ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ГАССАН Алена Дмитриевна

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА С ЛИГАНДАМИ ФОСФИНОВОГО РЯДА

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: кандидат химических наук Иванов Антон Андреевич

Новосибирск – 2024

Список сокращений	4	
Введение	6	
1. Литературный обзор	13	
1.1. Кластеры VII группы	14	
1.1.1. Кластеры рения	15	
1.1.1.1. Первые примеры кластеров рения	15	
1.1.1.2. Переход к молекулярным комплексам	21	
1.1.1.3. Комплексы с органическими лигандами	23	
1.1.1.4. Кластеры рения в контексте применения в биологии и медицине		
1.1.2. Кластеры технеция	31	
1.2. Кластеры VI группы	32	
1.2.1. Кластеры молибдена	33	
1.2.1.1. Первые примеры кластеров молибдена		
1.2.1.2. Переход к молекулярным комплексам		
1.2.2. Кластеры вольфрама	40	
1.3. Заключение	45	
2. Экспериментальная часть	47	
2.1. Материалы и измерительные приборы	47	
2.2. Синтезы кластерных комплексов и фосфорорганических производны	x 49	
3. Результаты и обсуждение		
3.1. Подбор синтетической методики и получение [{W6S8}(P(C2H4CN)3)6]	59	
3.1.1. Характеризация кластерного комплекса с P(C ₂ H ₄ CN) ₃	61	
3.1.2. Окислительно-восстановительные свойства	63	
3.1.3. Реакционная способность комплекса [{W6S8}(P(C2H4CN)3)6]	64	
3.2. Получение [{M6Q8}(Ph2PC2H4COOH)6]	65	
3.2.1. Характеризация кластерных комплексов с Ph2PC2H4COOH	68	
3.2.2. Окислительно-восстановительные свойства	74	
3.2.3. Водорастворимые формы комплексов и их характеризация	76	
3.2.4. Исследования биологических свойств	комплексов	
Na6[{M6Q8}(Ph2PC2H4COO)6]	80	
3.2.5. Модификация карбоксильных групп в комплексах вольфрама	87	
3.3. Получение P(C2H4CONH2)3	90	
3.3.1. Характеризация Р(С2H4CONH2)3	93	

Оглавление

3.3.2. Получение $QP(C_2H_4CONH_2)_3$ ($Q = O, S, Se$)	96
3.4. Получение [{M ₆ Q ₈ }(P(C ₂ H ₄ CONH ₂) ₃) ₆]	100
3.4.1. Характеризация кластерных комплексов с P(C ₂ H ₄ CONH ₂) ₃	101
3.4.2. Окислительно-восстановительные свойства	108
3.4.3. Биологические свойства комплексов [{M6Q8}(P(C2H4CONH2)3)6]	109
Заключение	113
Выводы	114
Благодарности	115
Список литературы	116
Приложение	135

Список сокращений

- 1,2,3-trzH 1,2,3-триазол
- 1,2,4-trzH 1,2,4-триазол
- 4,4'-bipy 4,4'-бипиридин
- 4,4'-ру₂С₂H₂ 1,2-бис(4-пиридил)этилен
- 4,4'-ру₂С₂Н₄ 1,2-бис(4-пиридил)этан
- аq водный раствор
- BSA бычий сывороточный альбумин
- btrzH бензотриазол
- Cat катион
- ССОС Кембриджский центр кристаллографических данных
- Ср циклопентадиенил
- сру 4-цианопиридин
- Су циклогексил
- DCC 1,3-дициклогексилкарбодиимид
- dmap 4-(диметиламино)пиридин
- DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) питательная среда
- dppe 1,2-бис(дифенилфосфин)этан
- DSS 3-(триметилсилил)-1-пропансульфонат натрия
- EDAC 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид
- EDS энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- EMEM (Eagle's Minimum Essential Medium) питательная среда
- Et этил
- FBS фетальная бычья сыворотка
- FITС изотиоцианат флуоресцеина
- Нер-2 клеточная линия карциномы гортани
- HR-ESI-MS масс-спектрометрия высокого разрешения с электроспрей-ионизацией
- IC₅₀ полумаксимальная концентрация ингибирования
- IC_{max} максимальная концентрация ингибирования
- LD₅₀ полулетальная доза
- Ме-метил
- MeOTf метиловый эфир трифторометансульфоновой кислоты
- morp морфолин
- тру 4-метилпиридин

- МТТ-реагент 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид
- $^{n}Bu h$ -бутил
- PBS фосфатно-солевой буфер
- PEG полиэтиленгликоль
- Ph-фенил
- PI пропидий иодид
- рір пиперидин
- PPN бис(трифенилфосфин)иминий
- ру пиридин
- pyrr пирролидин
- руг пиразин
- ТВА тетрабутиламмоний
- ТВР 4-трет-бутилпиридин
- ^tBu *трет*-бутил
- TMS тетраметилсилан
- UV-vis ультрафиолетовая и видимая область
- λ_{em} длина волны эмиссии
- ДМСО диметилсульфоксид
- ДМФА N,N-диметилформамид
- ИК инфракрасный
- КСЭ кластерные скелетные электроны
- РСА рентгеноструктурный анализ
- ТГА термогравиметрический анализ
- ТГФ тетрагидрофуран
- ЦВА цикловольтамперометрия или цикловольтамперограмма
- ЭСП электронные спектры поглощения
- ЯМР ядерный магнитный резонанс

Введение

Актуальность работы

Одним из актуальных направлений исследований в области медицины является модернизация существующих лекарственных средств с целью повышения эффективности, минимизации побочных процессов, получения комбинированных эффектов и т.д. Основными рентгеноконтрастными препаратами, используемыми на данный момент, являются органические соединения иода с ароматическими системами. Однако применение производных 1,3,5-трииодбензола – наиболее распространенных рентгеноконтрастных агентов – влечет за собой ряд побочных реакций, в числе которых проблемы с сердечно-сосудистой системой, анафилактические реакции, а также риск развития контраст-индуцированной нефропатии [1].

Относительно новым направлением развития рентгеноконтрастных агентов предлагается использование соединений тяжелых металлов (цезий, серебро, висмут и др.) [2]. Использование кластерных соединений в этом ключе видится особенно перспективным ввиду локального скопления тяжелых элементов, что может позволить в несколько раз уменьшить концентрацию препаратов. Важно отметить, что предлагаемые вещества должны обладать высокой водорастворимостью и стабильностью (в том числе гидролитической) в растворах при физиологических рН, низкой токсичностью и способностью быстро выводиться из организма, не накапливаясь в тканях и органах. Однако с этой стороны данная область химии еще развита недостаточно, несмотря на разнообразие кластерных комплексов, описанных в литературе в настоящее время. Наиболее перспективными для описанной области по совокупности факторов (простота синтеза, варьируемость внешнелигандного окружения, физико-химические свойства) на данный момент считаются кластерные комплексы рения. Для таких соединений с фосфиновыми лигандами показана высокая биосовместимость благодаря наличию концевых функциональных групп, низкая токсичность соединений и устойчивость к физиологическим условиям из-за прочной связи Re-P [3,4].

Однако немаловажным вопросом в любое время развития технологических процессов остается сокращение производственных затрат. В связи с чем в настоящей работе предлагается перейти к значительно более выгодной с экономической точки зрения альтернативе рения – молибдену и вольфраму [5], для целенаправленного получения аналогичных соединений с лигандами фосфинового ряда, способными обеспечить водорастворимость.

Стоит отметить, что химия халькогенидных октаэдрических кластеров вольфрама и молибдена на данный момент изучена очень ограничено. Таким образом, с одной стороны, исследования по получению новых соединений данного класса полезны для фундаментальной науки, с другой стороны, изучение различных свойств и поведения в водных средах и в физиологических условиях таких веществ представляют интерес с точки зрения возможных биомедицинских применений.

Степень разработанности темы исследования

Октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама известны с середины XX века и привлекают внимание, в первую очередь, благодаря сверхпроводящим свойствам фаз Шевреля [6,7]. Подавляющее большинство работ направлено на получение кластерных комплексов с новыми внешними лигандами, которые являются хорошей уходящей группой для последующих реакций удаления лигандов и получения полимерных структур. В связи с чем целенаправленный поиск водорастворимых соединений такого строения в литературе не представлен.

В настоящий момент основным синтетическим подходом является одновременное замещение в галогенидных кластерных комплексах внутренних и внешних лигандов на халькоген и, как правило, 4-*трет*-бутилпиридин (ТВР). Такие комплексы впоследствии вводят в реакции лигандного обмена в избытке пролиганда для получения новых соединений. Более того, в ряде работ показано, что Р-донорные органические молекулы прочнее связываются с кластерным ядром, чем N-донорные лиганды [8–11].

До начала данной работы класс таких веществ был представлен небольшим количеством примеров (примерно 35 соединений для вольфрама и 20 для молибдена), среди которых водорастворимостью обладают только комплексы с цианидными внешними лигандами [12,13]. Кроме того, известно лишь несколько примеров таких комплексов, где внешние лиганды содержат различные функциональные группы, которые были бы способны придать водорастворимость полученным соединениям, однако такая возможность не была исследована [14].

Целью настоящей работы является синтез новых октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с лигандами фосфинового ряда, содержащими функциональные концевые группы, характеризация полученных соединений в твердом теле и в растворе, а также изучение их свойств, включая биологические.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

разработка синтетических методик для одностадийного получения целевых комплексов;

 синтез новых халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с фосфиновыми производными: *mpuc*(2-цианоэтил)фосфин, 3-(дифенилфосфин)пропионовая кислота и *mpuc*(2-карбамидоэтил)фосфин;

• подробная характеризация полученных соединений с помощью аналитических и спектроскопических методов анализа;

• изучение окислительно-восстановительных свойств полученных веществ методом циклической вольтамперометрии;

• изучение стабильности кластеров в водных растворах и исследование биологических свойств.

Научная новизна работы

В представленной работе предложены методы синтеза новых октаэдрических кластерных комплексов с кластерными ядрами $\{M_6Q_8\}^0$ (M = Mo, W; Q = S, Se, Te) и лигандами фосфинового ряда. Проведена модификация *трис*(2-цианоэтил)фосфина, органический вследствие чего синтезирован новый лиганд _ mpuc(2карбамидоэтил)фосфин. В результате чего получены 14 новых кластерных комплексов и 4 новых фосфиновых производных, а для 11 соединений установлена кристаллическая структура с помощью рентгеноструктурного анализа. Установлено, что карбоксильные группы в кластерах с 3-(дифенилфосфин)пропионовой кислотой могут обратимо депротонироваться с образованием ионных комплексов. Получены первые для такого класса соединений нейтрально заряженные комплексы, способные растворяться в воде. Для ряда нейтральных соединений исследованы окислительно-восстановительные свойства методом циклической вольтамперометрии. Для водорастворимых соединений показана возможность восстановления МТТ-реагента, исследована стабильность в воде и питательной среде. Для устойчивых в физиологических условиях комплексов изучена цитотоксичность на клетках линии Нер-2 методом двойного окрашивания.

Результаты настоящей работы не только вносят существенный вклад в фундаментальные знания в области химии халькогенидных кластерных комплексов, но и представляют ценность для дальнейшего развития возможностей практического применения таких соединений в областях биологии и медицины.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные в рамках данной работы результаты значительно расширяют класс октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама, а также представляют собой фундаментальные знания о строении, окислительно-восстановительных свойствах, устойчивости в водных средах и цитотоксичности полученных соединений. Показано изменение электронной структуры органической молекулы при координации к кластерному ядру, приводящее к инертности концевых функциональных групп. Выявлены закономерности изменения показателей токсичности от используемого халькогена в кластерном ядре. Показана возможность концентрационно-зависимой инициации апоптоза и получены одни из наименее токсичных кластерных комплексов, что позволяет говорить о перспективности исследований данных соединений в качестве рентгеноконтрастных агентов.

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

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя разработку и оптимизацию синтетических подходов к получению новых кластерных комплексов молибдена и вольфрама, выделение их в виде индивидуальных соединений, получение монокристаллов, изучение состава и строения, изучение окислительно-восстановительных свойств и поведения в растворе. Для характеризации полученных соединений использован набор физико-химических методов анализа: элементный анализ (CHN/S), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрия высокого разрешения с электроспрей-ионизацией. Поведение соединений в водных растворах изучалось с помощью спектроскопии ЯМР и электронных спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях. Окислительно-восстановительные свойства исследовались методом циклической вольтамперометрии В растворах диметилсульфоксида. Оценка цитотоксичности проводилась на раковых клетках линии Нер-2 с использованием метода двойного окрашивания. Для количественной оценки соотношения живой, ранней апоптотической, поздней апоптотической и мертвой клеточных популяций использовалась проточная цитометрия.

Положения, выносимые на защиту:

• методы синтеза октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с лигандами фосфинового ряда;

• результаты исследования полученных соединений набором физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ, спектроскопию ЯМР и др.;

• результаты изучения окислительно-восстановительных свойств полученных соединений;

• результаты изучения реакционной способности, растворимости и стабильности в водных средах полученных комплексов;

• результаты изучения цитотоксичности на раковых клетках для комплексов с 3-(дифенилфосфин)пропионовой кислотой и *mpuc*(2-карбамидоэтил)фосфином в качестве внешних лигандов.

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. Непосредственно диссертантом проведены синтезы всех указанных в экспериментальной части соединений, получены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Электрохимические исследования и интерпретация результатов проводились совместно с к.х.н. А. А. Ивановым, запись спектров ЯМР и их анализ проводились совместно с к.х.н. доцентом И. В. Ельцовым. Рентгеноструктурный анализ проведен к.х.н. Н. В. Куратьевой и операторами МК ЦКП ИНХ СО РАН к.х.н. Т. С. Сухих и к.х.н. В. Н. Юдиным (обработка результатов – д.х.н. М. А. Шестопалов и к.х.н. А. А. Иванов), масс-спектрометрические исследования проведены к.ф.-м.н. В. В. Яньшоле, биологические эксперименты проведены к.б.н. Т. Н. Позмоговой. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация результатов

Основные результаты работы представлены на конференциях международного уровня: XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020» (Москва, 2020), 59-ая Международная научная студенческая конференция «МНСК-2021» (Новосибирск, 2021), XVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Туапсе, 2021), IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022).

Публикации

Результаты работы опубликованы в виде 4 статей в международных журналах, индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. По теме диссертационной работы в материалах российский и международных конференций опубликованы тезисы 8 докладов.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, проведении перекрестных анализов и согласованности их экспериментальных данных. Корректность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью. О признании значимости основных результатов работы мировым научным сообществом говорит наличие публикаций в рецензируемых журналах высокого уровня и высокая оценка на различных конференциях.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии; 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.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 163 страницах, основной текст работы содержит 65 рисунков и 8 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (174 наименования) и приложений на 29 страницах, в которых приведены дополнительные данные по диссертационной работе. Диссертационная работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных

материалов на их основе». Кроме того, работа выполнена в рамках проекта РНФ (19-73-20109).

1. Литературный обзор

Первые примеры кластерных соединений были получены еще в XIX веке, однако объединены в одно определение такие системы были только в 1964 году Коттоном [15]. Под понятием «металлокластер» (*cluster* – гроздь, скопление) подразумевается соединение, в основе которого лежит металлический остов, образующийся за счет ковалентных связей металл-металл, к которому могут быть координированы различные неметаллические атомы – лиганды. В данной работе термином «металлокластер» будет обозначаться исключительно металлический полиэдр, а молекулярные или полимерные комплексы, включающие внутренние и/или внешние лиганды будут называться кластером и кластерным комплексом.

К настоящему моменту в литературе описаны кластеры различной нуклеарности – двух- [16], трех- [17,18], четырех- [19,20], пяти- [21,22] и шестиядерные [23,24], а также некоторые примеры большей нуклеарности [25–27]. Более того, такие комплексы можно классифицировать по входящим в состав металлам – гетеро- [28] и гомометаллические, а также по внутренним лигандам – галогенидные, халькогенидные, халькогалогенидные, пниктогенидные и др. В данной работе речь пойдет об октаэдрических гомометаллических халькогенидных кластерных комплексах. Такие комплексы наиболее характерны для d-металлов V-VII групп (в особенности 5 и 6 периода) и отличаются количеством внутренних лигандов. Так, например, общая формула для кластеров ниобия и тантала – [$\{M_6X_{12}\}L_6$]ⁿ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br, I; L = лиганд, n = заряд), где X – μ -лиганд [29]. В то же время кластерные комплексы молибдена, вольфрама, технеция и рения имеют общий вид [$\{M_6X_8\}L_6$]ⁿ (M = Mo, W, Re, Tc; X = Cl, Br, I, S, Se, Te; L = лиганд, n = заряд), где X – μ -лиганд.

Данный обзор литературы посвящен истории развития химии халькогенидных кластерных комплексов металлов VI-VII группы. Типичное строение таких соединений представлено на рисунке 1. Октаэдр из атомов металлов (Mo, W, Tc, Re), вписанный в куб из атомов халькогена (S, Se, Te) – внутренних лигандов, образует кластерное ядро {M₆Q₈}. Дополнительная координация внешних лигандов (органической или неорганической природы) завершает координационную сферу металлов, образуя молекулярный или полимерный кластерный комплекс. Ввиду достаточно сложного строения подобных соединений в полимерных фазах в 1964 году была предложена так называемая нотация Шэфера [30], упрощающая описание кристаллических структур. В данной нотации вводятся дополнительные верхние индексы для лигандов i (inner – внутренний) и а (außer –

внешний): Lⁱ – внутренний и L^a – внешний (терминальный) лиганды для одного кластерного фрагмента, Lⁱ⁻ⁱ – внутренний-внутренний, L^{i-a} – внутренний-внешний, L^{a-i} – внешний-внешний лиганды для двух кластерных фрагментов.



Рис. 1. Структура октаэдрических кластерных комплексов металлов VI-VII групп. Синий – металл, мятный – внутренний лиганд, сиреневый – внешний лиганд.

1.1. Кластеры VII группы

Склонные к образованию октаэдрических кластерных комплексов металлы седьмой группы – рений и технеций – являются по-своему уникальными. Рений – последний встречающийся в природе открытый элемент – обнаружен лишь в 1925 году Ноддаком, Такке и Бергом при рентгеновском спектральном анализе гадолинита и назван в честь реки Рейн. Распространенность рения достаточно низкая (~7·10⁻⁸%) наряду с высокой рассеянностью. Однако, благодаря схожести с молибденом, наибольшие концентрации рения достигаются именно в молибденитах (0,2%). В то же время технеций – первый искусственно полученный элемент – открыт Перье и Серге в 1937 году в процессе бомбардировки молибдена ядрами дейтерия и назван от греческого «искусственный», несмотря на наличие в природе микроследов стабильного изотопа ⁹⁹Tc ($\tau_{1/2} = 2,11\cdot10^5$ лет) вследствие деления урана. [31]

Другой особенностью данных элементов является разнообразие их химических свойств. В настоящий момент и для рения, и для технеция можно найти соединения в

степенях окисления от -3 (d^{10}) до +7 (d^{0}), за исключением конфигурации -2 (d^{9}). Стоит отметить, что в отличие от своего аналога – марганца – данные металлы достаточно устойчивы в высших степенях окисления, а низшие хорошо стабилизируются прочными связями металл-металл с образованием кластерных соединений. [32] Наиболее типичная конфигурация металлов в таких комплексах – M^{+3} (d^{4}), из чего следует, что на металлокластер M₆ (M = Re, Tc) приходится 24 кластерных скелетных электронов (КСЭ), то есть октаэдр формально образован двенадцатью двухэлектронными двухцентровыми связями М-М.

1.1.1. <u>Кластеры рения</u>

1.1.1.1. Первые примеры кластеров рения

Первые кристаллографические данные для октаэдрических кластерных комплексов рения были представлены Шпанбергером в 1978 году [33]. Полученные взаимодействием рения с карбонатами щелочных металлов в токе сероводорода при 800°C в течение ~20 часов тройные сульфиды оказались полимерными соединениями, имеющими в своем составе ядро $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$. Заполняя полости в получаемом каркасе, щелочной металл задает стехиометрию и строение получаемых кластеров. Так, комплексы $M_2Re_3S_6$ (M = Na, K) описываются формулой $K_4[\{Re_6S^i_8\}S^{a-a}_{4/2}(S_2)^{a-a}_{2/2}]$, а с более объемным ионом цезия образуется структура $C_{s_4}Re_6S_{13} \equiv C_{s_4}[\{Re_6S_{i_8}\}S^aS^{a-a}_{2/2}(S_2)^{a-a}_{3/2}]$. Немногим позже в этом же году был предложен упрощенный подход к получению таких солей натрия и калия, позволяющий проводить реакцию при 750°С в течение одного часа из Re, KReO4 или ReS2 с карбонатом щелочного металла и элементарной серой вместо тока сероводорода [34]. Однако авторами замечено, что образующиеся непроводящие красные кристаллы со временем под действием различных сред (воздух, вода, Na₂S, HCl, EtOH (Et – этил)) переходят В черные полупроводящие кристаллы, сохраняя стехиометрию И пространственную группу. Таким образом, в данной работе впервые упоминается возможность фазового перехода в подобных системах.

Подробное изучение кристаллической структуры полученного нового типа соединений на основе тройных сульфидов рения [35] послужило отправной точкой для поиска аналогичных комплексов и для исследования закономерностей синтез-структура. Для получения ряда сульфидов рения за основу был взят метод высокотемпературного (800-1450°C) синтеза с использованием металлического рения и тока сероводорода в качестве источника халькогена, а варьируемыми факторами стали используемый катион и, как следствие, реакционные условия. Так, вводя в систему карбонаты бария и стронция или

оксид европия, получена серия соединений, структуры которых образуют 3D-каркасы с общей формулой M₂[{Re₆Sⁱ₈}S^{a-a}_{6/2}] (M = Ba, Sr, Eu) [36–38]. Более того, этой же группой ученых была предпринята попытка перенести мостиковые особенности строения полимеров с маленькими катионами (натрий, калий) на каркас с большим по размерам катионом рубидия [39]. Для этого в качестве источника халькогена использовалась элементарная сера (газ-носитель – аргон), а реакция протекала ступенчато в различных условиях – нагревание при 800°С в течение 12 часов, а затем выдерживание при 400°С еще 5 часов. В результате чего удалось достичь желаемого результата и получить комплекс $[{Re_6S^{i_8}}S^{a-a_{4/2}}(S^{a-a_2})_{2/2}]^{4-}$ с катионом рубидия. Однако влияние источника халькогена на состав и строение образующегося полимера было показано ранее на примере комплексов с цезием в качестве противоиона [40]. При одинаковых условиях проведения реакции и выделения целевых веществ были получены два новых комплекса в системе Cs/Re/S. Введение в реакционную среду элементарной серы в токе аргона привело к получению $Cs_4Re_6S_{13}$, но с новым мостиковым составом – $[{Re_6S^i}_8]S^{a-a}_{2/2}(S^{a-a}_2)_{4/2}]^{4-}$ – в отличие от первого полученного [{ $Re_6S_{8}^{i}$ } $S^{aS_{a-a}}_{2/2}(S_2)^{a-a}_{3/2}$] [33], в то время как использование тока сероводорода привело к образованию $Cs_4Re_6S_{13,5} \equiv Cs_4[\{Re_6S_8^i\}S^{a-a}S_{2/2}(S_2)^{a-a}S_{3/2}(S_3)^{a-a}S_{1/2}]$. Стоит отметить, что некоторые из полученных соединений оказались устойчивы к воздействию внешних факторов. Например, Eu₂Re₆S₁₁ стабилен на воздухе и не окисляется/не разрушается при воздействии воды или разбавленных кислот, а Rb4Re6S13 устойчив как к растворам кислот, так и к растворам оснований.

Тенденция зависимости строения полимерного каркаса от размера используемого катиона была также подтверждена на тройных селенидах рения. В реакции металлического рения, карбоната щелочного металла и элементарного селена в восстановительной атмосфере водорода при нагревании 850-950°С получена серия соединений M4Re₆Se_n (M = K, Rb – n = 12, M = Cs – n = 13) [38]. Все полученые трехмерные каркасы являются парамагнетиками, а структурообразующие мостики зависят от размера катиона – $[{Re₆Sⁱ_8}S^{a-a}_{4/2}(S^{a-a}_2)_{2/2}]^{4-}$ или $[{Re₆Sⁱ_8}S^{a-a}_{2/2}(S^{a-a}_2)_{4/2}]^{4-}$. В этой же работе показана возможность получения смешаннохалькогенидных кластерных комплексов. При введении в реакцию элементарного селена в смеси водорода и сероводорода получен и структурно охарактеризован комплекс состава Cs4Re₆S_{9,45}Se_{3,55}. С другой стороны, в работе [41] показано, что строение получаемых полимерных каркасов не зависит от размеров халькогена. Методом высокотемпературного ампульного синтеза из смеси рения, халькогенида таллия и элементарного халькогена получены изоструктурные Tl4Re₆Q₁₂ (Q = S, Se). Более того, оба комплекса проявляют одинаковые химические и физические

свойства. Данные кластеры стабильны по отношению к воздуху и влажности и разрушаются только при растворении в кислотах-окислителях. В обеих структурах ионы таллия достаточно мобильны и могут вступать в реакции ионного обмена с ионами щелочных металлов, свинца и меди или могут быть частично удалены разбавленной соляной кислотой или иодом в ацетонитриле. Однако при максимально возможном удалении ионов таллия можно получить соединение состава Tl_{1,8}Re₆Se₁₂, а дальнейшие попытки приводят к разрушению полимерного каркаса. Все три полученных комплекса являются полупроводниками *p*-типа, но образец с наименьшим содержанием таллия проявляет парамагнитные свойства в отличие от первоначально полученных диамагнитных кластеров.

Несмотря на относительно обширный ряд тройных сульфидов и селенидов рения, системы с теллуром оказались значительно сложнее. Однако длительное изучение фазовых диаграмм рений-теллур привело к получению в 1983 году полимера Re₂Te₅ методом газотранспортной реакции (*iodine transport reaction*) [42]. Подробный анализ структуры показал, что в кристалле фрагменты {Re₆Te₈}²⁺ связаны практически плоскими бабочкоподобными лигандами Те₇ (рис. 2), то есть каждый атом рения окружен пятью атомами теллура (пирамида Те (от Те₇) + 4Те (мостиковые лиганды)) [42,43]. Таким образом, данный комплекс можно описать формулой [{Re₆Teⁱ₈}Te₇^{a-a}]. Расчеты энтальпии и энтропии образования Re₆Te₁₅ показали, что данная фаза – единственная термодинамически стабильная фаза в изучаемой системе [43]. Более того, кристаллическая структура такого полимера содержит каналы, которые могут быть интеркалированы щелочными металлами. Например, интеркаляция ⁿBuLi (ⁿBu – *н*-бутил) в гексане приводит к образованию фазы Li₁₅Re₆Te₁₅ [43], что на данный момент является единственным примером тройного Позднее была продемонстрирована возможность теллурида рения. получения смешаннохалькогенидного кластерного комплекса рения. Так, нагреванием элементарных рения, селена и теллура при 800°C в течение 1-2 недель получен полимер состава $[{Re_6Se_1^i}]$ Te₇^{a-a}], изоструктурный описанному Re₆Te₁₅, в котором каждый атом рения окружен четырьмя атомами селена и одним атомом теллура (пирамида Te + 4Se) [44].



Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры комплекса [{Re₆Teⁱ₈}Te₇^{a-a}]. Синий – рений, мятный – теллур.

Отдельным этапом развития химии октаэдрических кластеров рения является изучение халькогалогенидных комплексов. Так называемые тройные халькогалогениды рения представляют собой различные полимерные каркасы, в структуре которых металлокластеры Re₆ связаны между собой атомами халькогена и/или галогена, способными выступать как внутренними, так и терминальными лигандами. Полимерный Re₆Se₈Cl₂, полученный в 1983 году высокотемпературным (1500°С) ампульным синтезом из элементарных рения и селена и пентахлорида рения, является одним из первых примеров данного класса соединений [45]. Слои в полимере Re₆Se₈Cl₂ образованы за счет мостиковых^{і-а} селенидных лигандов и ван-дер-ваальсовых взаимодействий Cl-Cl и Cl-Se соседних кластеров, в то время как атомы хлора в данной структуре выступают только в роли внешних лигандов [46]. Таким образом, полученную структуру можно описать как $[{Re_6Se^i_4Se^{i-a}_{4/2}}Se^{a-i}_{4/2}Cl^a_2]$. Такое слоистое расположение мотивов в кристаллической структуре увеличивает анизотропию, например, полупроводниковых свойств кристаллов, в результате чего удельные сопротивления параллельно и перпендикулярно слоям различаются на два порядка. Аналогичный по составу полупроводник *n*-типа Re₆Se₈Br₂ был получен позже из элементарных рения, селена и брома нагреванием в вакууме в течение трех суток при 1000°C [47]. Однако различие размеров ионов галогенов привело к образованию другой кристаллической структуры. В данном случае атомы брома являются

мостиковыми^{а-а} лигандами и отвечают за образование бесконечных слоев, которые связаны между собой через мостиковые селенидные лиганды с образованием ромбов Re₂Se₂ [{Re₆Seⁱ₆Se^{i-a}_{2/2}}Se^{a-i}_{2/2}Br^{a-a}_{4/2}]. С другой стороны, полученный таким же образом из простых веществ кластер Re₆S₈Br₂ оказался изоструктурным своему селенидному аналогу, что говорит об отсутствии влияния размера халькогена в кластерном ядре на структурообразование подобных комплексов [48]. В настоящее время именно кластеры Re₆Q₈Br₂ (Q = S, Se) являются наиболее удобными исходными соединениями для дальнейших химических превращений в силу простоты синтетического метода.

В свою очередь, класс халькогалогенидов рения, в которых ядро содержит атомы и халькогенов, и галогенов, представлен в литературе намного обширнее. Так, наиболее галоген-обогащенными примерами таких соединений являются комплексы состава Re₆Se₄Cl₁₀ и Re₆Q₄Br₁₀ (Q = S, Se), получаемые при меньшем нагревании (до 780°C) в течение суток рения и халькогена в присутствии пентахлорида рения или брома соответственно [49]. Структура таких тройных халькогалогенидов предполагает смешанное кластерное ядро, например, [{Re₆Se₄Cl₄}Cl₆], где каждая из восьми позиций куба занята ½ атома селена и ½ атома хлора. Такое строение определяет аномальные диэлектрические свойства представленных соединений, приводя к так называемой двухфазной системе со скачкообразными изменениями параметров, описанной на примерах Mo₆-кластеров [50]. Более того, данные кластерные взаимодействия в структуре которых реализуются только за счет контактов внешних лигандов разных кластеров.

Подобно халькогенидам рения, теллурогалогенидные комплексы отличаются от своих сульфидных и селенидных аналогов более сложной структурой лигандов, через которые связаны кластерные ядра $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$. Например, при выдерживании пентахлорида рения с теллуром при 450°C в течение суток образуется смесь кристаллов состава $\text{Re}_6\text{Te}_16\text{Cl}_18$ и $\text{Re}_6\text{Te}_16\text{Cl}_6$ [51]. Первым продуктом является трехмерный полимер со структурным типом NaCl из кластерных ядер и мостиковых^{а-а} хлоротеллуридных лигандов с общей формулой [$\{\text{Re}_6\text{Te}^i_8\}(\text{Te}_8\text{Cl}_{18})^{a-a}_{6/6}$]. Во втором случае трехмерность получаемого каркаса обусловлена взаимодействием внешних [TeCl_3]⁻-лигандов соседних кластеров из разных слоев. В свою очередь, слои образованы ядрами $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$, связанными хелатными η^6 -Te₆-лигандами в конформации «кресло» (рис. 3). Таким образом, второй тип кристаллов описывается формулой [$\{\text{Re}_6\text{Te}^i_8\}(\text{Te}_6)^{a-a}_{4/4}(\text{TeCl}_3)^a_2$]. В схожих условиях при нагревании $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с элементарными теллуром и бромом в течение 48 часов получается изоструктурный комплекс состава [$\{\text{Re}_6\text{Te}^i_8\}(\text{Te}_6)^{a-a}_{4/4}(\text{TeBr}_3)^{a-2}_2$] [52]. Стоит отметить, что образование

подобных кластеров со сложными внешними лигандами происходит тогда, когда атом галогена не встраивается в кластерное ядро в процессе реакции.



Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры комплекса [{Re₆Teⁱ₈}(Te₆)^{a-a}_{4/4}(TeCl₃)^a₂]. Голубой – рений, оранжевый – теллур, светло-зеленый – хлор.

Альтернативным высокотемпературному ампульному синтезу методом получения тройных халькогалогенидов рения являются реакции конденсации кластерных фрагментов, которые могут протекать при меньших температурах. Так, синтезированные ранее [47,48] комплексы $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ можно получить конденсацией двух трехядерных кластеров Re_3Br_9 в присутствии халькогенида свинца или кадмия при нагревании до 600°C [23]. Движущей силой данных реакций является термодинамически выгодное образование бромида кадмия или свинца. В результате чего процесс самосборки октаэдрического кластерного комплекса включает в себя не только конденсацию двух треугольных металлокластеров, но и замещение внутренних бромидных лигандов на халькогенидные. Более того, в аналогичных условиях с другим соотношением реагентов можно получить серию обогащенных галогенами молекулярных комплексов [$\{\text{Re}_6\text{Q}^i_4\text{Br}^i_4\}\text{Br}^a_6$] (Q = S, Se, Te) [23], два из которых (Q = S, Se) были получены ранее из простых веществ при нагревании до 780°C [49].

Таким образом, синтез халькогалогенидных кластерных комплексов рения, в которых атом галогена может входить или не входить в кластерное ядро, может осуществляться различными подходами, которые позволяют получать как полимерные структуры, так и молекулярные комплексы. Однако далее будут рассматриваться получение и внешнелигандная модификация молекулярных комплексов с ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$, где Q_8 – атомы халькогена одного типа.

1.1.1.2. Переход к молекулярным комплексам

Начало активной работы по изучению молекулярных октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения было положено в 1996 году. На тот момент было достаточно хорошо известно, что взаимодействие простых (рений, халькоген, галоген) и/или бинарных (халькогениды и галогениды металлов) веществ приводит к самосборке различных полимерных структур, в основе которых лежат кластерные ядра ${\rm Re}_6 Q_8 X_{8-x}^n$ (Q – халькоген, X – галоген). В связи с чем основной идеей получения первых молекулярных комплексов с ядрами ${\rm Re}_6 Q_8 {}^{2+}$ стал процесс снижения размерности (dimensional reduction) по аналогии с металл-анионными каркасами.

Суть таких реакций заключается в последовательном добавлении стехиометрического избытка мостиковых анионов, которые изначально отвечают за образование трехмерных структур. Избыток анионов позволяет сохранить электронную конфигурацию центрального атома и заполнить его координационную сферу. При этом изменение общего заряда компенсируется введением дополнительных катионов, которые, как правило, не участвуют в образовании полимерных структур и заполняют их полости. Таким образом возможен постепенный переход от трехмерного каркаса через слои и цепочки до нольмерных молекулярных соединений (рис. 4). Представленный метод хорошо описан в литературе на многих металл-анионных структурах с различной природой и центрального атома, и структурообразующего аниона (таблица 1).



Рис. 4. Схематичное представление метода снижения размерности (dimensional reduction).

3D-каркас	2D-слои	1D-цепочки	0D-комплексы	Ссылка
FeF ₃	KFeF4	K ₂ FeF ₅	K ₃ FeF ₆	[53–56]
MnS	$K_2Mn_3S_4$	K_2MnS_2	K ₆ MnS ₄	[57–59]
SiO_2	BaSi ₂ O ₅	Na_2SiO_3	K ₂ SiO ₄	[60–62]

Таблица 1. Некоторые примеры n-мерных металл-анионных структур, полученных методом снижения размерности

Описанный подход можно переложить и на кластерные соединения. В таком случае следует рассматривать цельное кластерное ядро (металлический остов и внутренние лиганды) как аналог центрального атома. Однако существовавшие на указанный момент времени методы «вырезания» [63] эффективны только для каркасов, построенных на анионных и-лигандах. В то же время некоторые кластерные полимеры образованы не такими мостиковыми лигандами, а содержат в себе непосредственно межядерные структурообразующие связи, как, например, в Re₆S₈Cl₂, каркас которого построен на ромбах Re₂S₂. В связи с чем в работе 1996 года для проверки возможности подхода снижения размерности на кластерных системах были выбраны полимеры с более сложными структурами – Re₆S₈Cl₂ и Re₆Se₈Cl₂ [64]. Так, инкорпорированием хлорида таллия в выбранные системы удалось пошагово понизить размерности структур и получить $Tl[{Re_6Se_8}Cl_3],$ одномерные $Tl_2[{Re_6Q_8}Cl_4]$ двухмерный И нольмерные Tl4[{Re₆Q₈}Cl₆]·TlCl комплексы. Однако структуры с катионами таллия оказались достаточно плотно упакованными, что привело к образованию нерастворимых соединений, в том числе и дискретных. Добиться получения растворимых молекулярных кластеров позволило наличие более крупного противокатиона – цезия. Для получения таких комплексов был использован видоизмененный подход снижения размерности, суть которого заключается в возможности влияния на изначальный процесс самосборки кластеров из простых и/или бинарных веществ путем изменения стехиометрических загрузок в предположении, что избыток анионов в процессе реакции приведет к понижению размерности вплоть до дискретных структур. Таким образом были получены $Cs_4[Re_6S_8]Br_6]$ ·CsBr, Cs_4[Re_6S_8]I_6]·2CsI, Cs_2[Re_6Se_8]Br_4] и Cs_4[Re_6Se_8]I_6]. При изучении растворной химии серии соединений общей формулы $Cs_4[{Re_6Q_8}X_6]$ (X = Cl, Br, I) показаны возможность замены катиона Cs⁺ на Bu₄N⁺ (TBA) осаждением с помощью ТВАХ и возможность окисления комплексов с образованием устойчивых 23-электронных кластеров. [64] Важно отметить, что в более поздних работах также показана возможность «вырезания» кластерного ядра из сложных полимерных структур. Так, в течение трех лет получена полная серия комплексов $[{\text{Re}_6\text{Q}_8}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) взаимодействием цианида калия с $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ [65], $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ [66] и $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ [67]. А в 2005 году показана возможность образования молекулярных гидроксокомплексов $[{\text{Re}_6\text{Q}_8}(\text{OH})_6]^{4-}$ плавлением $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ (Q = S, Se) с избытком гидроксида калия [68].

