_{2.765}S_{1.235}(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2]\cdot 2pzH$

15 $[Mo_8S_6O_{12}(pzH)_6(pz)_6]\cdot 0.6pzH$

Получение и характеризация соединений на основе фрагмента $\{Mo_2O_4\}^{2+}$

На первом этапе был опробован растворный метод синтеза. В качестве исходного соединения был выбран комплекс $(NH_4)_2[\{Mo_2O_4\}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]\cdot 3H_2O$, содержащий биядерный фрагмент $\{Mo_2O_4\}^{2+}$. Взаимодействие кластера $(NH_4)_2[\{Mo_2O_4\}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ с пиразолом в воде при температуре 100 °C привело к образованию соединения $(NH_4)_2[\{Mo_2O_4\}(C_2O_4)_2(pzH)_2]$ (рис. 1 а). Структура данного со-

единения была подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа. Соединение представляет собой биядерный кластер с координированными пиразол-лигандами. Концентрирование реакционной смеси приводит к выпадению кристаллического порошка комплекса (выход ∽ 60%), дифрактограмма которого совпадает с теоретической (рис. 1 б). Дополнительно чистота подтверждена элементным CHN анализом.

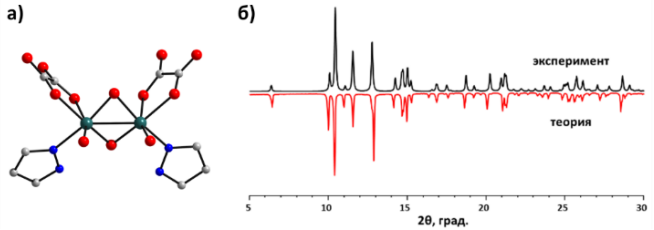

Рис. 1. (а) Кристаллическая структура кластерного аниона $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(pzH)_2]^{2-}$, (б) Теоретическая и практическая дифрактограммы соединения $(NH_4)_2[\{Mo_2O_4\}(C_2O_4)_2((pzH)_2]$

Поскольку проведение реакций в растворе не привело к образованию различных ПОМов на основе биядерных фрагментов, было продолжено исследование взаимодействие $(NH_4)_2[\{Mo_2O_4\}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]\cdot 3H_2O$ с органическими лигандами в расплаве лиганда ампульным методом.

Синтезы проводили в запаянной стеклянной ампуле в избытке соответствующего органического лиганда (пиразол, 1,2,3- или 1,2,4-триазол) при температуре 200 °C в течение 2 суток. В процессе реакции биядерные кластеры самоорганизуются в полиоксометаллатные комплексы вида $[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_8]^{4-}$ (L = пиразолат (pz) или триазолат (1,2,3-trz или 1,2,4-trz)), в которых шесть фрагментов $\{Mo_2O_4\}^{2+}$ связаны мостиковыми оксо- и органическими лигандами, структура которых будет рассмотрена далее.

Кристаллические продукты были получены с высоким выходом (>90%). Состав и структура соединений были подтверждены набором физико-химических методов. Комплексы хорошо растворимы в воде, ДМСО и ДМФА, но стабильны только в водных растворах.

Описание кристаллической структуры $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}L_8]$

Кристаллы $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}pz)_8]\cdot 1.5pzH\cdot 4.5H_2O$ (**1**), $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}1,2,4\text{-}trz)_8]\cdot 1.5(1,2,4\text{-}trzH)\cdot 3H_2O$ (**2**) и $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}1,2,3\text{-}trz)_8]\cdot 4H_2O$ (**3**), пригодные для рентеноструктурного анализа получены при медленном охлаждении реакционной смеси.

Согласно РСА, все кристаллы содержат аналогичный анионный мотив "бочкообразного" типа – $[Mo_{12}O_{28}L_8]^{4-}$, размеры этих анионов немного меньше, чем у хорошо известного ПОМ типа Доусона $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ (рис. 2). Эти соединения образованы биядерными кластерами $\{Mo_2O_4\}$,

связанными органическими лигандами, а также μ-O- и μ_3-O-лигандами. В структурах можно выделить два типа биядерных кластеров с различным лигандным окружением, расположенных в верхней и нижней частях "бочки" или на стенках "бочки" (рис. 2).

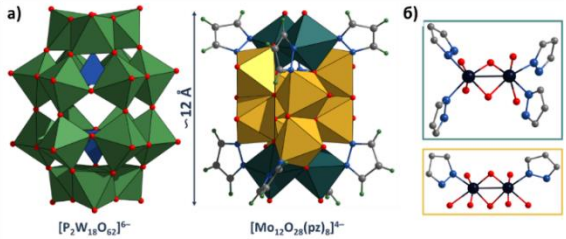

Рис. 2. а) Сравнение размера и структуры ПОМ $[Mo_{12}O_{28}L_8]^{4-}$ с ПОМ типа Доусона $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$. б) Различное лигандное окружение двуядерных кластеров в ПОМ

Соединение **1** кристаллизуется в тригональной пространственной группе *R* 3c (Z = 18) и содержит анион $[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-pz})_8]^{4-}$, четыре катиона аммония, 4,5 сольватных молекулы воды и 1,5 сольватных молекулы пиразола. Соединение **2** кристаллизуется в кубической пространственной группе $I\ \bar{4}3d$ (Z = 12) и содержит анион $[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-1,2,4-trz})_8]^{4-}$, четыре катиона аммония и десять сольватных молекул воды. Соединение **3** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P\ 2_1/n$ (Z = 4) и содержит анион $[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-1,2,3-trz})_8]^{4-}$, четыре катиона аммония и четыре сольватные молекулы воды.

ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия

Комплексы **1**, **2**, **3** были охарактеризованы в водном растворе методом ЯМР-спектроскопии (рис. 3 а). Спектр ^{1}H ЯМР соединения **1** содержит пять сигналов, относящихся к координированным пиразолатным лигандам (сигналы 3-5), и два сигнала от кристаллизационных молекул пиразола (сигналы 1 и 2).

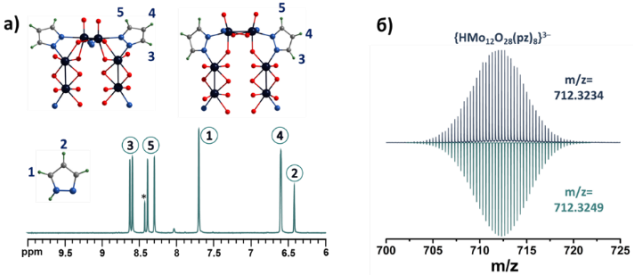

Рис. 3. а) Фрагмент ^{1}H ЯМР-спектра **1** в D_2O. б) Фрагмент масс-спектра **1** в H_2O, указывающий на форму $\{HMo_{12}O_{28}(pz)_8\}^{3-}$ (верхние спектры – экспериментальные данные, нижние спектры – расчетные). * - вероятно, примесь муравьиной кислоты, образующейся при разложении щавелевой кислоты в процессе синтеза

Когда пиразол координируется к молибдену, все сигналы протонов лиганда смещаются в более слабое поле. Сигналы протонов в положениях 3 и 5 (рис. 3 а) имеют больший сдвиг относительно сигнала 1 для свободного пиразола (Δ≈0,6-0,9 м.д.), чем сдвиг сигнала 4 относительно сигнала 1 (Δ≈0,2 м.д.), поскольку они наиболее близки к координационному узлу. Несмотря на кажущуюся симметричность соединений, в структуре комплексов присутствует два разных типа связывания биядерных кластеров в основании/вершине "бочки" с находящимися на стенках "бочки" (рис. 3 б): 1) связанные через два мостиковых оксо-лиганда и пиразолатный лиганды; 2) связанные через один мостиковый оксо-лиганд и пиразолатный лиганд. Это, по-видимому, приводит к удвоению сигналов от протонов в 3 и 5 положении пиразола (рис. 3).

Спектр HR-ESI-MS водного раствора соединения **1** содержит несколько анионных форм, таких как $\{HMo_{12}O_{28}(pz)_8\}^{3-}$ (m/z = 712,3234) (рис. 3 б) и биядерные фрагменты с меньшим количеством pz-лигандов, образующихся при ионизации.

Аналогичная ситуация наблюдается для соединения **2**. При координации 1,2,4-триазольного лиганда наблюдается сдвиг сигналов в сторону слабого поля (Δ≈0,6-0,9 м.д.). Спектры HS-ESI-MS также содержат ожидаемые анионные формы ПОМа, включая $\{HMo_{12}O_{28}(1,2,4\text{-trz})_8\}^{3-}$ и другие с меньшим количеством trz-лигандов.

В случае соединения **3** ^{1}H ЯМР-спектр соединения не может быть однозначно интерпретирован поскольку он содержит множество сигналов, указывающих на смесь продуктов. Тем не менее, масс-спектр водного раствора соединения **3** содержит те же анионные формы (например, $\{HMo_{12}O_{28}(1,2,3\text{-trz})_8\}^{3-}$, что подтверждает сохранение структуры комплекса в растворе. В структуре 1,2,3-триазола три атома азота находятся рядом друг с другом, что формально создает два возможных способа координации лиганда. В этом случае различная координация повлияет на положение третьего атома азота в структуре: или атом будет находиться вне ПОМа, или обращен к стенке "бочки". Поскольку в структуре имеется восемь таких лигандов, их относительное расположение приведет к образованию большого количества изомеров. По этой причине, а также в связи с тем, что полученный комплекс обладает значительно более низкой растворимостью в воде, дальнейших исследований этого соединения не проводилось.

Стабильность в водном растворе

Стабильность соединений в воде изучали по изменению УФ-видимых спектров в течение двух дней (C ≈ 1 мМ, разбавление в 60 раз). В дистиллированной воде (pH ≈ 6) оба соединения стабильны. В щелочной среде (NaOH, pH ≈ 12) профили спектров сохраняются; у соединения **2** изменения незначительны, у соединения **1** интенсивность падает на ~10 %, вероятно, из-за частичного осаждения.

Основные изменения наблюдаются в кислой среде (HCl, pH ≈ 2). Соединение **1** за два дня разрушается: раствор меняет цвет с оранжево-красного на синий, в спектре появляется полоса 500–1000 нм (образование «молибденовой сини»). Причина — протонирование пиразолатных лигандов, ведущее к диссоциации кластеров. Соединение **2** в кислой среде не растворяется, а выпадает в осадок; это объясняется протонированием триазолатных лигандов с образованием нейтральной формы $[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}1,2,4\text{-trz})_4(\mu\text{-}1,2,4\text{-trzH})_4]$, которая малорастворима. Дальнейшее снижение pH не растворяет осадок, а хлориды в составе отсутствуют (по данным ЭДС), что подтверждает нейтральность формы. При подщелачивании осадок растворяется с регенерацией исходного комплекса **2** (данные ^{1}H ЯМР).

Как правило, большинство ПОМов нестабильны в слабокислых или щелочных водных растворах, в то время как изученные соединения демонстрируют противоположную ситуацию, что связано как со структурой, основанной на биядерных кластерах, так и с их связями через мостиковые пиразолатные или триазолатные лиганды.

Биологические свойства

Цитотоксическое действие соединений **1** и **2** на культуры здоровых (MRC-5) и раковых (Hep-2) клеток были изучены с помощью MTT-теста (рис. 4). Согласно полученным данным, в исследованном диапазоне концентраций (до 2 мМ) ПОМы не приводят к гибели клеток, за исключением соединения **2** на клетках MRC-5, где была достигнута полумаксимальная концентрация ингибирования клеток (IC_{50}), равная 1,81 ± 0,04 мМ.