В настоящий момент описанные в данном разделе комплексы используются в качестве прекурсоров для дальнейшего изучения химии октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, включая исследования возможностей модификации внешнего лигандного окружения. Таким образом, для получения исходных молекулярных кластеров используются два основных подхода, основанных на методе снижения размерности: а) непосредственное «вырезание» кластерного ядра из полимерных структур, б) изначальная загрузка таких стехиометрических соотношений веществ, при которых в одной реакции одновременно протекают процессы самосборки кластеров и уменьшения размерности до дискретного комплекса.

1.1.1.3. Комплексы с органическими лигандами

Исходя из особенностей строения октаэдрических кластерных комплексов, очевидно, что замещение внешнего лигандного окружения протекает проще, чем перестройка кластерного ядра. Более того, варьированием именно терминальных лигандов можно задавать определенные свойства, отвечающие за кристаллическую структуру, растворимость и реакционную способность соединений. Поэтому получение подходящих молекулярных кластеров послужило отправной точкой для начала работ по замещению внешних лигандов.

Первой работой стало исследование поведения (TBA)₃[{Re₆Se₈}I₆] в присутствии нейтральных органических лигандов [69]. Кипячением кластера с избытком PEt₃ в ацетонитриле в течение часа получен комплекс (TBA)($fac-[{Re_6Se_8}(PEt_3)_3I_3]$). Короткое время реакции выбрано с целью остановить процесс замещения и получить смешаннолигандный комплекс. Однако ввиду сложности отделения целевого продукта от реакционной смеси выход реакции не превысил 10%. В то же время использования более жестких условий – кипячение в ДМФА (N,N-диметилформамид) в течение трех суток – привело образованию шестизамещенного комплекса $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_6]I_2$ с К количественным выходом. В таких же условиях введение в реакцию всего 6 эквивалентов РЕt₃ позволило выделить две (*cis-* и *trans-*) нейтральные формы [{Re₆Se₈}(PEt₃)4I₂] с хорошими выходами (47% и 30% соответственно) и [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅I]I в небольших

количествах (19%). Позднее удалось в два раза увеличить выход пятизамещенного комплекса увеличением загрузки PEt₃ до 7 эквивалентов. Стоит отметить, что указанные реакции проводились в инертной атмосфере азота, а исходный кластерный комплекс мгновенно восстанавливался до 24-электронной формы при добавлении лиганда к раствору. Далее в этой же работе показана возможность селективного замещения иодидных лигандов на молекулу растворителя с помощью солей серебра. Так, перемешивание исходного и всех полученных кластеров с AgBF₄ в смеси дихлорметан/ацетонитрил в течение 12 часов привело к получению серии $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_n(MeCN)_{6-n}]^{2+}$ (n = 0, 4, 5; Ме – метил) с высокими выходами (72-84%). Более того, опираясь на известные данные о строении различных полимерных структур кластерных комплексов рения, авторы предприняли попытку намеренного связывания двух кластерных ядер между собой, в результате чего нагреванием [{ Re_6Se_8 }(PEt₃)₅(MeCN)](SbF₆)₂ в динамическом вакууме получен так называемый дикластер с ядром {Re₁₂Se₁₆}. Отщепление легкоуходящей молекулы ацетонитрила оставляет атом рения с незаполненной координационной сферой, которую в заданных условиях можно компенсировать только димеризацией и образованием уже известного типа связывания Re₂Se₂. Таким образом полученный комплекс можно описать формулой [{{Re₆Seⁱ₆Se^{i-a}_{2/2}}Se^{a-i}_{2/2}(PEt₃)₅}₂](SbF₆)₄ (рис. 5). Кроме того, имея в своей структуре только одну «ромбическую» связь, данный кластер дополнил ряд каркасов, где {Re₆Se₈} имеет в окружении четыре (Re₆Se₈Cl₂), три (TlRe₆Se₈Cl₃) и два (TlRe₆Se₈Cl₄) связанных по такому типу соседей.



Рис. 5. Структура катиона [{{Re₆Seⁱ-6</sup>Seⁱ⁻⁴2/2}Se^{a-i}2/2</sub>(PEt₃)₅}2]²⁺. Синий – рений, мятный – селен, сиреневый – фосфор, серый – углерод, атомы водорода не представлены для упрощения

восприятия.

Помимо исследования кристаллических структур соединений, в данной работе для подтверждения строения использовалась спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ³¹Р. Так, все полученные разнозамещенные комплексы имеют свое положение сигналов, по которым можно определить степень замещения и геометрические изомеры, присутствующие в растворе. Закономерно показано, что замена электронбогатого иода на нейтральную молекулу ацетонитрила снижает электронную плотность на атомах фосфора триэтилфосфина и приводит к смещению сигнала в слабое поле. Также благодаря спектроскопии ЯМР подтверждено, что при переходе из твердого тела в растворенную форму дикластер сохраняет свою структуру, так как на ³¹Р спектрах наблюдаются сигналы с интенсивностями 2:1:1, а на ¹Н спектре отсутствует сигнал координированного ацетонитрила. Более того, в данной работе протонный спектр впервые использовался для изучения стабильности растворенных форм. Показано, что в течение месяцев интегральные интенсивности протонных сигналов смешаннолигандных комплексов с PEt₃ и MeCN сохранялись, что означает отсутствие обмена молекулы ацетонитрила на MeCN-d₃ даже при длительном выдерживании.

Позднее эта же группа ученых показала возможность замещения иодидных лигандов на другие растворители (ДМФА, ДМСО (диметилсульфоксид), ^tBuCN (^tBu – *mpem*-бутил) с помощью солей серебра и подтвердила лабильность молекул координированного ацетонитрила в реакциях замещения [70]. Причем в данной работе наиболее полезным для определения изомеров И симметрии растворенных частиц оказался метод ³¹Р спектроскопии ЯМР. Так, по аналогичной предыдущей работе методике из *cis*- $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_4(MeCN)_2](SbF_6)_2$ комплекса получен дикластер состава *trans*-[{{Re_6Se_8Se_1}^i} $a_{2/2}$ Se^{a-i}_{2/2}(PEt₃)₄(MeCN)₂](SbF₆)₄. Более того, из этого же изомера в результате кипячения с пиридином (ру) в хлорбензоле в течение четырех дней получен с хорошим выходом (68%) первый комплекс гетероциклическим с азотистым лигандом cis-[{Re₆Se₈}(PEt₃)₄(py)₂](SbF₆)₂. Такой результат стал основой для многих последующих работ, связанных с замещением терминальных лигандов на различные органические молекулы. В первую очередь продолжились исследования взаимодействия с азотистыми гетероциклами. В работе 1999 года получены гексапиридильный кластер и серия моно- и дизамещенных кластеров с 4,4'-бипиридином (4,4'-bipy) и триэтилфосфином в качестве терминальных лигандов [9]. Кроме того, авторы продемонстрировали возможность связывания двух и трех кластерных фрагментов через органический мостиковый лиганд (4,4'-bipy, $4,4'-py_2C_2H_4$ (1,2-бис(4-пиридил)этан) $4,4'-py_2C_2H_2$ (1,2-бис(4-И пиридил)этилен)) и выделили с выходами больше 70% четыре молекулярные поликластерные структуры: {[{Re₆Se₈}(PEt₃)₅]₂(4,4'-bipy)}(SbF₆)₄, {[{Re₆Se₈}(PEt₃)₅]₂(4,4'ру₂C₂H₄)}(SbF₆)₄, {[{Re₆Se₈}(PEt₃)₅]₂(4,4'-ру₂C₂H₂)}(SbF₆)₄ (рис. 6), [{Re₁₈Se₂₄}(PEt₃)₁₄(4,4'bipy)2](SbF₆)4. С помощью масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР показано, что такие структуры сохраняют свое строение не только в твердой форме, но и в растворе. Спустя два года Сэлби предложил собирать подобные олигоструктуры из *cis*-прекурсоров так, чтобы два кластерных ядра связывались между собой двумя мостиковыми органическими молекулами [8]. Синтез проводился В хлорбензоле путем кипячения cis- $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_4(MeCN)_2](SbF_6)_2$ со стехиометрическими количествами 4,4'-bipy, 4,4'ру₂С₂Н₄ и 4,4'-ру₂С₂Н₂. Однако закристаллизовать вещества не удалось, состав и строение косвенно подтверждены методами масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР.



Рис. 6. Структура катиона {[{Re₆Se₈}(PEt₃)₅]₂(4,4'-ру₂C₂H₂)}⁴⁺. Синий – рений, мятный – селен, сиреневый – фосфор, серый – углерод, голубой – азот, атомы водорода не представлены для упрощения восприятия.

Кроме того, стоит отметить другое направление работы на данных кластерах. В 2007 году впервые показана активация нитрильной группы на координированной молекуле ацетонитрила [10]. Кипячение [{ Re_6Se_8 }(PEt_3)₅(MeCN)]²⁺ с азид-анионом в течение суток в условиях инертной атмосферы, вопреки изначальным целям работы, не привело к протеканию реакции обмена. Однако была получена смесь комплексов с изомерно координированными тетразолами, что открыло возможности проводить реакции [2+3]циклоприсоединения непосредственно на терминальных лигандах кластеров. Данная работа дала начало последующим исследованиям реакционной способности координированных нитрилов [71,72]. Во всех вышеописанных работах фосфиновый лиганд выступал в роли защитной нелабильной группы из-за высокой прочности связи Re-P.

Полученные результаты в ходе работ с (TBA)3[{Re₆Se₈}I₆] в качестве исходного соединения также успешно применялись и с другими халькогенидными кластерами рения. Так, в 1998 году Уиллер и коллеги получили семейство молекулярных комплексов $[{Re₆S₈}(PEt_3)_nBr_{6-n}]^{(n-4)+}$ (n = 2–6), включая cis-/trans- и fac-/mer-изомеры для кластеров с соответствующим количеством замещенных лигандов [73]. При изучении реакций между $[{Re_6S_8}Br_6]^4$ и PEt₃ выявлено, что решающую роль в количестве замещаемых внешних бромидов играет не количество органического лиганда, введенное в систему, а время протекания реакции. Важно отметить, что лабильность бромидного лиганда ниже таковой для координированного иодида, в связи с чем для замещения таких лигандов нужны более длительные синтезы. Таким образом, варьируя длительность перемешивания реагентов в кипящем ДМФА, можно получить разнозамещенные соединения. Однако получить кластер с одной координированной молекулой PEt₃ в данных условиях не удалось ни при уменьшении загрузки, ни при уменьшении времени реакции. Тем не менее, идентифицировать остальное семейство полученных комплексов помог метод ³¹Р спектроскопии ЯМР, где положения сигналов координированного фосфора и их интегральные интенсивности для изомеров одинаковой замещенности достаточно сильно отличаются, а разная полярность таких пар соединений позволяет успешно разделять соединения с помощью хроматографической колонки. Стоит отметить, что все сигналы фосфора на спектрах ЯМР находятся в поле отрицательных значений и сдвинуты в более сильное поле по сравнению со своими селенидными аналогами.

Йошимура Позднее работ в ряде показал возможность получения смешаннолигандных комплексов с азотистыми гетероциклами в качестве терминальных лигандов, используя (TBA)₃[{Re₆S₈}Cl₆] как исходный кластер. Так, при варьировании времени синтезов и растворителей сольвотермальным методом получена серия соединений $[{Re_6S_8}Cl_{6-n}L_n]^{(4-n)-}$, где L – ру (n = 2-4), рру (n = 1), сру (4-цианопиридин), руг (пиразин), 4,4'-bipy, mpy (4-метилпиридин), dmap (4-(диметиламино)пиридин) (n = 2 для всех указанных лигандов) [74–77]. Важно отметить, что в реакциях образования указанных комплексов происходит не только замещение внешних лигандов на органические молекулы, но и спонтанное восстановление ядра до ${Re_6S_8}^{2+}$, протекающее *in situ*. Сохранение состава и строения соединений с течением времени в растворенных формах подтверждалось методом ¹Н спектроскопии ЯМР. Более того, для данного ряда соединений изучены некоторые физико-химические свойства. Так, такие комплексы имеют полосы поглощения в видимой области спектра и ближнем ИК диапазоне, а также обладают люминесцентными свойствами как в растворе, так и в твердом теле, в том числе при

комнатной температуре (λ_{em} (длина волны эмиссии) варьируется в диапазоне 700-800 нм). На некоторых комплексах методом циклической вольтамперометрии показано, что такие кластеры обладают способностью к одноэлектронным обратимым процессам окисления и восстановления. Благодаря разнообразию используемых органических лигандов и получаемых изомеров выявлено, что с помощью варьирования лигандного окружения можно незначительно изменять и длины волн эмиссии комплексов, и положения окислительно-восстановительных переходов, несмотря на ядро-центрированность процессов люминесценции и окисления/восстановления. Таким образом, данная серия работ положила начало исследованию кластерных комплексов рения с органическими лигандами с точки зрения получения соединений с необходимыми физическими свойствами для потенциального применения в различных областях, таких как катализ [78,79], биомедицина [3,80], фотоактивные материалы [81,82] и др.

1.1.1.4. Кластеры рения в контексте применения в биологии и медицине

Отдельного внимания заслуживают работы по изучению поведения кластерных комплексов по отношению к различным биологическим системам. В зависимости от предполагаемых целей изменением внешнего и иногда внутреннего лигандного окружения можно настраивать проникновение комплексов в цитоплазму клетки и клеточные органеллы, от чего, в свою очередь, зависят токсичность и накопление или выведение кластеров из организма.

Так, например, серия работ по изучению достаточно простого с точки зрения получения и строения комплекса [{Re₆Se₈}I₆]³⁻ показала, что такой кластер вызывает дозозависимую клеточную гибель, селективную к раковым клеткам, так как значения максимальной (IC_{max}) и полумаксимальной (IC₅₀) концентраций ингибрирования для здоровых клеток примерно в три раза выше, чем для клеточной линии гепатоцеллюлярной $IC_{max} = 146,3\pm 23$ карциномы $(IC_{50} = 58.5 \pm 5)$ И 147,8±11 мкМ, И 457,5±45 мкМ соответственно) [83]. Более того, при изучении липофильности данного комплекса обнаружена способность проникать через различные биологические мембраны, в том числе через гематоэнцефалический барьер, что открывает перспективы для лечения рака центральной нервной системы [84]. При этом при терапевтических дозах кластер не вызывает гемолиз *in vitro*, тогда как при концентрациях 100-150 мкМ наблюдается изменение морфологии эритроцитов, что успешно предотвращается конъюгацией кластера с альбумином [85].

Другое перспективное направление использования кластерных комплексов в медицине показано в работе 2008 года, где изучалось поведение $[{Re_6Q_8}(OH)_6]^{4-}$ (Q = S, Se) [86]. Обнаружено, что способность к проникновению сквозь клеточную мембрану может косвенно зависеть от внутренних лигандов в кластерном ядре. Так, при инкубации в течение двух часов сульфидный комплекс не проникал сквозь клеточную мембрану, в то время как селенидный аналог локализовался в цитоплазме и клеточном ядре, что, вероятно, связано с протонированием гидроксильных внешних лигандов с образованием нейтрально заряженного комплекса [{Re₆Se₈}(H₂O)₄(OH)₂]. Однако замена одной гидроксильной амфифильный OOC-LeuPheGlyLeuPheGly-NHгруппы на лиганд $OCCH_2(CH_2CH_2O)_{12}OCH_3$ на сульфидном комплексе привела к его проникновению в клетку даже при выдерживании при 4°C, что обусловлено макроэндоцитозом, что делает такие комплексы перспективными в качестве носителя для доставки генов. В то же время придать липофильность кластеру и, как следствие, способность проникать сквозь билипидный слой, позволяют ароматические лиганды, содержащие «кислый» протон, такие как различные триазолы (1,2,3-trzH (1,2,3-триазол), 1,2,4-trzH (1,2,4-триазол) и btrzH (бензотриазол)) [80,87]. При изучении серии комплексов с такими лигандами [{ Re_6Q_8 } L_6]⁴⁻ (Q = S, Se) установлено, что все соединения проникают в клетку благодаря строению внешних лигандов, несмотря на высокий отрицательный заряд. Более того, можно говорить о том, что экранирование кластерного ядра большими органическими молекулами, вероятно, снижает влияние внутреннего халькогена и на проникновение сквозь клеточную мембрану, и на показатели токсичности, что косвенно подтверждается отсутствием различий в окислительно-восстановительных положениях переходов кривых на цикловольтамперограмм (ЦВА). Однако стоит отметить, что наличие дополнительного бензольного кольца в btrz позволяет таким комплексам локализоваться около клеточного ядра (на эндоплазматическом ретикулуме и аппарате Гольджи), а также проникать внутрь, что может обуславливать более высокую токсичность по сравнению с комплексами с 1,2,3и 1,2,4-триазолат-лигандами.

Другим примером комплексов, способных проникать в клетки, являются кластеры с фосфиновыми лигандами – $[{Re_6Q_8}(Ph_2PC_2H_4COO)_6]^{4-}$ (Ph – фенил), получаемые выдерживанием $[{Re_6Q_8}Br_6]^{3-/4-}$ (Q = S, Se) в расплаве 3-(дифенилфосфин)пропионовой кислоты в течение двух суток [4]. Наличие двух бензольных колец обеспечивает достаточную липофильность для локализации соединений в клеточной цитоплазме, что приводит к небольшому цитотоксическому эффекту (на линии карциномы гортани (Hep-2) IC₅₀ = 1150±180 и 728±260 мкМ для Q = S и Se соответственно). Однако, несмотря на

люминесцентные свойства, данные кластеры проявляют низкую фототоксичность и являются к настоящему моменту наименее токсичными проникающими внутрь клеток комплексами, что позволяет рассматривать их как перспективных агентов для биовизуализации. Более того, карбоксильные группы внешних лигандов могут быть модифицированы, например, антителами для придания таргетности к определенным видам клеточных культур.

Различие показателей токсичности от внутреннего лиганда также было показано на кластерах $Na_2H_{14}[{Re_6Q_8}(P(C_2H_4COO)_6], полученных гидротермальными реакциями$ между Na₄[{Re₆Q₈}(OH)₆] и P(C₂H₄COOH)₃·HCl при 130°C в течение 48 часов [88]. Аналогично описанным выше комплексам селенидный аналог проявляет несколько больший цитотоксический эффект (на линии Hep-2 IC₅₀ = $1,80\pm0,64$ и $1,07\pm0,08$ мМ для Q = S и Se соответственно), несмотря на отсутствие внутриклеточного проникновения комплексов из-за высокого отрицательного заряда. Полученные показатели токсичности позволили провести эксперименты *in vivo*, где было показано, что при введении доз до 150 мг Re/кг мыши никаких поведенческих или морфологических изменений не наблюдалось, а полулетальные дозы (LD₅₀) составили 256 и 232 мг Re/кг для Q = S и Se соответственно. Однако наиболее перспективным кластерным комплексом рения с точки зрения агентов для биовизуализации на настоящий момент является комплекс Na₂H₈[{Re₆Se₈}(P(C₂H₄CONH₂)(C₂H₄COO)₂)₆] [3,89]. Так, высокий отрицательный заряд не позволяет кластеру проникать в клетки, что обуславливает низкую цитотоксичность $(IC_{50} = 4,8\pm0,3 \text{ мM})$, а также достаточно высокий показатель полулетальной дозы соединения. При изучении поведения комплекса in vivo на лабораторных крысах не обнаружены ни поведенческие, ни физиологические изменения, при этом низкая вязкость растворов не вызывает почечную недостаточность в живом организме в отличие от возможных побочных эффектов использования йод-содержащих контрастных агентов [1]. Более того, по снимкам компьютерной томографии показано, что комплекс выводится через мочевыделительную систему без накопления в тканях или органах крыс, что наблюдалось, например, при исследовании кластера $[{Re_6S_8}(CN)_6]^{4-}$, который при невысокой токсичности (LD₅₀ = 0,38 г/кг) имеет тенденцию к накоплению в печени и селезенке [90]. Несмотря на то, что большие дозы обсуждаемого комплекса токсичны из-за большой осмоляльности растворов, LD₅₀ для данного соединения составила 4,7±0,7 г/кг, что делает рассматриваемый кластер наименее токсичным из всех известных октаэдрических кластеров рения.

Таким образом, кластерные комплексы рения могут рассматриваться как новый класс агентов для биомедицинских применений, в том числе для таргетной доставки лекарств, биовизуализации, получения рентгеноконтрастных сред, а также для противораковой терапии.

1.1.2. Кластеры технеция

Являясь аналогом рения, технеций также может образовывать октаэдрические кластерные комплексы. Несмотря на отсутствие в природе стабильных изотопов, в литературе встречаются работы по изучению химии этого элемента с использованием ⁹⁹Tc, так как именно этот изотоп среди всех долгоживущих изотопов технеция можно найти в достаточном количестве ввиду его образования в процессе распада ²³⁵U.

Начало изучению химии октаэдрических халькогенидных кластеров технеция положено в 1993 году группой Бронгера. По аналогии с комплексами рения первыми полученными соединениями стали тройные халькогениды, образующиеся в реакциях высокотемпературного ампульного синтеза. Так, нагреванием технеция, халькогена (серы или селена) и карбоната щелочного металла (K, Rb, CS) при 800°С в течение 8 часов в атмосфере аргона (для сульфидов) или водорода (для селенидов) получена первая серия комплексов – K4Tc6Q12, Rb4Tc6S13, Rb4Tc6Se12 и Cs4Tc6Q13 [91]. Октаэдрическое строение металлоостова Тс₆ без искажений от эффекта Яна-Теллера и парамагнитное поведение полученных соединений в совокупности подтверждает образование 24-электронного кластера. Все полученные соединения имеют кристаллические структуры, аналогичные рениевым тройным халькогенидам, где ядра ${Tc_6Q_8}^{2+}$ связаны между собой Q- или Q₂мостиковыми лигандами в зависимости от размера катиона щелочного металла. Иными словами, такие соединения описываются общими формулами [$\{Tc_6Q^i_8\}(Q_2)^{a-a}_{4/2}Q^{a-a}_{2/2}\}^{4-}$ или $[{Tc_6Q^i_8}Q^{a-a_{4/2}}(Q_2)^{a-a_{2/2}}]^{4-}$, то есть представляют собой трехмерные полимерные структуры. Однако показано, что при увеличении времени синтеза в этой же системе до 16 часов и использовании атмосферы водорода для получения тройных сульфидов технеция могут образовываться молекулярные комплексы состава $M_{10}[{Tc_6S^i_8}S^a_6]$, если вводить в реакцию крупные катионы – рубидий или цезий [92].

В 2010 году с использованием методов синтеза, аналогичных для комплексов рения, получены еще несколько соединений, содержащие в своем составе ядро $\{Tc_6Q_8\}^{2+}$ [93]. Так, обнаружен трехмерный полимер $Tc_6Se_8I_2$, в структуре которого ядра связаны не только мостиковыми иодидными лигандами, но и ромбами Tc_2Se_2 , что уже наблюдалось для серии комплексов рения. Более того, выдерживанием элементарных технеция и теллура при 900°С

в течение 248 часов получен первый теллуридный кластерный комплекс технеция Tc₆Te₁₅, строение которого аналогично комплексу Re₆Te₁₅. Наиболее важным результатом в этой работе стало получение первых молекулярных кластеров технеция. При нагревании стехиометрических количеств элементарных технеция, серы и X_2 (X = Br, I) с избытком галогенида цезия при 850°С в течение 100 часов образуются водорастворимые соединения, содержащие анион $[{Tc_6S_8}X_6]^4$. Получение таких нольмерных комплексов позволило изучить их окислительно-восстановительные свойства с помощью ЦВА и сравнить с аналогичными комплексами рения. Потенциалы сигнала обратимого окисления Tc₆(24e/23e) сдвинуты в область положительных потенциалов относительно Re₆(24e/23e), что согласуется с положением металлов в периодической системе, однако второй сигнал окисления Тс₆(23e/22e) сдвинут в противоположном направлении, что говорит о менее устойчивой 23-электронной форме для технеция. Аналогичный вывод сделан при исследовании электрохимического поведения комплексов $[{Tc_6Q_8}(CN)_6]^{4-}$ (Q = S, Se) [94]. Данные комплексы получены в реакциях нагревания Cs4[{Tc6S8}Br6] или Tc6Se8I2 с избытком цианида натрия при 640°C в течение суток. Таким образом, показано, что на кластерных комплексах технеция, аналогично рениевым, возможны реакции замещения внешних лигандов, а также показана возможность разрушения полимерных каркасов с образованием молекулярных соединений. Тем не менее, ввиду радиоактивной природы технеция кластерная химия этого элемента развита незначительно, а исследования практических применений полученных кластеров не проводились.

1.2. Кластеры VI группы

В сравнении со своими аналогами из VII группы молибден и вольфрам были открыты достаточно давно – в конце XVIII века. Так, в 1778 году Шееле выделил оксид нового металла из молибденита (MoS₂), а спустя несколько лет Гьельм смог выделить из него молибден в металлическом виде. В это же время Шееле и Бергман независимо друг от друга выделили новый оксид металла из шеелита (CaWO₄), а спустя два года братья д'Элуяры не только обнаружили этот оксид в другом минерале – вольфрамите, но и смогли выделить металл в чистом виде. Распространенность данных металлов в земной коре превышает распространенность рения на четыре порядка, хотя и остается низкой – ~1,2·10⁻⁴%. Несмотря на это химия молибдена и вольфрама разнообразна не только из-за большого диапазона проявляемых степеней окисления (от –4 до +6), но и с точки зрения образования различных типов соединений. Так, кроме стандартных бинарных и комплексных соединений, эти металлы имеют тенденцию к образованию полиоксометаллатов (от

 $[Mo_2O_7]^{2-}$ до $[Mo_{154}O_{420}(NO)_{14}(H_2O)_{70}]^{n-}$ (n = 25 ± 5)) и металлокластеров различной нуклеарности, включая октаэдрические комплексы. [31]

1.2.1. Кластеры молибдена

1.2.1.1. Первые примеры кластеров молибдена

Начало исследованиям халькогенидных кластерных комплексов молибдена положило открытие в 1971 фаз Шевреля, материалов с общей формулой MMo_6Q_8 , которые получали из смеси элементарного молибдена, серы и металла (щелочные) или сульфида металла (3d-металлы) при 1100°C в течение суток в вакуумированных ампулах [95]. Позднее было показано, что такие соединения обладают сверхпроводимостью и ионной проводимостью, что сделало данный класс соединений предметом изучения многих научных групп. Таким образом, развитие химии халькогенидных кластерных комплексов молибдена основывалось на попытках получить фазы различных составов и оптимизировать синтетические процедуры, а также с целью изучения проводимости, магнитных и других свойств, основанных на электронном строении ядра $\{Mo_6Q_8\}$.

В отличие от кластеров рения, химия халькогенидных кластеров молибдена берет свое начало из химии галогенидных комплексов, поскольку получаемые фазы Шевреля оказались практически полностью нереакционноспособными, что не позволило развить координационную химии таких соединений. Одним из первых открытых октаэдрических кластерных комплексов, следовательно, и хорошо изученным, был хлорид молибдена $MoCl_2$ ([{ Mo_6Cl_8 } $Cl^{a-a}_{4/2}Cl^a_2$] = Mo_6Cl_{12} , представляющий собой 2D-полимер, в котором ядра { Mo_6Cl_8 }⁴⁺ связаны в слои через четыре из шести апикальных хлорид-лиганда (рис. 7) [96]. Более того, в 1962 году было доказано, что бромид и иодид молибдена имеют схожее с хлоридом строение [97], что дало возможность использовать галогениды молибдена в качестве исходных соединений для синтеза халькогенидных и халькогалогенидных кластеров.



Рис. 7. Кристаллическая структура полимера [$\{Mo_6Cl^i_8\}Cl^{a-a}_{4/2}Cl^a_2$]. Синий — молибден, мятный — хлор.

Так, первые замещения галогенидных внутренних лигандов на атомы халькогена привели к получению серии полимерных структур различного строения. Например, при нагревании в течение суток при 1000°С ди- или трихлорида молибдена с элементарными молибденом и халькогеном (Q = S, Se, Te) образовывались соединения с общей формулой Мо₆Cl₁₀Q [98]. На структуре селенидного производного показано, что такие комплексы образуют 3D-полимеры, в которых ядра {Mo₆Cl₇Se}³⁺ связаны между собой внешними хлоридными лигандами ([$\{Mo_6Cl^i_7Se^i\}Cl^{a-a}_{6/2}$]). Годом позже эта же группа ученых в похожем синтезе при 1100°С, используя дибромид молибдена, получила новый полимер состава [{Mo₆S^{i-a}_{8/2}}S^{a-i}_{4/2}Br₂] [99]. В такой структуре кластерные ядра связаны между собой ромбами Мо₂S₂. Параллельно Кулетто получил аналогичный полимер с иодидными лигандами, используя в качестве стартовых соединений элементарные молибден, йод и серу, однако проводя реакцию в две ступени: i) выдерживание в течение 4 часов при 450°С до образования MoI2 in situ, ii) выдерживание в течение 56 часов при 1050°С до формирования Mo₆S₆I₂ [100]. В этой работе проведены исследования по возможности высокотемпературной диффузии меди в полимерный каркас и показано, что обработка интеркалированной структуры разбавленной соляной кислотой приводит к удалению меди, но не разрушает исходный кластерный каркас. Таким образом, октаэдрические металлокластеры молибдена со смешанными внутренними лигандами могут представлять собой полимеры различной мерности, в которых кластерные ядра связаны между собой

внешними и/или внутренними лигандами, а также возможны взаимодействия металлметалл соседних металлоостовов (таблица 2).

Общая формула	Примеры	Мерность	Ссылка
$[\{Mo_6X^i{}_5Q^iQ^{i\text{-}i}{}_{2/2}\}X^{a\text{-}a}{}_{6/2}]$	$Mo_6Br_8S_2$		
	$Mo_6I_8S_2$	1D	[101]
	$Mo_6I_8Se_2$		
$[\{Mo_{6}X^{i}{}_{3}Q^{i}Q^{i\text{-}i}{}_{4/2}\}X^{a\text{-}a}{}_{6/2}]$	Mo ₆ Br ₆ S ₃	2D	[102]
$[\{Mo_6X^i{}_2Q^i{}_2Q^{i\text{-}a}{}_{6/2}\}Q^{a\text{-}i}{}_{6/2}]$	$Mo_6S_6Br_2$	3D	[99]
	$Mo_6S_6I_2$	50	
$[\{Mo_{6}X^{i}{}_{7}Q^{i}\}X^{a\text{-}a}{}_{6/2}]$	Mo ₆ Cl ₁₀ S		[98]
	Mo ₆ Cl ₁₀ Se		
	Mo ₆ Cl ₁₀ Te	2D	
	$Mo_6Br_{10}S$	3D	
	Mo ₆ Br ₁₀ Se		
	$Mo_6I_{10}S$		
$[\{Mo_6Q^{i\cdot i}{}_{2/2}Q^{i\cdot a}{}_{6/2}\}Q^{a\cdot i}{}_{6/2}]$	$Cs_{0,6}Mo_6S_7$	3D	[103]

Таблица 2. Некоторые примеры полимерных структур смешаннолигандных октаэдрических кластеров молибдена

Следующий этап развития химии данного класса соединений закономерно заключался в поиске подходов к получению дискретных кластерных единиц, аналогичных галогенидным комплексам молибдена. Первым примером такого кластера стало замещение одного внутреннего хлорид-лиганда на мостиковый атом серы в реакции взаимодействия MoCl₂ с двумя эквивалентами NaHS в кипящем пиридине в течение суток, приводящее к ионному комплексу [{Mo₆Cl₇S}Cl₆]³⁻ [104]. Позднее было показано, что в реакционной смеси образуется набор разнозамещенных кластерных ядер {Mo₆Cl_{8-x}S_x}^{(4-x)+}, однако разделением на хроматографической колонке удается выделить комплекс с одним мостиковым халькогеном в ядре, что косвенно подтверждалось в том числе спектроскопией ЯМР на ⁹⁵Мо [105]. Кроме того, впервые для таких соединений показана возможность метатезиса катионов, так как при добавлении избытка CsCl в реакционную смесь после колоночного разделения можно получить комплекс с катионами цезия, а перекристаллизация с избытком TBACl приводит к получению (TBA)₃[{Mo₆Cl₇S}Cl₆]. Аналогичным методом, включая замену катиона, получены комплексы [{Mo₆Cl₇Se}Cl₆]³⁻,

используя гидроселенид натрия вместо гидросульфида, и [{Mo₆Br₇S}Cl₆]³⁻ при введении в реакцию исходного MoBr₂. В последнем соединении после хроматографической колонки оставалась смесь кластеров с разными внешними лигандами (Br_xL_{6-x}, где L = MeOH или MeCN), в связи с чем замена внешних лигандов на хлоридные проводилась кристаллизацией с помощью TBACl в растворе соляной кислоты. Для полученной серии соединений были изучены окислительно-восстановительные свойства методом ЦВА, где показано, что все кластеры подвержены квазиобратимому одноэлектронному окислению, а внутренние лиганды практически не влияют на положение сигналов ($E_{1/2}$ (B) = +0,69 ("Cl₇S"), +0,64 ("Cl₇Se"), +0,55 ("Br₇S")). Дополнив данную серию кластером (TBA)₃[{Mo₆Cl₇S}Br₆], эта же группа ученых показала возможность химического окисления комплексов концентрированной азотной кислотой или бромом в смеси HX/EtOH (1/10) (X = Cl, Br, I) с образованием солей (TBA)₂[{Mo₆X₇Q}X'₆], которые по результатам ЦВА имеют два последовательных квазиобратимых перехода Mo_6^{12+}/Mo_6^{13+} и Mo_6^{13+}/Mo_6^{14+} [106]. В попытке локализовать один внутренний халькогенидный лиганд аналогичным был получен комплекс $(Et_4N)_3[\{Mo_6Cl_7Te\}Cl_6],$ методом однако ПО данным рентгеноструктурного анализа в кластерном ядре наблюдалась разнозаселенность позиций мостиковых лигандов, несмотря на значительное отличие электронного строения ионов хлора и теллура [107].

Позднее были предложены и другие методы введения халькогена в галогенидное кластерное ядро. Например, в работе 2009 года продемонстрировано селективное селенидный мостикового хлоридного лиганда на замещение одного [108]. Низкотемпературное (140°С) взаимодействие [{Mo₆Cl₈}Cl₆]²⁻ с тремя эквивалентами ZnSe в избытке соляной кислоты приводит к генерированию селеноводорода *in situ*, который, в свою очередь, реагирует с кластерным соединением, в результате чего образуется всего одна форма из возможных разнозамещенных комплексов – [{Mo₆Cl₇Se}Cl₆]³⁻. Такой результат наблюдался и при увеличении загрузки селенида цинка, что подтверждает направленность замещения. В отличие от растворных методов, высокотемпературным ампульным синтезом – а именно при нагревании молибдена, дибромида молибдена, бромида цезия и элементарного селена или теллура при 900°С в течение трех суток – образуется смесь комплексов с общей формулой "Rb3[{Mo6Br7Q}Br6]" [109]. Тем не менее, для комплексов с усредненной формулой Rb_{2.5}[Mo₆Br_{13.5}Q_{0.5}] было исследовано электрохимическое поведение методом ЦВА, где также сделан вывод о том, что внутренний халькогенидный лиганд не имеет сильного влияния на положение сигналов обратимого окисления ($E_{1/2}$ (B) = +0,46 (Q = Se) и +0,38 (Q = Te)).
1.2.1.2. Переход к молекулярным комплексам

Молекулярные аналоги фаз Шевреля, содержащие восемь халькогенидных мостиковых лигандов в ядре, были получены в конце XX века. Первым опробованным подходом стала восстановительная димеризация смешаннолигандного треугольного кластера [110]. Двухстадийный синтез включал в себя реакцию [Mo₃S₇Cl₄] с трифенилфосфином в метаноле, приводящую к образованию комплекса состава [Mo₃S₄Cl₄(PEt₃)₄(MeOH)], который подвергался восстановлению металлическим магнием в тетрагидрофуране (ТГФ) в инертной атмосфере. В результате чего с 30% выходом был получен комплекс [$\{Mo_6S_8\}(PEt_3)_6$], в котором зарядовое число молибдена – +16/6, то есть металлоостов содержит 20 КСЭ, что в том числе подтверждалось исследованием ¹H, ¹³С и ³¹Р спектроскопией ЯМР, результаты которого свидетельствовали об отсутствии неспаренных электронов и катионов в соединении. Изучение окислительновосстановительных свойств показало, что такие молекулярные халькогенидные кластеры демонстрируют обратимые окисление ($E_{1/2} = 0.24$ B) и восстановление ($E_{1/2} = -1.03$ B). Двумя годами позднее был предложен более удобный метод восстановительной димеризации треугольного кластера, заключающийся в восстановлении магнием продукта взаимодействия $[Mo_3Q_7Cl_4]$ (Q = S, Se) с триэтилфосфином в некоординирующем растворителе – толуоле [111]. Полученные с небольшими выходами комплексы $[{Mo_6Q_8}(PEt_3)_6]$ (Q = S – 32%, Q = Se – 21%) удалось химически окислить амальгамой натрия с дальнейшей кристаллизацией ионных соединений (PPN)[{Mo₆Q₈}(PEt₃)₆] $(PPN = [(Ph_3P)_2N]^+)$, которые оказались очень чувствительны к окислению на воздухе с образованием нейтральных комплексов. Изучение окислительно-восстановительных свойств молекулярных кластеров в ТГФ показало возможность второго восстановления, являющегося квазиобратимым процессом, однако халькоген в ядре так же не влияет на потенциалы переходов. Позднее на таких комплексах покажут возможность образования димеров, связанных между собой «ромбами» Mo₂Q₂, в реакциях нейтральных комплексов с восстановителями [112,113]. Так, при кипячении в толуоле сульфидного производного с серой и селенидного с Cp₂TiSe₅ (Cp – циклопентадиенил) с выходами ~10% образуются комплексы состава [Mo₁₂Q₁₆(PEt₃)₁₀], схожие по строению с димерами кластеров рения [69], описанными выше. Такие кластеры закономерно проявляют по два обратимых окисления и восстановления, потенциалы которых не сильно зависят от халькогенидного лиганда. Продолжая способности изучение реакционной сульфидного комплекса с триэтилфосфиновыми внешними лигандами, эта же группа ученых обнаружила еще один способ образования обсуждаемого димера с большим выходом – выдерживание [{Mo₆S₈}(PEt₃)₆] в хлористом метилене в присутствии NOBF₄ [114]. Более того, при проведении реакции всего в течение 15 минут можно получить комплекс с окисленным ядром – [{Mo₆S₈}(NO)(PEt₃)₅]. Окислительно-восстановительная природа реакции была доказана отсутствием противоионов в кристаллической структуре и сигналов в ³¹P спектре ЯМР, что свидетельствует об изменении электронной структуры. Таким образом, $[{Mo_6Q_8}(PEt_3)_6]$ кластеры стали первыми молекулярными халькогенидными октаэдрическими комплексами молибдена, на которых продемонстрированы способность к электрохимическому и химическому окислению данного класса соединений, а также начато изучение их реакционной способности. Спустя двадцать лет на этом же кластере будет показана возможность селективного метилирования сульфидных мостиковых лигандов взаимодействием с метиловым эфиром трифторометансульфоновой кислоты (MeOTf) с $[{Mo_6S_7(SMe)}(PEt_3)_6]$ образованием при использовании одного эквивалента метилирующего агента и протекании реакции при комнатной температуре в течение пяти часов или [{Mo₆S₆(SMe)₂}(PEt₃)₆] при избытке MeOTf и кипячении смеси в течение двух суток [115].