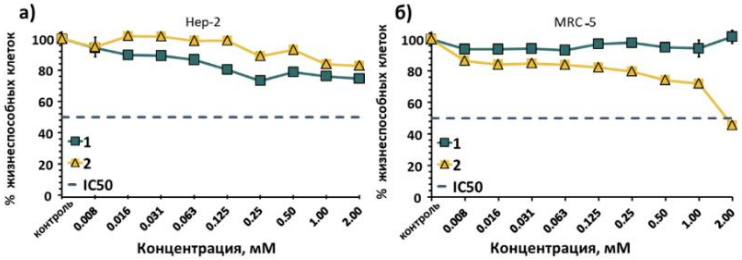

Рис. 4. Жизнеспособность клеток Hep-2 (а) и MRC-5 (б), инкубированных с соединениями **1** и **2**

Отсутствие токсичности позволило нам исследовать противовирусные свойства соединений. В качестве модельного вируса использовали штамм вируса гриппа А подтипа H5N1. Данный вирус может вызвать заболевание как у людей, так и у многих видов животных. Противовирусную активность оценивали по изменению жизнеспособности клеток MDCK (клетки почки собаки Madin-Darby) в присутствии вируса и ПО-

Ма (рис. 5), т.е. противовирусный эффект определялся косвенно. В отсутствие вируса соединения **1** и **2** не проявляют какого-либо существенного цитостатического эффекта на клетки MDCK (рис. 5 а). При тестировании в присутствии вируса противовирусный эффект соединения **1** был обнаружен при концентрациях выше 62,5 мкМ, в то время как соединение **2** не проявило никакого эффекта в тестируемом диапазоне концентраций (до 500 мкМ) (рис. 5 б). Рассчитанный IC_{50} для смеси соединения **1** и вируса равен 82,4 мкМ.

В настоящее время точный механизм противовирусного действия ПОМов не известен. Однако можно предположить, что дальнейшие исследования таких соединений могут способствовать разработке нового класса противовирусных средств, которые найдут свое применение в биологии и медицине.

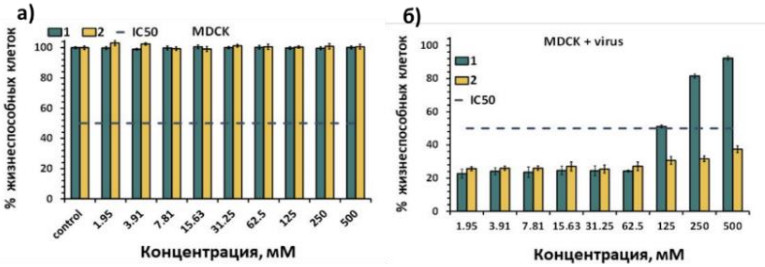

Рис. 5. Жизнеспособность клеток MDCK, инкубированных с соединением **1** или **2**, в отсутствие (а) или присутствии (б) вируса гриппа А, подтипа H5N1, определяемая МТТ-тестом

Замена катионов в соединениях $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_8]$

Полученные ранее аммонийные соли $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_8]$ растворимы только в воде, диметилсульфоксиде и N,N-диметилформамиде. Причем комплексы стабильны только в водных растворах при нейтральном (pH = 6) или щелочном pH (pH = 12). Однако, многие ПОМ схожего строения проявляют окислительно-восстановительные свойства, которые могут быть использованы в каталитических реакциях, в том числе в получении молекулярного водорода из воды. Первые эксперименты по исследованию свойств с помощью циклической вольтамперометрии для $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_8]$ в водном растворе как при нейтральном (электролит NaCl), так и щелочном pH (электролит NaOH) показали отсутствие каких-либо окислительно-восстановительных переходов во всем доступном для данного растворителя диапазоне потенциалов (от –1.0 до 1.0 В отн. Ag/AgCl) вне зависимости от концентрации соединений и скорости развертки. Для подтверждения влияния условий ЦВА эксперимента на поведение полученных соединений было предложено перейти в органический растворитель.

Для этого в первую очередь был проведено замещение катионов аммония на катионы тетрабутиламмония, чьи соли обычно обладают большей растворимостью в таких растворителях как ацетон, ацетонитрил и хлористый метилен. Добавление галогенидов тетрабутиламмония к водным растворам $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_8]$ не приводило к выпадению необходимого продукта независимо от соотношения реагентов, температуры и т.д. Более того, экстракция комплексов из водного раствора в хлористый метилен также не происходила. Подходящим методом для проведения замены катиона оказалось кипячение водных растворов комплексов с гидроксидом тетрабутиламмония, что приводило к частичному выпадению соединений $(Bu_4N)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_8]$ (L = pz (**4**) и 1,2,4-trz (**5**)), которые впоследствии были экстрагированы в хлористый метилен и выделены в чистом виде. В ходе данной реакции за счет щелочной среды Bu_4NOH и кипячения происходит частичное или полное удаление NH_4^+ из реакционной смеси (в виде $NH_3 \cdot H_2O$), что способствует образованию тетрабутиламмонийных солей. Сохранение структуры и состава анионной части комплексов было подтверждено набором физико-химических методов анализа, включая рентгеноструктурный анализ на монокристаллах, ^{1}H ЯМР спектроскопию и HR-ESI-MS.

Характеризация соединений $(Bu_4N)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_8]$

Монокристаллы, пригодные для РСА, были получены при путем охлаждения водного раствора (реакционной смеси). Согласно данным РСА соединения $(Bu_4N)_4[Mo_{12}O_{28}(pz)_8]\cdot 11.875H_2O$ **(4)** и $(Bu_4N)_4[Mo_{12}O_{28}(1,2,4\text{-}trz)_8]\cdot 12.75H_2O\cdot 0.5trzH$ **(5)** кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа $P\,2_1/c$.

Состав соединений был также подтвержден с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии в CD_3CN. В спектрах обоих соединений присутствуют сигналы как мостиковых органических лигандов, так и катионов тетрабутиламмония, а соотношение их интегральных интенсивностей хорошо соотносится с составом комплексов.

Сохранение анионных комплексов в растворе было также подтверждено с помощью масс-спектрометрии. Оба спектра содержат пять самых интенсивных сигналов, которые относятся к формам с восьмью лигандами ($\{(Bu_4N)H[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_8]\}^{2-}$ и $\{(Bu_4N)_2[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_8]\}^{2-}$), формам с семью лигандами ($\{[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_7]\}^{3-}$ и $\{(Bu_4N)[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_7]\}^{2-}$) и окисленной форме ($\{[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_8]\}^{3-}$), причем образование последних, как мы предполагаем, происходит в ходе ионизации, что часто наблюдается при исследовании комплексных соединений данным методом.