Однако поиск удобных подходов к синтезу таких кластеров с хорошими выходами оставался открытой задачей. В связи с чем был предложен переход к дигалогенидам в качестве исходных соединений. Так, при введении в реакцию $MoCl_2$ с NaHS и 'BuONa в пиридине при длительном перемешивании или быстром кипячении образуется комплекс с шестью координированными молекулами пиридина [116]. При экстракции [$\{Mo_6S_8\}(py)_6\}$ в *н*-пропиламин по данным протонного и двумерных спектров ЯМР происходит частичное замещение внешних лигандов, а при выдерживании полученной смеси в избытке пирролидина (ругг) или пиперидина (рір) образуются комплексы [$\{Mo_6S_8\}(L)_6$] (L = pyrr, рір) ввиду высокой лабильности *н*-пропиламина. Несколько другая ситуация наблюдалась для получения селенидных кластеров из дигалогенида молибдена. При добавлении MoBr₂ к *in situ* образующемуся из элементарного селена и KBH4 гидроселениду после кипячения в воде наблюдалось выпадение нерастворимого аморфного осадка, описываемого формулой "K_{6/7}[$\{Mo_6Se_8\}Br_6$]". Такой осадок вводили в реакцию с трифенилфосфином при 200°C в течение 12 часов, в результате чего был получен комплекс [$\{Mo_6Se_8\}(PPh_3)_6$], растворимый в хлористом метилене [117].

В попытке увеличить выход получаемых соединений и придать растворимость в органических растворителях в 2002 году было предложено перейти от MoCl₂ и пиридина к (TBA)₂[{Mo₆Cl₈}Cl₆] и TBP. Более того, ожидалось, что такой лиганд будет эффективнее вступать в реакции замещения внешних лигандов, чем фосфиновые производные, так как

связь Мо-Р прочнее связи с азотом. Таким образом, взаимодействие $(TBA)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$ с KHS, ^tBuOK и TBP в ДМФА при 100°C в течение четырех суток, приводящее к образованию комплекса [$\{Mo_6S_8\}(TBP)_6$] с выходом 70%, позволяет успешно одновременно замещать внутренние и внешние галогенидные лиганды. Более того, данный кластер действительно стал удобным прекурсором для реакций лигандного обмена, в результате которых были получены производные состава [$\{Mo_6S_8\}L_6$] (L = PEt₃, 4,4'-bipy, MeNH₂). [24]

Данный метод получения молекулярных аналогов фаз Шевреля стал наиболее используемым по настоящее время. Однако отдельно стоит отметить методы вырезания кластерного ядра цианидными лигандами, которые привели к получению единственных до начала этой работы водорастворимых халькогенидных кластерных комплексов молибдена. Предпосылками к такому подходу стали результаты получения молекулярных комплексов рения путем вырезания ядер { Re_6Q_8 } (Q = Se, Te) в расплаве цианидов [66,67]. Такой метод является достаточно эффективным, так как позволяет использовать в качестве реагентов различные наборы веществ. Например, комплекс $K_6[\{Mo_6Se_8\}(CN)_5]$ можно получить при введении в расплав цианида калия i) Mo + MoSe₂, ii) KMo₃Se₃ + Se, iii) KMo₃Se₃ + MoSe₂, iv) Mo₆Se₈ [13,118]. Такой кластер с восстановленным ядром {Mo₆Se₈}⁻, который можно изолировать промыванием реакционной смеси деарированной водой, представляет из себя цепочечный полимер, где ядра соединены общим цианидным лигандом $([{Mo_6Se_8}(CN)_4(CN)^{a-a}_{2/2}]^{6-})$ ввиду его возможной координации двумя центрами. Однако на воздухе происходит его окисление до образования нольмерного комплекса $[{Mo_6Se_8}(CN)_6]^{6-}$, ядро в котором можно электрохимически восстановить ($E_{1/2} = 0,63$ В) и закристаллизовать комплекс с семью катионами – $K_7[\{Mo_6Se_8\}(CN)_6]$. Более того, на основе последнего кластера возможно образование трехмерных координационных полимеров, как и на рениевых аналогах [119], с катионами переходных металлов [120]. Например, $[Mn{Mo₆Se₈}(CN)₆]⁵⁻_{∞∞∞}$ имеет строение, схожее с M₂[Fe(CN)₆], а в кристаллической структуре данного примера на кластерный комплекс приходится 57,5% объема. Такие каркасы обладают геометрической жесткостью, стабильностью в различных условиях, проявляют одно- и многоэлектронные электрохимические переходы, что делает их перспективными для создания нового класса материалов.

Таким образом, развитие химии халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена строилось на основании уникальных свойств фаз Шевреля и заключалось в поиске различных аналогов, проявляющих интересные окислительновосстановительные, магнитные и свойства проводимости. Однако до начала данной работы

в литературе было известно всего 19 структур (Q = S – 12, Se – 7), из которых только два кластера с цианидными внешними лигандами способны растворяться в воде.

1.2.2. Кластеры вольфрама

Химия халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама получила свое развитие после начала исследований по комплексам молибдена, так как ключевым направлением стал поиск аналогов фаз Шевреля, в связи с чем используемые подходы для синтеза комплексов вольфрама аналогичны молибденовым кластерам. Так, первое соединение с ядром {W₆S₈} получено в 1989 году восстановлением металлическим магнием треугольного кластера W₃S₇Cl₄, который, в свою очередь, получен в реакции дихлорида вольфрама с элементарной серой при 300°С [121]. Комплекс [{W₆S₈}(PEt₃)₆] получен в толуоле в инертной атмосфере с выходом 10%. Однако удалось исследовать его окислительно-восстановительные свойства с помощью ЦВА, где наблюдаются обратимые сигналы окисления и восстановления, сдвинутые в отрицательную область потенциалов по сравнению с молибденовым аналогом. С целью повысить выходы реакций и с учетом уже предложенных синтетических методик для молибдена, ведущие группы ученых достаточно быстро отказались от идеи восстановления трехядерных комплексов и перешли на использование дихлорида вольфрама в качестве исходного соединения, который в основном получали восстановлением хлорида вольфрама (IV) металлическим железом при 500°С в течение трех суток [122]. Так, уже в 1995 году была продемонстрирована возможность полностью или частично замещать хлоридные мостиковые лиганды на сульфид-ионы путем варьирования соотношения реагентов и времени синтеза в реакции между WCl₂, NaHS и ^tBuONa в кипящем пиридине [122]. При соотношении реагентов 1:13:7 в течение двух суток образуется целевой продукт [{W₆S₈}(ру)₆], однако при использовании стехиометрического соотношения исходного кластера и источника халькогена (1:8:4) максимальное замещение, которого удалось достичь за пять суток протекания реакции, привело к образованию ядра $\{W_6S_6Cl_2\}$. Похожий результат – $\{W_6S_{6,3}Cl_{1,7}\}$ – получился в отсутствии акцептора протонов (1:8:0) в течение трех суток, в то время как дальнейшее уменьшение количества гидросульфида приводило в том числе к неполному замещению внешних лигандов. Например, при соотношении 1:6:0 в течение четырех суток образуется комплекс [$\{W_6Cl_6S_2\}Cl_2(py)_4$], а при соотношении 1:2:0 за один день не происходит замещение внутренних лигандов и образуется комплекс $[{W_6Cl_8}Cl_4(py)_2]$, который в избытке соляной кислоты можно перевести в форму (pyH)₂[{W₆Cl₈}Cl₆]. Так как ранее не удалось получить аналоги фаз Шевреля на металлоостове из вольфрама из-за вероятного диспропорционирования ядра при высоких температурах, в этой работе проведены попытки удаления лигандов молекулярных комплексов при низких температурах. Однако ни восстановление металлами (свинец, олово, цинк), ни взаимодействие с кислотой Льюиса (хлорид алюминия) или с сильным донором протонов (CF₃SO₃H), ни термическое разложение не привело к отщеплению молекул пиридина с сохранением строения кластерного ядра.

Параллельно с данной работой был предложен схожий метод синтеза октаэдрического сульфидного комплекса, где в качестве внешнего лиганда использован TBP, а в качестве растворителя – ДМФА [123]. Такая реакция протекает при комнатной температуре в течение шести суток и приводит к образованию [{ W_6S_8 }(TBP)₆] с выходом 37%. Стоит отметить, что в описанных синтезах «кислый» протон гидросульфид-иона, вероятно, выступает в роли окислителя ионов вольфрама $W^{2+} \rightarrow W^{3+}$. В связи с чем при переходе к работе с селенидными и теллуридными аналогами предполагалось получение заряженных ядер.

Например, при взаимодействии дихлорида вольфрама с селенидом натрия в кипящем пиридине или пиперидине в течение трех-четырех суток авторы ожидали получить комплексы состава Na₄[{ W_6Se_8 }L₆] (L = py, pip), однако полученные соединения оказались вероятно, связано с дипропорционированием нейтральными, что, возможного Na4[{W₆Se₈}L₆] на [{W₆Se₈}L₆] и элементарный вольфрам с отщеплением внешнего лиганда и образованием селенида натрия [124]. Однако при введении в аналогичную реакцию теллурида натрия с пиридином образуется парамагнитный кластер $[Na(py)_6][{W_6Te_8}(py)_6],$ в то время как реакция с пиперидином приводит к нейтральному комплексу [125]. В связи с предпочтительным образованием нейтральной формы было предложено использовать смесь теллурида и дителлурида натрия в качестве источников халькогена и окислителя [126]. Примечательно, что при варьировании соотношений дихлорида вольфрама и халькогенида (селенида или теллурида) натрия в случае с селеном удалось получить разнозамещенное кластерное ядро $\{W_6Se_7Cl\}$ и, вероятно, $\{W_6Se_6Cl_2\}$, а в случае с теллуром соотношение реагентов влияло только на выход реакции и не приводило к получению халькогалогенидного кластерного ядра [126,127]. Однако и на селенидных, и на теллуридных аналогах показана возможность реакций лигандного обмена, например, с пиперидина на пиридин в избытке пиридина при кипячении или при длительном выдерживании при комнатной температуре [124,126]. Стоит отметить, что при изучении электронных спектров поглощения серии комплексов $[{W_6Q_8}(pip)_6]$ (Q = S, Se, Те) в пиперидине показан сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область при переходе от сере к теллуру ($\lambda = 390, 489, 566$ нм соответственно) [126].

Последним ключевым шагом в получении таких кластеров стал закономерный переход на молекулярный (TBA)₂[{W₆Cl₈}Cl₆] в качестве исходного соединения, на котором возможно замещение внутренних и внешних лигандов без необходимости восстановления треугольного кластера или вырезания ядра из полимерной структуры дихлорида вольфрама [128]. Так, с использованием гидросульфида натрия в качестве источника серы и *трет*-бутоксида натрия в качестве акцептора протонов в реакции с TBP в ДМФА при 100°C в течение четырех суток с выходом 71% образуется целевой кластерный комплекс состава [{W₆S₈}(TBP)₆], который также вступает в реакции лигандного обмена с триэтилфосфином или пиперидином. Более того, в данной работе обнаружено, что, кроме обратимого окисления, такие комплексы подвержены необратимому окислению с разрушением кластерного ядра при больших потенциалах (>0,8 B).

Все последующие исследования октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов вольфрама связаны преимущественно с реакциями лигандного обмена и расширением класса таких соединений новыми структурами. В качестве исходных комплексов для лигандо-обменных реакций используются кластеры, полученные по описанной выше методике из (TBA)2[{W6Cl8}Cl6] с TBP или PEt3 [24], или полученные обменом ТВР на пиперидин [128] или *н*-бутиламин [129]. Такими обменными реакциями получена серия соединений с фосфор- (PⁿBu₃, PPh₃) и азот-донорными (morp (морфолин), MeNH₂, ^tBuNH₂) внешними лигандами, при исследовании термических устойчивостей которых выявлено, что связь W-P прочнее связи W-N [11]. В связи с чем было предложено получить кластеры со смешанным внешним лигандным окружением – прочно связанные фосфины и более слабо связанные азотистые лиганды – с дальнейшей возможностью отщепления части внешних лигандов с целью образования структур с контактами ядроядро. Так, в реакции [{W₆S₈}(TBP)₆] с пятью эквивалентами трициклогексилфосфина (PCy₃) получен комплекс cis-[{W₆S₈}(PCy₃)₄(TBP)₂], а также показано, что при использовании соотношения 1:2 образуется смесь $[\{W_6S_8\}(PCy_3)_n(TBP)_{6-n}]$ (n = 0 – 4), что отслеживалось с помощью ³¹Р спектроскопии ЯМР, в то время как избыток в 12 эквивалентов РСуз приводит к полному замещению внешних лигандов [129]. Несколько позже была получена серия разнозамещенных комплексов из кластеров с лигандами, являющимися основаниями Льюиса (TBP, 4,4'-bipy) с фосфиновыми производными. Так, в реакциях обмена с различным соотношением реагентов удалось выделить структуры *cis*-[{W₆S₈}(PEt₃)₄(TBP)₂], [{W₆S₈}(PEt₃)(TBP)₅], [{W₆S₈}(PEt₃)₅(4,4'-bipy)] [130]. В данной работе ход реакций контролировался в том числе с помощью ³¹Р спектроскопии ЯМР, в результате чего выявлена закономерность влияния внешнего лигандного окружения на положения сигнала координированного фосфора, аналогичное отношению Дина-Эванса для положения сигналов фтора. Более того, выявлено, что константа взаимодействия ¹J_{P-W} имеет обратную зависимость от длины связи W-P и варьируется в диапазоне 200-250 Гц для исследуемых комплексов.

Так как изучаемые кластеры обладают способностью к одноэлектронному обратимому электрохимическому окислению, была предпринята попытка получить и выделить окисленные формы, так как каркасы, построенные на 18- или 19-электронных кластерах, должны обладать хорошей проводимостью согласно расчетам электронной структуры. Комплексы [$\{W_6S_8\}L_6$] (L = TBP, PEt₃) действительно оказались способны к химическому окислению в присутствии сильного окислителя [131]. Так, при взаимодействии исходных кластеров с [Ср₂Fe]РF₆ образуются катионные формы [{W₆S₈}L₆]PF₆, причем при проведении реакций в бензоле выходы целевых продуктов выше по сравнению с реакциями в хлористом метилене (95% и 85% для $L = PEt_3$, 83% и 70% для L = TBP). Уширение сигналов на протонных спектрах ЯМР свидетельствует о парамагнитной природе веществ, а сдвиг сигнала фосфора в сильно отрицательную область (-419 м.д.) подтверждает изменение электронной структуры кластерного ядра. Однако такие катионные формы оказались неустойчивыми в растворах для проведения дальнейших исследований. Другим подходом по построению каркасов могло стать использование дитопных лигандов с целью образования сети ковалентно связанных кластеров. Однако в реакциях [{W₆S₈}(TBP)₆] с 1,2-бис(дифенилфосфин)этаном (dppe) и 4,4'-бипиридином удалось выделить только молекулярные комплексы с шестью внешними лигандами [132]. Стоит отметить, что при использовании недостатка лиганда нерастворимые формы образовывались только в реакциях с 4,4'-bipy, которые не удалось охарактеризовать, а при взаимодействии с dppe выпадение осадка не наблюдалось, вероятно, ввиду заслоненности второго атома фосфора четырьмя фенильными кольцами, что стерически не позволяет координацию одного лиганда к двум кластерным ядрам. Следующей идеей стало использование фосфинотиофеновых лигандов, которые, с одной стороны, прочно связывались бы с атомом вольфрама в ядре, а с другой стороны, были способны к полимеризации, вследствие чего стало бы возможным получать искомые каркасы. Так, взаимодействием [{W₆S₈}(TBP)₆] с различными фосфинотиофеновыми лигандами в бензоле при 50-70°C в течение 4-7 дней было получено восемь новых комплексов, эксперименты по электрополимеризации которых не привели к желаемому результату [133]. Однако годом позже, расширяя серию используемых фосфинотиофеновых производных, этой же группе ученых удалось получить одно- и двухмерные полимерные структуры, образованные за счет π-π-контактов тиофеновых фрагментов [134].

Так как на кластерах рения и молибдена было показано образование различных каркасов на комплексах с цианидными внешними лигандами, такая возможность была проверена и на кластерах вольфрама [12]. В реакции обмена [{W₆S₈}(TBP)₆] с Et₄NCN в ДМСО при 100°С образовывался парамагнитный продукт с предположительной формулой "(Et₄N)₅[{W₆S₈}(CN)₆]", в ¹³С спектре ЯМР которого не наблюдается сигнал нитрильной группы, тогда как взаимодействие с цианидом натрия или калия приводит к целевому продукту $M_6[\{W_6S_8\}(CN)_6]$. Стоит отметить, что это первые водорастворимые октаэдрические халькогенидные комплексы вольфрама. Дальнейшее взаимодействие с растворимыми солями марганца, железа, кобальта и цинка приводит к замещению катионов и образованию трехмерных каркасов, структуры которых, однако, построены на катионах 3d-металлов, а не на цианидных мостиках. После получения таких структур появилась идея получения органо-неорганического каркаса, для чего требуются лиганды, имеющие в структуре центр – основание Льюиса для связи с металлом и функциональную группу, способную образовывать водородные связи, для построения каркаса. Так, реакцией обмена $[{W_6S_8}(^{n}BuNH_2)_6]$ в ДМФА при 95°С получена серия комплексов $[{W_6S_8}L_6]$, где L – 4-ру-COOH, 4-py-CONH₂, 4-py-OH, 4-py-CH₂CONH₂, 4-py-NH₂ [14]. Кристаллические структуры были установлены для кластеров с двумя последними лигандами, координацию остальных лигандов подтверждали с помощью ¹Н спектроскопии ЯМР, где наблюдался сдвиг всех сигналов исходного лиганда в слабое поле. При подробном изучении структур выявили, что комплекс с 4-ру-NH₂ не образует каркас, однако структура с 4-пиридинацетамидом представляет собой трехмерный полимер, где один лиганд связан с лигандом соседнего кластера двумя водородными связями амидных групп, каждый из еще четырех лигандов одного ядра вовлечен в сложное взаимодействие с тремя молекулами соседних кластеров, что приводит к образованию полимерных слоев, а шестой лиганд связан со свободным лигандом и сольватной молекулой ДМФА, что завершает сборку трехмерного каркаса (рис. 8).



Рис. 8. Фрагмент кристаллической структуры комплекса [{W₆S₈}(4-ру-CH₂CONH₂)₆], показывающий образование трехмерного каркаса. Синий – вольфрам, мятный – сера, голубой – азот, красный – кислород, серый – углерод, пунктирные линии – водородные связи. Атомы водорода и часть внешних лигандов не представлены для упрощения восприятия.

Таким образом, изучение октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов вольфрама преимущественно заключалось в поиске подхода к образованию различных полимерных структур или аналогов молибденовых фаз Шевреля. Однако большинство исследований приводило к получению молекулярных кластеров с новыми органическими лигандами, растворяющимися только в органических растворителях. На момент начала данной работы из известных 35 структур (Q = S - 30, Se - 2, Te - 3) только комплекс [$\{W_6S_8\}(CN)_6$]^{6–} с различными катионами обладает водорастворимостью.

1.3. Заключение

Суммируя вышеизложенное, можно сделать вывод о том, что октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама значительно менее изучены по сравнению со своими рениевыми аналогами. Тогда как на последних показана не только возможная реакционная способность, но и возможные перспективные направления применения таких соединений, разработка химии кластеров молибдена и вольфрама находится на стадии расширения данного класса и к настоящему времени мало акцентирует внимание на вероятных областях применения. Однако имеющиеся на данный момент знания позволяют заключить, что варьирование внешних и внутренних лигандов может привести к потенциально полезным свойствам, например, в биомедицинской отрасли, как это было показано для кластеров рения. Ввиду образования нейтральных комплексов с ядрами $\{M_6Q_8\}$ (M = Mo, W; Q = S, Se, Te), такие комплексы должны обладать низкой клеточной токсичностью, что в совокупности с наличием тяжелых атомов может сделать данный класс соединений новым перспективным объектом исследований с точки зрения рентгеноконтрастных агентов.

Таким образом, целью данной работы является не только дополнение класса халькогенидных комплексов молибдена и вольфрама новыми соединениями, но и целенаправленный поиск водорастворимых кластеров, обладающих хорошей стабильностью в условиях, близких к физиологическим, и низкой цитотоксичностью.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы и измерительные приборы

Исходные кластерные комплексы (Bu₄N)₂[{M₆X₈}X₆] (M = W, Mo; X = Cl, I) синтезированы по известным методикам [135–137]. Остальные используемые реактивы коммерчески доступны и не требуют дополнительной очистки.

Элементный анализ легких элементов проводился на приборе EuroVector EA3000. Элементный анализ тяжелых элементов проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (*energy-dispersive X-ray spectroscopy* – EDS) на электронном сканирующем микроскопе Hitachi TM3000 с использованием Bruker QUANTAX 70 EDS.

Инфракрасные (ИК) спектры образцов записывались для таблеток с КВг в диапазоне 4000-400 см⁻¹ на спектрометре Bruker Vertex 80.

1D и 2D спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) записаны при комнатной температуре для растворов соединений в ДМСО-d₆ и D₂O на спектрометре Bruker Avance III 500 с рабочей частотой для ¹H – 500,03 МГц, для ¹³C – 125,73 МГц, для ¹⁵N – 50,67 МГц, для ³¹P – 202,42 МГц и для ⁷⁷Se – 95,36 МГц. В качестве внутреннего стандарта для ядер ¹H и ¹³C использовался сигнал 3-(триметилсилил)-1-пропансульфоната натрия (*sodium trimethylsilylpropanesulfonate* – DSS) ($\delta = 0,0$ м.д.) или внешний стандарт – тетраметилсилан (*tetramethylsilane* – TMS)) для водных растворов и сигналы остаточных протонов растворителя (δ (¹H) = 2,50 м.д.) и атома углерода метильной группы (δ (¹³C) = 39,50 м.д.) для растворов в ДМСО. Для записи спектров на ядре ¹⁵N использовался внешний стандарт раствора формамида (δ (¹⁵N) = 112,5 м.д.). Отнесение сигналов на ядре ³¹P выполнено относительно внешнего стандарта 85% H₃PO₄ (δ (³¹P) = 0,0 м.д.). Спектры на ядре ⁷⁷Se записаны относительно внешнего стандарта 1 М раствора SeO₂ в D₂O (δ (⁷⁷Se) = 1282 м.д.).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в ультрафиолетовой и видимой областях 200-800 нм (UV-vis) записывались на спектрофотометре Agilent Cary 60, а в диапазоне 300-1400 нм (UV-vis и ближняя ИК области) – на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC. Спектры регистрировались в растворах ДМСО, в водных растворах и в питательной среде *Dulbecco's Modified Eagle's Medium* (DMEM).

Масс-спектрометрия высокого разрешения (*high resolution electrospray massspectrometry* – HR-ESI-MS) проводилась в области отрицательных ионов в диапазоне 5003000 m/z методом электроспрей-ионизации на времяпролетном масс-спектрометре Maxis 4G.

Рентгеноструктурный анализ (PCA) проводился на дифрактометрах Bruker Nonius X8 Apex 4K CCD и Bruker D8 Venture с монохроматическим МоКα-излучением. Расшифровка полученных структур проводилась методом наименьших квадратов с помощью SHELXTL [138] и SHELXL [139] программных комплексов. Остальные неводородные атомы уточнены по анизотропным тепловым параметрам. Структуры, депонированые в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC): 2000145 (WSP^{CN}), 2190918 (Na-WSP^{COO}·7,5H₂O·Me₂CO), 2190919 (H-WSP^{COO}·7H₂O·2,5Et₂O), 2190920 (H-WSeP^{COO}·3H₂O·Et₂O), 2117623 (H-MoSP^{COO}·4,5H₂O·2,5Et₂O), 2117624 (H-MoSeP^{COO}·4,5H₂O·2,5Et₂O), 2349559 (WSeP^{CONH2}·5H₂O), 2349560 (MoSP^{CONH2}·6,67H₂O), 2349561 (P(C₂H₄CONH₂)₃), 2349562 (WSP^{CONH2}·4H₂O). Основные кристаллографические параметры для всех полученных кристаллических структур приведены в приложении (таблица П1).

Цикловольтамперометрические измерения (ЦВА) проводились на вольтамперометрическом анализаторе Elins P-20X8 с использованием трехэлектродной системы (рабочий платиновый электрод, вспомогательный стеклоуглеродный электрод и электрод сравнения Ag/AgCl/KCl 3,5 M раствор) в 0,1 M растворе Bu4NClO4 в ДМСО в атмосфере аргона. Концентрация соединений составляла 0,5 мМ.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился на анализаторе Thermo Microbalance TG 209 F1 Iris (NETZSCH) в диапазоне температур 25-800°С с шагом 10°С/мин в потоке гелия (30 мл/мин). **Температура плавления** определялась с помощью анализатора Electrothermal IA 9100 Melting Point Apparatus с шагом 1°С/мин.

Клеточная линия карциномы гортани (Нер-2) приобретена в ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор». Клетки культивировались в питательной среде *Eagle's Minimum Essential Medium* (EMEM, pH = 7,4) с L-глутамином (Capricorn, Германия) с добавлением 10% сыворотки (*fetal bovine serum* – FBS (Capricorn, Германия) при 37°С, 5% CO₂, 100% влажности (стандартные условия).

Жизнеспособность клеток, апоптоз и пролиферация изучались с помощью **двойного** окрашивания Hoechst 33342/йодид пропидия (PI). Клетки Нер-2 высаживали на 96луночных планшетах с плотностью посадки 5·10³ клеток/лунку в среде, содержащей исследуемые вещества в концентрациях от 4,9 мкМ до 4 мМ, инкубировали в течение 6-48 часов. Клетки, инкубированные в отсутствие кластерных комплексов, использовали в качестве контроля. Обработанные и контрольные клетки окрашивали Hoechst 33342 в течение 15 минут при 37°C и PI в течение 10 минут при 37°C. IN Cell Analyzer 2200 использовался для выполнения автоматической визуализации шести полей в каждой лунке. Полученные изображения использовались для анализа живых, апоптотических и мертвых клеток среди всей популяции с использованием программного обеспечения IN Cell Investigator.

Для количественной оценки соотношения живой, ранней апоптотической, поздней апоптотической и мертвой клеточных популяций использовалась проточная цитометрия. Клетки Нер-2 высаживали в 48-луночные планшеты при начальной плотности $8 \cdot 10^3$ клеток/лунку. Клетки обрабатывались **Na-WSeP**^{COO} в концентрациях 78,1, 156,3, и 312,5 мкМ в течение 24 часов. Для маркировки клеток в соответствии с инструкциями производителя использовался комплект для обнаружения апоптоза FITC-Аннексин V (FITC - изотиоцианат флуоресцеина). Благодаря способности аннексина V прикрепляться к фосфатидилсерину на мембранах клеток, уходящих в апоптоз, он является надежным маркером апоптотической клеточной гибели. Для выявления мертвых клеток использовался PI. Образцы измеряли с помощью проточного цитометра CytoFLEX. Двойные отрицательные (аннексин V-/PI-) клетки считались живыми. Аннексин V положительные (аннексин V+/PI-) и двойные положительные (аннексин V+/PI+) были идентифицированы как ранние и поздние апоптотические соответственно. РІ-положительные клетки (аннексин V–/PI+) были идентифицированы как некротические. Чтобы сохранить мертвые клетки при промывании образцов, среду с мертвыми клетками собирали из 48-луночного планшета и центрифугировали отдельно при 1000 об/мин, после чего получаемый осадок добавляли в суспензию живых клеток во время окрашивания образцов.

2.2. Синтезы кластерных комплексов и фосфорорганических производных

Синтез [{W₆S₈}(P(C₂H₄CN)₃)₆] (WSP^{CN}): 150 мг (0,072 ммоль) (Bu₄N)₂[{W₆Cl₈}Cl₆], 65 мг (1,152 ммоль) NaHS, 65 мг (0,576 ммоль) ^tBuOK, 222 мг (1,152 ммоль) P(C₂H₄CN)₃ и 3 мл осушенного ДМФА помещались в стеклянный сосуд с плотно прилегающей крышкой. Реакционная смесь выдерживалась на глицериновой бане в течение 96 часов при 100°С. После охлаждения комнатной температуры нерастворимые примеси до отфильтровывались, необходимый продукт осаждался из раствора этанолом, промывался последовательно ацетонитрилом и водой, после чего высушивался на воздухе. Выход: 98 мг (54%). ИК-спектр: $v(C=N) - 2245 \text{ см}^{-1}$ и остальные сигналы, относящиеся к исходному CHN/S анализ: C – 25,8, H – 3,1, N – 9,8, S – 10,2, вычислено лиганду. для

[{W₆S₈}(P(C₂H₄CN)₃)₆]: C – 25,7, H – 2,9, N – 10,0, S – 10,2. EDS: соотношение W:S:P – 6:7,9:5,9. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО) δ 2,32 (dt, 2H, ³J_{HH} = 7,5 Гц, ²J_{PH} = 6,4 Гц, P-CH₂-), 2,88 (dt, 6H, ³J_{HH} = 7,1 Гц, ³J_{PH} = 6,5 Гц, -CH₂-CN). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО) δ 12,26 (tt, ¹J_{CH} = 137,6 Гц, ²J_{CH} = 4,9 Гц, ³J_{CH} = 4,0 Гц, -CH₂-CN), 23,56 (m, ¹J_{CH} = 133,6 Гц, ¹J_{PC} = 20,8 Гц, P-CH₂-), 119,57 (m, ³J_{PC} = 15,4 Гц, -CN). ³¹P{¹H} ЯМР (202 МГц, H₃PO4) δ – 16,46 (¹J_{PW} = 238,3 Гц). ¹⁵N ЯМР (51 МГц, HCONH₂) δ 248 (CN). По результатам ТГА комплекс термически стабилен до 300°C (приложение, рис. П1). UV–vis: λ = 409 нм, ϵ = 73570 М^{-1.}см⁻¹. Кристаллы **WSP**^{CN}, пригодные для РСА, получены путем медленной диффузии паров толуола в раствор кластера в ДМФА.

(H-WSP^{COO}): [{W6S8}(Ph2PC2H4COOH)6] 150 мг (0,044 ммоль) Синтез (Bu4N)2[{W6I8}I6], 40 мг (0,713 ммоль) NaHS, 40 мг (0,357 ммоль) ^tBuOK, 184 мг (0,713 ммоль) Ph₂PC₂H₄COOH в 3 мл осушенного ДМФА выдерживались в течение 96 часов при 100°С в запаянной стеклянной ампуле. После охлаждения до комнатной температуры полученный осадок промывался ацетонитрилом, растворялся в воде и осаждался 0,1 М раствором HCl. После промывания водой высушивался на воздухе. Выход: 89 мг (69%). ИК-спектр: $v(C=O) - 1705 \text{ см}^{-1}$ и остальные сигналы, относящиеся к исходному лиганду. CHN/S анализ: C – 37,5, H – 3,2, S – 8,6, вычислено для $[{W_6S_8}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6]: C - 37, 2, H - 3, 1, S - 8, 8. EDS: соотношение W:S:P - 6:8, 2:6, 3.$ ¹Н ЯМР (500 МГц, ДМСО): δ 2,06–2,16 (m, 2H, -CH₂-COO), 2,49 (m, 2H, -CH₂-P), 7,26–7,36 (m, 6H, **o**,**p**-Ph), 7,53 (t, 4H, **m**-Ph). ¹³C{¹H} ЯМР (126 МГц, ДМСО): δ 26,83 (d, -CH₂-P), 28,78 (s, -CH₂-COO), 127,56 (d, o-Ph), 128,99 (s, p-Ph), 132,58 (d, m-Ph), 136,83 (d, i-Ph), 173,48 (d, -COO). ³¹P SIMP (202 MFII, H₃PO₄): δ -12,25 (¹J_{PW} = 230,7 FII). По результатам TFA комплекс термически стабилен до 230°С (приложение, рис. П2). UV-vis: $\lambda = 412$ нм, $\varepsilon = 12567 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Кристаллы **H-WSP**^{COO}·**7**H₂O·**2**,**5**Et₂O, пригодные для PCA, получены путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в этанольный раствор кластера.

Синтез [{W₆Ses}(Ph₂PC₂H₄COOH)₆] (H-WSeP^{COO}): 75 мг (0,951 ммоль) Se помещалось в стеклянную ампулу с 2 мл осушенного ДМФА, смесь нагревалась до 70°C в атмосфере аргона и в реакционную смесь вводилось 72 мг (1,902 ммоль) NaBH₄. После обесцвечивания темно-красного раствора приливался 1 мл ДМФА, содержащий 200 мг (0,059 ммоль) (Bu₄N)₂[{W₆I₈}I₆] и 245 мг (0,951 ммоль) Ph₂PC₂H₄COOH. Полученная реакционная смесь выдерживалась в течение 96 часов при 100°C в запаянной стеклянной ампуле. После охлаждения до комнатной температуры полученный осадок промывался последовательно ДМФА и ацетонитрилом, растворялся в воде и осаждался 0,1 М раствором HCl. Осадок высушивался на воздухе после промывания этанолом. Выход: 145 мг (75%). ИК-спектр: v(C=O) – 1708 см⁻¹ и остальные сигналы, относящиеся к исходному лиганду. CHN анализ: C – 32,6, H – 2,9, вычислено для [{W₆Se₈}(Ph₂PC₂H₄COOH)₆]: C – 32,9, H – 2,8. EDS: соотношение W:Se:P – 6:8,9:6,6. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО): δ 1,96 (dt, 2H, -CH₂-COO), 2,60–2,70 (m, 2H, -CH₂-P), 7,29–7,37 (m, 6H, **o**,**p**-Ph), 7,37–7,43 (m, 4H, **m**-Ph). ¹³C{¹H} ЯМР (126 МГц, ДМСО): δ 29,50 (s, -CH₂-COO), 30,09 (d, -CH₂-P), 127,50 (d, **o**-Ph), 128,94 (s, **p**-Ph), 132,40 (d, **m**-Ph), 138,61 (d, **i**-Ph), 173,41 (d, -COO). ³¹P ЯМР (202 МГц, H₃PO₄): δ –18,53 (¹J_{PW} = 208,6 Гц). ⁷⁷Se (95 МГц, SeO₂) δ 1018. По результатам ТГА комплекс термически стабилен до 230°C (приложение, рис. ПЗ). UV–Vis: λ = 486 нм, ε = 9316 М⁻¹·см⁻¹. Кристаллы **H-WSeP^{COO}·3H₂O·Et₂O</mark>, пригодные для РСА, получены путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в раствор кластера в ацетоне.**

"[{W6Te8}(Ph2PC2H4COOH)6]" (WTeP^{COO}): 150 мг Синтез (0,044 ммоль) (Bu₄N)₂[{W₆I₈}I₆] и 184 мг (0,713 ммоль) Ph₂PC₂H₄COOH помещались в стеклянную ампулу. Далее в перчаточном боксе, заполненном аргоном, в эту же ампулу помещались 59 мг (0,178 ммоль) K₂Te₂ и 73 мг (0,357 ммоль) K₂Te. В заполненную аргоном ампулу вливалось 3 мл осушенного ДМФА. Полученная реакционная смесь выдерживались в течение 96 часов при 100°C в запаянной стеклянной ампуле. После охлаждения до комнатной температуры полученный осадок промывался последовательно ДМФА и ацетонитрилом, растворялся в воде и осаждался 0,1 М раствором HCl. Высушивался на воздухе после промывания этанолом. Оценить выход реакции не представляется возможным, так как **WTeP**^{COO} не получен в чистом виде. ¹Н ЯМР (500 МГц, ДМСО) δ 1,71– 1,90 (m, 2H, -CH₂-P), 2,82–3,00 (m, 2H, -CH₂-CO), 7,29 (t, J_{HH} = 7,1 Гц, 2H, **p**-Ph), 7,33–7,48 (m, 8H, **o,m**-Ph), 12,27 (br.s., 1H, OH). ³¹P β MP (202 M Γ u, H₃PO₄) δ –39,09 (br.s., $^{1}J_{PW} = 175.26 \Gamma_{II}$). UV-vis: $\lambda = 668$ нм. Кристаллы K[{W6Tes}(Ph2PC2H4COOH)5(Ph2PC2H4COO)], пригодные для PCA, получены путем отстаивания этанольного раствора кластерного комплекса из реакционной смеси.

Синтез [{Mo6S8}(Ph2PC2H4COOH)6] (H-MoSP^{COO}): 150 мг (0,053 ммоль) (Bu4N)2[{Mo6I8}I6], 47 мг (0,846 ммоль) NaHS, 47 мг (0,423 ммоль) ^tBuOK, 218 мг (0,846 ммоль) Ph2PC2H4COOH и 3 мл осушенного ДМФА помещались в стеклянную ампулу. Реакционная смесь продувалась аргоном, после чего запаянная ампула выдерживалась в течение 144 часов при 130°С. После охлаждения до комнатной температуры полученный осадок промывался последовательно ДМФА и ацетонитрилом, растворялся в воде и осаждался 0,1 M раствором HCl. После промывания водой высушивался на воздухе. Выход: 99 мг (79%). ИК-спектр: v(C=O) - 1704 см⁻¹ и остальные сигналы, относящиеся к исходному лиганду. CHN/S анализ: C – 43,5, H – 3,9, S – 10,4, вычислено для [{Mo₆S₈}(Ph₂PC₂H₄COOH)₆]: C – 45,4, H – 3,8, S – 10,8. EDS: соотношение Mo:S:P – 6:7,8:5,9. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО): δ 2,12 (dt, 2H, -CH₂-COO), 2,37 (m, 2H, P-CH₂-), 7,25–7,46 (m, 10H, **o**,**p**,**m**-Ph). ³¹P ЯМР (202 МГц, H₃PO₄): δ 22,08. UV–vis: λ = 497 нм, ϵ = 8783 М⁻¹·см⁻¹. Кристаллы **H-MoSP**^{COO}·4,5H₂O·2,5Et₂O, пригодные для PCA, получены путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в этанольный раствор кластера.

Синтез [{Mo6Se8}(Ph2PC2H4COOH)6] (H-MoSeP^{COO}): проводился аналогично H-WSeP^{COO} соединению co следующими загрузками: 150 мг (0,053 ммоль) (Bu₄N)₂[{Mo₆I₈}I₆], 67 мг (0,846 ммоль) Se, 64 мг (1,692 ммоль) NaBH₄ и 218 мг (0,846 ммоль) Ph₂PC₂H₄COOH. Запаянная стеклянная ампула выдерживалась в течение 144 часов при 130°С. После охлаждения до комнатной температуры полученный осадок промывался последовательно ДМФА и ацетонитрилом, растворялся в воде и осаждался 0,1 М раствором НСІ. Полученный осадок 3 раза промывался по следующей схеме: растворялся в смеси этанола и 375 мМ раствора NaOH 1:1, осаждался 1 М раствором HCl и промывался водой. Продукт высушивался на воздухе. Выход: 109 мг (75%). ИК-спектр: $v(C=O) - 1704 \text{ см}^{-1}$ и остальные сигналы, относящиеся к исходному лиганду. CHN анализ: $C = 38,2, H = 3,5, вычислено для [{Mo₆Se₈}(Ph₂PC₂H₄COOH)₆]: C = 39,2, H = 3,3. EDS:$ соотношение Mo:Se:P – 6:7,8:5,7. ¹Н ЯМР (500 МГц, ДМСО): δ 2,01 (dt, 2H, -CH₂-COO), 2,54 (m, 2H, перекрывается с сигналом ДМСО Р-СН₂-), 7,28–7,44 (m, 10H, **о,р,m**-Ph). ³¹P ЯМР (202 МГц, H₃PO₄): δ 22,88. UV-vis: λ = 569 нм, ϵ = 5021 М⁻¹·см⁻¹. Кристаллы **H**-MoSeP^{COO}·4,5H₂O·2,5Et₂O, пригодные для PCA, получены путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в этанольный раствор кластера.

Альтернативный синтез H-MoSP^{COO} и H-MoSeP^{COO}: 1,1 ммоль элементарного халькогена (36 мг S₈ или 88 мг Se) помещался в 3 мл осушенного ДМФА, после нагревания до 130°C добавлялось 106 мг (4,6 ммоль) металлического натрия. После полного растворения натрия и образования светло-желтой суспензии Na₂Q к смеси добавлялось 112 мг (0,07 ммоль) (Bu₄N)₂[{Mo₆Cl₈}Cl₆] и 361 мг (1,4 ммоль) Ph₂PC₂H₄COOH. Полученная реакционная смесь выдерживалась при 130°C в течение 96 часов. Полученные осадки промывались последовательно ДМФА, ацетонитрилом и раствором соляной кислоты (~250 мкл 0,1 M HCl в 30 мл воды). Продукты высушивались на воздухе. Выходы: 85 мг (49%) и 80 мг (40%) для **H-MoSP^{COO} и H-MoSeP^{COO}** соответственно.

Синтез Na6[{W6S8}(Ph2PC2H4COO)6] (Na-WSP^{COO}): 128 мг (0,044 ммоль) H-WSP^{COO} растворялось в растворе NaOH (12 мг в 5 мл, 60 мМ). Целевой продукт осаждался ацетоном, промывался этанолом и высушивался на воздухе. Выход: 128 мг (95%). ИК- спектр: $v(C=O \text{ сим.}) - 1398 \text{ см}^{-1}$, $v(C=O \text{ антисим.}) - 1573 \text{ см}^{-1}$ и остальные сигналы, относящиеся к исходному лиганду. CHN/S анализ: C – 35,3, H – 2,7, S – 8,2, вычислено для Na₆[{W₆S₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆]: C – 35,5, H – 2,8, S – 8,4. EDS: соотношение W:S:P:Na – 6:8,1:6,3:6,3. ¹H ЯМР (500 МГц, DSS): δ 2,00 (m, 2H, -CH₂-COO), 2,55 (m, 2H, -CH₂-P), 7,26– 7,37 (m, 6H, **o,p**-Ph), 7,53 (t, 4H, **m**-Ph). ¹³C ЯМР (126 МГц, DSS): δ 31,38 (d, ¹J_{PC} = 24,6 Γц, -CH₂-P), 34,87 (s, -CH₂-COO), 130,57 (d, ${}^{3}J_{PC} = 8,8 \Gamma_{II}$, o-Ph), 132,15 (s, p-Ph), 135,65 (d, $^{2}J_{PC} = 10.3 \Gamma_{II}$, m-Ph), 139,52 (d, $^{1}J_{PC} = 36,7 \Gamma_{II}$, i-Ph), 183,89 (d, $^{3}J_{PC} = 14,6 \Gamma_{II}$, COO). ^{31}P SMP (202 МГц, H₃PO₄): δ –10,69 (¹J_{PW} = 231,4 Гц). По результатам ТГА комплекс термически стабилен до 310°C (приложение, рис. П4). HR-ESI-MS (-): 975,6430 $([NaH_2 \{W_6S_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)]^{3-}), 982,9703 ([Na_2H \{W_6S_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)]^{3-}), 990,2976$ $([Na_3 \{W_6S_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)]^{3-}), 1485,9505 ([Na_3H \{W_6S_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)]^{2-}), 1496,9414$ ([Na₄{W₆S₈}(Ph₂PC₂H₄COO)]²⁻). Кристаллы Na-WSP^{COO}·**7,5H**₂O·Me₂CO, пригодные для РСА, получены путем медленной диффузии паров ацетона в водно-этанольный раствор кластера.

Синтез Na₆[{W₆Se₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆] (Na-WSeP^{COO}): получен и выделен по аналогии с Na-WSP^{COO} из 145 мг (0,044 ммоль) H-WSeP^{COO}. Выход: 142 мг (94%). ИКспектр: $v(C=O \text{ сим.}) - 1396 \text{ см}^{-1}$, $v(C=O \text{ антисим.}) - 1570 \text{ см}^{-1}$ и остальные сигналы, относящиеся к исходному лиганду. CHN анализ: C-30,6, H-2,7, вычислено для Na₆[{W₆Se₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆]: C – 31,6, H – 2,5. EDS: соотношение W:Se:P:Na – 6:8,3:6,1:6,2. ¹H ЯМР (500 МГц, DSS): δ 1,83–1,95 (m, 2H, -CH₂-COO), 2,60–2,77 (m, 2H, -CH₂-P), 7,26–7,42 (m, 6H, **o**,**p**-Ph), 7,53 (t, 4H, **m**-Ph). ${}^{13}C{}^{1}H{}$ SMP (126 MFu, DSS): δ 34,53 (d, ${}^{1}J_{PC} = 24.6 \Gamma \mu$, -CH₂-P), 35,60 (s, -CH₂-COO), 130,34 (d, ${}^{3}J_{PC} = 8.6 \Gamma \mu$, o-Ph), 131,95 (s, p-Ph), 135,52 (d, ${}^{2}J_{PC} = 9,61 \Gamma_{II}$, m-Ph), 141,83 (d, ${}^{1}J_{PC} = 36,2 \Gamma_{II}$, i-Ph), 183,86 (d, ${}^{3}J_{PC} = 13,7 \Gamma_{II}$, COO). ³¹P SMP (202 MFII, H₃PO₄): δ –18,76 (¹J_{PW} = 208,2 FII). ⁷⁷Se SMP (95 MFII, SeO₂): δ 998. По результатам ТГА комплекс термически стабилен до 220°С (приложение, рис. П5). 1093,8371 $([H_3{W_6Se_8}(Ph_2PC_2H_4COO)]^{3-}),$ HR-ESI-MS (-): 1101,1644 $([NaH_2 \{W_6Se_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)]^{3-}), 1108,4917 ([Na_2H \{W_6Se_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)]^{3-}), 1641,2595)$ $([H_4 \{W_6 Se_8\}(Ph_2 PC_2 H_4 COO)]^{2-}), 1652,2505 ([NaH_3 \{W_6 Se_8\}(Ph_2 PC_2 H_4 COO)]^{2-}), 1663,2415$ $([Na_2H_2{W_6Se_8}(Ph_2PC_2H_4COO)]^{2-}).$

Синтез Na₆[{Mo₆S₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆] (Na-MoSP^{COO}): получен и выделен по аналогии с Na-WSP^{COO} из 105 мг (0,044 ммоль) H-MoSP^{COO}. Выход: 103 мг (93%). ИКспектр: $v(C=O \text{ сим.}) - 1433 \text{ см}^{-1}$, $v(C=O \text{ антисим.}) - 1572 \text{ см}^{-1}$ и остальные сигналы, относящиеся к исходному лиганду. CHN/S анализ: C – 43,0, H – 3,4, S – 10,2, вычислено для Na₆[{Mo₆S₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆]: C – 43,1, H – 3,5, S – 10,1. EDS: соотношение Mo:S:P:Na – 6:8,2:6,2:6,1. ¹H ЯМР (500 МΓц, TMS): δ 2,02 (m, 2H, -CH₂-COO), 2,46 (m, 2H, P-CH₂-), 7,24– 7,46 (m, 6H, **o,p**-Ph), 7,57 (t, 4H, **m**-Ph). ³¹P ЯМР (202 МГц, H₃PO₄): δ 23,29.

Синтез Na₆[{Mo₆Se₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆] (Na-MoSeP^{COO}): получен и выделен по аналогии с Na-WSP^{COO} из 121 мг (0,044 ммоль) H-MoSeP^{COO}. Выход: 122 мг (96%). ИКспектр: v(C=O сим.) – 1435 см⁻¹, v(C=O антисим.) – 1587 см⁻¹ и остальные сигналы, относящиеся к исходному лиганду. CHN анализ: C – 37,5, H – 2,8, вычислено для Na₆[{Mo₆Se₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆]: C – 37,4, H – 2,9. EDS: соотношение Mo:Se:P:Na – 6:8,3:5,9:6,1. ¹H ЯМР (500 МГц, TMC): δ 1,86 (m, 2H, -CH₂-COO), 2,67 (m, 2H, P-CH₂-), 7,31– 7,46 (m, 6H, **o,p**-Ph), 7,53 (t, 4H, **m**-Ph). ³¹P ЯМР (202 МГц, H₃PO₄): δ 23,05.

Синтез Р(С2H4CONH2)3: 1,116 г (5,782 ммоль) Р(С2H4CN)3 растворялось в 4 мл охлажденной концентрированной H₂SO₄, перемешивалось при комнатной температуре до полного растворения осадка. Полученный раствор нейтрализовался при внешнем охлаждении льдом 21 мл концентрированного NH_{3aq} (водный раствор) до pH ~8, смесь до количественного выпадения осадка (~2 часа). Полученный отстаивалась кристаллический осадок отфильтровывался под пониженным давлением и сушился на воздухе. Выход: 1,128 г (79%). ИК-спектр: v(C=O) – 1657 см⁻¹, v(NH₂) – 3199–3377 см⁻¹ и остальные сигналы, относящиеся к алкильной цепочке. CHN анализ: C – 41,95, H – 7,45, N – 17,2, вычислено для P(C₂H₄CONH₂)₃: C – 43,7, H – 7,3, N – 17,0. EDS: отсутствие атомов серы. ¹Н ЯМР (500 МГц, ДМСО) δ 1,53–1,62 (m, 2H, -CH₂-P), 2,06–2,18 (m, 2H, -CH₂-CO), 6,71 (s, 1H, NH₂), 7,25 (s, 1H, NH₂). ¹³C{¹H} ЯМР (126 МГц, ДМСО) δ 21,38 (d, ${}^{1}J_{PC} = 13.6 \ \Gamma \mu$, -CH₂-P), 31,17 (d, ${}^{2}J_{PC} = 14.4 \ \Gamma \mu$, -CH₂-CO), 173,86 (d, ${}^{3}J_{PC} = 10.8 \ \Gamma \mu$, CONH₂). ³¹P SMP (202 MFu, H₃PO₄) δ –26,72 (sept, J_{PH} = 8,3 Fu). ¹⁵N SMP (51 MFu, HCONH₂) δ 108,0 (¹J_{NH} = 88 Гц). По результатам изучения температуры плавления вещество плавится с разложением при 256°С. Кристаллы Р(C₂H₄CONH₂)₃, пригодные для РСА, получены в ходе синтеза из реакционной смеси.

Синтез OP(C₂H₄CONH₂)₃: 100 мг (0,405 ммоль) P(C₂H₄CONH₂)₃ растворялось в 1 мл 3% H₂O₂, после чего необходимый продукт осаждался ацетоном и сушился на воздухе. Выход: 103 мг (97%). CHN анализ: C – 41,4, H – 7,0, N – 16,2, вычислено для OP(C₂H₄CONH₂)₃: C – 41,1, H – 6,9, N – 16,0. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО) δ 1,80–1,90 (m, 2H, -CH₂-P), 2,21–2,31 (m, 2H, -CH₂-CO), 6,87 (s, 1H, NH₂), 7,41 (s, 1H, NH₂). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО) δ 23,06 (td, ¹J_{CH} = 128,1 Гц, ¹J_{PC} = 65,9 Гц, -CH₂-P), 26,99 (tm, ¹J_{CH} = 128,4 Гц, ²J_{PC} = 3,0 Гц, -CH₂-CO), 173,16 (m, ³J_{PC} = 13,0 Гц, CONH₂). ³¹P ЯМР (202 МГц, H₃PO₄) δ 47,78 (undec., J_{PH} = 10,6 Гц). ¹⁵N ЯМР (51 МГц, HCONH₂) δ 108,10 (¹J_{NH} = 88 Гц).

SP(C₂H₄CONH₂)₃: 100 мг (0,405 ммоль) P(C₂H₄CONH₂)₃ и Синтез 13 мг (0,405 ммоль) Ѕ перемешивались в 1 мл толуола в атмосфере аргона в течение суток при 100°С. Осадок после реакции последовательно промывался толуолом и диэтиловым высушивался на Полученное вещество эфиром, воздухе. содержит примесь OP(C₂H₄CONH₂)₃ не больше 5%. Выход: 103 мг (91%). EDS: соотношение P:S − 1:1. ¹Н ЯМР (500 МГц, ДМСО) δ 1,98–2,08 (m, 2H, -CH₂-P), 2,29–2,39 (m, 2H, -CH₂-CO), 6,87 (s, 1H, NH₂), 7,40 (s, 1H, NH₂). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО) δ 25,60 (td, ¹J_{CH} = 129,1 Гц, ${}^{1}J_{PC} = 52,3 \Gamma \mu$, -CH₂-P), 28,53 (tm, ${}^{1}J_{CH} = 128,4 \Gamma \mu$, ${}^{2}J_{PC} = 2,3 \Gamma \mu$, -CH₂-CO), 172,54 (m, ${}^{3}J_{PC} = 14.8 \ \Gamma_{II}$, CONH₂). ${}^{31}P$ SMP (202 M Γ_{II} , H₃PO₄) δ 52,70 (undec., J_{PH} = 11,06 Γ_{II}). ${}^{15}N$ SMP (51 МГц, HCONH₂) δ 108,11 (¹J_{NH} = 88 Гц).

Синтез SeP(C₂H₄CONH₂)₃: 100 мг (0,405 ммоль) P(C₂H₄CONH₂)₃ и 32 мг (0,405 ммоль) Se перемешивались в 1 мл ДМФА в течение суток при 100°С. Целевой продукт осаждался из получившегося раствора диэтиловым эфиром, промывался и высушивался на воздухе. Выход: 121 мг (92%). CHN анализ: C – 33,2, H – 5,7, N – 13,0, вычислено для SeP(C₂H₄CONH₂)₃: C – 33,1, H – 5,6, N – 12,9. EDS: соотношение P:Se – 1:1. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО) δ 2,10–2,21 (m, 2H, -CH₂-P), 2,30–2,40 (m, 2H, -CH₂-CO), 6,89 (s, 1H, NH₂), 7,41 (s, 1H, NH₂). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО) δ 25,22 (td, ¹J_{CH} = 131,3 Гц, ¹J_{PC} = 46,0 Гц, -CH₂-P), 28,53 (td, ¹J_{CH} = 126,1 Гц, ²J_{PC} = 1,8 Гц, -CH₂-CO), 172,54 (m, ³J_{PC} = 15,2 Гц, CONH₂). ³¹P ЯМР (202 МГц, H₃PO₄) δ 43,27 (undec., J_{PH} = 11,22 Гц). ¹⁵N ЯМР (51 МГц, HCONH₂) δ 108,17 (¹J_{NH} = 88 Гц). ⁷⁷Se ЯМР (95 МГц, SeO₂) δ –607,34 (¹J_{PSe} = 690 Гц).

(WSP^{CONH2}): $[{W_6S_8}(P(C_2H_4CONH_2)_3)_6]$ 150 мг (0,044 ммоль) Синтез (Bu4N)2[{W6I8}I6], 40 мг (0,713 ммоль) NaHS, 40 мг (0,357 ммоль) ^tBuOK, 176 мг (0,713 ммоль) PC₂H₄CONH₂ в 3 мл осушенного ДМФА в атмосфере аргона выдерживались в течение 96 часов при 130°С в запаянной стеклянной ампуле. После охлаждения до комнатной температуры полученный осадок последовательно промывался ДМФА и смесью этанола и 375 мМ раствора NaOH 1:1 и сушился на воздухе. Выход: 94 мг (74%). ИК-спектр: $v(C=O) - 1664 \text{ см}^{-1}$, $v(NH_2) - 3186$ и 3386 см⁻¹ и остальные сигналы, относящиеся к исходному лиганду. CHN/S анализ: C – 22,8, H – 3,9, N – 8,5, S – 8,4, вычислено для [{W₆S₈}(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆]: C – 22,8, H – 3,8, N – 8,9, S – 9,0. EDS: соотношение W:S:P – 6:7,7:5,9. ¹Н ЯМР (500 МГц, ДМСО): δ 1,94–2,11 (m, 2H, -CH₂-P), 2,37–2,48 (m, 2H, -CH₂-CO), 6,81 (s, 1H, NH₂), 7,33 (s, 1H, NH₂). ${}^{13}C{}^{1}H{}$ SMP (126 MFu, ZMCO): δ 23,72 (d, ${}^{1}J_{PC} = 22.9 \ \Gamma \mu$, -CH₂-P), 29,15 (s, -CH₂-CO), 173,96 (d, ${}^{3}J_{PC} = 12.2 \ \Gamma \mu$, CONH₂). ${}^{31}P$ SMP (202 Γ_{II} , H₃PO₄) δ –20,47 (br.s, ¹J_{PW} = 238,5 Γ_{II}). ¹⁵N *ЯМР* (51 *М* Γ_{II} , HCONH₂) δ 108,05

(¹J_{NH} = 85 Гц). Кристаллы **WSP**^{CONH2}·4H₂O, пригодные для PCA, получены путем медленной диффузии паров этанола в водный раствор кластера.

Синтез [{Mo₆S₈}(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆] (MoSP^{CONH2}): проводился аналогично соединению WSP^{CONH2} со следующими загрузками:150 мг (0,053 ммоль) (Bu₄N)₂[{W₆I₈}I₆], 47 мг (0,846 ммоль) NaHS, 47 мг (0,423 ммоль) ¹BuOK, 209 мг (0,846 ммоль) PC₂H₄CONH₂, в течение 144 часов. Выход: 84 мг (69%). ИК-спектр: v(C=O) – 1668 см⁻¹, v(NH₂) – 3186 и 3399 см⁻¹ и остальные сигналы, относящиеся к исходному лиганду. CHN/S анализ: C – 27,7, H – 4,7, N – 10,4, S – 11,2, вычислено для [{Mo₆S₈}(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆]: C – 28,0, H – 4,7, N – 10,9, S – 11,1. EDS: соотношение Mo:S:P – 6:8,5:5,9. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО) δ 1,93 (br.s., 2H, -CH₂-P), 2,43 (br.s, 2H, -CH₂-CO), 6,80 (s, 1H, NH₂), 7,32 (s, 1H, NH₂). ¹³C {¹H} ЯМР (126 МГц, ДМСО) δ 23,72 (d, ¹J_{PC} = 17,6 Гц, -CH₂-P), 29,00 (s, -CH₂-CO), 173,99 (m, ³J_{PC} = 11.3 Гц, CONH₂). ³¹P ЯМР (202 МГц, H₃PO4) δ 16,72 (s). ¹⁵N ЯМР (51 МГц, HCONH₂) δ 108,01 (¹J_{NH} = 83 Гц). Кристаллы **MoSP^{CONH2}·6,67H₂O**, пригодные для PCA, получены отстаиванием водного раствора кластера в течение двух дней.

 $[{W_6Se_8}(P(C_2H_4CONH_2)_3)_6]$ (WSeP^{CONH2}): проводился Синтез аналогично соединению H-WSeP^{COO} co следующими загрузками: 150 мг (0,044 ммоль) (Bu4N)2[{W6I8}I6], 56 мг (0,713 ммоль) Se, 54 мг (1,427 ммоль) NaBH4, 176 мг (0,713 ммоль) Р(C₂H₄CONH₂)₃. Запаянная стеклянная ампула выдерживалась в течение 96 часов при 130°С. После охлаждения до комнатной температуры полученный осадок последовательно промывался ДМФА и смесью этанола и 375 мМ раствора NaOH 1:1 и сушился на воздухе после промывания этанолом. Выход: 77 мг (54%). ИК-спектр: v(C=O) – 1668 см⁻¹, $v(NH_2) - 3182$ и 3426 см⁻¹ и остальные сигналы, относящиеся к исходному лиганду. СНN анализ: C – 19,6, H – 3,7, N – 7,6, вычислено для [{W₆Se₈}(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆]: C – 20,1, H − 3,4, N − 7,8. EDS: соотношение W:Se:P − 6:7,9:6,5. ¹Н ЯМР (500 МГц, ДМСО): δ 2,03− 2,12 (m, 2H, -CH₂-P), 2,37 (m, 2H, -CH₂-CO, перекрывается с сигналом ДМСО), 6,82 (s, 1H, NH₂), 7,34 (s, 1H, NH₂). ³¹P SIMP (202 MFII, H₃PO₄) δ –27,68 (br.s, ¹J_{PW} = 216,0 FII). Кристаллы WSeP^{CONH2}.5H₂O, пригодные для PCA, получены путем медленной диффузии паров ацетона в раствор кластера в ДМСО.

Синтез [{ Mo_6Se_8 }(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆] (MoSeP^{CONH₂}): проводился аналогично соединению WSeP^{CONH₂} со следующими загрузками: 150 мг (0,053 ммоль) (Bu₄N)₂[{ Mo_6I_8 }I₆], 67 мг (0,846 ммоль) Se, 64 мг (1,692 ммоль) NaBH₄, 209 мг (0,846 ммоль) P(C₂H₄CONH₂)₃ в течение 144 часов. Оценить выход реакции не представляется возможным, так как MoSeP^{CONH₂} не получен в чистом виде. ¹Н ЯМР

57

(500 МГц, ДМСО): δ 1,89–2,02 (m, 2H, -CH₂-P), 2,32–2,42 (m, 2H, -CH₂-CO), 6,78 (s, 1H, NH₂), 7,32 (s, 1H, NH₂). ³¹Р ЯМР (202 МГц, H₃PO₄) δ 16,31.

3. Результаты и обсуждение

В настоящей работе получены октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с терминальными органическими лигандами, содержащими различные функциональные группы, способные обеспечить водорастворимость соединений. На основе литературных данных о биологических свойствах и низкой цитотоксичности кластерных комплексов рения, в качестве органических лигандов были выбраны фосфиновые производные с нитрильными $(P(C_2H_4CN)_3)$, карбоксильной $(Ph_2PC_2H_4COOH)$ и амидными $(P(C_2H_4CONH_2)_3)$ концевыми группами. На комплексе [{W₆S₈}(P(C₂H₄CN)₃)₆] проведен подбор оптимальных условий синтеза на основе литературного метода, опубликованного в 1999 году [128], а также показана инертность терминальных нитрильных групп координированного лиганда к гидролизу и восстановлению. В связи с чем следующим шагом работы стала координация к нейтрально заряженным ядрам $\{M_6Q_8\}$ (M = Mo: Q = S, Se; M = W: Q = S, Se, Te) лиганда, способного к депротонированию, в результате чего получена серия соединений $Cat_6[{M_6Q_8}(Ph_2PC_2H_4COO)_6]$ (Cat = катион H⁺ для нейтральной формы или Na⁺ для анионной формы кластерного комплекса). Для водорастворимых солей изучена устойчивость соединений в питательной среде, где продемонстрирована стабильность кластеров вольфрама в растворе в течение не менее трех суток. Вследствие чего для комплексов $Na_6[\{W_6Q_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)_6]$ (Q = S, Se) изучена цитотоксичность по отношению к клеточной линии Нер-2 и показана возможность вызывать клеточную гибель путем апоптоза. С целью получения более биобезопасных соединений синтезирован нейтральный органический фосфин с концевыми амидными группами (P(C₂H₄CONH₂)₃) для последующей координации к исследуемым кластерным ядрам. Впоследствии получена серия комплексов состава [$\{M_6Q_8\}(P(C_2H_4CONH_2)_3)_6$] (M = Mo, W; Q = S, Se), для которых также изучены устойчивость растворов в условиях, близких к физиологическим, и клеточная токсичность для сульфидных производных. Кроме исследования биологических свойств, для всех полученных сульфидных комплексов и для [{M₆Se₈}(Ph₂PC₂H₄COOH)₆] окислительно-восстановительные свойства изучены метолом шиклической вольтамперометрии. Стоит отметить, что в данной работе получены первые водорастворимые октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с органическими лигандами. Впервые такие соединения охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ⁷⁷Se. А также впервые для данного класса соединений исследована цитотоксичность, по результатам чего установлено, что комплексы [{M₆S₈}(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆] обладают одними из наименьших показателей токсичности среди известных к настоящему моменту октаэдрических кластерных комплексов.

3.1. Подбор синтетической методики и получение [{W₆S₈}(P(C₂H₄CN)₃)₆]

Несмотря на то, что подавляющее большинство комплексов с кластерным ядром $\{W_6S_8\}$ получено в реакциях лигандного обмена, как описано в обзоре литературы, в настоящей работе предпринята попытка прямого синтеза целевого соединения из исходного хлоридного кластера (TBA)₂[$\{W_6Cl_8\}Cl_6$]. Первым используемым лигандом в данной работе стал *mpuc*(2-цианоэтил)фосфин. Таким образом, взятый за основу метод получения комплекса с 4-*mpem*-бутилпиридином, описанный в 1999 году, апробирован для синтеза целевого соединения – [$\{W_6S_8\}(P(C_2H_4CN)_3)_6$] (**WSP**^{CN}). Согласно литературным данным реакция проводится в ДМФА в инертной атмосфере при 90°C в течение четырех дней с использованием (TBA)₂[$\{W_6Cl_8\}Cl_6$], KHS, 'BuOK и выбранного лиганда в мольном соотношении 1:8:4:12. Однако воспроизведение такого синтеза с использованием P(C₂H₄CN)₃ приводило к неполному замещению внутренних и внешних лигандов согласно элементному анализу. В связи с чем первым шагом в данной работе стал подбор оптимальных синтетических условий для получения целевого кластерного комплекса с выбранным лигандом.

В первую очередь было изменено мольное соотношение вводимых в реакцию реагентов. Так, на один исходный кластерный комплекс использовано 16 эквивалентов источника халькогена (NaHS), 8 эквивалентов акцептора протонов ([†]BuOK) и 20 эквивалентов фосфинового лиганда (P(C₂H₄CN)₃). Для упрощения работы с реакционной смесью инертная атмосфера не использовалась, но реакция проводилась в 3 мл предварительно осушенного над молекулярными ситами ДМФА. В результате проведения реакции в описанных условиях при 100°C в течение четырех суток получен искомый кластерный комплекс с полным замещением как внутренних, так и внешних лигандов – [{W₆S₈}(P(C₂H₄CN)₃).] [140]. Выход реакции составил 54%, что ниже для описанного кластера с внешними TBP лигандами (71%). Однако выходы реакций лигандного обмена комплекса [{W₆S₈}(TBP)₆] на различные фосфиновые производные варьируются от 30 до 90% в зависимости от выбранного лиганда [11,132–134]. Таким образом, можно считать, что полученный в данной работе выход достаточно высок с учетом проведения реакции в одну стадию с одновременным замещением всех хлоридных лигандов.

Другим преимуществом предложенного синтеза является простота выделения целевого продукта. Так, необходимый кластер после реакции остается в растворенной форме, тогда как продукты неполного замещения нерастворимы в ДМФА и легко отделяются методом центрифугирования. Далее целевой продукт осаждается в избытке этилового спирта, после чего полученный порошок промывается последовательно ацетонитрилом и водой для избавления от побочных продуктов (непрореагировавший лиганд, различные неорганические соли) и высушивается на воздухе. Полученный комплекс растворим в ДМФА и ДМСО и нерастворим в воде во всем диапазоне рН и в других органических растворителях (спирты, ацетон, бензол, толуол и др.).

Так как при получении данного комплекса использованы двух-трехкратные избытки реагентов, дальнейшее исследование такой реакционной смеси предполагало проведение ряда экспериментов по вариации мольных соотношений реагентов для определения оптимальных условий проведения синтеза. В первую очередь предпринята попытка снизить количество источника халькогена, взяв в соотношении 1:1 к нему акцептор протонов. Однако в реакции с соотношением 1:8:8 ($\{W_6Cl_8\}$:NaHS:'BuOK) после проведения процедур выделения целевого продукта образуются следовые количества осадка, растворимого в толуоле. В связи с чем можно говорить о том, что использование стехиометрического количества источника халькогена с акцептором протонов не приводит к образованию целевого продукта. Однако отсутствие акцептора протонов и использование средней соли Na₂S так же не способствует протеканию реакции в необходимом направлении. Так, проведение синтеза с соотношением pearentoв 1:8:0 ($\{W_6Cl_8\}$:Na₂S:'BuOK) приводит к образованию с неплохим выходом (~30%) нерастворимого в толуоле, спирте и других растворителях осадка, который, однако, по данным элементного анализа содержит смесь кластеров с неполным замещением как внешних, так и внутренних лигандов.

Отдельно предпринята попытка снизить избыток используемого органического фосфина. Так, при введении в реакцию реагентов в соотношении, необходимом для полного замещения мостиковых лигандов в кластерном ядре (1:16:8 ({W₆Cl₈}:NaHS:^tBuOK)), с добавлением 12 эквивалентов *mpuc*(2-цианоэтил)фосфина нерастворимый в толуоле осадок после выделения образуется в следовых количествах.

Опираясь на результаты проведенных экспериментов, можно заключить, что найденное соотношение реагентов в реакции, а именно 1:16:8:20 ({W₆Cl₈}:NaHS:^tBuOK:L) является оптимальным с точки зрения получения целевого продукта с наибольшим возможным выходом реакции. Таким образом, дальнейшие исследования в настоящей работе строились на основе данного синтетического подхода.

3.1.1. Характеризация кластерного комплекса с P(C₂H₄CN)₃

Состав и строение полученного комплекса подтверждены набором физикохимических методов анализа. Данные элементных анализов (CHN/S и EDS) свидетельствуют об отсутствии побочных продуктов как органической, так и неорганической природы. На ИК-спектре (рис. 9) наблюдаются все сигналы исходного лиганда. Так, основной характеристический пик (2245 см⁻¹) подтверждает сохранение нитрильной группы, тогда как расщепление сигналов, относящимся к деформационным колебаниям CH₂-групп (1419 см⁻¹) и валентным колебаниям CH-связей (2922 см⁻¹), вероятно, вызвано координацией к кластерному ядру.



Рис. 9. ИК-спектр комплекса [$\{W_6S_8\}(P(C_2H_4CN)_3)_6$] в сравнении со свободным лигандом.

Кристаллы соединения **WSP**^{CN}, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены диффузией паров толуола в раствор кластера в ДМФА. По данным РСА (приложение, таблица П1) данный комплекс кристаллизуется в тригональной сингонии в группе симметрии $R\overline{3}$. Кристаллическая структура состоит только из молекул кластерного комплекса состава [{W₆S₈}(P(C₂H₄CN)₃)₆] и не содержит сольватных молекул. Все атомы расположены в общих позициях за исключением одного атома серы, расположенного в частной позиции *6c* (0, 0, *z*; 0, 0, –*z*). Независимый фрагмент элементарной ячейки содержит один атом вольфрама и два атома серы, принадлежащие одному кластерному ядру, а также одну молекулу координированного лиганда, у которой два алкильных фрагмента из трех разупорядочены по трем позициям (заселенность каждой позиции – 1/3).

Комплекс представляет собой октаэдрический металлокластер с 20 кластерными скелетными электронами и атомами вольфрама со степенью окисления $+^{16}/_{6}$, что формально можно представить как четыре W⁺³ и два W⁺². Каждая грань октаэдра координирована µ₃-мостиковым атомом серы, дополнительно каждый атом металла координирован одной молекулой *трис*(2-цианоэтил)фосфина (рис. 10). Длины связей С–С и С–N в разупорядоченных фрагментах были зафиксированы на значениях 1,50 ± 0,02 Å и 1,20 ± 0,02 Å, соответственно. Все длины связей хорошо согласуются с литературными данными для кластерных соединений состава [{W₆S₈}L₆] (приложение, таблица П2). Кластерные фрагменты плотно упакованы, а межкластерные взаимодействия отсутствуют.



Рис. 10. Структура комплекса [{W₆S₈}(P(C₂H₄CN)₃)₆]. Синий – вольфрам, мятный – сера, сиреневый – фосфор, серый – углерод, голубой – азот. Атомы водорода и два внешних лиганда не представлены для упрощения восприятия.

Дополнительно к характеризации в твердом теле строение комплекса изучено в растворе с помощью спектроскопии ЯМР в ДМСО-d₆ (приложение, рис. П6-П8). Протонный спектр ЯМР (рис. 11а) исследуемого кластера содержит два сигнала от метиленовых групп, смещенных в слабое поле относительно свободного лиганда ($\Delta \sim 0,5$ и 0,25 м.д. для P-CH₂- и -CH₂-CN соответственно), тогда как ³¹P спектр ЯМР (рис. 11б) содержит единственный сигнал со смещением в слабое поле ($\Delta \sim 8,2$ м.д.) и константой взаимодействия ¹J_{PW} = 238,3 Гц, которая согласуется с литературными данными [129,130]. Представленные данные в совокупности подтверждают координацию шести фосфиновых лигандов атомом фосфора и сохранение нитрильных концевых групп при переходе в растворенную форму.



Рис. 11. ¹H (a) и ³¹P (б) спектры ЯМР комплекса [{W₆S₈}(P(C₂H₄CN)₃)₆] в сравнении со свободным лигандом в ДМСО-d₆.

3.1.2. Окислительно-восстановительные свойства

Одним из наиболее характерных свойств октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов вольфрама является способность к одноэлектронным обратимым процессам окисления и восстановления [121,128,133]. Известные к моменту начала данной работы сведения об электрохимическом поведении кластеров с различными терминальными лигандами позволяют сделать вывод о том, что природа окислительно-восстановительных переходов связана с кластерным ядром и мало зависит от внешнего лигандного окружения. Однако в настоящей работе для комплекса **WSP**^{CN} получена нетипичная для данного класса соединений кривая ЦВА (рис. 12).



Рис. 12. Кривая ЦВА комплекса [{W₆S₈}(P(C₂H₄CN)₃)₆] в ДМСО, электрод сравнения – Ag/AgCl/KCl (3,5 M), скорость развертки – 500 мВ/с.

Вместо ожидаемых обратимых процессов окисления и восстановления наблюдается один квазиобратимый (i_c/i_a = 1,9) восстановительный переход, который, вероятно,

относится к процессу $\{W_6S_8\}^0 \rightarrow \{W_6S_8\}^-$, с потенциалом полуволны –0,49 В (относительно хлорсеребрянного электрода). А также присутствуют два необратимых процесса – восстановление (E = -0,91 B) и окисление (E = 0,8 B), продукты которых неизвестны. Однако такое необратимое окисление уже было описано в литературе и отнесено к окислению связей W-S и, как следствие, к разрушению кластерного ядра [128,133].

3.1.3. <u>Реакционная способность комплекса [{W₆S₈}(P(C₂H₄CN)₃)₆]</u>

Координирование именно *трис*(2-цианоэтил)фосфина в данной работе выбрано на основании работы по получению кластерных комплексов рения с представленным лигандом, где в ходе синтеза концевые нитрильные группы подвергались гидролизу с образованием амидных и карбоксильных групп, что придало получаемым соединением водорастворимость [3]. Однако синтезированный в представленной работе кластер содержит шесть молекул лиганда в первоначальной форме, что, к сожалению, не способствует растворению комплекса в воде. В связи с чем следующим шагом стало исследование возможности модифицировать нитрильные группы координированных лигандов.

В первую очередь предприняты попытки гидролиза нитрильных групп координированного лиганда в различных условиях. Проведен ряд ампульных синтезов при температурах 100-120°C в течение двух суток:

- i. Раствор комплекса в ДМФА с разбавленными а) соляной, b) серной кислотами,
 c) с концентрированной соляной кислотой, d) с водно-щелочным раствором;
- порошок комплекса в а) разбавленной и b) концентрированной соляной кислоте, с) в водно-щелочном растворе;
- ііі. Порошок комплекса с гидроксидом натрия в а) этаноле, b) этиленгликоле.

Водорастворимый продукт получен только в случае iiib, однако масс-спектр такого водного раствора не содержал кластерных форм. Вероятно, гидролиз нитрильных групп затруднен вследствие координации лиганда к кластерному ядру.

Другой возможной модификацией нитрильной группы является восстановление до амина. Однако в результате проведения гетерогенной реакции комплекса **WSP**^{CN} с NaBH₄ не происходило изменений, а взаимодействие с более сильным восстановителем LiAlH₄ и в гомогенных, и в гетерогенных условиях приводило к разрушению кластерного ядра.

Таким образом, координация *mpuc*(2-цианоэтил)фосфина, вероятно, изменяет электронную структуру лиганда так, что нитрильные группы становятся инертными к

различного рода воздействиям, вследствие чего перевести полученный кластер в водорастворимую форму на данном этапе работы не удалось. Ввиду полученных результатов следующий шаг в работе связан с переходом на другой зарекомендовавший себя на комплексах рения лиганд – 3-(дифенилфосфин)пропионовую кислоту.