Окислительно-восстановительные свойства соединений $(Bu_4N)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_8]$

Окислительно-восстановительные свойства соединений были изучены методом ЦВА в ацетонитриле (рис. 6). Оба комплекса демонстрируют обратимое окисление с $E_{1/2}$ = 0.26 и 0.61 В относительно Ag/AgCl/3,5M KCl для **4** и **5** соответственно. При более высоких потенциалах сразу после наблюдаемого окисления присутствует более интенсивное необратимое окисление, которое приводит к разрушению комплекса.

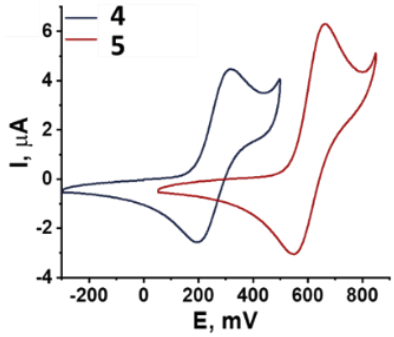

Рис. 6. ЦВА кривые соединений **4** и **5** в 0.1M растворе Bu_4NClO_4 в ацетонитриле. Электрод сравнения – Ag/AgCl/3,5M KCl, скорость развертки – 100 мВ/с

В области отрицательных потенциалов (∽ –1.0 В) присутствуют необратимые полосы восстановления, которые также приводят к разрушению комплексов. В литературе сообщается об окислении биядерных кластеров положительной области потенциалов, которое обычно имеет необратимый характер и связано с окислением атомов Mo^V в Mo^{VI}, что сопровождается разрывом связи Mo–Mo.

В нашем случае, поскольку биядерные кластеры прочно связаны между собой различными лигандами, окисление части атомов молибдена, по-видимому, не приводит к разрушению всей структуры.

На основе квантово-химических расчётов установлено, что атомы молибдена, расположенные в стенках “бочки”, вносят основной вклад в высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО), а энергии составляют –4.690 и –4.979 эВ для **4** и **5** соответственно, тогда как НСМО образована атомами в вершине и основании «бочки» и носит разрыхляющий характер. Энергетические щели ВЗМО–НСМО составляют 1,751 эВ для соединения 4 и 1,766 эВ для 5, что указывает на то, что окисление затрагивает биядерные кластеры на стенках, а восстановление ведёт к их деструкции.

Получение и характеризация оксотиомолибдатов на основе $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$

Полиоксотиометаллаты – особый подкласс полиоксометаллатов, характеризующийся частичным замещением атомов кислорода серой, которые представляют большой интерес благодаря разнообразным структурным особенностям и многообещающим каталитическим свойствам.

Получение и характеризация соединений 6 и 7

Для дальнейшей работы был выбран анионный циклический комплекс $[[Mo_8O_8S_8(OH)_8(C_2O_4)]^{2-}$ (рис. 7), который состоит из четырех фрагментов $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$. Фрагменты соединены мостиковыми гидроксолигандами, а оксалатный анион расположен в полости. Хотя комплекс известен с 2000 года, два метода синтеза, описанные в литературе, имеют ряд трудностей и ограничений. Оба подхода предполагают самоконденсацию биядерных кластеров $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$ (образующихся при растворении $K_{2-x}(Me_4N)_x[I_2Mo_{10}O_{10}S_{10}(OH)_{10}(H_2O)_5]$ в HCl) путем добавления щавелевой кислоты и доведения pH раствора до 4-5 раствором NaOH. Продукты реакции выделяли из раствора путем длительной кристаллизации (около одной недели). А выход продукта составил всего 20%.

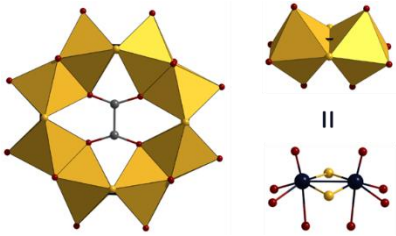

Рис. 7. Структура кластерного аниона $[Mo_8O_8S_8(OH)_8(C_2O_4)]^{2-}$

В данной работе был оптимизирован метод синтеза анионного комплекса $[Mo_8O_8S_8(OH)_8(C_2O_4)]^{2-}$ с целью изучения его реакций с азотистыми гетероциклами. Медленное доведение pH раствора до 7 с использованием 1 М раствора гидроксида калия приводит к осаждению кристаллического продукта $K(Me_4N)[Mo_8O_8S_8(OH)_8(C_2O_4)]\cdot 7H_2O$ **(6)** (рис. 7) с выходом 80%, фазовая чистота которого была подтверждена методом РФА, а также комплексом физико-химических методов. В результате было сокращено время получения соединения с одной недели до одного часа, а также значительно увеличен выход целевого продукта (с 20%, приведенного в литературе). Выдерживая реакционную смесь при pH ≈ 7 (до выпадения продукта в осадок) и температуре 5°C в течение нескольких дней, были получены кристаллы соединения **6**, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

Соединение **6** растворимо в полярных растворителях, включая воду, ДМФА и ДМСО. Медленная диффузия паров ацетона в раствор ДМФА соединения **6** приводит к кристаллизации соли $(Me_4N)_2[Mo_8O_8S_8(OH)_8(C_2O_4)]\cdot 5.45DMF\cdot 2.55Me_2CO\cdot 0.5H_2O$ **(6a)**. ЭДА полученного кристалла подтвердил отсутствие калия.

Добавление раствора гидроксида калия к реакционной смеси $(K_{2-x}(Me_4N)_x[I_2Mo_{10}O_{10}S_{10}(OH)_{10}(H_2O)_5]$ в 0,8 М водного раствора щавелевой кислоты) приводило к изменению цвета с красного на оранжевый только при pH, близком к 7. Поэтому было решено попробовать получить другие продукты при более низком значении pH. Выдерживание реакционной смеси при pH = 5 при 5°C в течение нескольких дней при-

вело к образованию крупных красных кристаллов соединения $K_6[Mo_4O_4S_4(C_2O_4)_5]\cdot 10H_2O$ **(7)** (выход ≈ 50%), пригодных для РСА. В соединении **7** два $[\{Mo_2O_2S_2\}(C_2O_4)_2]^{2-}$ фрагмента соединены оксалатным лигандом ($[(Mo_2O_2(\mu\text{-}S)_2(\eta^2\text{-}C_2O_4)_2)_2(\mu_4\text{-}C_2O_4)]^{2-}$) (рис. 8).