3.2. Получение [{M₆Q₈}(Ph₂PC₂H₄COOH)₆]

Комплекс состава [{W₆S₈}(Ph₂PC₂H₄COOH)₆] (**H-WSP**^{COO}) получен по методике, разработанной на первой стадии настоящей работы – в реакции (TBA)₂[{W₆Cl₈}Cl₆], KHS, 'BuOK и Ph₂PC₂H₄COOH (в мольных соотношениях 1:16:8:20) в 3 мл ДМФА при 100°C в течение четырех суток. Данный кластер не растворяется в ДМФА в отличие от комплекса **WSP**^{CN}, в связи с чем отличается процедура выделения из реакционной смеси. Так, для получения **H-WSP**^{COO} осадок после реакции промывается последовательно ДМФА и ацетонитрилом до получения бесцветных фильтратов, затем растворяется в воде и осаждается 0,1 М раствором соляной кислоты. Полученный порошок высушивается на воздухе после промывания водой от остатков кислоты. Выход реакции составил 58%. Однако оказалось, что условия проведения синтеза можно оптимизировать, в том числе увеличить выход получаемого соединения. Таким образом, в качестве исходного соединения использовался иодидный кластер (TBA)₂[{W₆I₈}I₆], а лиганд вводился в реакцию в 16-кратном избытке, что стало основным способом получения комплекса **H-WSP**^{COO} с выходом 69% [141].

Для получения селенидного аналога за основу был взят модифицированный метод синтеза. Однако селениды и гидроселениды щелочных металлов неустойчивы к хранению на воздухе, так как легко окисляются до щелочи и элементарного селена. В связи с чем было принято решение о генерировании селенид-аниона *in situ* с последующим добавлением в реакционную смесь исходного кластерного комплекса и выбранного органического лиганда. В литературе описано взаимодействие селена с боргидридом натрия, приводящее к образованию NaHSe, однако исследования проводились только в протонных растворителях (вода, этанол) [142]. В настоящей работе показано аналогичное взаимодействие в апротонном растворителе – ДМФА. Для этого элементарный селен помещался в ампулу с 2 мл осушенного над молекулярными ситами ДМФА, смесь нагревалась до 70°C в атмосфере аргона, после чего к ней добавлялся двухкратный избыток NaBH4. Протекание реакции восстановления контролировали по растворению осадков и окрашиванию раствора в темно-красный цвет, что свидетельствует о начале образования полиселенид-анионов, и дальнейшему обесцвечиванию реакционной смеси – полному восстановлению селена до селенид-анионов. К полученному раствору добавлялся раствор

 $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}I_6]$ и Ph₂PC₂H₄COOH в 2 мл ДМФА так, что мольное соотношение используемых реагентов составляет 1:16:32:16 ($\{W_6I_8\}$:Se:NaBH₄:L), реакционная смесь выдерживалась при 100°C в течение четырех суток. К процедуре выделения, аналогичной для сульфидного кластера, добавилась последняя стадия промывания осадка этанолом для избавления от образующегося в ходе реакции Ph₂P(Se)C₂H₄COOH, что было обнаружено при исследовании продуктов реакции с помощью ³¹P и ⁷⁷Se спектроскопии ЯМР (рис. 13), где сателлиты сигнала фосфора на 36,86 м.д. с ¹J_{PSe} = 728 Гц подтверждают прямую связь фосфора с селеном, дублетный сигнал которого находится на –371,65 м.д. В результате чего получен комплекс [$\{W_6Se_8\}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6$] (**H-WSeP**^{COO}) с выходом 75% [141].



Рис. 13. ³¹ P (сверху) и ⁷⁷ Se (снизу) спектры ЯМР $Ph_2P(Se)C_2H_4COOH$ в ДМСО- d_6 .

Получение данного кластера показало возможность успешного перехода с серы на селен, в связи с чем закономерный следующий шаг в работе предполагал синтез теллуридного аналога. Первые попытки воспроизведения методики для селенидного комплекса с использованием металлического теллура приводили к смеси различных продуктов, в том числе разнозамещенных кластерных комплексов. Стоит отметить, что при взаимодействии теллура с боргидридом натрия в ДМФА не наблюдалось обесцвечивание раствора даже при увеличении температуры до 120°С. Достоверно определить форму теллура, находящегося в растворе, затруднительно, что также описано в литературе. С одной стороны, известно, что в реакции Te + NaBH₄ в апротонном полярном растворителе – ДМСО – образуются частицы HTe[–] [143]. С другой стороны, при изучении

взаимодействия в ДМФА элементарного теллура с щелочным металлом показано, что система приходит к равновесию между формами Te_n^{2-} , где n = 1-4 [144]. Таким образом, невозможно сказать, в какой форме теллур вводился в дальнейшую реакцию замещения, и, как следствие, оптимизировать синтетический метод именно с представленным набором реагентом. В связи с чем для получения теллуридного кластерного комплекса использовался другой подход, заключающийся во введении в реакцию K₂Te и K₂Te₂, который выступал бы в роли восстановителя для вольфрама в кластерном ядре. Похожий способ описан в литературном обзоре для получения комплекса [$\{W_6 Te_8\}L_6$] (L = py, pip), к которому приводило взаимодействие W₆Cl₁₂ с Na₂Te и Na₂Te₂ в соотношении 1:4:2 в избытке кипящего лиганда в течение трех дней [126]. Подбор условий проведения такого синтеза проводился с учетом литературных данных и анализа данных, полученных в настоящей работе. Вследствие чего установлено, что наиболее удовлетворительный результат можно получить при использовании соотношений 1:8:4:16 для набора реагентов (Bu₄N)₂[{W₆I₈}I₆], K₂Te, K₂Te₂, Ph₂PC₂H₄COOH соответственно, а также при увеличении температуры до 130°C с сохранением времени реакции в течение четырех суток. Определить выход комплекса [$\{W_6Te_8\}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6$] (WTeP^{COO}) и выделить в чистом виде не удалось ввиду наличия трудноотделимых побочных продуктов (органические производные лиганда, металлический теллур), однако образование целевого кластера подтверждено и в твердом теле, и в растворе, что будет обсуждено в следующем разделе.

После получения серии комплексов [{ W_6Q_8 }(Ph₂PC₂H₄COOH)₆] следующим шагом в работе стал переход на молибденовые аналоги. Методы синтеза **H-WSP^{COO}** и **H-WSeP^{COO}** были апробированы с использованием исходного кластера (Bu₄N)₂[{ Mo_6I_8 }I₆] и оптимизированы для получения [{ Mo_6Q_8 }(Ph₂PC₂H₄COOH)₆] (Q = S (**H-MoSP^{COO}**) и Se (**H-MoSeP^{COO}**)). Так, при проведении реакций ампулы заполнялись аргоном, а температура и время синтеза были увеличены до 130°C и шести суток. Процедура выделения целевых соединений из реакционной смеси аналогична кластерам вольфрама, однако селенидное производное на последнем шаге промывалось по следующей схеме: растворяли в смеси этанола и раствора NaOH 1:1, осаждали 1 М раствором HCl и промывали водой, после чего сушили на воздухе. Таким подходом комплексы **H-MoSP^{COO}** и **H-MoSeP^{COO}** получены с выходами 79% и 75% соответственно.

Также в рамках настоящей работы найден альтернативный способ получения данных соединений, ранее не описанный в литературе. Такой подход заключается во взаимодействии полученных *in situ* из элементарных халькогена и натрия Na₂Q (Q = S, Se) с молекулярным исходным комплексом (Bu₄N)₂[{Mo₆Cl₈}Cl₆] и избытком Ph₂PC₂H₄COOH.

Мольные соотношения, используемые в таких реакциях, составляют 1:16:64:20 ($\{W_6Cl_8\}$:Q:Na:L). Синтез проводится в атмосфере аргона при 130°C в течение четырех суток. Однако выходы для **H-MoSP^{COO}** и **H-MoSeP^{COO}** при использовании данного метода составляют 49% и 40% соответственно [145], в связи с чем основным подходом для получения такого класса соединений остается описанная выше синтетическая методика.

3.2.1. <u>Характеризация кластерных комплексов с Ph₂PC₂H₄COOH</u>

Состав и строение полученной серии соединений подтверждены набором физикохимических методов анализа. Отсутствие побочных органических и неорганических продуктов подтверждено данными элементных анализов (CHN/S и EDS). ИК-спектры (рис. 14) содержат все сигналы исходного лиганда. Широкие пики в диапазоне 3660-2500 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям О-Н-связи, интенсивный сигнал на ~1705 см⁻¹ относится к валентным колебаниям С=О, что подтверждает наличие карбоксильной группы. Небольшой пик на ~3050 см⁻¹ характерен для валентных колебаний С-H-связей в фенильных кольцах, а на ~1435 см⁻¹ – для деформационных колебаний CH₂групп насыщенной углеводородной цепочки. Смещение сигналов обертонов относительно свободного фосфинового производного говорит о координации лиганда к кластерному ядру.



Рис. 14. ИК-спектры комплексов [$\{M_6Q_8\}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6$] (M = W (слева), Мо (справа); Q = S, Se) в сравнении с органическим лигандом.

Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы получены медленной диффузией паров диэтилового эфира в этанольные (H-WSP^{COO}·7H₂O·2,5Et₂O, H-MoSP^{COO}·4,5H₂O·2,5Et₂O, H-MoSeP^{COO}·4,5H₂O·2,5Et₂O) или в ацетоновый (H-WSeP^{COO}·3H₂O·Et₂O) растворы кластеров. Кристаллы

K[{**W**₆**Te**₈}(**Ph**₂**PC**₂**H**₄**COOH**)**5**(**Ph**₂**PC**₂**H**₄**COO**)] образованы при длительном стоянии этанольного раствора комплекса, однако качество кристаллов позволило определить только модель структуры. Подробные данные PCA приведены в приложении (таблица П1). Все комплексы изоструктурны и кристаллизуются в триклинной сингонии в группе симметрии $P\overline{1}$. Все атомы расположены в общих позициях. Независимый фрагмент элементарной ячейки состоит из трех атомов металла (Mo/W) и четырех атомов халькогена (S/Se/Te). Один атом кислорода карбоксильной группы разупорядочен по двум позициям в структурах H-WSP^{COO}·7H₂O·2,5Et₂O, H-MoSP^{COO}·4,5H₂O·2,5Et₂O и H-MoSeP^{COO}·4,5H₂O·2,5Et₂O (заселенность 0,53 и 0,47, 0,55 и 0,45, 0,565 и 0,435, соответственно).

Комплексы в данных структурах аналогично представляют собой октаэдрический металлокластер с 20 кластерными скелетными электронами. Каждая грань октаэдра координирована μ_3 -мостиковым атомом халькогена, дополнительно каждый атом металла координирован одной молекулой 3-(дифенилфосфин)пропионовой кислотой (рис. 15). Все длины связей хорошо согласуются с литературными данными для кластерных соединений состава [{M₆Q₈}L₆] (приложение, таблица П2). В кристаллических структурах вольфрамовых комплексов кластерные фрагменты плотно упакованы, а пустоты заняты сольватными молекулами, в том числе связанными водородными связями с карбоксильными группами лигандов (О···O = 2,649–2,758 Å). Для комплексов молибдена в структурах присутствуют CH- π -стэкинг взаимодействия (3,66 Å, \angle C-H-Ph = 92,67° для **H**-**MoSP**^{COO}·**4**,5H₂O·2,5Et₂O; 3,71 Å, \angle C-H-Ph = 92,36° для **H**-**MoSe**^{COO}·**4**,5H₂O·2,5Et₂O) между фенильными кольцами лигандов соседних кластеров (рис. 16), что приводит к образованию бесконечных цепочек, которые связаны между собой водородными связями через сольватные молекулы.



Рис. 15. Кластерный фрагмент структур комплексов [{M₆Q₈}(Ph₂PC₂H₄COOH)₆]. Синий – металл (W, Mo), мятный – халькоген (S, Se, Te), сиреневый – фосфор, серый – углерод, светло-зеленый – водород, красный – кислород. Два внешних лиганда не представлены для упрощения восприятия.



Рис. 16. СН-π-стэкинг взаимодействия в кристаллической структуре комплексов [{Mo₆Q₈}(Ph₂PC₂H₄COOH)₆]. Синий – молибден, мятный – халькоген (S, Se), сиреневый – фосфор, светло-зеленый – водород, голубой пунктир – стэкинг взаимодействие.

Так как все полученные соединения хорошо растворимы в ДМСО, их строение изучено и в растворенной форме с помощью спектроскопии ЯМР на различных ядрах (приложение, рис. П9-П10). ¹Н спектр ЯМР свободного лиганда содержит две группы сигналов, относящихся к метиленовым (a+b) и фенильным (c+d) протонам. Однако при координации к кластерному ядру для всех комплексов наблюдается незначительное расщепление сигналов протонов бензольных колец, в то время как метиленовые протоны заметно меняют резонансное положение на спектре (рис. 17), при этом ближайшая к фосфору CH₂-группа сдвигается в слабое поле, а к карбоксильной группе – в сильное. Все смещения протонов представлены в таблице 3.



Рис. 17. ¹H спектры ЯМР комплексов [$\{M_6Q_8\}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6$] (M = W, Mo; Q = S, Se, Te) в ДМСО- d_6 .

Таблица 3. Изменение химических сдв	вигов сигналов в ¹	Н спектрах	ЯМР для серин
комплексов [{M ₆ Q ₈ }(P	h ₂ PC ₂ H ₄ COOH) ₆]	(M = Mo, W)	V; Q = S, Se, Te

Комплекс	-CH ₂ -COOH (a)	P-CH ₂ - (b)	\mathbf{Ph}_{2} - $\mathbf{P}(\mathbf{c}+\mathbf{d})$
H-WSP ^{COO}	—0,15 м.д.	∽0,24 м.д. (перекрывается с сигналом ДМСО)	0,07 и 0,02 м.д.
H-WSeP ^{COO}	-0,32 м.д.	0,38 м.д.	0,06 и 0,01 м.д.
WTeP ^{COO}	-0,45 м.д.	0,64 м.д.	0,08 и –0,01 м.д.
H-MoSP ^{COO}	-0,14 м.д.	0,11 м.д.	0,04 м.д.
H-MoSeP ^{COO}	—0,25 м.д.	0,28 м.д.	0,02 м.д.

Более интересная ситуация наблюдается в ³¹Р спектрах ЯМР (рис. 18). Для всех соединений присутствует единственный сигнал координированного фосфора, что говорит

об эквивалентной координации внешних лигандов к кластерному ядру. Однако положения этих сигналов показывают различное влияние металла и халькогена в ядре на электронную структуру соединений. Так, для соединений молибдена наблюдается сильный сдвиг сигнала в слабое поле, практически не зависящий от внутреннего лиганда в кластерном ядре ($\Delta \sim 38,6$ и 39,4 м.д. для H-MoSP^{COO} и H-MoSeP^{COO} соответственно), тогда как для соединений вольфрама этот сдвиг менее значителен и в большей степени зависит от халькогена ($\Delta \sim 4.2$, -2.05 и -22.6 м.д. для **H-WSP**^{COO}, **H-WSeP**^{COO} и **WTeP**^{COO} соответственно). В целом положение химического сдвига фосфора зависит от двух компонентов константы экранирования – диамагнитного и парамагнитного вкладов. Диамагнитный вклад формируется преимущественно внутренними электронами самого атома фосфора и окружающих атомов и сдвигает сигнал в сильное поле. Эта корреляция наблюдается для химического сдвига в ряду Мо-W и для кластеров вольфрама в ряду S-Se. Парамагнитный вклад сдвигает сигнал в слабое поле и зависит от ряда параметров, включая гибридизацию связывающих орбиталей и ионность связей [146]. Из-за сходства структурных и геометрических параметров комплексов можно предположить, что орбитальный дисбаланс для всех кластеров одинаков. В ряду S-Se наблюдается увеличение орбитального радиуса, что, как следствие, приводит к уменьшению парамагнитного вклада в константу экранирования для селена, что, в свою очередь, приводит к сдвигу сигнала фосфора в сильное поле, о чем свидетельствуют кластеры H-WSP^{COO} и H-WSeP^{COO}. Однако в случае комплексов молибдена практически нет различия в положениях сигнала координированного фосфора, что, вероятно, связано с природой связи М-Q. Различие в электроотрицательностях металлов увеличивает ионность связи при переходе от вольфрама к молибдену, что приводит к большей локализации электронной плотности на ядрах молибдена. халькогена в случае Следовательно, влияние иона металла на координированный атом фосфора примерно одинаково как для сульфидных, так и для селенидных кластеров. Учитывая, что электроотрицательности серы и селена примерно одинаковы, степень ионности связи также примерно равна. Более того, расстояния в структурах близки, что приводит к химическим сдвигам для фосфора на кластерах молибдена, которые близки для разных халькогенов. В комплексах вольфрама связы приобретает более ковалентный характер, тем самым увеличивая спиновую плотность на атомах металла. Эта спиновая плотность приписывается не только самому вольфраму, но и халькогену. Следовательно, увеличивается вклад диамагнитной составляющей от атома вольфрама, экранирующего ядро фосфора, что приводит к заметной разнице в химических сдвигах, зависящих от халькогена, присутствующего в ядре. Подобная ситуация обсуждалась в литературе для комплексов аналогичного строения, таких как
$[{Fe_6S_8}(P(CH_2OH)_3)_6]^{2+}$ [147], для которого наблюдается сдвиг сигнала $\Delta = 52$ м.д., что согласуется с описанными выше предположениями. Более того, это подтверждает и закономерное изменение констант взаимодействия ${}^1J_{PW}$, которые уменьшаются в ряду S–Se–Te и составляют 230,7, 208,6 и 175,3 Гц соответственно, что также согласуется с литературными данными [130].



Рис. 18. ³¹Р спектры ЯМР комплексов [${M_6Q_8}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6$] (M = W, Q = S, Se - a, M = Mo, Q = S, Se - 6, M = W, Q = Te - 6) в ДМСО- d_6 .

Отдельно стоит отметить, что комплекс **H-WSeP^{COO}** дополнительно охарактеризован ⁷⁷Se спектроскопией ЯМР (рис. 19), что является первым примером такого исследования для комплексов с ядрами $\{M_6Se_8\}^0$. Так, в широком диапазоне поля (от –300 до 1500 м.д.) обнаружен единственный сигнал на 1018 м.д., что также подтверждает симметричность кластерного ядра.



Рис. 19. ⁷⁷Se спектр ЯМР комплекса [{W₆Se₈}(Ph₂PC₂H₄COOH)₆] в ДМСО-d₆.

Изменение электронной структуры при использовании различных халькогенов в кластерном ядре наблюдается и при изучении электронных спектров поглощения (рис. 20). Так, положение максимума поглощения смещается в более длинноволновую область при переходе вниз по группе ($\lambda = 412$, 486 и 668 нм для S, Se и Te соответственно), что согласуется с обсужденными в обзоре литературе данными для серии соединений [{W₆Q₈}(pip)₆] [126].



Рис. 20. UV-vis спектры растворов комплексов [$\{W_6Q_8\}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6$] (Q = S, Se, Te) в ДМСО.

3.2.2. Окислительно-восстановительные свойства

Для полученных в чистом виде комплексов **H-WSP^{COO}**, **H-WSeP^{COO}**, **H-MoSP^{COO}** и **H-MoSeP^{COO}** изучено электрохимическое поведение в ДМСО (рис. 21). По литературным данным для комплексов с одинаковыми внешними лигандами характерны схожие кривые ЦВА, причем влияние халькогена в ядре несущественно, что показано на комплексах $[{Mo₆Q₈}(PEt₃)₆][111]$, в то время как металл вносит заметный вклад и смещает положения сигналов (таблица 4).



Рис. 21. Кривые ЦВА комплексов [$\{M_6Q_8\}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6$] (M = W (слева), Мо (справа); Q = S, Se) в ДМСО, электрод сравнения – Ag/AgCl/KCl (3,5 M), скорость развертки – 500 мВ/с.

В настоящей работе наблюдается аналогичная тенденция. Так, все четыре комплекса подвергаются обратимым одноэлектронным окислению и восстановлению (значения потенциалов полуволн представлены в таблице 4), относящимся к переходу от 20 КСЭ к 19 и 21 КСЭ соответственно. Сигналы окисления комплексов молибдена ($E_{1/2} \sim 0,05$ В) выражены слабо, что может быть связано с трудностью окисления кластеров или с взаимодействием окисленных частиц с растворителем, однако на основании литературных данных их можно отнести к описанному переходу { Mo_6Q_8 }⁰ \rightarrow { Mo_6Q_8 }⁺. При этом для пар кластеров с одинаковым металлоостовом потенциалы переходов близки, что говорит о незначительном вкладе халькогена в НСМО и ВЗМО комплексов. Стоит отметить, что в данной работе впервые приведено сравнение электрохимических свойств для семейства { W_6Q_8 }-кластеров с одинаковыми внешними лигандами.

Таблица 4. Значения электрохимических потенциалов комплексов [$\{M_6Q_8\}L_6$] (M = Mo, W; Q = S, Se) относительно Ag/AgCl электрода

Комплекс	E1/2, $\{M_6Q_8\}^0 \rightarrow \{M_6Q_8\}^-$	E1/2, $\{M_6Q_8\}^0 \to \{M_6Q_8\}^+$	Ссылка
$[{Mo_6S_8}(PEt_3)_6]$	-1,05 B	0,22 B	[111]
$[\{Mo_6Se_8\}(PEt_3)_6]$	-1,05 B	0,22 B	
$[{W_6S_8}(PEt_3)_6]$	-1,28 B	0,10 B	[126]
H-WSP ^{COO}	-0,90 B	0,39 B	
H-WSeP ^{COO}	-0,90 B	0,35 B	
H-MoSP ^{COO}	-0,63 B	0,04 B	
H-MoSeP ^{COO}	-0,66 B	0,07 B	

75

3.2.3. Водорастворимые формы комплексов и их характеризация

Одна из наиболее значимых особенностей представленных комплексов – способность образовывать водорастворимую форму путем депротонирования карбоксильных групп. Так, при растворении в щелочном растворе соединения H-WSP^{COO}, H-WSeP^{COO}, H-**MoSP**^{COO} и **H-MoSeP**^{COO} (соотношение кластера к гидроксиду натрия – 1:7) переходят в анионную форму состава Na₆[$\{M_6Q_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)_6$] (Na-WSP^{COO}, Na-WSeP^{COO}, Na-MoSP^{COO} и Na-MoSeP^{COO} соответственно). Все полученные соли хорошо растворяются в воде и не растворяются в органических растворителях, в связи с чем целевые продукты получены осаждением ацетоном с количественными выходами (>95%). Избыток щелочи удалялся промыванием осадков этанолом, после чего отсутствие побочных продуктов подтверждалось данными элементных анализов (CHN/S и EDS). На ИК-спектрах полученных солей (рис. 22) наблюдаются все сигналы, характерные для данной органической структуры: смещенные относительно протонированного лиганда валентные колебания C=O на ~1570 см⁻¹ (антисимметричные) и ~1400 см⁻¹ (симметричные), валентные колебания C-H-связей ароматических фрагментах на ~3050 см⁻¹ и деформационные колебания метиленовых групп на ~1400 см⁻¹. Наличие широкого пика в диапазоне 3600-2400 см⁻¹ связано с наличием молекул воды в приготовленных для записи ИК-спектра образцах.



Рис. 22. ИК-спектры комплексов $Na_6[{M_6Q_8}(Ph_2PC_2H_4COO)_6]$ (M = W (слева), Мо (справа); Q = S, Se) в сравнении со свободным лигандом.

Для **Na-WSP^{COO}** диффузией ацетона в водно-этанольный раствор кластера получены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. По данным PCA (приложение, таблица П1) **Na-WSP^{COO.7},5H₂O·Me₂CO** кристаллизуется в триклинной сингонии в группе

симметрии $P\overline{1}$. Все атомы расположены в общих позициях. Независимый фрагмент элементарной ячейки состоит из трех атомов вольфрама и четырех атомов серы. Строение кластерного фрагмента аналогично строению **H-WSP^{COO}·7H₂O·2,5Et₂O**, однако длины связей W-P несколько больше, чем у протонированной формы (приложение, таблица П2).

Данный комплекс содержит шесть катионов натрия, координационная сфера которых заполнена кислородами карбоксильных групп кластера и сокристаллизованными молекулами воды и ацетона. Одна неупорядоченная молекула воды не связана с катионами натрия, но участвует в водородных связях с карбоксильными группами лигандов ($O \cdots O = 2,717$ и 3,094 Å). Сольватированные катионы натрия связывают два кластерных аниона с образованием бесконечных цепочек — {щелочные катионы-кластерные анионы}[∞] (рис. 23). Эти цепочки уложены параллельно и не взаимодействуют друг с другом. Однако в кристаллической упаковке между цепочками присутствуют полости, доступные для молекул растворителя. По вычислительным данным программы PLATON [148] объем каждой полости составляет 553 Å³ и около 111 электронов. Эта электронная плотность может быть приписана 11 молекулам воды, занимающим минимум 440 Å3, или молекулам других растворителей – ацетону или этанолу.



Рис. 23. Фрагмент кристаллической структуры комплекса Na₆[{W₆S₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆], показывающий образование бесконечных цепочек. Синий – вольфрам, мятный – сера, сиреневый – фосфор, серый – углерод, светло-зеленый – водород, красный – кислород, синий – натрий.

Для оставшихся солей кристаллы хорошего качества получены не были, однако вся серия соединений охарактеризована с помощью спектроскопии ЯМР в D₂O (приложение, рис. П11-П12). Аналогично исследованиям протонированных форм ¹Н спектры ЯМР (рис. 24) данных соединений характеризуются расщеплением сигналов метиленовых групп

при координации, а также заметным изменением положения фенильных протонов. Все смещения протонов представлены в таблице 5.



Рис. 24. ¹H спектры ЯМР комплексов $Na_6[{M_6Q_8}(Ph_2PC_2H_4COO)_6]$ (M = W (слева), Mo (справа); Q = S, Se) в D_2O .

Таблица 5. Изменение химических сдвигов сигналов в ¹H спектрах ЯМР для серии комплексов Na₆[$\{M_6Q_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)_6$] (M = Mo, W; Q = S, Se, Te)

Комплекс	-CH ₂ -COOH (a)	P-CH ₂ - (b)	\mathbf{Ph}_2 -P (c+d)
Na-WSP ^{COO}	-0,26 м.д.	0,22 м.д.	0,13 и 0,18 м.д.
Na-WSeP ^{COO}	-0,37 м.д.	0,35 м.д.	0,15 и 0,18 м.д.
Na-MoSP ^{COO}	0,05 м.д.	0,49 м.д.	0,66 и 0,73 м.д.
Na-MoSeP ^{COO}	-0,11 м.д.	0,70 м.д.	0,62 и 0,76 м.д.

Положение сигналов в ³¹Р спектрах ЯМР (рис. 25) также имеет схожий с протонированными формами характер. Для всех соединений присутствует единственный сигнал координированного фосфора – сильно смещенный в слабое поле и независящий от халькогена для комплексов молибдена (∆ ~38,8 и 38,6 м.д. для Na-MoSP^{COO} и Na-**MoSeP**^{COO} соответственно) и в более сильном поле – для комплексов вольфрама ($\Delta \sim 5,3$ и -2.76 м.д. для Na-WSP^{COO} и Na-WSeP^{COO} соответственно). Константы взаимодействия ¹J_{PW} = 231,4 и 208,2 Гц для сульфидного и селенидного производных соответственно. Аналогично нейтральной натриевая соль Na-WSeP^{COO} форме полученная охарактеризована спектроскопией ЯМР на ядре ⁷⁷Se (рис. 26). Наличие только одного синглетного сигнала на 998 м.д. подтверждает сохранение симметричности при переходе Н-WSeP^{COO} в форму Na-WSeP^{COO}.



ppm -2 -4 -5 -5 -10 -12 -14 -16 -18 -20 -22 -24 ppm 24 22 20 18 16 14 12 10 8 6 4 2 0 2 -4 -6 -8 -10 -12 -14 -16 -18

Рис. 25. ³¹ Р спектры ЯМР комплексов Na₆[{ M_6Q_8 }(Ph₂PC₂H₄COO)₆] (M = W (слева), Mo (справа); Q = S, Se) в D₂O.



Рис. 26. ⁷⁷Se спектр ЯМР комплекса Na₆[{W₆Se₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆] в D₂O.

Дополнительно соли кластерных комплексов вольфрама исследованы с помощью масс-спектрометрии. На рисунках 27-28 представлены фрагменты масс-спектров водных растворов Na-WSP^{COO} и Na-WSeP^{COO}, на которых видны две основные группы сигналов, относящиеся к комплексным частицам с зарядами 2– и 3–. Все сигналы относятся к формам, содержащим шесть органических лигандов и различный катионный состав.



Рис. 27. Фрагменты масс-спектра водного раствора комплекса $Na_6[\{W_6S_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)_6]$.



Рис. 28. Фрагменты масс-спектра водного раствора комплекса Na₆[{ W_6 Se₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆].

3.2.4. <u>Исследования биологических свойств комплексов</u> <u>Na6[{M6Q8}(Ph2PC2H4COO)6]</u>

Полученные на данном этапе работы соединения являются первыми примерами водорастворимых $\{M_6Q_8\}$ -кластеров (M = Mo, W) с органическими лигандами, в связи с чем предполагаемые данные о стабильности таких соединений в растворах отсутствуют. Единственным примером изучения подобного поведения является работа 2002 года, где с помощью ¹³С спектроскопии ЯМР исследовались бескислородные растворы комплексов Alk₆[$\{W_6S_8\}(CN)_6$] (Alk = Na, K) [12]. В настоящей работе изучалась устойчивость полученных ионных соединений с помощью UV-vis спектроскопии в близких к физиологическим условиях – в растворах в питательной среде DMEM. По электронным спектрам поглощения для комплексов вольфрама (рис. 29) можно наблюдать сохранение в течение 72 часов профилей спектров, что говорит о гидролитической устойчивости соединений, а также несущественное падение концентрации, что в совокупности указывает на достаточную стабильность изучаемых веществ в заданных условиях. Однако для комплексов молибдена установлено существенное снижение поглощения с течением времени по сравнению с вольфрамовыми аналогами (рис. 30). По результатам элементных анализов образовавшихся осадков можно говорить о том, что выпавшие формы содержат 3-4 атома натрия на один кластерный анион, то есть протонирование части карбоксильных групп приводит к выпадению осадка. Вероятно, pH протонирования карбоксильных групп для кластеров молибдена выше, чем для кластеров вольфрама. Данные осадки растворяются в избытке щелочи с сохранением исходного профиля спектра. Таким образом, в изучаемых условиях не происходит разрушения кластерной структуры. Более того, для Na-MoSP^{COO} и Na-MoSeP^{COO} наблюдается появление широкого сигнала поглощения в ИК-области (рис. 31). Данная особенность позволяет рассматривать такой класс соединений перспективным для создания «умных окон», способных сокращать поступаемое внутрь помещения ультрафиолетовое и ближнее ИК излучение [149–151]. Однако такое поведение в водном растворе, приводящее к быстрому выпадению осадков, в ходе биологических экспериментов может отрицательно сказаться на результатах, в связи с чем исследования цитотоксичности проводились только для кластерных комплексов вольфрама – Na-WSP^{COO} и Na-WSeP^{COO}.



Рис. 29. UV-vis спектры растворов комплексов $Na_6[\{W_6Q_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)_6]$ (Q = S (слева), Se (справа)) в питательной среде.



Рис. 30. UV-vis спектры растворов комплексов $Na_6[{Mo_6Q_8}(Ph_2PC_2H_4COO)_6]]$ (Q = S (слева), Se (справа)) в воде.



Рис. 31. Спектры поглощения в УФ, видимой и ИК областях комплексов $Na_6[\{Mo_6Q_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)_6]$ (Q = S, Se) в воде.

Наиболее популярным способом оценки клеточной токсичности веществ является МТТ-тест. Принцип его действия основан на восстановлении ярко-желтого реагента МТТ (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид) до фиолетового формазана под действием митохондриальной активности клеток. Полученный таким образом формазан позволяет оценивать клеточную жизнеспособность. Однако в ходе работы выявлена способность изучаемых веществ восстанавливать МТТ-реагент, что наблюдалось визуально по изменению окраски (рис. 32) и было доказано с помощью UV-vis спектроскопии (рис. 33а,б). При протекании реакции восстановления МТТ-реагента образуется фиолетовый осадок, плохо растворимый в воде, но хорошо растворимый в изопропаноле. На приведенных ЭСП водных растворов кластерных комплексов после реакции с МТТ-реагентом видно появление широкого сигнала в диапазоне 500-600 нм, профиль и положение которого совпадают с ЭСП изопропанольного раствора фиолетового осадка (рис. 33в,г), что соотносится с литературными данными для формазана [152]. Такое наблюдение можно объяснить окислительно-восстановительными свойствами кластеров, которые, как показано выше, практически не зависят от халькогена в ядре. Так как мольное соотношение комплекса и МТТ-реагента ~4:1, существенных изменений в положении и форме сигналов кластерных комплексов не наблюдается. Несмотря на то, что восстановление МТТ-реагента различными соединениями уже описано в литературе [153,154], для октаэдрических кластерных комплексов переходных металлов подобный результат обнаружен впервые.



Рис. 32. Изменение цвета раствора и схема реакции при смешении водного раствора комплекса Na₆[{W₆S₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆] с MTT-реагентом.



Рис. 33. UV-vis спектры водных растворов комплексов $Na_6[\{W_6Q_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)_6]$ до и после реакции с МТТ-реагентом и изопропанольного раствора образующегося формазана (Q = S (сверху), Se (снизу)).

Исходя из полученных данных, исследования цитотоксичности проводились методом двойного окрашивания Hoechst 33342/PI (рис. 34). В связи с тем, что йодид пропидия проникает только в мертвые клетки с нарушенной целостностью мембран, а Hoechst 33342 окрашивает хроматин всех клеток, метод двойного окрашивания позволяет рассчитать процентное соотношение живых и мертвых клеток для каждой исследуемой концентрации веществ. Более того, данный метод позволяет детектировать апоптотические клетки, в

которых при окрашивании Hoechst 33342 наблюдается более яркий сигнал из-за конденсации хроматин. Na-WSP^{COO} и Na-WSeP^{COO} инкубировались с клетками линии Hep-2 в течение 48 часов. Значения IC₅₀ для исследуемых кластеров в сравнении с аналогами рения представлены в таблице 6. Следует отметить, что подобные исследования для халькогенидных кластерных комплексов вольфрама представлены впервые.



Рис. 34. Результаты исследования цитотоксичности комплексов $Na_6[\{W_6Q_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)_6]$ (Q = S (слева), Se (справа)) методом двойного окрашивания.

Таблица 6. Значение IC ₅₀ для комплексов [{М	$A_{6}Q_{8}$ (Ph ₂ PC ₂ H ₄ COO) ₆] ⁿ (M = W, Re;
	Q = S, Se)

Кластерный комплекс	ІС50, мкМ	Ссылка	
$Na_{4}[{Re_{6}S_{8}}(Ph_{2}PC_{2}H_{4}COO)_{6}]$	1150±180	[4]	
$Na_{4}[\{Re_{6}Se_{8}\}(Ph_{2}PC_{2}H_{4}COO)_{6}]$	730±260		
$Na_{6}[\{W_{6}S_{8}\}(Ph_{2}PC_{2}H_{4}COO)_{6}]$	1680±70		
$Na_{6}[\{W_{6}Se_{8}\}(Ph_{2}PC_{2}H_{4}COO)_{6}]$	240±20		

Различие в токсичности кластеров вольфрама и рения может быть связано с разным зарядом комплексов, что обеспечивает разное распределение заряда и осмоляльность растворов и, как следствие, различные сольватные эффекты (известные в литературе как хаотропный эффект) [155,156] кластеров. Однако для кластеров обоих металлов наблюдается тенденция увеличения токсичности при переходе от серы к селену в кластерном ядре. Такая закономерность уже наблюдалась в литературе при изучении цитотоксического действия кластеров рения с различными "кислотными" лигандами (триазолы [80], фосфиновые производные [4,88]), где селенидные аналоги проявляют более высокую токсичность по отношению к раковым и здоровым клеткам по сравнению с

сульфидными комплексами. Такое поведение, очевидно, связано с более сильными электроноакцепторными свойствами атомов серы в ядре кластера, чем у атомов селена, что приводит к более высокой кислотности концевых лигандов. Кроме того, более высокая кислотность лигандов увеличивает заряд кластера в растворе, что приводит к уменьшению хаотропного эффекта (за счет увеличения плотности заряда) комплекса и, в то же время, меньшей цитотоксичности. С другой стороны, известно, что хаотропные агенты разрушают сеть водородных связей и снижают стабильность внутриклеточных белков за счет ослабления гидрофобного эффекта [157]. Вероятно, при максимальном хаотропном воздействии возможно прочное надмолекулярное связывание кластеров с различными внутриклеточными органеллами и биомолекулами, в то время как наименее хаотропные соединения практически не участвуют ни в каких взаимодействиях. В настоящей работе разные плотности электронов на атомах фосфора (разные химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия P-W по данным ³¹P спектроскопии ЯМР, что было показано выше) подтверждают влияние халькогена в ядре кластера на кислотные свойства карбоксильных групп лигандов и, следовательно, хаотропный эффект кластеров, что может являться причиной более высокой цитотоксичности Na-WSeP^{COO}.

Несмотря на то, что для **Na-WSP**^{COO} показана более низкая токсичность, **Na-WSeP**^{COO} также можно считать перспективным соединением из-за его возможности вызывать гибель клеток путем апоптоза. В отличие от некроза, ферроптоза и аутофагии апоптоз не вызывает выраженной воспалительной реакции в организме [158]. В концентрациях от 19,5 до 156,3 мкМ наблюдается преобладание апоптотических клеток над клетками с нарушенной целостностью мембраны (окраска йодидом пропидия), из чего можно сделать вывод о том, что **Na-WSeP**^{COO} в таком диапазоне концентраций оказывает достаточное токсическое воздействие, чтобы вызвать апоптоз, но недостаточное, чтобы привести к разрушению мембраны и некротической гибели клеток. В рамках данной работы точные причины этого эффекта не установлены, так как апоптоз может быть вызван как внеклеточными, так и внутриклеточными (митохондриальными) сигнальными путями [158].

Для подтверждения того, что **Na-WSeP^{COO}** способен инициировать апоптоз опухолевых клеток, проведено дополнительное исследование. Клетки Hep-2 инкубировались с **Na-WSeP^{COO}** в концентрациях 78,1, 156,3 и 312,5 мкМ и окрашивались FITC, конъюгированным с аннексином V и PI. PI проникает в клетку, если клеточная мембрана разрушена, связывается с ДНК и становится интенсивно флуоресцирующим, что указывает на некроз. Аннексин V связывается с фосфатидилсерином, который является маркером апоптоза на внешнем слое плазматической мембраны. Таким образом, клетки,

окрашенные только аннексином V, указывают на раннюю стадию апоптоза, тогда как двойной положительный сигнал свидетельствует о позднем апоптозе.