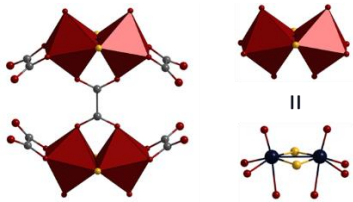

Рис. 8. Структура кластерного аниона $[Mo_4O_4Q_4(C_2O_4)_5]^{6-}$

Реакционная способность 6 и 7 в реакциях с пиразолом и 1,2,4-триазолом

Сначала было изучено взаимодействие **6** и **7** с пиразолом и триазолом в водном растворе путем добавления органических лигандов как во время синтеза исходных комплексов, так и путем проведения прямой реакции. При этом варьировалось соотношение реагентов, температура и время реакции. Кристаллизация продуктов реакции из водных растворов приводила к образованию либо кристаллов исходных соединений, либо аморфных продуктов неизвестного состава. В одном из случаев, после добавления пиразола во время синтеза **6**, образовался новый комплекс $(pzH_2)_2[Mo_2O_2S_2(\eta^2\text{-}C_2O_4)_2(H_2O)_2]\cdot 3H_2O$ **(8)**. В этом случае пиразол не действует как лиганд, но образует катион пиразолия в кислых условиях.

Поскольку координация пиразола и триазола не была достигнута, мы перешли к другим условиям для реакции **6** и **7** с органическими соединениями, а именно к реакциям в расплаве органического лиганда при высоких температурах.

Было показано, что в результате взаимодействия **6** с пиразолом при 140°C в запаянной стеклянной ампуле (с последующим охлаждением в течение суток), образуются монокристаллы соединения $(Me_4N)_2[Mo_6O_6S_6(pz)_6(MoO_4)]\cdot 2pzH$ **(9a).** Соединение **9** кристаллизуется в ромбической пространственной группе *P* nma. Структура полученного вещества представляет собой три звена $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$, соединенных в кольцо шестью мостиковыми пиразолатными лигандами, и молибдат-аниона $Mo^{VI}O_4^{2-}$, выступающего в качестве гостевого “лиганда” ($[(Mo_2O_2(\mu\text{-}S)_2)_3(\mu\text{-}pz)_6(\mu_6\text{-}MoO_4)]^{2-}$) (рис. 9 а, б).

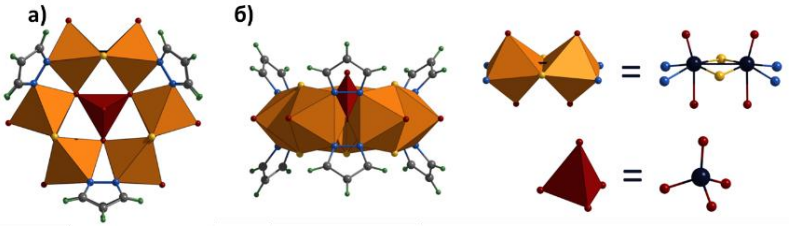

Рис. 9. Структура кластерного аниона $[Mo_6O_6S_6(pz)_6(Mo^{VI}O_4)]^{2-}$ в двух проекциях(а и б) и составных элементов

Анион молибдата, по-видимому, образуется при частичном разрушении исходного комплекса и его окислении кислородом воздуха. Соединение **9** является первым примером циклического оксотиомолибдата, в котором биядерные кластеры связаны мостиковыми органическими лигандами.

В структуре соединения **9**, в дополнение к анионному комплексу $[Mo_6O_6S_6(pz)_6(Mo^{VI}O_4)]^{2-}$, присутствуют два катиона тетраметиламмония и две со кристаллизационные молекулы пиразола. В комплексном анионе фрагмент Mo-O молибдат-аниона разупорядочен по двум положениям (занятость положений 0,3 и 0,7) из-за поворота вершины тетраэдра MoO_4 вниз или вверх относительно циклической молекулы.

При повышении температуры оказалось, что если проводить реакцию ниже 120°C, то медленное охлаждение реакционной смеси не приводит к получению кристаллических продуктов. С другой стороны, изменение времени (от 3 до 48 часов) реакции при 140°C привело к образованию других кристаллов, анализ которых с помощью РСА выявил присутствие того же аниона $[Mo_6O_6S_6(pz)_6(Mo^{VI}O_4)]^{2-}$ (обозначается как **(9б)**, фаза: *P* 2и как **(9в)** фаза: *P* 2/n). Однако качество кристаллов было недостаточным для определения катионов и точного сольватного состава. Рентгенофазовый анализ реакционных смесей показал, что рефлексы, принадлежащие фазам **9б** и **9в**, начинают появляться после 3 часов нагревания (рис. 10). Через 9 часов отчетливо видны рефлексы, относящиеся к фазе **9а**. Через 48 часов была обнаружена смесь рефлексов двух фаз **9а** и **9б.** Вероятно, что присутствие смеси продуктов обусловлено наличием разных катионов, поскольку исходное соединение **6** имеет смешанный катионный состав ($K_x(NMe_4)_{2-x}$), а также различным сольватным составом образующейся фазы
$K_x(NMe_4)_{2-x}[Mo_6O_6S_6(pz)_6(Mo^{VI}O_4)]\cdot$(сольват).