В популяции апоптотических клеток преобладают позднеапоптотические клетки во всех трех исследованных концентрациях (рис. 35). При таком длительном времени инкубации (24 часа) ожидается, что клетки уже прошли стадию раннего апоптоза и теперь вступают в поздний апоптоз. Заметно, что общее количество клеток раннего и позднего апоптоза при концентрации 78,1 мкМ составляет 20,7% (зеленые A+PI- и фиолетовые A+PI+ квадраты). При концентрации 156,3 мкМ количество апоптотических клеток увеличивается до 26,9% и количество некротических клеток также увеличивается до 11,1%. При концентрации 312,5 мкМ популяция некротических клеток преобладает над популяцией апоптотических клеток, достигая 23,9% (красный A-PI+ квадрат). Важно отметить, что концентрация мертвых клеток была еще выше, так как эти клетки могли быть потеряны при промывке образцов. Несмотря на преобладание некротических клеток, количество апоптотических клеток в концентрации 312,5 мкМ достаточно велико и достигает 18,4%. Эти результаты коррелируют с данными, полученными в эксперименте с двойным окрашиванием. Таким образом, можно утверждать, что Na-WSeP^{COO} вызывает концентрационно-зависимую инициацию апоптоза в раковых клетках. Пиковая концентрация для данного эффекта составляет 156,3 мкМ. Более низкая концентрация вызывает менее выраженный клеточный ответ, в то время как более высокая концентрация оказывает более сильное токсическое действие, вызывая некроз. [141]



Рис. 35. Результаты исследования инициации клеточного апоптоза комплекса Na₆[{W₆Se₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆] (слева) и диаграмма количества клеток в разных стадиях (справа).

3.2.5. Модификация карбоксильных групп в комплексах вольфрама

С целью уменьшения цитотоксического эффекта изучаемых соединений были предприняты попытки модификации карбоксильных групп. Все исследования проводились на комплексах с ядром {W₆S₈} – **H-WSP**^{COO} и **Na-WSP**^{COO}.

В первую очередь проверена возможность этерификации полиэтиленгликолями (PEG) - биосовместимыми спиртами, способными повысить растворимость и уменьшить общий отрицательный заряд ионного кластерного комплекса. В качестве модельного спирта выбран PEG400 (молекулярная масса – 400 Да), реакции с нейтральной формой проводились в ДМСО, с ионной – в воде. При добавлении к смеси раствора кластера в выбранном растворителе с РЕG400 концентрированной серной кислоты как необходимого условия протекания реакции этерификации происходит изменение цвета раствора с желтого на зеленый. Такое наблюдение может объясняться окислением кластера в ходе реакции (с образованием парамагнитного комплекса), что возможно по данным цикловольтамперометрии, описанных выше, и подтверждается отсутствием сигналов в ¹Н и ³¹Р спектрах ЯМР зеленых продуктов. Однако при исследовании полученных порошков методами электронного парамагнитного резонанса и магнитной восприимчивости не удалось подтвердить образование парамагнитных частиц. Более того, комплексы после осаждения не растворяются в каких-либо растворителях (кроме ДМСО), в том числе в водно-щелочном растворе, что в совокупности с элементными анализами говорит о разложении кластеров в заданных условиях.

Другой идеей модификации внешних карбоксильных групп является присоединение белков. В литературе модификация белками различных объектов в основном представлена для наноразмерных частиц полимерных соединений (SiO₂ [159,160], металлорганические координационные полимеры [161,162], частицы металлов [163,164] и др.), что изначально усложняет задачу адаптации синтетических методик для молекулярных комплексов. Так, например, для присоединения белков к карбоксильным группам полимеров на первой стадии проводят активацию группы за счет взаимодействия с карбодиимидами (рис. 36) [165]. Получаемый таким образом промежуточный продукт взаимодействует с аминогруппой белка, образуя амидную связь. В рамках настоящей работы для выполнения данной задачи опробованы следующие подходы (все реакции проводились при комнатной температуре в течение 12-24 часов):

i. Взаимодействие **H-WSP^{COO}** и **Na-WSP^{COO}** с 1-этил-3-(3диметиламинопропил)карбодиимидом (EDAC) в водном растворе с последующим добавлением бычьего сывороточного альбумина (BSA) в качестве модельного белка;

- іі. Взаимодействие **H-WSP**^{COO} и **Na-WSP**^{COO} с EDAC в фосфатном буфере (pH = 6,8);
- Взаимодействие H-WSP^{COO} с 1,3-дициклогексилкарбодиимидом (DCC) (в а) хлористом метилене и b) ДМСО) с последующим добавлением к реакционной смеси *н*-бутиламина в качестве модельного амина.



Рис. 36. Схема конъюгации белков с концевыми карбоксильными группами частиц.

В ходе реакции (i) с нейтральным комплексом кластер в небольшом количестве переходит в раствор (в виде дисперсии), но основная часть остается в осадке при реакции с EDAC. ¹H и ³¹P спектры ЯМР отделенного порошка совпадают со спектрами исходного кластерного комплекса. При добавлении к водному раствору BSA в фосфатно-солевом буфере (PBS) и перемешивании в течение 12 часов образовалась устойчивая дисперсия, однако подтвердить конъюгацию в ходе представленной реакции не удалось. В случае использования натриевой соли комплекса в реакции с EDAC водный раствор остается прозрачным (без образования осадка) даже после перемешивания в течение суток с раствором BSA в PBS. ³¹P спектр ЯМР осажденного соляной кислотой комплекса не отличается от исходного соединения, однако ¹H спектр ЯМР содержит примесные сигналы, не относящиеся к исходному комплексу, но и не соответствующие сигналам свободного EDAC или BSA (рис. 37).



Рис. 37. ¹H спектр ЯМР в ДМСО- d_6 продукта реакции Na₆[{ W_6S_8 }(Ph₂PC₂H₄COO)₆] с EDAC и BSA.

Вследствие чего с целью подтверждения связывания комплексов с карбодиимидом проведены реакции (ii). Как и на предыдущей стадии, при использовании нейтрального кластера не происходит его растворение и не наблюдаются какие-либо изменения в ¹H и ³¹P спектрах ЯМР. Однако использование анионной формы также не дало результата, так как при уменьшении рН ниже 7 происходит осаждение комплекса, ³¹P спектр ЯМР которого говорит о неэквивалентных формах лиганда (рис. 38). На ¹H спектре ЯМР также наблюдается неэкивалентных трупп при указанном pH, однако в данном спектре присутствуют и примесные сигналы, которые не совпадают с сигналами свободного EDAC, но могут соответствовать координированному карбодиимиду (рис. 39). Тем не менее, выделенное соединение не растворяется в воде, что не позволило провести дальнейшую реакцию с BSA.



Рис. 38. ³¹ Р спектр ЯМР в ДМСО- d_6 продукта реакции Na₆[{ W_6S_8 }(Ph₂PC₂H₄COO)₆] с EDAC в фосфатном буфере pH = 6,8.



Рис. 39. ¹H спектр ЯМР в ДМСО- d_6 продукта реакции $Na_6[\{W_6S_8\}(Ph_2PC_2H_4COO)_6]$ с EDAC в фосфатном буфере pH = 6,8.

Переход от водных растворов к органическим и смена карбодиимида привели к неоднозначным результатам (реакции (iii)). Так, полученный в ходе гомогенной реакции в ДМСО комплекс не осаждается водой и различными органическими растворителями из полученного раствора, однако на ¹Н спектре ЯМР реакционной смеси наблюдается небольшое смещение сигналов кластерного комплекса относительно исходного соединения и появление сигналов, относящихся к *н*-бутиламину (рис. 40). В то же время продукт гетерогенной реакции в хлористом метилене проявляет ожидаемое поведение и не растворяется в воде и полярных органических растворителях. ³¹Р спектр ЯМР подтверждает эквивалетность лигандного окружения кластерного ядра, а на ¹Н спектре ЯМР наблюдается небольшое смещение сигналов метиленовых протонов от исходного комплекса и появление сигналов небольшое комплекса и появление кластерного ядра, а на ¹Н спектре ЯМР наблюдается небольшое смещение сигналов метиленовых протонов от исходного комплекса и появление сигналов небольшое комплекса и появление кластерного ядра, а на ¹Н спектре ЯМР наблюдается небольшое смещение сигналов метиленовых протонов от исходного комплекса и появление сигналов *н*-бутиламина. Однако достоверно подтвердить образование амидной связи не удалось ни в одной из исследуемых систем.



Рис. 40. ¹*H* спектр *ЯМР* в ДМСО- d_6 продукта реакции [{ W_6S_8 }($Ph_2PC_2H_4COOH$)₆] с DCC.

Таким образом, на данном этапе работы не получен комплекс с модифицированным внешним лигандным окружением, что могло бы уменьшить цитотоксические показатели. В связи с чем следующий шаг в представленном исследовании заключается в изучении образования комплексов с лигандом, содержащим амидные концевые группы, схожими с комплексами рения [4].

3.3. Получение P(C₂H₄CONH₂)₃

Так как нитрильные группы $P(C_2H_4CN)_3$ не подвергаются гидролизу в случае координированного лиганда, предпринята попытка провести гидролиз на органическом производном с целью его дальнейшей координации к кластерным ядрам уже в модифицированном виде. Описанный в литературе метод гидролиза $P(C_2H_4CN)_3$ до карбоксильных групп $P(C_2H_4COOH)_3$ заключается в кипячении в концентрированной соляной кислоте в атмосфере аргона [166]. Однако при воспроизведении синтеза наблюдается полное окисление фосфина до фосфиноксида, о чем свидетельствует ³¹P спектр ЯМР полученного продукта (рис. 41). Более того, для соединений состава PR₃ с

различными заместителями характерно окисление при выдерживании в растворе с образованием не только OPR₃ форм, но и сложных и простых эфиров [167]. Таким образом, задача гидролиза нитрильных групп усложняется необходимостью сохранить степень окисления фосфора в результате реакций. В связи с чем в представленной работе проведен анализ различных методов гидролиза нитрильных групп до амидных или карбоксильных. С учетом литературных данных предприняты попытки щелочного и кислотного гидролиза $P(C_2H_4CN)_3$. Результат протекания реакций оценивался, в первую очередь, с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ¹Н и ³¹Р в ДМСО-d₆.



Рис. 41. ³¹ Р спектр ЯМР в ДМСО- d_6 продукта гидролиза $P(C_2H_4CN)_3$ в концентрированной HCl.

В работе [168] описан щелочной гидролиз нитрильной группы в амидную при перемешивании с нагреванием исходного вещества в суспензии гидроксида калия в бутаноле. Результатом такой реакции стала смесь сложно идентифицируемых продуктов, которые при выдерживании в течение суток окрашивают раствор в красный цвет. В другой работе показан щелочной гидролиз до карбоксильной группы в водно-этанольном (1:1) растворе [169]. Однако протекание такой реакции приводит к образованию множества окисленных форм фосфина, вероятно относящиеся к сложноэфирным производным (рис. 42).



Рис. 42. ³¹ *Р* спектр ЯМР в ДМСО-d₆ продукта гидролиза *P*(*C*₂*H*₄*CN*)₃ в водно-этанольном растворе с добавлением КОН.

За основу селективного метода получения *трис*(2-карбамидоэтил)фосфина из *трис*(2цианоэтил)фосфина взят синтетический подход, заключающийся в кислотном гидролизе [170]. Механизм (рис. 43) такой реакции заключается в протонировании атома азота нитрильной группы с образованием частицы R-C⁺=NH, которая присоединяет молекулу воды по атому углерода. Конечный продукт образуется за счет отщепления протона (например, с помощью гидроксильной группы). Так, растворением в концентрированной серной кислоте и последующей нейтрализацией раствора аммиаком (до pH ~8) удалось получить целевой продукт. Стоит отметить, что такой метод не требует нагревания реакционной смеси и использования инертной атмосферы. Более того, P(C₂H₄CONH₂)₃ кристаллизуется из маточного раствора в виде белых кристаллов с высоким выходом (79%). Данные элементных анализов подтверждают отсутствие сульфата аммония в получаемом продукте.



Рис. 43. Механизм кислотного гидролиза нитрильной группы.

На данный момент в литературе присутствует единственный способ получения P(C₂H₄CONH₂)₃, описанный в советском патенте 1975 года [171]. Предложенный подход заключается в нагревании P(C₂H₄CN)₃ с водой в присутствии сильноосновных анионитов в атмосфере аргона с последующим выделением с помощью колоночной хроматографии (выход реакции – 57%). Таким образом, метод, предложенный в данной работе, существенно проще, так как не требует нагревания и наличия инертной атмосферы, а также позволяет получать целевой кристаллический продукт с высоким выходом без разделения на хроматографической колонке.

3.3.1. <u>Характеризация Р(С₂Н₄CONH₂)</u>3

Для подтверждения образования целевого соединения проведен комплекс физикохимических анализов. В первую очередь, на ИК-спектре (рис. 44) полученного фосфина наблюдается исчезновение сигнала исходной нитрильной группы и появление сигналов, относящихся к валентным колебаниям карбонильной группы на 1659 см⁻¹ и характерные для первичных аминов валентные колебания NH₂-группы на 3377 и 3193 см⁻¹. Также образующиеся непосредственно В кристаллы, ходе реакции, пригодны лля рентгеноструктурного анализа. По данным РСА (приложение, таблица П1) вещество кристаллизуется в тригональной сингонии в группе симметрии *R3c*. Все атомы соединения расположены в общих позициях за исключением атома фосфора, который расположен в частной позиции *6a* (0, 0, z). Независимый фрагмент элементарной ячейки содержит 1 атом фосфора и алкильную цепочку с концевой функциональной группой. Структура не содержит сольватных молекул и образована сложной сетью водородных связей (рис. 45). Каждая амидная группа связана с четырьмя амидными группами соседних молекул за счет N-H···O- и O···H-N-связей (расстояния N···O = 3,013 и 3,040 Å). Такая расширенная сеть водородных связей обеспечивает слоистую упаковку.



Рис. 44. ИК-спектр $P(C_2H_4CONH_2)_3$ в сравнении с $P(C_2H_4CN)_3$.



Рис. 45. Структура *P*(*C*₂*H*₄*CONH*₂)₃. Сиреневый – фосфор, серый – углерод, светло-зеленый – водород, голубой – азот, красный – кислород, пунктирные линии – водородные связи.

Для характеризации соединения в растворе использовалась спектроскопия ЯМР (приложение, рис. П13-П16). Так, ¹Н спектре ЯМР (рис. 46а) присутствуют два сигнала метиленовых протонов, сдвинутых в сильное поле ($\Delta \sim 0.25$ и 0.52 м.д. для P-CH₂- и -CH₂-CONH₂ соответственно) по сравнению с метиленовыми протонами исходного P(C₂H₄CN)₃, а также новая группа синглетных сигналов на 6,71 и 7,25 м.д., соответствующих протонам NH₂-группы. Такой протонный спектр исключает возможность несимметричного протекания реакции гидролиза и подтверждает образование одинаковых алкильных фрагментов фосфина. Кроме того, в ¹³С спектре ЯМР (рис. 466) вместо сигнала нитрильного углерода с б 120,58 м.д. присутствует сигнал функциональной группы с б 173,86 м.д., относящейся к карбонильной группе. В совокупности представленные данные подтверждают селективный гидролиз из нитрильной формы в амидную без побочных продуктов в виде производных карбоновых кислот или различных превращений алкильных цепей. Сохранение степени окисления фосфора подтверждено данными ³¹Р спектроскопии ЯМР. На спектре (рис. 47) присутствует единственный сигнал в отрицательном поле с δ – 26,72 м.д., что подтверждает наличие только PR₃-производного в растворе. Форма данного сигнала – септет (J_{PH} = 8,3 Гц) (рис. 46), что свидетельствует о связи атома фосфора с тремя алкильными цепями.



Рис. 46. ¹H (а) и ¹³С (б) спектры ЯМР Р(С₂H₄CONH₂)₃ в ДМСО-d₆.



Рис. 47. ³¹ Р спектр ЯМР Р(С₂H₄CONH₂)₃ в ДМСО-d₆.

Тем не менее, медленное окисление фосфора (из P^{III} в P^{V}) наблюдается с течением времени (в спектрах всегда присутствуют сигналы окисленных форм), что подтверждается данными ¹Н спектром ЯМР после выдерживания исходного раствора в течение 24 часов (рис. 48).



Рис. 48. ¹Н спектры ЯМР в ДМСО-d₆ Р(C₂H₄CONH₂)₃ сразу после растворения и спустя сутки.

3.3.2. <u>Получение $QP(C_2H_4CONH_2)_3$ (Q = O, S, Se)</u>

Также в рамках настоящей работы целенаправленно получены производные синтезированного лиганда с общей формулой $QP(C_2H_4CONH_2)_3$, где Q = O, S, Se. Изучение растворимости данной серии соединений позволило в дальнейшем облегчить выделение кластерных комплексов с представленным лигандом, что будет обсуждено ниже.

Так, оксид фосфина получен растворением исходного $P(C_2H_4CONH_2)_3$ в 3% растворе перекиси водорода с последующим осаждением целевого продукта ацетоном с количественным выходом (97%). Единственная форма на ³¹P спектре ЯМР (δ 47,78 м.д.) в широком диапазоне поля (рис. 49), мультиплетность которого – ундецет ($J_{PH} = 10,6 \Gamma \mu$) (рис. 49), в совокупности с протонным спектром (рис. 49) подтверждает, что при протекании данной реакции происходит только окисление фосфора с образованием формы $O=PR_3$, в то время как алкильные цепочки и амидные группы не затрагиваются, что подтверждается в том числе единственным сигналом на ¹⁵N спектре ЯМР (δ 108,10 м.д., $^1J_{NH} = 88 \Gamma \mu$) (рис. 50). Остальные спектры ЯМР представлены в приложении (рис. П17-П19). Полученный $OP(C_2H_4CONH_2)_3$ растворяется в водных растворах в широком диапазоне pH (0-14), в изопропаноле и в ДМСО, но не растворяется в неполярных растворителях, а также в этаноле и ацетоне.





Рис. 49. ³¹Р (слева) и ¹Н (справа) спектры ЯМР ОР(С₂H₄CONH₂)₃ в ДМСО-d₆.



Рис. 50. ¹⁵N спектры ЯМР $QP(C_2H_4CONH_2)_3$ (Q = O, S, Se) в ДМСО- d_6 .

Для получения халькогенфосфинов в литературе используют реакции прямого взаимодействия порошка халькогена и растворенного фосфина [172], поэтому первые реакции по синтезу таких производных проводились в ДМСО. Так, например, при нагревании раствора P(C₂H₄CONH₂)₃ в ДМСО с элементарным селеном до 100°C все реагенты растворяются за 3 часа, однако при осаждении целевого продукта различными растворителями (EtOH, Me₂CO, EtOAc) наблюдалось образование масла, а не порошкового продукта. После чего в качестве растворителя для реакции получения селенида фосфина был успешно использован ДМФА. При нагревании до 100°C P(C₂H₄CONH₂)₃ с

элементарным селеном полное растворение реагентов достигалось в течение 12 часов, необходимый продукт получен осаждением диэтиловым эфиром с количественным выходом (92%). ³¹P (δ 43,27 м.д.) (рис. 51), ⁷⁷Se (δ –607,34 м.д.) (рис. 51) и ¹H (рис. 51) спектры ЯМР подтверждают наличие только одной полученной формы, в то время как константы ¹J_{PSe} = 690 Гц и J_{PH} = 11,22 Гц (ундец) указывают на прямую связь Se=P и сохранение алкильной цепочки, а ¹⁵N спектр ЯМР (δ 108,17 м.д., ¹J_{NH} = 88 Гц) (рис. 50) – на сохранение амидной группы. Остальные спектры ЯМР представлены в приложении (рис. П20-П22). Полученный SeP(C₂H₄CONH₂)₃ нерастворим в большинстве органических растворителей (EtOH, Me₂CO, CH₂Cl₂, MeCN), кроме ДМСО, и в водно-этанольном щелочном растворе, но растворим и стабилен в воде. Вещество хорошо растворимо в разбавленной соляной кислоте, однако выдерживание в таком растворе приводит к выпадению красного аморфного селена, в то же время хорошо растворимо и стабильно в растворе соляной кислоты в этаноле.



Рис. 51. ³¹Р (слева), ⁷⁷Se (справа сверху) и ¹Н (справа снизу) спектры ЯМР SeP(C₂H₄CONH₂)₃ в ДМСО-d₆.

Попытки получить сульфид и теллурид фосфина по аналогичной методике приводили к сохранению исходных веществ даже при увеличении температуры протекания реакции до 130°С. Поэтому с учетом литературных данных [173] для получения сульфида фосфина в качестве растворителя выбран толуол. В результате выдерживания при 100°С в течение суток смеси P(C₂H₄CONH₂)₃ и элементарной серы образуется осадок, который после последовательного промывания толуолом и диэтиловым эфиром был проанализирован с

помощью спектроскопии ЯМР (приложение, рис. П23-П25). ¹Н (рис. 51) и ³¹Р (δ 52,70 м.д., $J_{PH} = 11,06 \Gamma \mu$ (ундец)) (рис. 52) спектры ЯМР указывают на присутствие в смеси трех продуктов – исходный фосфин, оксид- и сульфидпроизводные. По ¹⁵N спектру ЯМР (рис. 50) видно небольшое смещение положения сигнала (δ 108,11 м.д.) с сохранением константы ¹J_{NH} = 88 Гц. Чистый SP(C₂H₄CONH₂)₃ варьированием условий проведения реакции и методов выделения получить не удалось, однако его содержание в смеси продуктов больше 92%. Растворимость полученного соединения аналогична растворимости SeP(C₂H₄CONH₂)₃, однако в данном случае выпадение халькогена не происходит даже из раствора разбавленной кислоты.



Рис. 52. ³¹ P (слева) и ¹ H (справа) спектры ЯМР в ДМСО- d_6 продукта в реакции образования $SP(C_2H_4CONH_2)_3$.

В рамках данной работы получить $TeP(C_2H_4CONH_2)_3$ не удалось, однако на ³¹P спектре ЯМР (рис. 53) продукта реакции $P(C_2H_4CONH_2)_3$ с элементарным теллуром можно наблюдать образование нескольких новых форм, не относящихся ни к исходному фосфину, ни к его оксиду. Стоит отметить, что согласно литературным данным такое явление встречается достаточно часто [173].



Рис. 53. ³¹ Р спектр ЯМР в ДМСО-d₆ продукта в реакции образования TeP(C₂H₄CONH₂)₃.

3.4. Получение [{M6Q8}(P(C2H4CONH2)3)6]

Для получения кластерных комплексов с P(C₂H₄CONH₂)₃ в качестве внешнего лиганда за основу взяты описанные выше методы синтеза комплексов H-WSP^{COO}, H-WSeP^{COO}, H-MoSP^{COO} и H-MoSeP^{COO}. Так как со временем в растворе происходит окисление лиганда до оксидного производного, реакции проводились в атмосфере аргона. Реакционные смеси выдерживались при 130°С в течение четырех и шести суток для комплексов вольфрама и молибдена соответственно. Таким подходом получена серия соединений состава [$\{M_6Q_8\}(P(C_2H_4CONH_2)_3)_6$] ($\{W_6S_8\}$ – WSP^{CONH2}, $\{Mo_6S_8\}$ – $MoSP^{CONH2}$, { W_6Se_8 } – $WSeP^{CONH2}$, { Mo_6Se_8 } – $MoSeP^{CONH2}$) [174]. В результате реакций образуются нерастворимые в ДМФА осадки, содержащие целевые соединения, а также побочные продукты неорганической природы и органические фосфорсодержащие соединения. При анализе ³¹Р спектров ЯМР (рис. 54) выделенных после промывания ДМФА осадков обнаружено, что основные примесные формы – оксид фосфина и халькогенидные (S или Se) производные. В связи с чем к выделению чистых продуктов добавлена стадия промывания осадков смесью EtOH/NaOH_{aq} (1:1), после чего продукты промывались этанолом для избавления от избытка щелочи и сушились на воздухе. Выходы реакций составляют от 54% до 74%, за исключением комплекса MoSeP^{CONH2}, который не удалось выделить в чистом виде. Наиболее важной особенностью полученных соединений является их способность растворяться в воде. Данная серия комплексов представляет первый пример водорастворимых молекулярных октаэдрических кластеров с нейтральным зарядом.



Рис. 54. ¹H спектры ЯМР в ДМСО- d_6 осадков в реакциях образования [{ M_6Q_8 }($P(C_2H_4CONH_2)_3$)_6] (M = W, Mo; Q = S (слева), Se (справа)).

3.4.1. Характеризация кластерных комплексов с P(C₂H₄CONH₂)₃

Состав и строение полученной серии соединений подтверждены набором физикохимических методов анализа. Отсутствие побочных органических и неорганических продуктов подтверждено данными элементных анализов (CHN/S и EDS). ИК-спектры (рис. 55) содержат все сигналы исходного лиганда. Основной характеристический сигнал на ~1655 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям C=O, а сигналы на ~3185 и 3400 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям NH₂-группы, что подтверждает сохранение амидной группы исходного лиганда, тогда как сигналы на ~1420 см⁻¹ и 2900 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям CH₂- и валентным колебаниям -C-H-связей соответственно, причем в последнем наблюдается небольшое расщепление сигнала у кластерных комплексов по сравнению с чистым *mpuc*(2-карбамидоэтил)фосфином, что, вероятно, обусловлено координацией лиганда к кластерному ядру.



Рис. 55. ИК-спектры комплексов [$\{M_6Q_8\}$ ($P(C_2H_4CONH_2)_3$)₆] (M = W, Mo; Q = S, Se) в сравнении со свободным лигандом.

Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы получены медленной диффузией паров этанола в водный раствор (WSP^{CONH2}·4H₂O), стоянием водного раствора (MoSP^{CONH2}·6,67H₂O) и диффузией паров ацетона в раствор комплекса в ДМСО (WSeP^{CONH2}·5H₂O). Подробные данные PCA приведены в приложении (таблица П1). Сульфидные комплексы кристаллизуются в триклинной сингонии в группе симметрии $P\overline{1}$, где все атомы расположены в общих позициях. Независимый фрагмент элементарной ячейки состоит из трех атомов металла (Mo/W) и четырех атомов серы. В структуре соединения MoSP^{CONH2}·6,67H₂O фрагменты двух из восемнадцати амидных групп разупорядочены в двух положениях за счет вращения O и NH₂ вокруг связи CH₂–CONH₂ (заселенность позиции 0,214 и 0,786). В структуре WSP^{CONH2}·4H₂O фрагменты CH₂CONH₂ двух амидных групп также разупорядочены по двум позициям (заселенность позиции 0,469 и 0,531). В то же время селенидный комплекс кристаллизуется в тригональной сингонии в группе симметрии $R\overline{3}$, где все атомы расположенного в частной позиции *6с* (0, 0, *z*; 0, 0, –*z*). Независимый фрагмент элементарной атома селена, расположенного в частной позиции *6с* (0, 0, *z*; 0, 0, –*z*). Независимый фрагмент элементарной комплекс врагенного в частной позиции *6с* (0, 0, *z*; 0, 0, –*z*). Независимый

102

принадлежащие одному кластерному ядру, а также одну молекулу координированного лиганда.

Все комплексы представляют собой октаэдрический металлокластер с 20 кластерными скелетными электронами. Каждая грань октаэдра координирована µ₃-мостиковым атомом халькогена, дополнительно каждый атом металла координирован одной молекулой *mpuc*(2-карбамидоэтил)фосфином (рис. 56). Все длины связей хорошо согласуются с литературными данными для кластерных соединений состава [{M₆Q₈}L₆] (приложение, таблица П2). Упаковка нейтральных кластерных фрагментов в кристаллических структурах обусловлена широкой разветвленной сетью водородных связей.



Рис. 56. Структура кластерного комплекса [{M₆Q₈}(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆] (M = W, Mo; Q = S, Se). Синий – металл (молибден, вольфрам), мятный – халькоген (сера, селен), сиреневый – фосфор, серый – углерод, голубой – азот, красный – кислород. Атомы водорода и два внешних лиганда не представлены для упрощения восприятия.

Так, структура **WSP**^{CONH2}·**4**H₂**O** содержит внутримолекулярные (i) водородные связи N-H···O (N···O = 2,97-3,02 Å) с участием амидных групп трех разных лигандов (рис. 57). Реализация межмолекулярных водородных взаимодействий выражено в нескольких типах связывания: ii) связи N-H···O между амидными группами соседних кластеров с участием одного атома амидной группы (N···O = 2,90-2,91 Å); iii) аналогичное (ii), дополненное связыванием через сольватную молекулу воды N-H···O_{вода} и O···H-O_{вода} (N···O_{амид}, N···O_{вода} и O····H-O_{вода} = 2,86, 2,90 и 3,03 Å соответственно); iv) одновременное участие обоих атомов амидных групп в водородной связи N-H···O (N···O = 2,93 Å); v) связи O···H-N через атом кислорода амидной группы одного кластера с двумя NH₂-группами двух соседних кластеров (O····N = 2,86-3,01 Å); vi) связи N-H···O и O···H-N между амидной группой одного кластера и амидными группами двух соседних кластеров (N···O = 2,93-2,95 Å); vii) связывание амидных групп только молекулами воды (N···O_{вода} и O···O_{вода} = 2,65 и 2,67-2,89 Å соответственно) (рис. 57). Таким образом, в водородных связях участвуют все восемнадцать амидных групп кластерного комплекса: четыре связи (i), восемь (ii), четыре (ii), восемь (v), восемь (vi) и восемь (vii) – суммарно 44 водородные связи на один кластерный фрагмент.



Рис. 57. Водородные связи в кристаллической структуре комплекса [{W₆S₈}(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆]. Синий октаэдр – металлокластер (вольфрам), сиреневый – фосфор, серый – углерод, голубой – азот, красный – кислород, светло-зеленый – водород, красный пунктир – водородная связь.

Аналогичная ситуация наблюдается для комплекса MoSP^{CONH2}·6,67H₂O. В кристаллической структуре присутствуют одинаковые внутримолекулярные и

межмолекулярные водородные связи, за исключением связи (ii), которая отсутствует. Однако в имеющихся водородных взаимодействиях участвуют все восемнадцать амидных групп кластерного комплекса: четыре связи (i), четыре (iii), восемь (iv), восемь (v), шестнадцать (vi) и восемь (vii) – суммарно 48 водородных связей на один кластерный фрагмент (рис. 58).



Рис. 58. Водородные связи в кристаллической структуре комплекса [{Mo₆S₈}(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆]. Синий октаэдр – металлокластер (вольфрам), сиреневый – фосфор, серый – углерод, голубой – азот, красный – кислород, светло-зеленый – водород, красный пунктир – водородная связь.

Для соединения **WSeP**^{CONH2}·**5H**₂**O** наблюдается более сложная сеть водородных связей (рис. 59). Так как комплекс кристаллизуется в высокосимметричной тригональной пространственной группе $R\overline{3}$, взаимодействия между кластерами представлены на примере одного лиганда. Первая амидная группа связана с тремя амидными группами трех лигандов соседнего кластера: одной связью О···H-N и двумя N-H···O (N···O = 2,88-3,09 Å). Вторая амидная группа образует водородные связи с тремя соседними кластерами (один из которых также связан с первой амидной группой) и одной сольватной молекулой воды: двумя O···H-N, одним N-H···O_{амид} и одной N-H···O_{вода}. (N···O_{вода} и N···O_{амид} = 3,11 и 2,88-3,08 Å соответственно). Третья амидная группа также связана с тремя соседними кластерами (один из которых связан со второй амидной группой): двумя связями O···H-N (амидные группы принадлежат двум лигандам одного кластера) и двумя N-H···O (N···O = 2,88-3,09 Å). Суммарно каждый кластерный комплекс участвует в 60

межмолекулярных водородных связях, в то время как внутримолекулярные связи отсутствуют.



Рис. 59. Водородные связи в кристаллической структуре комплекса [{W₆Se₈}(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆]. Синий октаэдр – металлокластер (вольфрам), сиреневый – фосфор, серый – углерод, голубой – азот, красный – кислород, светло-зеленый – водород, красный пунктир – водородная связь.

Аналогично предыдущим соединениям данная серия комплексов охарактеризована методом спектроскопии ЯМР в ДМСО-d₆. Так, в протонных спектрах (рис. 60) наблюдается сдвиг всех сигналов протонов лиганда в слабое поле. Наибольший сдвиг наблюдается для ближайших к атому фосфора протонов (P-CH₂-, $\Delta \sim 0,45$ и 0,50 м.д. для **WSP**^{CONH2} и **WSeP**^{CONH2}, $\Delta \sim 0,35$ и 0,38 м.д. для **MoSP**^{CONH2} и **MoSeP**^{CONH2}). Сдвиг остальных сигналов мало зависит от металла и халькогена в ядре кластера ($\Delta \sim 0,25$ -0,30 м.д. для -CH₂-CO и 0,07-0,11 м.д. для NH₂). Другие исследования ЯМР (¹³C, ¹⁵N и др.) также подтверждают сохранение структуры органического лиганда при синтезе и его координации к кластерным



Рис. 60. ¹H спектры ЯМР комплексов [${M_6Q_8}(P(C_2H_4CONH_2)_3)_6$] (M = W, Mo; Q = S, Se) в ДМСОd₆.



Рис. 61. ³¹Р спектры ЯМР комплексов [$\{M_6Q_8\}(P(C_2H_4CONH_2)_3)_6$] (M = W, Mo; Q = S, Se) в ДМСО d_6 .

3.4.2. Окислительно-восстановительные свойства

Окислительно-восстановительные свойства соединений изучены методом циклической вольтамперометрии в ДМСО для комплексов **WSP**^{CONH2} и **MoSP**^{CONH2}. Комплекс **WSeP**^{CONH2} не изучался из-за его низкой растворимости в ДМСО, а комплекс **MoSeP**^{CONH2} – из-за отсутствия чистого продукта.

Кривая ЦВА для WSP^{CONH2} характеризуется обратимыми одноэлектронными процессами восстановления и окисления (рис. 62а), типичными для представленного класса соединений. Потенциалы этих переходов хорошо согласуются с литературными данными для похожих комплексов (таблица 7). Стоит отметить, что при изучении окислительновосстановительных свойств обнаружено менее интенсивное необратимое восстановление потенциалах ниже -500 мВ, которое полностью отсутствует при записи при цикловольтамперограммы только процесса восстановления. Более того, обнаружено, что, уменьшая верхний потенциал съемки с 800 мВ до 450 мВ, можно наблюдать спад интенсивности данного сигнала восстановление. Вероятно, оно связано с необратимым окислением, наблюдаемым при потенциалах выше 800 мВ, которое, как обсуждалось выше, приводит к разрушению кластера за счет окисления связей W-S. Таким образом, впервые описан окислительно-зависимый необратимый процесс восстановления кластерного комплекса с ядром {W₆S₈}. В случае МоSP^{CONH2} наблюдалось только обратимое восстановление. (рис. 62б), потенциал которого также хорошо коррелирует с литературными данными (таблица 7).


Рис. 62. Кривые ЦВА комплексов [$\{M_6S_8\}(P(C_2H_4CONH_2)_3)_6$] (M = W (a), Mo (b)) в ДМСО, электрод сравнения – Ag/AgCl/KCl (3,5 M), скорость развертки – 500 мВ/с.

Таблица 7. Значения электрохимических потенциалов комплексов [$\{M_6Q_8\}L_6$] (M = Mo, W; Q = S, Se) относительно Ag/AgCl электрода

Комплекс	E1/2, $\{M_6Q_8\}^0 \to \{M_6Q_8\}^-$	E1/2, $\{M_6Q_8\}^0 \to \{M_6Q_8\}^+$	Ссылка
$[{Mo_6S_8}(PEt_3)_6]$	-1,05 B	0,22 B	[111]
$[{W_6S_8}(PEt_3)_6]$	-1,28 B	0,10 B	[133]
WSP ^{CONH2}	-0,98 B	0,27 B	
MoSP ^{CONH2}	-0,65 B	-	

3.4.3. Биологические свойства комплексов [{M₆Q₈}(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆]

Как отмечено выше, полученные комплексы растворимы в воде, несмотря на свой нейтральный заряд, вследствие чего могут рассматриваться как потенциальные агенты для биологии и медицины. В связи с чем для полученных в чистом виде и хорошо растворимых кластеров **WSP**^{CONH2} и **MoSP**^{CONH2} изучено поведение в условиях, близких к физиологическим (DMEM, выдерживание растворов при 37°C) методом UV-visспектроскопии. На спектрах поглощения растворов с концентрациями 0,5 мМ для **WSP**^{CONH2} и 0,1 мМ **MoSP**^{CONH2} при комнатной температуре не наблюдается видимых изменений в течение не менее двух суток (рис. 63), что говорит о хорошей устойчивости растворов в заданных условиях. Однако для биологических исследований представляют интерес более концентрированные растворы, в связи с чем была исследована стабильность растворов с максимально возможными концентрациями (~2,5 мМ). Для этого вещества растворялись при нагревании до 80° С, после чего растворы охлаждались до

физиологических условий (37°С) и выдерживались в течение времени. Для обоих соединений поглощение растворов уменьшается без изменения профиля спектра с течением времени (рис. 64) и наблюдается образование осадков. Поглощение растворов комплекса вольфрама снижается более чем в два раза после выдерживания в течение 24 часов, тогда как комплекс молибдена оказался более «стабильным», так как значительное снижение поглощения происходит только через трое суток. Тем не менее, элементный анализ и спектроскопия ЯМР осадков, образующихся при выдерживании соединений в питательной среде, свидетельствуют о сохранении состава и строения исходных комплексов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что «неустойчивость» комплексов в растворах в заданных условиях обусловлена энергетически выгодным образованием кристаллических продуктов с широкой сетью водородных связей в кристаллической упаковке, а не разрушением структуры или изменением внешних лигандов.



Рис. 63. UV-vis спектры растворов комплексов [{M₆S₈}(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆] (M = W (слева), Мо (справа)) при низких концентрациях в питательной среде.



Рис. 64. UV-vis спектры насыщенных растворов комплексов [$\{M_6Q_8\}(P(C_2H_4CONH_2)_3)_6$] (M = W (слева), Мо (справа)) в питательной среде.

На основании полученных данных для комплексов WSP^{CONH2} и MoSP^{CONH2} изучена цитотоксичность на клеточной линии Hep-2 методом двойного окрашивания Hoechst 33342/PI (рис. 65). WSP^{CONH2} инкубировали с клетками в течение 6 часов по результатам исследования стабильности раствора, а MoSP^{CONH2} – в течение 6 и 48 часов. Значения IC₅₀ представлены в таблице 8.



Рис. 65. Результаты исследования цитотоксичности комплексов [{M₆S₈}(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆] (M = Mo (сверху), W (снизу)) методом двойного окраишвания.

Таблица 8. Значение IC ₅₀ для комплексов [$[{M_6S_8}(PC_2H_4CONH_2)_3)_6]$	(M = Mo, W)
---	----------------------------------	-------------

Кластерный комплекс	ІС50, мкМ	Ссылка
$Na_{2}H_{8}[{Re_{6}Se_{8}}(P(C_{2}H_{4}CONH_{2})(C_{2}H_{4}COO)_{2})_{6}]$	5600±170	[4]
$[\{W_6S_8\}(PC_2H_4CONH_2)_3)_6]$	>4000	
$[\{Mo_6S_8\}(PC_2H_4CONH_2)_3)_6]$	>4000	

Так, показано, что в экспериментах при инкубации в течение 6 часов исследуемые комплексы не проявляют цитотоксический эффект. При этом в случае инкубации в течение 48 часов наблюдается незначительное снижение (менее 10%) количества живых клеток при максимальной исследуемой концентрации кластера. Важно отметить, что гибель клеток протекает путем апоптоза, который, в отличие от некротического или ферроптотического

путей, не вызывает каких-либо воспалительных реакций в живых организмах и является предпочтительным механизмом гибели клеток. Тем не менее, значения IC₅₀ не достигнуты даже при максимальной концентрации (4 мМ). Вероятно, низкая токсичность изучаемых соединений обусловлена нейтральным зарядом и наличием объемных внешних лигандов, что в совокупности затрудняет проникновение комплексов через клеточную мембрану. Таким образом, соединение [$\{Mo_6S_8\}(P(C_2H_4CONH_2)_3)_6$] можно отнести к числу наиболее нетоксичных комплексов среди исследованных к настоящему моменту кластерных комплексов, так как наименьшим цитотоксическим эффектом обладает кластер Na₂H₈[$\{Re_6Se_8\}(P(C_2H_4CONH_2)_2)_6$], значение IC₅₀ которого составляет 5,6 мМ [88].

Заключение

В результате представленной работы получена серия новых октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с внешними лигандами фосфинового ряда, такими как *mpuc*(2-цианоэтил)фосфин, 3- (дифенилфосфин)пропионовая кислота, *mpuc*(2-карбамидоэтил)фосфин. Состав и строение полученных соединений подтверждены набором физико-химических методов анализа как в твердом теле, так и в растворе. Кластерные комплексы Cat₆[{W₆Se₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆] (Cat = H, Na) впервые для данного класса соединений охарактеризованы с помощью ⁷⁷Se спектроскопии ЯМР. Разработанные методы синтеза позволяют получать халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама в одну стадию из галогенидных кластеров с высоким выходом.

Получены водорастворимые комплексы двух видов: ионного строения с 3-(дифенилфосфин)пропионатом в качестве внешнего лиганда и молекулярного строения – с трис(2-карбамидоэтил)фосфином, которые первыми примерами являются водорастворимых кластерных комплексов с органическими лигандами, а в случае $P(C_2H_4CONH_2)_3$ – нейтрально заряженных кластерных комплексов, способных растворяться в воде. Для всех полученных водорастворимых соединений изучено поведение в условиях, близким к физиологическим. Установлено, что комплексы устойчивы к гидролизу и не разрушаются в заданных условиях, а уменьшение концентрации растворов с течением времени связано с выпадением осадка исходных веществ ввиду, например, энергетически выгодной кристаллической упаковки.

При изучении цитотоксического эффекта на клеточной линии Hep-2 выявлена способность такого класса соединений к концентрационно-зависимой инициации клеточного апоптоза, что является немаловажным преимуществом при использовании таких веществ в живых организмах. Также получены одни из наименее токсичных кластерных комплексов, известных в настоящий момент.

Результаты данной работы, с одной стороны, вносят вклад в фундаментальные знания о кластерных комплексах молибдена и вольфрама и расширяют семейство данного класса соединений, но и, с другой стороны, являются отправной точкой для дальнейшего исследования таких соединений в контексте применения в биологии и медицине.

Выводы

- Разработаны методы одностадийного синтеза халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с органическими лигандами фосфинового ряда (*mpuc*(2-цианоэтил)фосфин, 3-(дифенилфосфин)пропионовая кислота и *mpuc*(2-карбамидоэтил)фосфин). Получено 14 новых комплексов, 8 из которых являются первыми примерами водорастворимых соединений данного класса, а также установлена кристаллическая структура 10 соединений.
- 2. Предложен метод селективного гидролиза *mpuc*(2-цианоэтил)фосфина до *mpuc*(2-карбамидоэтил)фосфина, для которого определена кристаллическая структура.
- 3. Изучены окислительно-восстановительные свойства полученных кластерных комплексов. Показано отсутствие типичных обратимых процессов для кластера [{W₆S₈}(P(C₂H₄CN)₃)₆] и наличие обратимых окислительных и восстановительных переходов для остальных нейтрально заряженных соединений. Продемонстрировано, что кластерные соединения способны восстанавливать МТТ реагент с образованием формазана.
- 4. Для комплекса [{W₆S₈}(P(C₂H₄CN)₃)₆] показана инертность концевых нитрильных групп лиганда при координации к кластерному ядру к реакциям гидролиза и восстановления. Для серии комплексов [{M₆Q₈}(Ph₂PC₂H₄COOH)₆] (M = Mo, W; Q = S, Se) показана возможность депротонирования карбоксильной группы с образованием водорастворимых солей.
- 5. Получены первые примеры нейтрально заряженных октаэдрических кластерных комплексов, способных растворяться в воде, которые представлены серией соединений [{M₆Q₈}(P(C₂H₄CONH₂)₃)₆] (M = Mo, W; Q = S, Se).
- 6. Для водорастворимых соединений показана устойчивость к гидролизу в условиях, близких физиологическим. Ha примере $Na_{6}[\{W_{6}Se_{8}\}(Ph_{2}PC_{2}H_{4}COO)_{6}]$ К продемонстрирована способность к инициации концентрационно-зависимого апоптоза на клеточных культурах линии Нер-2. При изучении цитотоксичности установлены значения IC₅₀ для Na₆[{W₆Q₈}(Ph₂PC₂H₄COO)₆], равные 1680±70 и 240 ± 20 мкМ для Q = S и Se соответственно, в то время как ДЛЯ $[{M_6S_8}(P(C_2H_4CONH_2)_3)_6]$ (M = Mo, W) при максимально возможных концентрациях 4 мМ значения IC₅₀ не достигнуты.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Антону Андреевичу Иванову за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и в обсуждении полученных результатов; Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по характеризации полученных соединений; коллегам из ИНХ СО РАН: к.х.н. Ирине Баязитовне Троицкой за проведение CHN/S анализа, к.х.н. Наталье Владимировне Куратьевой, к.х.н. Василию Николаевичу Юдину, к.х.н. Таисии Сергеевне Сухих, к.ф.-м.н. Александру Сергеевичу Сухих, к.х.н. Антону Андреевичу Иванову, д.х.н. Михаилу Александровичу Шестопалову за проведение рентгеноструктурного анализа и определение кристаллических структур, к.х.н. Антону Андреевичу Иванову за проведение и помощь в интерпретации цикловольтамперометрических исследований, к.х.н. Вячеславу Александровичу Бардину за помощь в освоении методик получения галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама и в их реализации, к.б.н. Татьяне Николаевне Позмоговой за проведение биологических экспериментов; к.х.н. доценту Илье Владимировичу Ельцову (НГУ) за запись и помощь в интерпретации спектров ядерного магнитного резонанса; к.ф.-м.н. Вадиму Владимировичу Яньшоле (МТЦ СО РАН) за проведение масс-спектрометрических исследований. Автор благодарит сотрудников Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и, в особенности, коллектив Лаборатории биоактивных неорганических соединений за дружескую атмосферу и помощь на всех этапах работы.

Список литературы

- Manske C.L., Sprafka J.M., Strony J.T., Wang Y. Contrast nephropathy in azotemic diabetic patients undergoing coronary angiography // Am. J. Med. 1990. Vol. 89, № 5. P. 615–620.
- Yu S.-B., Watson A.D. Metal-Based X-ray Contrast Media // Chem. Rev. 1999. Vol. 99, – № 9. – P. 2353–2378.
- Krasilnikova A.A., Solovieva A.O., Trifonova K.E., Brylev K.A., Ivanov A.A., Kim S.-J., Shestopalov M.A., Fufaeva M.S., Shestopalov A.M., Mironov Y. V., Poveshchenko A.F., Shestopalova L. V. Cellular internalization and morphological analysis after intravenous injection of a highly hydrophilic octahedral rhenium cluster complex a new promising X-ray contrast agent // Contrast Media Mol. Imaging. 2016. Vol. 11, № 6. P. 459–466.
- Ivanov A.A., Konovalov D.I., Pozmogova T.N., Solovieva A.O., Melnikov A.R., Brylev K.A., Kuratieva N. V., Yanshole V. V., Kirakci K., Lang K., Cheltygmasheva S.N., Kitamura N., Shestopalova L. V., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. Watersoluble Re₆-clusters with aromatic phosphine ligands-from synthesis to potential biomedical applications // Inorg. Chem. Front. – 2019. – Vol. 6, – № 4. – P. 882– 892.
- 5. База данных по рынку металлов [Электронный ресурс]. URL: http://www.infogeo.ru/.
- Perrin A., Perrin C., Sergent M. Octahedral clusters in molybdenum (II) and rhenium (III) chalcohalide chemistry. // J. Less-Common Met. – 1988. – Vol. 137. – P. 241– 265.
- Fischer Ø., Maple M. Superconducting Ternary Compounds: Prospects and Perspectives. – 1982. – P. 1–24.
- Selby H.D., Zheng Z., Gray T.G., Holm R.H. Bridged multiclusters derived from the face-capped octahedral [Re₆^{III}(µ₃-Se)₈]²⁺ cluster core // Inorg. Chim. Acta. 2001. Vol. 312. P. 205–209.
- Zheng Z., Gray T.G., Holm R.H. Synthesis and structures of solvated monoclusters and bridged Di- and triclusters based on the cubic building block [Re₆(μ₃-Se)₈]²⁺ // Inorg. Chem. – 1999. – Vol. 38, – № 21. – P. 4888–4895.

- Szczepura L.F., Oh M.K., Knott S.A. Synthesis and electrochemical study of the first tetrazolate hexanuclear rhenium cluster complex. // Chem. Comm. 2007. № 44. P. 4617.
- Jin S., Zhou R., Scheuer E.M., Adamchuk J., Rayburn L.L., DiSalvo F.J. Synthesis, Characterization, and Ligand Exchange Studies of W₆S₈L₆ Cluster Compounds // Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 40, – № 12. – P. 2666–2674.
- Jin S., DiSalvo F.J. 3-D Coordination Network Structures Constructed from [W₆S₈(CN)₆]⁶⁻ Anions. // Chem. Mat. – 2002. – Vol. 14, – № 8. – P. 3448–3457.
- Magliocchi C., Xie X., Hughbanks T. A Cyanide-Bridged Chain of Mo₆Se₈ Clusters: A Product of Cyanide-Melt Cluster Synthesis // Inorg. Chem. – 2000. – Vol. 39, – № 22. – P. 5000–5001.
- Oertel C.M., Sweeder R.D., Patel S., Downie C.M., DiSalvo F.J. Synthesis and Characterization of Hydrogen-Bonded Assemblies of W₆S₈L₆ Clusters // Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 44, – № 7. – P. 2287–2296.
- 15. Cotton F.A. Metal Atom Clusters in Oxide Systems // Inorg. Chem. 1964. Vol.
 3, № 9. P. 1217–1220.
- Huang Z., Luo W., Ma L., Yu M., Ren X., He M., Polen S., Click K., Garrett B., Lu J., Amine K., Hadad C., Chen W., Asthagiri A., Wu Y. Dimeric [Mo₂S₁₂]²⁻ Cluster: A Molecular Analogue of MoS₂ Edges for Superior Hydrogen-Evolution Electrocatalysis. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54, № 50. P. 15181–15185.
- 17. Shibahara T., Yamasaki M., Sakane G., Minami K., Yabuki T., Ichimura A. Syntheses and electrochemistry of incomplete cubane-type clusters with M₃S₄ cores (M = molybdenum, tungsten). X-ray structures of [W₃S₄(H₂O)₉](CH₃C₆H₄SO₃)₄·9H₂O, Na₂[W₃S₄(Hnta)₃]·5H₂O, and (bpyH)₅[W₃S₄(NCS)₉]·3H₂O // Inorg. Chem. 1992. Vol. 31, № 4. P. 640–647.
- Saysell D.M., Fedin V.P., Lamprecht G.J., Sokolov M.N., Sykes A.G. Preparation and Solution Properties of Chalcogenide-Rich Clusters [Mo₃Y₇(H₂O)₆]⁴⁺ (Y = S, Se): Kinetics of PR₃³⁻ Abstraction of Y from μ-(Y₂²⁻) and H₂O Substitution by Cl⁻ and Br⁻ // Inorg. Chem. – 1997. – Vol. 36, – № 14. – P. 2982–2987.

- Martinez M., Ooi B.L., Sykes A.G. Reaction paths in the formation of triangular and cuboidal molybdenum/sulfur cluster complexes as aqua ions by reduction of molybdenum(V) dimers // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 109, – № 15. – P. 4615– 4619.
- Mak T.C.W., Jasim K.S., Chieh C. Structural and spectroscopic study of Mo₄(µ₃-S)₄(µ-S₂CN(C₂H₅)₂)₂(S₂CN(C₂H₅)₂)₄, a compound containing a cubane-like cluster with six molybdenum-molybdenum bonds // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, № 10. P. 1587–1591.
- Savina I. V., Ivanov A.A., Eltsov I. V., Yanshole V. V., Kuratieva N. V., Komarovskikh A.Y., Syrokvashin M.M., Shestopalov M.A. Chemical Diversity of Mo₅S₅ Clusters with Pyrazole: Synthesis, Redox and UV-vis-NIR Absorption Properties // Int. J. Mol. Sci. – 2023. – Vol. 24, – № 18. – P. 13879.
- Savina I. V., Ivanov A.A., Evtushok D. V., Gayfulin Y.M., Komarovskikh A.Y., Syrokvashin M.M., Ivanova M.N., Asanov I.P., Eltsov I. V., Kuratieva N. V., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. Unusual Square Pyramidal Chalcogenide Mo₅ Cluster with Bridging Pyrazolate-Ligands // Int. J. Mol. Sci. – 2023. – Vol. 24, – № 4. – P. 3440.
- Yarovoi S.S., Mironov Y.I., Mironov Y. V, Virovets A. V, Fedorov V.E., Paek U.-H., Shin S.C., Seo M.-L. Synthesis of octahedral rhenium cluster chalcobromides Re₆X₄Br₁₀ and Re₆X₈Br₂ (X = S, Se, Te) by condensation from triangular rhenium bromide Re₃Br₉ // Mater. Res. Bull. 1997. Vol. 32, № 9. P. 1271–1277.
- 24. Jin S., Popp F., Boettcher S.W., Yuan M., Oertel C.M., DiSalvo F.J. Synthesis, characterization and properties of Mo₆S₈(4-*tert*-butylpyridine)₆ and related M₆S₈L₆ cluster complexes (M = Mo, W) // J. Chem. Soc.– 2002. – № 16. – P. 3096.
- 25. Gougeon P., Padiou J., Le Marouille J.Y., Potel M., Sergent M. Ag_{3.6}Mo₉Se₁₁: Premier compose'a'clusters Mo₉ dans des motifs Mo₉Se₁₁ // J. Solid State Chem. – 1984. – Vol. 51, – № 2. – P. 218–226.
- 26. Picard S., Gougeon P., Potel M. Synthesis, Structural Evolution, and Electrical Properties of the Novel Mo₁₂ Cluster Compounds K_{1+x}Mo₁₂S₁₄ (x = 0, 1.1, 1.3, and 1.6) with a Tunnel Structure // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45, № 4. P. 1611–1616.

- 27. Daigre G., Gougeon P., Gall P., Merdrignac-Conanec O., Al Rahal Al Orabi R., Gautier R., Dauscher A., Candolfi C., Lenoir B. Unravelling the Beneficial Influence of Ag insertion on the Thermoelectric Properties of the Cluster Compound K₂Mo₁₅Se₁₉ // ACS Appl. Energy Mater. – 2020. – Vol. 3, – № 3. – P. 2846–2855.
- Artemkina S.B., Naumov N.G., Kondrakov K.N., Virovets A.V., Kozlova S.G., Fedorov V.E. Cluster Complexes with the Novel Heterometallic Cluster Core {Mo₅NbI₈}: Synthesis, Excision Reactions, and Crystal Structures // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2010. – Vol. 636, – № 3–4. – P. 483–491.
- Fedorov V.E., Mironov Y. V, Naumov N.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. Chalcogenide clusters of Group 5–7 metals. Russ. Chem. Rev. – 2007. – Vol. 76, – № 6. – P. 529–552.
- Schäfer H., Schnering H.G. Metall-Metall-Bindungen bei niederen Halogeniden, Oxyden und Oxydhalogeniden schwerer Übergangsmetalle Thermochemische und strukturelle Prinzipien // Angew. Chem. – 1964. – Vol. 76, – № 20. – P. 833–849.
- 31. Greenwood N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Elsevier, 2012.
- Henly T. Rhenium carbonyl clusters: synthesis, structure, reactivity // Coord. Chem.
 Rev. 1989. Vol. 93, № 2. P. 269–295.
- Spangenberg M., Bronger W. Ternary Rhenium Sulfides with [Re₆S₈]-clusters // Angew. Chem. – 1978. – Vol. 90. – P. 382–382.
- Chen S., Robinson W.R. An octahedral rhenium(III) cluster: X-ray crystal structure of Na₄Re₆S₁₀(S₂) // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1978. – № 20. – P. 879.
- Bronger W., Spangenberg M. Na₂Re₃S₆ und K₂Re₃S₆, zwei thiorhenatemit [Re₆S₈]clustern // J. Less-Common Met. – 1980. – Vol. 76. – P. 73–79.
- Bronger W., Miessen H.-J. Synthesis and crystal structures of Ba₂Re₆S₁₁ and Sr₂Re₆S₁₁, compounds containing [Re₆S₈] clusters // J. Less-Common Met. – 1982.
 Vol. 38. – P. 29–38.
- Bronger W., Mieβen H.-J., Schmitz D. Eu₂Re₆S₁₁, darstellung, kristallstruktur und magnetische eigenschaften // J. Less-Common Met. – 1983. – Vol. 95, – № 2. – P. 275–282.

- Bronger W., Miessen H.-J., Neugröschel R., Schmitz D., Spangenberg M. Alkalimetallrheniumsulfide und -selenide mit [Re₆X₈]-Baueinheiten // Z. Anorg. Allg. Chem. 1985. Vol. 525, № 6. P. 41–53.
- Bronger W., Loevenich M. Rb₄Re₆S₁₂, Darstellung und Struktur // J. Alloys Compd. - 1994. - Vol. 216. - P. 29-32.
- Bronger W., Loevenich M., Schmitz D., Schuster T. Cs₄Re₆S₁₃ und Cs₄Re₆S_{13,5} zwei Verbindungen mit [Re₆S₈]-Baueinheiten in geringfügig variierten Gerüststrukturen // Z. Anorg. Allg. Chem. 1990. Vol. 587. P. 91–102.
- Huan G., Greaney M., Tsai P.P., Greenblatt M. Rhenium chalcogenides Tl₄Re₆X₁₂ (X = S, Se): crystal growth, structure and properties // Inorg. Chem. 1989. Vol. 28, № 12. P. 2448–2451.
- 42. Klaiber F., Petter W., Hulliger F. The structure type of Re₂Te₅, a new [M₆X₁₄] cluster compound // J. Solid State Chem. 1983. Vol. 46, № 1. P. 112–120.
- Fedorov V.E., Podberezskaya N. V, Mischenko A. V, Khudorozko G.F., Asanov I.P. A physico-chemical characterization of the cluster-type rhenium telluride Re₆Te₁₅ // Mater. Res. Bull. 1986. Vol. 21. P. 1335–1342.
- Harbrecht B., Selmer A. Rheniumselenidtelluride Re₂Se_xTe_{5-x}: Die Struktur von Re₆Se₈Te₇ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1994. Vol. 620, № 11. P. 1861–1866.
- Leduc L., Padiou J., Perrin A., Sergent M. Synthèse et caractérisation d'un nouveau chalcohalogénure à clusters octaédriques de rhénium à caractère bidimensionnel: Re₆Se₈Cl₂ // J. Less-Common Met. 1983. Vol. 95, № 1. Р. 73–80.
- Leduc P.L., Perrin A., Sergent M. Structure du Dichlorure et Octaséléniure d'Hexarhénium, Re₆Se₈CI₂: Composé Bidimensionnel à Clusters Octaédriques Re₆ // Acta Crystallogr. – 1983. – Vol. 39. – P. 1503–1506.
- 47. Speziali N.L., Berger H., Leicht G., Sanjinés R., Chapuis G., Lévy F. Single crystal growth, structure and characterization of the octahedral cluster compound Re₆Se₈Br₂
 // Mater. Res. Bull. 1988. Vol. 23. P. 1597–1604.
- 48. Fischer C., Alonso-Vante N., Fiechter S., Tributsch H., Reck G., Schulz W. Structure and photoelectrochemical properties of semiconducting rhenium cluster chalcogenides: Re₆X₈Br₂ (X ≡ S, Se) // J. Alloys Compd. – 1992. – Vol. 178. – P. 305–314.

- 49. Leduc L., Perrin A., Sergent M., Le Traon F., Pilet J., Le Traon A. Rhenium octahedral clusters: characterization of Re₆Se₄Cl₁₀ and the parent compound Re₆S₄Br₁₀ // Mater. Lett. 1985. Vol. 3. P. 209–215.
- Pilet J.C., le Traon F., le Traon A., Leduc L., Perrin A., Perrin C., Sergent M. // Proceedings of the 7th Colloquium on Hertzian Optics and Dielectrics. – 1984. – P. 119.
- 51. Mironov Y. V, Pell M.A., Ibers J.A. Te₆, [Te₈Cl₁₈]²⁻, and [TeCl₃]⁻: New tellurium and chlorotellurato ligands in the Re₆ solid-state cluster compounds Re₆Te₁₆Cl₁₈ and Re₆Te₁₆Cl₆ // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. Vol. 35, № 23/24. P. 2854–2856.
- 52. Mironov Y. V., Kim S.-J., Fedorov V.E. Rhenium Tellurobromide Re₆Te₁₆Br₆ // Bull. Korean Chem. Soc. – 2006. – Vol. 27, – № 6. – P. 939–940.
- 53. Bode H., Voss E. Strukturen der Hexafluorometallate(III) // Z. Anorg. Allg. Chem.
 1957. Vol. 290, № 1-2. P. 1-16.
- 54. Hepworth M.A., Jack K.H., Peacock R.D., Westland G.J. The crystal structures of the trifluorides of iron, cobalt, ruthenium, rhodium, palladium and iridium // Acta Crystallogr. – 1957. – Vol. 10, – № 1. – P. 63–69.
- 55. Vlasse M., Matejka G., Tressaud A., Wanklyn B.M. The crystal structure of K₂FeF₅
 // Acta Crystallogr. B. 1977. Vol. 33, № 11. P. 3377–3380.
- 56. Heger G., Geller R., Babel D. Crystal structure and magnetic properties of the twodimensional antiferromagnet KFeF₄ // Solid State Commun. – 1971. – Vol. 9, – № 5. – P. 335–340.
- 57. Furuseth S., Kjekshus A. On the properies of α-MnS and MnS₂ // Acta Chem. Scand.
 1965. Vol. 19. P. 1405–1410.
- 58. Bronger W., Balk-Hardtdegen H. Darstellung, Struktur und magnetisches Verhalten von Alkali-metallmanganchalkogeniden A₆MnX₄ mit A Na oder K und X S, Se oder Te // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1989. – Vol. 574, – № 1. – P. 89–98.
- 59. Bronger W., Balk-Hardtdegen H., Schmitz D. Über Alkalimetallmanganchalkogenide A₂MnX₂ mit A K, Rb oder Cs und X S, Se oder Te // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1989. – Vol. 574, – № 1. – P. 99–106.

- Hesse K.-F., Liebau F. Crystal chemistry of silica-rich Barium silicates // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. – 1980. – Vol. 153, – № 1–4. – P. 3–18.
- McDonald W.S., Cruickshank D.W.J. A reinvestigation of the structure of sodium metasilicate, Na₂SiO₃ // Acta Crystallogr. 1967. Vol. 22, № 1. P. 37–43.
- Bernet K., Hoppe R. Zur Kristallstruktur von K₄[SiO₄] // Z. Anorg. Allg. Chem. 1990. – Vol. 589, – № 1. – P. 129–138.
- Lee S.C., Holm R.H. Nonmolecular Metal Chalcogenide/Halide Solids and Their Molecular Cluster Analogues // Angew. Chem. Int. Ed. – 1990. – Vol. 29. – P. 840– 856.
- 64. Long J.R., Mccarty L.S., Holm R.H. A Solid-State Route to Molecular Clusters: Access to the Solution Chemistry of $[Re_6Q_8]^{2+}$ (Q = S, Se) Core-Containing Clusters via Dimensional Reduction // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – Vol. 118. – P. 4603–4616.
- 65. Naumov N., Virovets A., Mironov Y., Artemkina S., Fedorov V. Synthesis and crystal structure of new layered cluster cyanides Cs₂M[Re₆S₈(CN)₆]*2H₂O (M = Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Cd²⁺): size control over framework dimension // Ukr. Chem. J. 1999. Vol. 65, № 5. P. 21–27.
- Naumov N.G., Virovets A. V, Podberezskaya N. V, Fedorov E. Synthesis and crystal structure of K₄[Re₆Se₈(CN)₆]·3.5H₂O // J. Struct. Chem. 1997. Vol. 38, № 5. P. 1018–1024.
- 67. Imoto H., Naumov N.G., Virovets A. V, Saito T., Fedorov V.E. Primitive cubic packing of anions in Cs4[Re₆Te₈(CN)₆]·2H₂O AND Ba₂[Re₆Te₈(CN)₆]·12H₂O crystals // J. Struct. Chem. 1998. Vol. 39, № 5. P. 720–727.
- 68. Yarovoi S.S., Mironov Y. V., Naumov D.Y., Gatilov Y. V., Kozlova S.G., Kim S., Fedorov V.E. Octahedral Hexahydroxo Rhenium Cluster Complexes [Re₆Q₈(OH)₆]⁴⁻
 [•] (Q = S, Se): Synthesis, Structure, and Properties // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. Vol. 2005, № 19. P. 3945–3949.
- Zheng Z., Long J.R., Holm R.H. A Basis Set of Re₆Se₈ Cluster Building Blocks and Demonstration of Their Linking Capability: Directed Synthesis of an Re₁₂Se₁₆ Dicluster // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 119. – P. 2163–2171.

- Zheng Z., Holm R.H. Cluster Condensation by Thermolysis: Synthesis of a Rhomb-Linked Re₁₂Se₁₆ Dicluster and Factors Relevant to the Formation of the Re₂₄Se₃₂ Tetracluster // Inorg. Chem. – 1997. – Vol. 36. – P. 5173–5178.
- 71. Corbin W.C., Nichol G.S., Zheng Z. Amidine Production by the Addition of NH₃ to Nitrile(s) Bound to and Activated by the Lewis Acidic [Re₆(µ₃-Se)₈]²⁺ Cluster Core // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, № 19. P. 9505–9508.
- 72. Chin C.P., Ren Y., Berry J., Knott S.A., McLauchlan C.C., Szczepura L.F. Small molecule activation of nitriles coordinated to the [Re₆Se₈]²⁺ core: formation of oxazine, oxazoline and carboxamide complexes // Dalton Trans.– 2018. Vol. 47, № 13. P. 4653–4660.
- Willer M.W., Long J.R., Mclauchlan C.C., Holm R.H. Ligand Substitution Reactions of [Re₆S₈Br₆]⁴⁻: A Basis Set of Re₆S₈ Clusters for Building Multicluster Assemblies // Inorg. Chem. 1998. Vol. 37. P. 328–333.
- 74. Yoshimura T., Umakoshi K., Sasaki Y., Sykes A.G. Synthesis, structures, and redox properties of octa(μ₃-sulfido)hexarhenium(III) complexes having terminal pyridine ligands // Inorg. Chem 1999. Vol. 38, № 24. P. 5557–5564.
- 75. Yoshimura T., Umakoshi K., Sasaki Y., Ishizaka S., Kim H.B., Kitamura N. Emission and metal- and ligand-centered-redox characteristics of the hexarhenium(III) clusters trans- and cis-[Re₆(μ₃-S)₈Cl₄(L)₂]²⁻, Where L is a pyridine derivative or pyrazine // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39, № 8. P. 1765–1772.
- Yoshimura T., Ishizaka S., Kashiwa T., Ito A., Sakuda E., Shinohara A., Kitamura N. Direct Observation of a {Re₆(µ₃-S)₈} Core-to-Ligand Charge-Transfer Excited State in an Octahedral Hexarhenium Complex // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50, N
 ^o 20. P. 9918–9920.
- Yoshimura T., Suo C., Tsuge K., Ishizaka S., Nozaki K., Sasaki Y., Kitamura N., Shinohara A. Excited-State Properties of Octahedral Hexarhenium(III) Complexes with Redox-active N-heteroaromatic Ligands // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49, № 2. P. 531–540.
- 78. Kamiguchi S., Ikeda N., Nagashima S., Kurokawa H., Miura H., Chihara T. Catalytic Condensation of Primary Amines, Dehydrogenation of Secondary Amines, and Dealkylation of Tertiary Amines over Solid-State Rhenium Sulfide Clusters with an Octahedral Metal Framework // J. Clust. Sci. – 2009. – Vol. 20, – № 4. – P. 683–693.

- 79. Nagashima S., Furukawa S., Kamiguchi S., Kajio R., Nagashima H., Yamaguchi A., Shirai M., Kurokawa H., Chihara T. Catalytic Activity of Molecular Rhenium Sulfide Clusters [Re₆S₈(OH)_{6-n}(H₂O)_n]⁽⁴⁻ⁿ⁾⁻ (n = 0, 2, 4, 6) with Retention of the Octahedral Metal Frameworks: Dehydrogenation and Dehydration of 1,4-Butanediol // J. Clust. Sci. – 2014. – Vol. 25, – № 5. – P. 1203–1224.
- Konovalov D.I., Ivanov A.A., Frolova T.S., Eltsov I. V., Gayfulin Y.M., Plunkett L., Bazzar M., Adawi A.M., Bouillard J.G., Baiborodin S.I., Sinitsyna O.I., Kuratieva N. V., Yanshole V. V., Efremova O.A., Shestopalov M.A. Water-Soluble Rhenium Clusters with Triazoles: The Effect of Chemical Structure on Cellular Internalization and the DNA Binding of the Complexes // Chem. – Eur. J. – 2020. – Vol. 26, – № 61. – P. 13904–13914.
- Efremova O.A., Brylev K.A., Kozlova O., White M.S., Shestopalov M.A., Kitamura N., Mironov Y. V., Bauer S., Sutherland A.J. Polymerisable octahedral rhenium cluster complexes as precursors for photo/electroluminescent polymers // J. Mater. Chem. C. 2014. Vol. 2, № 40. P. 8630–8638.
- 82. Camerel F., Kinloch F., Jeannin O., Robin M., Nayak S.K., Jacques E., Brylev K.A., Naumov N.G., Molard Y. Ionic columnar clustomesogens: associations between anionic hexanuclear rhenium clusters and liquid crystalline triphenylene tethered imidazoliums // Dalton Trans. – 2018. – Vol. 47, – № 32. – P. 10884–10896.
- 83. Echeverría C., Becerra A., Nuñez-Villena F., Muñoz-Castro A., Stehberg J., Zheng Z., Arratia-Perez R., Simon F., Ramírez-Tagle R. The paramagnetic and luminescent [Re₆Se₈I₆]³⁻ cluster. Its potential use as an antitumoral and biomarker agent // New J. Chem. 2012. Vol. 36, № 4. P. 927.
- 84. Estrada L.D., Duran E., Cisterna M., Echeverria C., Zheng Z., Borgna V., Arancibia-Miranda N., Ramírez-Tagle R. The cluster [Re₆Se₈I₆]³⁻ penetrates biological membranes: drug-like properties for CNS tumor treatment and diagnosis // BioMetals. – 2018. – Vol. 31, – № 4. – P. 517–525.
- 85. Rojas-Mancilla E., Oyarce A., Verdugo V., Zheng Z., Ramírez-Tagle R. The Cluster [Re₆Se₈I₆]³⁻ Induces Low Hemolysis of Human Erythrocytes in Vitro: Protective Effect of Albumin // Int. J. Mol. Sci. – 2015. – Vol. 16, – № 1. – P. 1728–1735.

- Choi S.-J., Brylev K.A., Xu J.-Z., Mironov Y. V., Fedorov V.E., Sohn Y.S., Kim S.-J., Choy J.-H. Cellular uptake and cytotoxicity of octahedral rhenium cluster complexes // J. Inorg. Biochem. 2008. Vol. 102, № 11. P. 1991–1996.
- 87. Shestopalov M.A., Zubareva K.E., Khripko O.P., Khripko Y.I., Solovieva A.O., Kuratieva N. V., Mironov Y. V., Kitamura N., Fedorov V.E., Brylev K.A. The First Water-Soluble Hexarhenium Cluster Complexes with a Heterocyclic Ligand Environment: Synthesis, Luminescence, and Biological Properties // Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 53, – № 17. – P. 9006–9013.
- 88. Krasilnikova A.A., Solovieva A.O., Ivanov A.A., Brylev K.A., Pozmogova T.N., Gulyaeva M.A., Kurskaya O.G., Alekseev A.Y., Shestopalov A.M., Shestopalova L. V., Poveshchenko A.F., Efremova O.A., Mironov Y. V., Shestopalov M.A. A comparative study of hydrophilic phosphine hexanuclear rhenium cluster complexes' toxicity // Toxicol. Res. – 2017. – Vol. 6, – № 4. – P. 554–560.
- Krasilnikova A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Kirilova I.A., Khripko O.P., Zubareva K.E., Khripko Y.I., Podorognaya V.T., Shestopalova L. V., Fedorov V.E., Mironov Y. V. Prospects of molybdenum and rhenium octahedral cluster complexes as X-ray contrast agents // J. Inorg. Biochem. – 2015. – Vol. 144. – P. 13–17.
- Brylev K.A., Shestopalov M.A., Khripko O.P., Trunova V.A., Zvereva V. V., Wang C.C., Mironov Yu. V., Fedorov V.E. Biodistribution of Rhenium Cluster Complex K₄[Re₆S₈(CN)₆] in the Body of Laboratory Rats // Bull. Exp. Biol. Med. 2013. Vol. 155, № 6. P. 741–744.
- Bronger W., Kanert M., Loevenich M., Schmitz D., Schwochau K. [Tc₆X₈] Clustersin ternary Technetium Chalcogenides // Angew. Chem. Int. Ed. – 1993. – Vol. 32, – № 4. – P. 576–578.
- Bronger W., Kanert M., Loevenich M., Schmitz D. Isolierte [M₆S₁₄]-Baueinheiten in ternaren Sulfiden des Technetiums und Rheniums // Z. Anorg. Allg. Chem. 1993. Vol. 619. P. 2015–2020.
- 93. Yoshimura T., TakuyaM I., Tooyama Y., Takayama T., Sekine T., Kino Y., Kirishima A., Sato N., Mitsugashira T., Takahashi N., Shinohara A. Synthesis, structures, and properties of new chalcogenide-capped octahedral hexatechnetium(III) complexes [Tc₆S₈X₆]⁴⁻ (X = Br, I), [Tc₆Se₈I₂], and [Tc₆Te₁₅] // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – № 8. – P. 1214–1219.

- 94. Yoshimura T., Ikai T., Takayama T., Sekine T., Kino Y., Shinohara A. Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties, and electronic structures of octahedral hexatechnetium(III) clusters [Tc₆Q₈(CN)₆]⁴⁻ (Q = S, Se) // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49, № 13. P. 5876–5882.
- Chevrel R., Sergent M., Prigent J. New molybdenum ternary sulfide phases // J. Solid State Chem. – 1971. – Vol. 3, – № 4. – P. 515–519.
- 96. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Синтез низших селенида и теллурида молибдена // Изв. АН СССР, неорг. мат. 1966. Т. 2, № 3. С. 447-452.
- 97. Sheldon J.C. Bromo- and iodo-molybdenum(II) compounds // J. Chem. Soc. 1962.
 P. 410.
- 98. Perrin C., Sergent M., Le Traon F., Le Traon A. Nouveaux thiochlorures de molybdène(II): Mo₆Cl₁₀Y (Y = S, Se, Te): Structure et propriétés magnétiques et électriques // J. Solid State Chem. 1978. Vol. 25, № 2. P. 197–204.
- 99. Perrin C., Chevrel R., Sergent M., Fischer O. Structural study of Mo(II) superconducting thiohalide derivative Mo₆S₆Br₂ // Mater. Res. Bull. 1979. Vol. 14, № 12. P. 1505–1515.
- 100. Culetto F.J., Pobell F. Synthesis and transition temperatures of the superconducting Chevrel-phase system Cu_xMo₆S₆I₂ with x = O to 1.2 // Mater. Res. Bull. – 1979. – Vol. 14. – P. 473–477.
- 101. Perric C., Sergent M. A new family of monodimensional compounds with octahedral molybdenum clusters: Mo₆X₈Y₂ (X=halogen, Y=chalcogen) // J. Chem. Res. Synop. 1983. № 2. P. 38–39.
- 102. Perrin C., Potel M., Sergent M. Mo₆Br₆S₃: nouveau composé bidimensionnel à clusters octaédriques Mo₆ // Acta Crystallogr. C. 1983. Vol. 39, № 4. P. 415–418.
- 103. Gougeon P., Potel M., Padiou J., Sergent M. New superconducting compound containing Mo₆ clusters: Cs_{0.6}Mo₆S₇ // C. R. Asad. – 1983. – Vol. 297, – № 4. – P. 339–342.
- 104. Michel J.B., McCarley R.E. Sulfur-substituted derivatives of the octa-μ₃-chlorohexamolybdenum(4+) cluster unit. Synthesis and structure of two salts containing

the hexachlorohepta- μ_3 -chloro- μ_3 -sulfido-hexamolybdenum(3-) anion // Inorg. Chem. - 1982. - Vol. 21, - No 5. - P. 1864-1872.