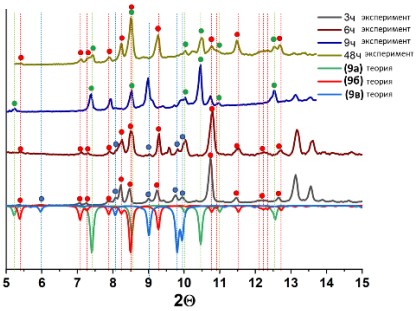

Рис. 10. Дифрактограмма соединений $K_x(NMe_4)_{2-x}[Mo_6O_6S_6(pz)_6(Mo^{VI})]$ в сравнении с теоретической для различных фаз, образующихся при изменении времени реакции с 3 до 48 часов

Несмотря на оптимизированные условия получения кристаллического продукта, нам не удалось выделить соединение **9** в виде одной фазы. Вещество нерастворимо в воде и во многих органических растворителях, за исключением ДМСО и ДМФА. Поэтому соединение было охарактеризовано с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии в ДМСО-d_6. На рисунке 11 помимо сигналов сольватированного пиразола (6,24 и 7,58 м.д.) присутствуют сигналы координированных пиразолатных лигандов: два дублета (8,36 и 8,27 м.д.) и два триплета (6,60 и 6,59 м.д.). Координация вызывает сдвиг всех сигналов в слабое поле, особенно для протонов в положениях 3 и 5, ближайших к центру координации. Из-за молибдат-аниона в центре цикла протоны лигандов по разные стороны плоскости становятся неэквивалентными, что проявляется в расщеплении сигналов. Слабые пики, вероятно, относятся к примесям комплексов другой нуклеарности или без молибдат-аниона.

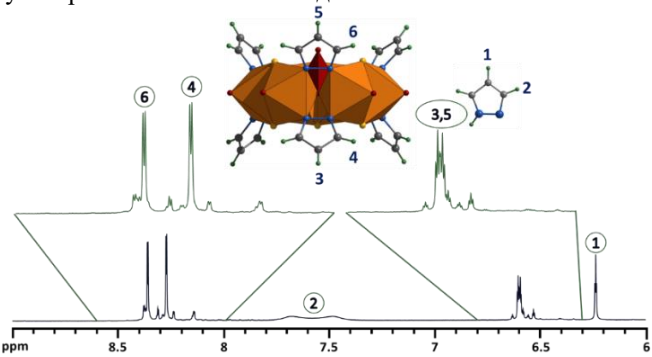

Рис. 11. ^{1}H ЯМР смеси продуктов, содержащих соединение **9** в ДМСО-d_6

В свою очередь, реакция соединения **7**, в структуре которого присутствует анион $[Mo_4O_4S_4(C_2O_4)_5]^{6-}$, с расплавом пиразола или триазола приводит к образованию кристаллов биядерных кластерных комплексов $K_2[Mo_2O_2S_2(C_2O_4)_2(pzH)_2]\cdot 0.5pzH\cdot 1.4H_2O$ **(10)** и $K_{1.5}H_{0.5}[Mo_2O_2S_2(C_2O_4)_2(trzH)_2]\cdot 2trzH\cdot H_2O$ **(11)**. Реакция протекает с вы-

соким выходом около 70% в течение 6 часов при температуре 140°C. Более длительное нагревание реакционной смеси или более высокие температуры приводят к разложению кластерных комплексов с образованием черных или коричневых аморфных соединений неизвестного состава. Согласно данным РФА, дифрактограммы кристаллических соединений хорошо согласуются с теоретическими, полученными по данным РСА.

В ходе реакции мостиковый оксалатный лиганд в **7** замещается двумя органическими лигандами (триазол координирован атомом азота в четвертом положении) с образованием аниона $[\{Mo_2O_2(\mu\text{-}S)_2\}(\eta^2\text{-}C_2O_4)_2L_2]^{2-}$.

В спектрах ^{1}H ЯМР соединений **10** и **11**, полученные как в D_2O, так и в DMSO-d_6, присутствуют только сигналы протонов органических лигандов, причём их химические сдвиги практически совпадают со сдвигами свободных лигандов, а пиразольные протоны в 3- и 5-положениях эквивалентны. Это указывает на диссоциацию комплексов в растворе, что, вероятно, и препятствует их синтезу в раствор

Таким образом, структура исходного соединения влияет на структуру образующихся соединений: сохранение циклической структуры или образование биядерных кластеров. Однако, полученное в данной части работы соединение $(Me_4N)_2[Mo^V_6O_6S_6(pz)_6(Mo^{VI}O_4)]$ не было выделено в чистом виде, а комплексы $K_2[Mo_2O_2S_2(C_2O_4)_2L_2]$ не стабильны в растворе. Поэтому дальнейшие исследования их окислительно-восстановительных свойств не проводились.

Реакционная способность 8 в реакциях с пиразолом

Ранее мы показали, что азолы (например, пиразол) могут выступать в роли органических лигандов, способных координироваться как терминально, так и мостиково. Кроме того, структура исходного кластерного комплекса существенно влияет на продукт реакции с азолами.

В частности, взаимодействие $[Mo_4O_4S_4(C_2O_4)_5]^{6-}$ с pzH приводит к образованию кластера $[Mo_2O_2S_2(pzH)_2(C_2O_4)_2]^{2-}$, тогда как реакция циклического $[Mo_8O_8S_8(OH)_8(C_2O_4)]^{2-}$ с pzH даёт циклический продукт $[Mo_6O_6S_6(pz)_6(MoO_4)]^{2-}$.

Продолжая эти исследования, мы изучили взаимодействие кластеров $\{Mo_2O_2S_2\}$ с пиразолом в расплаве лиганда, используя в качестве исходного соединения $(pzH_2)_2[Mo_2O_2S_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$(**8**). Полученная серия новых комплексных соединений на основе $\{Mo_2O_2S_2\}$-кластеров демонстрирует структурное разнообразие и гибкость данной системы (рис. 12).