- 105. Ebihara M., Toriumi K., Saito K. Syntheses and properties of monochalcogenidesubstituted hexamolybdenum halide clusters // Inorg. Chem. – 1988. – Vol. 27, – № 1. – P. 13–18.
- 106. Ebihara M., Isobe K., Sasaki Y., Saito K. Synthesis, structure, and properties of oxidized hexamolybdenum clusters [(Mo₆X₇Y)X'₆]²⁻ (X = X' = Cl, Br; Y = S, Se) // Inorg. Chem. 1992. Vol. 31, № 9. P. 1644–1649.
- Ebihara M., Imai T., Kawamura T. Hexamolybdenum Cluster with One Telluride and Seven Chloride Capping Ligands // Acta Crystallogr. C. – 1995. – Vol. 51, – № 9. – P. 1743–1745.
- 108. Abramov P.A., Sokolov M.N., Virovets A. V., Peresypkina E. V., Vicent C., Fedin V.P. Interaction of [Mo₆Cl₁₄]²⁻ with H₂Se: Selective Preparation of [Mo₆SeCl₁₃]³⁻//J. Clust. Sci. 2009. Vol. 20, № 1. P. 83–92.
- 109. Kirakci K., Cordier S., Hernandez O., Roisnel T., Paul F., Perrin C. Solid state synthesis, structures and redox properties of the new [Mo₆Brⁱ₇TeⁱBr^a₆]³⁻ and [Mo₆Brⁱ₇SeⁱBr^a₆]³⁻ octahedral cluster units: Crystallochemistry of the Rb_{2+x}Mo₆Brⁱ_{8-x}Yⁱ_xBr^a₆ series (x =0.5 for Y = Te; 0.25≤x≤0.7 for Y = Se) and Rb₂Mo6Br14 // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178, № 10. P. 3117–3129.
- Saito Taro., Yamamoto Naohiro., Yamagata Tsuneaki., Imoto Hideo. Synthesis of [Mo₆S₈(PEt₃)₆] by reductive dimerization of a trinuclear molybdenum chloro sulfido cluster complex coordinated with triethylphosphine and methanol: a molecular model for superconducting Chevrel phases // J. Am. Chem. Soc. 1988. Vol. 110, № 5. P. 1646–1647.
- 111. Saito T., Yamamoto N., Nagase T., Tsuboi T., Kobayashi K., Yamagata T., Imoto H., Unoura K. Molecular models of the superconducting chevrel phases: syntheses and structures of [Mo₆X₈(PEt₃)₆] and [PPN][Mo₆X₈(PEt₃)₆] (X = S, Se; PPN = (Ph₃P)₂N) // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29, № 4. P. 764–770.
- 112. Amari S., Imoto H., Saito T. Synthesis of a molybdenum cluster complex [Mo₁₂(μ₃-S)₁₄μ₄-S)₂(PEt₃)₁₀] // Chem. Lett. 1997. P. 967–968.

- 113. Amari S., Lmoto H., Saito T. Synthesis and Structures of [Mo₁₂E₁₆(PEt₃)₁₀] (E =S, Se) // J. Chin. Chem. Soc. 1998. Vol. 45. P. 445–450.
- 114. Mizutani J., Amari S., Imoto H., Saito T. Reaction of [Mo₆S₈(PEt₃)₆] and NOBF₄: structure and molecular orbital calculation of an octahedral cluster complex [Mo₆S₈(NO)(PEt₃)₅] // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – Vol. 9. – P. 819–824.
- 115. Matsumoto T., Namiki R., Chang H.C. Tuning the Electron Acceptability of the [Mo₆S₈] Cluster Core by Decorating It with Methyl Groups on the Face-Bridging μ3-Sulfides // Eur. J. Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 2018, – № 35. – P. 3900–3904.
- 116. Hilsenbeck S.J., Young V.G., McCarley R.E. Synthesis, Structure, and Characterization of N-Ligated Mo₆S₈L₆ Cluster Complexes. Molecular Precursors to Chevrel Phases // Inorg. Chem. – 1994. – Vol. 33, – № 9. – P. 1822–1832.
- Mironov Yu.V., Kozhomuratova Zh.C., Naumov D.Yu., Fedorov V.E. Synthesis und structure of a new molecular octahedral cluster complex Mo₆Se₈(Ph₃P)₆·2H₂O // J. Struct. Chem. 2007. Vol. 48, № 2. P. 389–393.
- 118. Mironov Y. V., Virovets A. V., Naumov N.G., Ikorskii V.N., Fedorov V.E. Excision of the {Mo₆Se₈} Cluster Core from a Chevrel Phase: Synthesis and Properties of the First Molybdenum Octahedral Cluster Selenocyanide Anions [Mo₆Se₈(CN)₆]⁷⁻ and [Mo₆Se₈(CN)₆]⁶⁻ // Chem. – Eur. J. – 2000. – Vol. 6, – № 8. – P. 1361–1365.
- 119. Naumov N.G., Virovets A. V, Sokolov M.N., Artemkina S.B., Fedorov V.E. A Novel Framework Type for Inorganic Clusters with Cyanide Ligands: Crystal Structures of Cs₂Mn₃[Re₆Se₈(CN)₆]₂·15H₂O and (H₃O)₂Co₃[Re₆Se₈(CN)₆]₂·14.5H₂O // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – Vol. 37, – № 13. – P. 14.
- 120. Brylev K.A., Naumov N.G., Virovets A. V., Kim S.J., Fedorov V.E. Novel threedimensional coordination polymers based on [Mo₆Se₈(CN)₆]⁷⁻ anions and Mn²⁺ Cations // J. Clust. Sci. – 2009. – Vol. 20, – № 1. – P. 165–176.
- 121. Saito T., Yoshikawa A., Yamagata T., Imoto H., Unoura K. Synthesis, structure and electronic properties of octakis(µ3-sulfido)hexakis(triethylphosphine)hexatungsten as a tungsten analog of the molecular model for superconducting Chevrel phases // Inorg. Chem. 1989. Vol. 28, № 18. P. 3588–3592.

- 122. Zhang X., McCarley R.E. High-Yield Synthesis of the W₆S₈ Cluster Unit as the Pyridine Complex (W₆S₈)(py)₆ and Attempts To Prepare Tungsten Analogs of the Chevrel Phases // Inorg. Chem. – 1995. – Vol. 34, – № 10. – P. 2678–2683.
- Ehrlich G.M., Warren C.J., Vennos D.A., Ho D.M., Haushalter R.C., DiSalvo F.J. Synthesis, Structure, and Characterization of N-Ligated W₆S₈L₆ Cluster Complexes // Inorg. Chem. – 1995. – Vol. 34, – № 17. – P. 4454–4459.
- 124. Xie X., McCarley R.E. Synthesis, Structure, and Characterization of N-Ligated Tungsten Selenide Cluster Complexes W₆Se₈L₆ // Inorg. Chem. – 1995. – Vol. 34, – № 24. – P. 6124–6129.
- 125. Xie X.B., McCarley R.E. The first hexanuclear tungsten telluride clusters [W₆Te₈L₆]ⁿ⁻ as amine complexes with L equals piperidine (n=0) and L equals pyridine (n=1) // Inorg. Chem. – 1996. – Vol. 35, – № 10. – P. 2713–2714.
- 126. Xie X., Mccarley R.E. Synthesis, Characterization, and Structure of Neutral and Anionic Complexes Containing Octahedral W₆Te₈ Cluster Units // Inorg. Chem. – 1997. – Vol. 36. – P. 4665–4675.
- 127. Xie X., McCarley R.E. Synthesis, Characterization, and Structure of Mixed Chloride-Selenide Tungsten Cluster Complexes // Inorg. Chem. – 1997. – Vol. 36, – № 18. – P. 4011–4016.
- 128. Venkataraman D., Rayburn L.L., Hill L.I., Jin S., Malik A.-S., Turneau K.J., DiSalvo F.J. An Improved High Yield Synthesis Procedure and Reactivity of W₆S₈(4-*tert*-butylpyridine)₆ // Inorg. Chem. 1999. Vol. 38, № 4. P. 828–830.
- 129. Jin S., Venkataraman D., Disalvo F.J. Ligand substitution reactions of W₆S₈L₆ with tricyclohexylphosphine (L = 4-*tert*-butylpyridine or *n*-butylamine): ³¹P NMR and structural studies of W₆S₈(PCy₃)_n(4-*tert*-butylpyridine)_{6-n} (0 < n ≤ 6) complexes // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39, № 13. P. 2747–2757.</p>
- 130. Jin S., Adamchuk J., Xiang B., DiSalvo F.J. The Dean–Evans Relation in ³¹P NMR Spectroscopy and Its Application to the Chemistry of Octahedral Tungsten Sulfide Clusters // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124, – № 31. – P. 9229–9240.
- 131. Hill L.I., Jin S., Zhou R., Venkataraman D., DiSalvo F.J. Synthesis and characterization of oxidized W₆S₈L₆ clusters // Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 40, – № 12. – P. 2660–2665.

- 132. Oertel C.M., Rayburn L.L., Jin S., DiSalvo F.J. Monotopic binding modes for ditopic ligands: synthesis and characterization of W₆S₈L₆ (L = bis(diphenylphosphino)ethane, 4,4'-bipyridine) cluster compounds // C. R. Chim. 2005. Vol. 8, № 11–12. P. 1779–1788.
- Perruchas S., Flores S., Jousselme B., Lobkovsky E., Abruña H., DiSalvo F.J. [W₆S₈]
 Octahedral Tungsten Clusters Functionalized with Thiophene Derivatives: toward
 Polymerizable Building Blocks // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, № 21. P. 8976–
 8987.
- 134. Yuan M., Ülgüt B., McGuire M., Takada K., DiSalvo F.J., Lee S., Abruña H. W₆S₈ inorganic clusters with organic TTF derivative ligands: In pursuit of multidimensional conductive networks // Chem. Mater. – 2006. – Vol. 18, – № 18. – P. 4296–4306.
- 135. Kirakci K., Cordier S., Perrin C. Synthesis and Characterization of Cs₂Mo₆X₁₄ (X = Br or I) Hexamolybdenum Cluster Halides: Efficient Mo₆ Cluster Precursors for Solution Chemistry Syntheses // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. Vol. 631, № 2–3. P. 411–416.
- 136. Evtushok D. V., Melnikov A.R., Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Ryadun A.A., Kuratieva N. V., Kozyr K. V., Obedinskaya N.R., Kretov E.I., Novozhilov I.N., Mironov Y. V., Stass D. V., Efremova O.A., Shestopalov M.A. A comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes // Dalton Trans. – 2017. – Vol. 46, – № 35. – P. 11738– 11747.
- 137. Абрамов П.А., Рогачев А.В., Михайлов М.А., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Соколов М.Н., Федин В.П. Шестиядерные хлоридные и бромидные кластеры вольфрама и их производные // Коорд. Хим. – 2014. – Т. 40, – № 5. – С. 259– 268.
- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. C Struct. Chem. – 2015. – Vol. 71, – № 1. – P. 3–8.
- Nalewajski R.F., Mrozek J. Modified valence indices from the two-particle density matrix // Int. J. Quantum Chem. – 1994. – Vol. 51, – № 4. – P. 187–200.

- 140. Gassan A.D., Ivanov A.A., Eltsov I.V., Kuratieva N.V., Shestopalov M.A. Neutral Chalcogenide Tungsten Cluster with Tris(2-Cyanoethyl)phosphine // Eur. J. Inorg. Chem. – 2020. – Vol. 2020, – № 30. – P. 2896–2899.
- Gassan A.D., Ivanov A.A., Pozmogova T.N., Eltsov I.V., Kuratieva N.V., Mironov Y.V., Shestopalov M.A. Water-Soluble Chalcogenide W₆-Clusters: On the Way to Biomedical Applications // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23, № 15. P. 8134.
- 142. Klayman D., Griffin T. Reaction of selenium with sodium borohydride in protic solvents. A Facile Method for the introduction of selenium into organic molecules // J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95, № 1. P. 197–199.
- 143. Batchelor R.J., B Einstein F.W., Gay D., W Jones C.H., Sharma R.D. Syntheses and Solid-state NMR of *n*-Bu₄NTeH, Me₄NSeH, and (Me₄N)₂Te₂ and X-ray Crystal Structures of Me₄NSeH and (Me₄N)₂Te₂ // Inorg. Chem. – 1993. – Vol. 32. – P. 4378–4383.
- 144. McAfee J.L., Andreatta J.R., Sevcik R.S., Schultz L.D. Equilibrium among potassium polytellurides in N,N-dimethylformamide solution // J. Mol. Struct. – 2012. – Vol. 1022. – P. 68–71.
- 145. Novikova E.D., Gassan A.D., Ivanov A.A., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A. Neutral Mo₆Q₈-clusters with terminal phosphane ligands-a route to water-soluble molecular units of Chevrel phases // New. J. Chem. – 2022. – Vol. 46, – № 5. – P. 2218–2223.
- 146. Kidd R.G., Matthews R.W., Spinney H.G. Titanium-47 and titanium-49 nuclear magnetic resonance in titanium(IV)-halogen compounds // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – Vol. 94, – № 19. – P. 6686–6689.
- 147. Anyushin A. V., Korotaev E. V., Andreeva A.Yu., Ryzhikov M.R., Mainichev D.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. A novel water-soluble sulfide cluster of iron: synthesis, properties, and intercalation into molybdenum disulfide // Russ. Chem. Bull. – 2016. – Vol. 65, – № 1. – P. 173–180.
- 148. Spek A.L. PLATON, an integrated tool for the analysis of the results of a single crystal structure determination // Acta Crystallogr. 1990. Vol. 46, P. 34.
- Nguyen T., Dierre B., Grasset F., Dumait N., Cordier S., Lemoine P., Renaud A.,
 Fudouzi H., Ohashi N., Uchikoshi T. Electrophoretic Coating of Octahedral

Molybdenum Metal Clusters for UV/NIR Light Screening // Coatings – 2017. – Vol. 7, – № 8. – P. 114.

- 150. Nguyen T.K.N., Renaud A., Wilmet M., Dumait N., Paofai S., Dierre B., Chen W., Ohashi N., Cordier S., Grasset F., Uchikoshi T. New ultra-violet and near-infrared blocking filters for energy saving applications: fabrication of tantalum metal atom cluster-based nanocomposite thin films by electrophoretic deposition // J. Mater. Chem. C. – 2017. – Vol. 5, – № 40. – P. 10477–10484.
- 151. Chen W., Nguyen N.T., Wilmet M., Dumait N., Makrygenni O., Matsui Y., Takei T., Cordier stéphane, Ohashi N., Uchikoshi T., Grasset F. ITO@SiO₂ and ITO@{M₆Br₁₂}@SiO₂ (M = Nb, Ta) Nanocomposite Films for Ultraviolet-Near Infrared Shielding // Nanoscale Adv. 2019. Vol. 1. P. 3693–3698.
- 152. Buesen R., Visan A., Spielmann H., Seiler A.E.M. Use of Murine Embryonic Stem Cells in Embryotoxicity Assays: The Embryonic Stem Cell Test // Embryonic Stem Cell Protocols. New Jersey: Humana Press, – 2006. – P. 371–396.
- 153. Bruggisser R., Daeniken K. von, Jundt G., Schaffner W., Tullberg-Reinert H. Interference of Plant Extracts, Phytoestrogens and Antioxidants with the MTT Tetrazolium Assay // Planta Med. – 2002. – Vol. 68, – № 5. – P. 445–448.
- 154. Chakrabarti R., Kundu S., Kumar S., Chakrabarti R. Vitamin A as an enzyme that catalyzes the reduction of MTT to formazan by vitamin C // J. Cell. Biochem. 2001.
 Vol. 80, № 1. P. 133–138.
- 155. Kunz W. Specific ion effects in colloidal and biological systems // Curr. Opin.
 Colloid Interface Sci. 2010. Vol. 15, № 1-2. P. 34-39.
- 156. Assaf K.I., Nau W.M. The Chaotropic Effect as an Assembly Motif in Chemistry // Angew. Chem. Int. Ed. – 2018. – Vol. 57, – № 43. – P. 13968–13981.
- 157. Salvi G., De Los Rios P., Vendruscolo M. Effective interactions between chaotropic agents and proteins // Proteins: Struct., Funct., Bioinf. 2005. Vol. 61, № 3. P. 492–499.
- 158. Xu X., Lai Y., Hua Z.-C. Apoptosis and apoptotic body: disease message and therapeutic target potentials // Biosci. Rep. – 2019. – Vol. 39, – № 1. – P. BSR20180992.

- 159. Cho H.-M., Cho D.Y., Jeon J.Y., Hwang S.Y., Ahn I.S., Choo J., Lee E.K. Fabrication of protein-anchoring surface by modification of SiO₂ with liposomal bilayer // Colloids Surf. B Biointerfaces. 2010. Vol. 75, № 1. P. 209–213.
- 160. Demirbüken S.E., Aktaş B., Öncel M.Ö.Ö., Hür D., Uzun L., Garipcan B. Protein adsorption on amino-acid-conjugated self-assembled molecule-modified SiO₂ surfaces // Surf. Innov. – 2022. – Vol. 10, – № 6. – P. 422–431.
- 161. Saleem S., Sajid M.S., Hussain D., Fatima B., Jabeen F., Najam-ul-Haq M., Saeed A. Highly porous terpolymer-ZIF8@BA MOF composite for identification of monoand multi-glycosylated peptides/proteins using MS-based bottom-up approach // Mikrochim. Acta – 2020. – Vol. 187, – № 10. – P. 555.
- 162. Chen G., Huang S., Kou X., Zhu F., Ouyang G. Embedding Functional Biomacromolecules within Peptide-Directed Metal–Organic Framework (MOF) Nanoarchitectures Enables Activity Enhancement // Angew. Chem. Int. Ed. – 2020. – Vol. 132, – № 33. – P. 14051–14058.
- 163. Wigginton N.S., Titta A. de, Piccapietra F., Dobias J., Nesatyy V.J., Suter M.J.F., Bernier-Latmani R. Binding of Silver Nanoparticles to Bacterial Proteins Depends on Surface Modifications and Inhibits Enzymatic Activity // Environ. Sci. Technol. - 2010. - Vol. 44, - № 6. - P. 2163-2168.
- 164. Guerrini L., Alvarez-Puebla R.A., Pazos-Perez N. Surface Modifications of Nanoparticles for Stability in Biological Fluids // Materials. – 2018. – Vol. 11, – № 7. – P. 1154.
- 165. Covalent Coupling, TechNote № 205 Rev., Bangs Laboratories, Inc. 1999.
- 166. Burns J.A., Butler J.C., Moran J., Whitesides G.M. Selective reduction of disulfides by tris(2-carboxyethyl)phosphine // J. Org. Chem. – 1991. – Vol. 56, – № 8. – P. 2648–2650.
- Buckler S.A. Autoxidation of Trialkylphosphines // Org. Biomol. Chem. 1962. Vol. 84. – P. 3093–3097.
- 168. Josse O., Labar D., Georges B., Greâ V., Marchand-Brynaert J. Synthesis of [¹⁸F]-Labeled EF3 [2-(2-Nitroimidazol-1-yl)-N-(3,3,3-trifluoropropyl)-acetamide], a Marker for PET Detection of Hypoxia // Bioorg. Med. Chem. – 2001. – Vol. 9. – P. 665–675.

- 169. Speldrich J.M., Christoffers J. Mechanistic Insights into the Formation of δ-Lactones by Cerium-Catalyzed Aerobic Coupling of β-Oxoesters with Enol Acetates // Eur. J. Org. Chem. – 2021. – Vol. 2021, – № 6. – P. 907–914.
- 170. Resnick L., Galante R.J. A practical synthesis of 3-ethyl-l-norvaline // Tetrahedron Asymmetry. 2006. Vol. 17, № 5. P. 846–849.
- 171. Валетдинов Р.К., Яковенко Т.В. Способ получения трис(2карбамидоэтил)фосфина. СССР, Патент № 472132. – 1975.
- 172. Nordheider A., Woollins J.D., Chivers T. Organophosphorus-Tellurium Chemistry: From Fundamentals to Applications // Chem. Rev. – 2015. – Vol. 115, – № 18. – P. 10378–10406.
- 173. Dubován L., Pöllnitz A., Silvestru C. Tri(3-pyridyl)- and Tri(4-pyridyl)phosphine Chalcogenides and Their Complexes with ZnTPP (TPP = Tetraphenylporphyrinate) // Eur. J. Inorg. Chem. – 2016. – Vol. 2016, – № 10. – P. 1521–1527.
- 174. Gassan A.D., Pozmogova T.N., Eltsov I. V., Ivanov A.A., Shestopalov M.A. Watersoluble neutral octahedral chalcogenide tungsten and molybdenum {M₆Q₈} clusters with P(C₂H₄CONH₂)₃ ligand // J. Inorg. Biochem. – 2025. – Vol. 262. – P. 112768.

Приложение

Таблица П1

Основные кристаллографические характеристики полученных соединений и детали

Соединение	WSP ^{CN}	H- WSP ^{COO} ·7H ₂ O·2,5Et ₂ O	H- WSeP ^{COO} ·3H2O·Et2O
Эмпирическая формула	$C_{54}H_{72}N_{18}P_6S_8W_6$	$C_{98}H_{124}O_{21,5}P_6S_8W_6$	$C_{94}H_{100}O_{16}P_6Se_8W_6$
Молекулярная масса Температура, К Сингония Пр.гр.	2518,69 150(2) Тригональная <i>R</i> 3 22,4791(6)	3191,36 150(2) Триклинная <i>Р</i> 1 14.2426(2)	3406,33 150(2) Триклинная <i>Р</i> 1 14 3920(4)
u, A	22,4791(6)	15,2223(2)	14,3920(4) 15.2716(4)
<i>b</i> , A <i>c</i> , Å	13,1451(5)	17,0620(3)	17,2025(5)
<i>α</i> , °	90	98,507(1)	96,687(1)
eta,\circ	90	108,605(1)	110,668(1)
γ, °	120	114,885(1)	115,038(1)
<i>V</i> , Å ³	5752,4(4)	3004,13(9)	3043,49(15)
Ζ	3	1	1
$ ho_{выч}, г/c m^3$	2,181	1,764	1,859
μ, мм ⁻¹	9,353	5,999	8,168
F (000)	3552	1546	1598
Размер кристалла, мм ³	$0,\!12\times0,\!08\times0,\!07$	$0,\!17\times0,\!07\times0,\!04$	$0,\!25\times0,\!09\times0,\!05$
Диапазон θ , °	2,604 - 27,524	2,363 - 27,572	2,304 - 27,234
Диапазон индексов	$-29 \le h \le 27$ $-29 \le k \le 28$ $-17 \le l \le 17$	$-18 \le h \le 18$ $-19 \le k \le 19$ $-22 \le l \le 21$	$-18 \le h \le 18$ $-19 \le k \le 19$ $-22 \le l \le 21$
Число измеренных / независимых отражений	14693/2939 [R _{int} = 0,0414]	28904/13774 [R _{int} = 0,0441]	27490/13480 [R _{int} = 0,0357]
Данные / ограничения / параметры	2939/19/156	13774/46/701	13480/31/641
Значение S-фактора по F ²	1,098	1,031	1,049
R_1 / wR_2 (I > 2 σ (I)) R_1 / wR_1 (все данные) $\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}}$ (е ·Å ³)	0,0523/0,1128 0,0713/0,1179 3,100/-1,864	0,0417/0,0920 0,0622/0,0975 1,583/-1,176	0,0392/0,1125 0,0653/0,1218 2,618/-1,171

Таблица П1 (продолжение)

Основные кристаллографические характеристики полученных соединений и детали

Соединение	KH5[{W6Te8}(Ph2PC2 H4COO)6]	H- MoSP ^{COO} ·4,5H ₂ O·2,5 Et ₂ O	H- MoSeP ^{COO} ·4,5H ₂ O·2, 5Et ₂ O
Эмпирическая формула	$C_{90}H_{89}KO_{12}P_6Te_8W_6$	$C_{100}H_{124}O_{19}P_6S_8Mo_6$	C100H124O19P6Se8M06
Молекулярная масса Температура, К Сингония Пр.гр.	3706,39 150,00 Моноклинная <i>С</i> 2/с	2647,92 150(2) Триклинная <u>Р 1</u>	3023,12 150(2) Триклинная <u>Р 1</u>
a, Å	29,2701(10)	14,2549(6)	14,3781(9)
b, Å	19,5522(6)	15,2377(5)	15,2185(9)
$c, \mathrm{\AA}$	19,9035(6)	17,0827(7)	17,2172(10)
<i>α</i> , °	90	98,206(2)	97,527(2)
eta,\circ	99,7690(10)	108,992(2)	109,711(2)
γ, °	90	114,8380(10)	114,890(2)
$V, Å^3$	11225,5(6)	3010,5(2)	3048,4(3)
Ζ	4	1	1
$ ho_{выч}, г/cm^3$	2,193	1,461	1,647
μ, мм ⁻¹	8,333	0,882	3,122
F (000)	6756	1346	1490
Размер кристалла, мм ³	0,16 imes 0,08 imes 0,02	0,10 imes 0,08 imes 0,03	$0{,}09\times0{,}09\times0{,}05$
Диапазон $\theta_{,}^{\circ}$	3,412 - 59,174	1,973 - 30,595	2,278 - 25,737
Диапазон индексов	$-40 \le h \le 40$ $-27 \le k \le 26$ $-27 \le l \le 27$	$-20 \le h \le 20$ $-21 \le k \le 21$ $-23 \le l \le 23$	$\begin{array}{l} -17 \leq h \leq 17 \\ -18 \leq k \leq 18 \\ -20 \leq l \leq 20 \end{array}$
Число измеренных / независимых отражений	71565/15752 [R _{int} = 0,0712]	60018/17241 [R _{int} = 0,0450]	47618/11614 [R _{int} = 0,1048]
Данные / ограничения / параметры	15752/36/465	17241/108/748	11614/108/746
Значение S-фактора по F ²	1,097	1,027	0,948
$R_1 / wR_2(I > 2\sigma(I))$ R_1 / wR_1 (все данные) $\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min}$ (e ·Å ³)	0,0650/0,1969 0,1272/0,2284 3,97/–2,30	0,0460/0,1277 0,0757/0,1408 1,345/–0,988	0,0551/0,1328 0,1159/0,1539 1,179/–1,936

Основные кристаллографические характеристики полученных соединений и детали

Соединение	Na- WSP ^{COO} ·7,5H ₂ O·Me ₂ CO	P(C2H4CONH2)3	WSP ^{CONH2} ·4H ₂ O
Эмпирическая формула	C ₉₃ H ₁₀₅ Na ₆ O _{20.5} P ₆ S ₈ W	C9H18N3O3P	$C_{54}H_{116}N_{18}O_{22}P_6S_8W_6$
Формуна Молекулярная масса Температура, К Сингония Пр.гр.	3234,10 150(2) Триклинная <i>Р</i> 1	24,.23 150,00 Тригональная <i>R</i> 3c	2915.04 150.00 Триклинная <i>Р</i> 1
a, Å	14,1628(11)	11,7907(12)	13,5383(4)
b, Å	15,2892(11)	11,7907(12)	13,5834(4)
<i>c</i> , Å	17,1646(13)	14,691(2)	13,6361(4)
α , °	76,380(2)	90	103,0120(10)
eta,\circ	72,995(2)	90	103,1930(10)
γ, °	71,046(2)	120	110,2810(10)
$V, Å^3$	3320,8(4)	1768,7(4)	2159,24(11)
Ζ	1	6	1
$ ho_{\rm выч}, \Gamma/cm^3$	1,617	1,393	2,242
μ, мм ⁻¹	5,445	0,231	8,340
F (000)	1555	792	1404
Размер кристалла, мм ³	$0,30 \times 0,16 \times 0,01$	$0,\!15 imes 0,\!08 imes 0,\!05$	$0,\!06\times0,\!04\times0,\!01$
Диапазон $\theta_{,}^{\circ}$	1,761 – 26,692	3,417 - 30,570	2,445 - 29,614
Диапазон индексов	$-17 \le h \le 17$ $-19 \le k \le 19$ $-18 \le 1 \le 21$	$-16 \le h \le 16$ $-15 \le k \le 16$ $-20 \le l \le 21$	$-18 \le h \le 18$ $-18 \le k \le 18$ $-18 \le l \le 18$
Число измеренных / независимых отражений	27675/13729 [R _{int} = 0,0459]	6597/1196 [R _{int} = 0,0537]	52448/12134 [R _{int} = 0,0390]
Данные / ограничения / параметры	13729/62/639	1196/1/49	12134/0/559
Значение S-фактора по F ²	1,094	1,085	1,071
$R_{I} / wR_{2}(I > 2\sigma(I))$ R_{I} / wR_{I} (все данные) $\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}}$ (e · Å ³)	0,0618/0,1718 0,1004/0,1877 6,488/–2,466	0,0371/0,0864 0,0386/0,0870 0,652/-0,229	0,0252/0,0552 0,0329/0,0578 2,276/-0,903

Основные кристаллографические характеристики полученных соединений и детали

Соединение	MoSP ^{CONH2} ·6,67H2O	WSeP ^{CONH2} ·5H ₂ O
Эмпирическая формула	C54H121,34M06N18O24,67P6S8	$C_{54}H_{118}N_{18}O_{23}P_6Se_8W_6$
Молекулярная масса	2435,68	3308,26
Температура, К	150(2)	150,00
Сингония	Триклинная	Тригональная
Пр.гр.	P 1	R 3
<i>a</i> , Å	13,4369(3)	17,6788(9)
b, Å	13,8307(3)	17,6788(9)
<i>c</i> , Å	14,1671(3)	25,5865(19)
lpha, °	70,1130(10)	90
eta,\circ	74,6470(10)	90
γ, °	75,5570(10)	120
<i>V</i> , Å ³	2350,32(9)	6925,4(9)
Ζ	1	3
$ ho_{\text{выч}}, r/c m^3$	1,721	2,380
μ, мм ⁻¹	1,130	10,775
F (000)	1239	4674
Размер кристалла, мм ³	$0,\!07\times0,\!05\times0,\!03$	0,08 imes 0,08 imes 0,08
Диапазон θ, °	2,442 - 28,328	2,074 - 27,102
_	$-17 \le h \le 17$	$-18 \le h \le 22$
Диапазон индексов	$-18 \le k \le 18$	$-22 \le k \le 19$
	$-18 \leq l \leq 18$	$-32 \leq l \leq 23$
независимых отражений	42810/11684 [R _{int} = 0,0871]	$12899/3396 [R_{int} = 0.0989]$
Данные / ограничения / параметры	11684/30/566	3396/42/184
Значение S-фактора по F ²	1,027	0,987
$R_1 / wR_2(\mathbf{I} > 2\sigma(\mathbf{I}))$	0,0588/0,1299	0,0517/0,1074
R_1 / wR_1 (все данные)	0,1030/0,1465	0,1278/0,1242
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}} \left(e \cdot \text{\AA}^3 \right)$	1,848/-0,823	2,147/-1,806

Средние межатомные расстояния в полученных кластерных комплексах в сравнении с литературными данными

Комплекс	d (M–M), Å	d (M–P), Å	d (M–Q), Å	Ссылка	
$[{W_6S_8}(P(C_2H_4CN)_3)_6]$	2,6692(6) – 2,6730(10)	2,515(3)	2,457(2) - 2,480(5)		
$[\{W_6S_8\}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6]$	2,6704(4) – 2,6828(3)	2,522(2) – 2,536(2)	2,434(2) – 2,465(2)		
$[\{W_6Se_8\}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6]$	2,7073(4) – 2,7177(4)	2,524(2) – 2,539(2)	2,5510(7) – 2,5865(6)		
$[\{W_6Te_8\}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6]$	2,7610(8) – 2,7807(6)	2,519(4) – 2,575(3)	2,7239(10) - 2,7701(9)		
$[\{Mo_6S_8\}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6]$	2,6540(4) – 2,6668(4)	2,5444(9) – 2,5594(8)	2,4306(8) – 2,4578(8)		
$[\{Mo_6Se_8\}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6]$	2,6947(10) – 2,7049(9)	2,544(2) – 2,560(2)	2,5305(10) – 2,5739(10)		
$Na_{6}[\{W_{6}S_{8}\}(Ph_{2}PC_{2}H_{4}COO)_{6}]$	2,6724(6) – 2,6865(5)	2,538(3) – 2,562(3)	2,458(2) – 2,492(2)		
$[{W_6S_8}((PC_2H_4CONH_2)_3)_6]$	2,6676(2) – 2,6856(2)	2,5063(9) – 2,5366(9)	2,4511(9) – 2,4948(9)		
$[{Mo_6S_8}((PC_2H_4CONH_2)_3)_6]$	2,6521(6) – 2,6687(7)	2,5147(14) - 2,5407(16)	2,4444(14) - 2,4891(15)		
$[{W_6Se_8}((PC_2H_4CONH_2)_3)_6]$	2,7045(8) – 2,7063(8)	2,518(3)	2,5714(13) - 2,5855(13)		
$[{Re_6Se_8}(Ph_2PC_2H_4COOH)_6]Br_2$	2,6389(4)- 2,6455(4)	2,4807(15)	2,5060(7)- 2,5244(6)		
$Na_{4}[{Re_{6}S_{8}}(Ph_{2}PC_{2}H_{4}COO)_{6}]$	2,60495(16)- 2,61506(15)	2,4842(8)- 2,4913(7)	2,3864(7)– 2,4129(7)	[4]	
$Na_{4}[{Re_{6}Se_{8}}(Ph_{2}PC_{2}H_{4}COO)_{6}]$	2,6363(3)- 2,6515(3)	2,4849(8)- 2,4909(8)	2,4994(4)- 2,5269(4)		
$[\{W_6S_8\}(T-PPh_2)_6]$	2,6748(3)- 2,6824(3)	2,5408(14)- 2,5562(13)	2,4282(13)- 2,4643(13)	[122]	
$[{W_6S_8}(T-PEt_2)_6]$	2,6708(2)- 2,6825(2)	2,5373(7)– 2,5467(6)	2,4373(6)- 2,4623(6)	[133]	
$[{W_6S_8}(dppe)_6]$	2,6802(10)- 2,6817(10)	2,543(4)	2,435(5)- 2,456(4)	[132]	
$[{W_6S_8}(PPh_3)_6]$	2,6749(4)– 2,6899(4)	2,5561(19)– 2,5915(19)	2,4262(18)– 2,4692(19)	[11]	
$[{Mo_6S_8}(PEt_3)_6]$	2,658 - 2,666	2,525 - 2,537	2,445 - 2,463	[115]	
$[\{Mo_6Se_8\}(PEt_3)_6]$	2,700 - 2,708	2,537 - 2,548	2,555 - 2,566	[111]	
[{W ₆ Se ₈ }(pip) ₆]	2,668(2) – 2,713(2)	_	2,563(3) – 2,573(3)	[124]	
$[{W_6Se_8}(py)_6]$	2,6891(9) – 2,6984(6)	_	2,572(1) – 2,582(1)		
$[{W_6Te_8}(PEt_3)_6]$	2,770 - 2,767	2,532 - 2,542	2,736 - 2,751	[126]	



Результаты термогравиметрического анализа

Рис. П2. Кривая ТГА для **H-WSP**^{COO}.

Температура, °С



Рис. ПЗ. Кривая ТГА для **H-WSeP**^{COO}.



Рис. П4. Кривая ТГА для **Na-WSP**^{COO}.



Рис. П5. Кривая ТГА для Na-WSeP^{COO}.



Спектры ЯМР соединений

Рис. Пб. ¹³С спектры ЯМР с подавлением СН-взаимодействия (черный) и без (красный) **WSP**^{CN} в ДМСО-d₆.



Рис. П7. ¹⁵N спектр ЯМР (проекция ¹Н¹⁵N-НМВС) **WSP**^{CN} в ДМСО-d₆.



Рис. П
8. $^1\mathrm{H}^{13}\mathrm{C}\text{-}\mathrm{HMBC}$ спектр ЯМР
 $\mathbf{WSP^{CN}}$ в ДМСО-d6.


Рис. П10. ${}^{13}C{}^{1}H$ спектр ЯМР **H-WSeP**^{COO} в ДМСО-d₆.



Рис. П11. ${}^{13}C{}^{1}H$ спектр ЯМР Na-WSP^{COO} в D₂O.



Рис. П12. ${}^{13}C{}^{1}H$ спектр ЯМР **Na-WSeP**^{COO} в D₂O.

146



Рис. П13. ¹³С спектры ЯМР с подавлением СН-взаимодействия (черный) и без (красный) Р(С2H4CONH2)3 в ДМСО-d₆.



Рис. П14. ¹⁵N спектр ЯМР Р(С₂Н₄CONH₂)₃ в ДМСО-d₆.

147



Рис. П15. $^{1}H^{13}C$ -HMBC спектр ЯМР Р($C_{2}H_{4}CONH_{2}$)3 в ДМСО- d_{6} .



Рис. П16. ¹Н³¹Р-НМВС спектр ЯМР Р(С₂Н₄CONH₂)₃ в ДМСО-d₆.



Рис. П17. ¹³С спектры ЯМР с подавлением СН-взаимодействия (черный) и без (красный) **ОР(С₂H₄CONH₂)**₃ в ДМСО-d₆.



Рис. П18. ¹Н¹³С-НМВС (синий) и ¹Н¹³С-HSQC (красный) спектры ЯМР **ОР(С₂Н₄CONH₂)**₃ в ДМСО-d₆.



Рис. П19. ¹Н¹⁵N-НМВС спектр ЯМР **ОР(С₂Н₄CONH₂)**₃ в ДМСО-d₆.



Рис. П20. ¹³С спектры ЯМР с подавлением СН-взаимодействия (черный) и без (красный) **SeP(C₂H₄CONH₂)**₃ в ДМСО-d₆.



Рис. П21. ¹Н¹³С-НМВС (синий) и ¹Н¹³С-HSQC (красный) спектры ЯМР **SeP(C₂H₄CONH₂)**₃ в ДМСО-d₆.



Рис. П22. ¹Н¹⁵N-НМВС спектр ЯМР **SeP(C₂H₄CONH₂)**₃ в ДМСО-d₆.



Рис. П23. ¹³С спектры ЯМР с подавлением СН-взаимодействия (черный) и без (красный) **SP(C₂H₄CONH₂)**₃ в ДМСО-d₆.



Рис. П24. ¹Н¹³С-НМВС (синий) и ¹Н¹³С-НSQС (красный) спектры ЯМР **SP(C₂H₄CONH₂)**₃ в ДМСО-d₆.



Рис. П26. ¹³С{¹H} спектр ЯМР **WSP**^{CONH2} в ДМСО-d₆.



Рис. П28. ¹Н¹³С-НМВС спектр ЯМР **WSP**^{CONH2} в ДМСО-d₆.



Рис. П29. ¹Н¹⁵N-НМВС спектр ЯМР **WSP**^{CONH2} в ДМСО-d₆.



Рис. ПЗ1. ¹⁵N спектр ЯМР МоSP^{CONH2} в ДМСО-d₆.



Рис. П32. ¹Н¹³С-НМВС спектр ЯМР МоSP^{CONH2} в ДМСО-d₆.



Рис. П33. ¹Н¹⁵N-НМВС спектр ЯМР МоSP^{CONH2} в ДМСО-d₆.