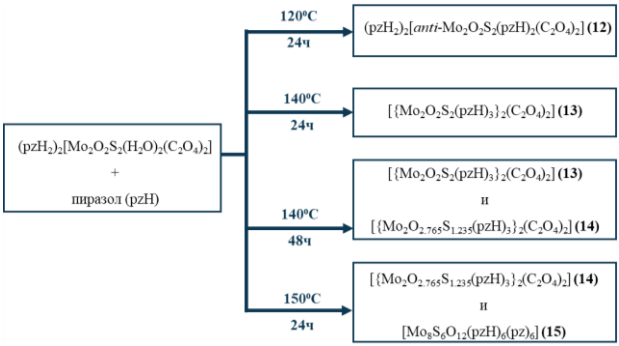

Рис. 12. Схематическое изображение проведенных реакций

Нами были изучены продукты реакции $(pzH_2)_2[Mo_2O_2(\mu\text{-}S)_2(H_2O)_2(\eta^2\text{-}C_2O_4)_2]$ с pzH в запаянных ампулах при температуре 120-150 °C в течение 24-48 часов. В этом исходном соединении катионом является только пиразолиевый катион, что, исключает возможность образования смеси продуктов с различным катионным составом, что наблюдалось при взаимодействии $K(Me_4N)[Mo_8O_8S_8(OH)_8(C_2O_4)]$ с pzH. Таким образом, реакция $(pzH_2)_2[Mo_2O_2S_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$с pzH при 120 °C в течение 24 часов привела к образованию соединения $(pzH_2)_2[anti\text{-}Mo_2O_2(\mu\text{-}S)_2(pzH)_2(\eta^2\text{-}C_2O_4)_2]\cdot pzH$ (**12**) (рис. 13 а). В ходе реакции аква-лиганды были заменены на пиразол, однако образуется анти-изомер (анти- и син-изомеры различаются расположением терминальных оксо-лигандов с двойной связью), который отличается от ранее полученного син-изомера $K_2[syn\text{-}Mo_2O_2(\mu\text{-}S)_2(pzH)_2(\eta^2\text{-}C_2O_4)_2]$ (рис. 13 б). Кристаллы, полученные при медленном охлаждении реакционной смеси, пригодны для монокристаллического рентгеноструктурного анализа. Дифрактограмма кристаллического порошка хорошо совпадает с теоретической, что подтверждает фазовую чистоту **12**, а элементный анализ подтверждает состав полученного соединения.

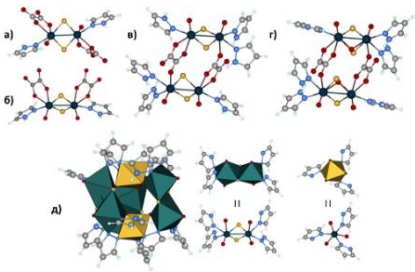

Рис. 13. Структура полученных ранее и описанных в данной главе кластерных комплексов:
$[anti\text{-}Mo_2O_2S_2(pzH)_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ (а),
$[syn\text{-}Mo_2O_2S_2(pzH)_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ (б),
$[\{Mo_2O_2S_2(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2]$ (в),
$[\{Mo_2O_{2.765}S_{1.235}(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2]$ (г) и
$[Mo_8S_6O_{12}(pzH)_6(pz)_6]$ (д).

При увеличении температуры реакции до 140 °C происходит более сложная реорганизация системы, что приводит к образованию димера $[\{Mo_2O_2(\mu\text{-}S)_2(pzH)_3\}_2(\mu\text{-}\eta^1{:}\eta^2\text{-}C_2O_4)_2]\cdot pzH$ **(13)**. Полученные соединения **12** и **13** нерастворимы в большинстве органических растворителей, а также в воде при разных pH раствора.

При проведении синтеза при температуре 140 °C в течение 48 часов происходит дальнейшая трансформация системы. Основным продуктом реакции (выход ∽ 46 %) является новая фаза соединения **13**, а именно $[\{Mo_2O_2S_2(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$. Кроме кристаллов этого соединения, также были получены крупные кристаллы нового соединения (выход ∽ 17 %) $[\{Mo_2O_2(\mu\text{-}O)_{0.765}(\mu\text{-}S)_{1.235}(pzH)_3\}_2(\mu\text{-}\eta^1{:}\eta^2\text{-}C_2O_4)_2]\cdot 2pzH$ (**14**) (рис. 13 г). Соединение **14** представляет собой сокристаллизат двух комплексов, структура которых аналогична соединению **13**, а именно $[\{Mo_2O_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}S)(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2]_{0.765}[\{Mo_2O_2(\mu\text{-}S)_2(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2]_{0.235}$. Это указывает на то, что реакция сопровождается заменой μ-S лигандов на μ-O, что ранее наблюдалось в литературе в ряде синтезов, проведенных в водных растворах. Кристаллы соединения **14** можно вручную отделить от соединения **13**, и оба продукта могут быть выделены в чистом виде, что было подтверждено методом РФА и элементным анализом.

При дальнейшем увеличении температуры синтеза до 150 °C в течение 24 часов происходит образование коричнево-черных порошков с небольшим количеством кристаллов **14** и нового соединения $[\{Mo_2O_2S_2(pzH)_2\}_3(\mu6\text{-}(MoO_3(pz)_3))_2]\cdot 0.6pzH$ **(15)** (рис. 13 д). Это соединение представляет собой гибридный полиоксометаллический кластер. Эти кластеры координированы двумя лигандами pzH и связаны через два фрагмента $Mo^{VI}O_3(pz)_3$, причем каждый фрагмент соединен с каждым биядерным кластером через один мостиковый O-лиганд и один мостиковый pz-лиганд. При длительном выдерживании реакционной смеси при 150 °C биядерные кластеры распадаются, поэтому выделить соединение **15** в чистом виде не удалось.

Таким образом, данное исследование показывает, что при повышении температуры и/или времени синтеза в реакции происходит последовательная трансформация кластера $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$. Полученные результаты демонстрируют структурное разнообразие биядерных кластерных комплексов и могут послужить основой для дальнейшего развития химии оксотиомолибдатов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза комплексных соединений на основе биядерного фрагмента $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ (Q = O, S) и лигандов азольного ряда (пиразол (pzH), 1,2,3-триазол (1,2,3-trzH) и 1,2,4-триазол (1,2,4-trzH)). По-

лучено и охарактеризовано 14 новых комплексных соединений, 7 из которых являются полиоксометаллатами.

2. Изучена стабильность соединений $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}L_8]$ (L = pz, 1,2,3-trz или 1,2,4-trz) в водных растворах при различных pH. Соединения $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}L_8]$ (L = pz, 1,2,4-trz) стабильны в нейтральном pH, что позволило изучить их биологические свойства (цитотоксичность и противовирусную активность). Показано, что комплексы обладают низкой токсичностью на культурах здоровых (MRC-5) и раковых (Hep-2) клеток. Также показано, соединение с пиразолом проявляет противовирусную активность против вируса гриппа А подтипа H5N1 при концентрациях выше 62,5 мкМ.

3. Получены растворимые в органических растворителях полиоксометаллаты $(Bu_4N)_4[Mo_{12}O_{28}L_8]$ (L = pz, 1,2,4-trz) путем замены катионов аммония в $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}L_8]$ на катионы тетрабутиламмония. Для полученных соединений изучены окислительно-восстановительные свойства и показано обратимое окисление при потенциале $E_{1/2}$ = 0.26 и 0.61, для L = pz, 1,2,4-trz соответственно.

4. Разработаны новые методы синтеза циклического полиоксотиометаллата $K(Me_4N)[Mo_8O_8S_8(OH)_8(C_2O_4)]$ и оксотиомолибдата $K_6[Mo_4O_4S_4(C_2O_4)_5]$, в котором два биядерных кластера соединены мостиковой связью. Получено новое соединение $K_x(NMe_4)_{2-x}[Mo^V_6O_6S_6(pz)_6(Mo^{VI}O_4)]$. Показано, что тетраядерный кластерный анион $[Mo_4O_4S_4(C_2O_4)_5]^{6-}$ превращается в биядерный кластер $[Mo_2O_2S_2(C_2O_4)_2L_2]^{2-}$ (L = pzH, 1,2,4-trzH), при проведении реакции в расплаве pzH или 1,2,4-trzH.

5. Установлено, что повышение температуры реакции взаимодействия $(pzH_2)_2[Mo_2O_2S_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ с пиразолом приводит к последовательной трансформации кластера. При 120 °C образуется анти-изомер $[Mo_2O_2S_2(pzH)_2(C_2O_4)_2]^{2-}$. При 140 °C – димерные комплексы $[\{Mo_2O_2S_2(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2]$ и $[\{Mo_2O_{2.765}S_{1.235}(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2]$. При 150 °C – гибридный кластер $[Mo_8S_6O_{12}(pzH)_6(pz)_6]$, содержащий фрагменты Mo^{VI}.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Konkova A.V.**; Savina I.V.; Evtushok D.V.; Pozmogova T.N.; Solomatina M.V.; Nokhova A.R.; Alekseev A.Y.; Kuratieva N.V.; Eltsov I.V.; Yanshole V.V.; Shestopalov A.M.; Ivanov A.A.; Shestopalov M.A. Water-Soluble Polyoxometal Clusters of Molybdenum (V) with Pyrazole and Triazole: Synthesis and Study of Cytotoxicity and Antiviral Activity. Molecules 2023, 28, 8079, 16 p.

2. **Конькова А.В.**; Евтушок Д.В.; Воротников Ю.А.; Ельцов И.В.; Яньшоле В.В.; Иванов А.А.; Шестопалов, М.А. Тетрабутиламмонийные Соли Полиоксометаллокластеров $[Mo_{12}O_{28}(\mu\text{-}L)_8]^{4-}$ с Пиразолат- и Триазолат-лигандами. ЖСХ 2024, 65(3), 124492, 10 с.

3. **Konkova A.V.**; Evtushok D.V.; Kuratieva N.V.; Ivanov A.A.; Shestopalov M.A. [$Mo_2O_2S_2$]-Based Oxothiomolybdates and Their Reactivity with Pyrazole and Triazole. J. Clust. Sci. 2024, 35, pp. 1601-1611.

4. **Konkova A.V.**; Evtushok D.V.; Shestopalov M.A.; Ivanov A.A. Synthesis and Structure of {$Mo_2O_2S_2$} Cluster Compounds with Pyrazole Ligands. Polyhedron 2025, 272, 117488, 6 p.

5. **Конькова А.В.**, Савина Ю.В., Иванов А.А., Шестопалов М.А. Гибридные полиоксометаллаты молибдена с гетероциклическими N-донорными лигандами. На конференции IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров, 04-07 окт. 2022, Нижний Новгород. – с.106.

6. **Konkova A.V.**, Ivanov A.A. Complex compounds based on the structural fragment {Mo_2O_4} with azole ligands. На конференции III Международный симпозиум «Нековалентные взаимодействия в синтезе, катализе и кристаллохимическом дизайне», 19-25 авг. 2024, Новосибирск. – p.66.

7. **Конькова А.В.**, Иванов А.А., Евтушок Д.В., Воротников Ю.А., Воротникова Н.А. Комплексные соединения на основе структурного фрагмента {$Mo_2O_2Q_2$}$^{2+}$ (Q = O, S) с лигандами азольного ряда На X Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2026» 16-21 авг. 2026, Новосибирск.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Воротниковой Наталье Андреевне за помощь в работе над материалом кандидатской диссертации и всему коллективу лаборатории Биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН. Автор благодарен Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по характеризации кластерных комплексов, коллегам из ИНХ СО РАН: к.х.н. Троицкой Ирине Баязитовне и к.х.н. Зубаревой Анне Петровне за проведение CHNS анализа, к.х.н. Куратьевой Наталье Владимировне за проведение рентгеноструктурного анализа. Автор благодарен к.б.н. Позмоговой Татьяне Николаевне (ИНХ СО РАН), к.б.н. Соломатиной Марии Владимировне и Ноховой Алине Рифкатовне (НИИ Вирусологии ФИЦ ФТМ) за проведение биологических исследований, к.х.н. Ельцову Илье Владимировичу (НГУ) за запись спектров ЯМР и обсуждение результатов и к.ф.-м.н. Яньшоле Вадиму Владимировичу (МТЦ СО РАН) за проведение масс-спектрометрических экспериментов.

Отдельная благодарность выражается к.х.н. Иванову Антону Андреевичу, к.х.н. Евтушок Дарье Владимировне и к.х.н. Воротникову Юрию Андреевичу за помощь в постановке задач и помощь на отдельных этапах работы.

КОНЬКОВА Анна Вадимовна

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНОГО ФРАГМЕНТА {$Mo_2O_2Q_2$}$^{2+}$ (Q = O, S) С ЛИГАНДАМИ АЗОЛЬНОГО РЯДА