004616466

На правах рукописи

ШЕСТОПАЛОВ Михаил Александрович

# ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

- 9 ДЕК 2010

Новосибирск – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

**Научный руководитель**

доктор химических наук Юрий Владимирович Миронов

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук Сергей Николаевич Конченко

(Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН)

доктор химических наук, профессор Сергей Дмитриевич Кирик

(Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии СО РАН г. Красноярск)

**Ведущая организация**

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «23» декабря 2010 г. в 10.00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Учреждении Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук Институте неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан «19» ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Рений – один из наиболее редких элементов на земле, его концентрация в земной коре составляет всего 0,0004 м.д. Как правило, он встречается в природе в виде изоморфной примеси в минерале молибдените $MoS_2$.

**Актуальность темы.** Химия рения многолика и интересна, однако ее отдельные аспекты развиты неодинаково. Так, например, химия тетраэдрических и октаэдрических кластерных комплексов, являющаяся одним из наиболее интересных и важных разделов химии рения, получила интенсивное развитие лишь в самое последнее время. Исследование подобных соединений представляет не только большой теоретический интерес. Кластерные халькогенидные комплексы рения могут оказаться практически важными для разработки эффективных методов отделения рения от молибдена, поскольку известно, что химия молибдена и рения в низких валентных состояниях существенно различается. Халькогенидные комплексы рения также интересны с точки зрения изучения их каталитических свойств. Например, известно, что сульфиды рения, в особенности гептасульфид рения, значительно превосходят по активности широко используемые в ряде процессов катализаторы на основе сульфидов молибдена и кобальта, обладая при этом чрезвычайно высокой устойчивостью по отношению к «отравлению».

Также оказалось, что соединения радиоактивных изотопов $^{186}Re$ и $^{188}Re$ ($\tau_{1/2}$ = 90 ч ($^{186}Re$); 17 ч ($^{188}Re$)) могут использоваться как терапевтические препараты, в первую очередь, для раковой радиотерапии. При этом терапевтический препарат можно адресно доставлять непосредственно к больному месту пациента с помощью молекулярных переносчиков, т.е. в виде координационных соединений определенной структуры и с определенным типом лигандов. В поисках новых типов соединений, которые могли бы эффективно использоваться для радиотерапии, наша лаборатория предложила металлокластерные комплексы рения типа $[\{Re_6Q_8\}L_6]$, где Q – халькогенид/галогенид-ионы, а L – органические лиганды.

Недавно было показано, что октаэдрические кластерные комплексы рения проявляют долгоживущую люминесценцию в области от ~500 до ~1000 нм. Данное свойство в перспективе может быть использовано в фотодинамической терапии (ФДТ) рака.

Таким образом, получение "гибридных" органо-неорганических соединений заданного строения и с заданными свойствами, несомненно, является актуальной задачей. Настоящее исследование посвящено синтезу и изучению новых октаэдрических комплексов рения с органическими лигандами.

**Цель работы** состояла в разработке методов синтеза и получении новых октаэдрических халькогалогенидных кластерных комплексов рения с различными органическими лигандами; систематическом исследовании продуктов реакций, протекающих в расплаве органического соединения, способного выступать в качестве лиганда, с солями анионных кластерных комплексов $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_{8-n}(\mu_3\text{-}Br)_n\}Br_6]^{n-4}$ (Q = S, Se; n = 0 – 2); в изучении люминесцентных свойств полученных кластерных соединений.

**Научная новизна.** Предложен новый подход к синтезу октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими лигандами, заключающийся в использовании расплавов органических соединений, способных выступать в качестве лигандов. Синтезирована и охарактеризована рядом методов серия соединений на основе комплексов, содержащих кластерные ядра $\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_{8-n}(\mu_3\text{-}Br)_n\}$ (Q = S, Se; n = 0 – 2), с различными органическими лигандами, такими как 3,5-диметилпиразол (**3,5-Me$_2$pzH**), трифенилфосфин (**PPh$_3$**), трифениларсин (**AsPh$_3$**), трифенилстибин (**SbPh$_3$**), пиразин (**pyz**), 1,2,3-бензотриазол (**1H-BTA**), триэтилфосфин оксид (**Et$_3$PO**) и метакрилат анион (**MAC**). При этом синтезировано 24 новых соединения с терминальными органическими лигандами. Выявлено влияние состава и строения кластерного ядра на состав и строение получаемых кластерных комплексов. Исходя из $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(TBP)_4(OH)_2]$ (**TBP** = 4-(*трет*-бутил)пиридин), синтезировано два новых кластерных комплекса с триэтилфосфин оксидом и метакрилатом. Сополимеризацией метилметакрилата с комплексом $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(TBP)_4(MAC)_2]$ был получен новый люминесцентный материал $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(TBP)_4(MAC)_2]$@PMMA (**PMMA** = полиметилметакрилат). Методы синтеза октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими лигандами, их кристаллическая структура и оптические свойства являются вкладом в фундаментальные знания в области кластерной координационной химии.

**Практическая значимость.** Выявленные закономерности образования соединений с разнообразными структурами, в частности, влияние состава и строения исходных кластерных комплексов на состав, строение и свойства продуктов реакций, могут быть использованы при направленном синтезе новых кластерных соединений рения. Полученные соединения обладают интенсивной люминесценцией в красной и ближней инфракрасной области, что может быть перспективно для применения в медицине (ФДТ), а также для создания новых металлсодержащих люминесцентных материалов.

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

**На защиту выносятся:**

- оригинальные данные по синтезу и кристаллическому строению 25 новых октаэдрических халькогенидных и халькогалогенидных кластерных комплексов рения;
- метод синтеза полимерного люминесцентного материала $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(TBP)_4(MAC)_2]$@PMMA на основе 4-(*трет*-бутил)пиридин производного октаэдрического кластера рения $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(TBP)_4(MAC)_2]$ и полиметилметакрилата;
- результаты изучения закономерностей образования соединений с различными типами структур от таких факторов, как состав и строение исходного кластерного комплекса и органического лиганда;
- результаты изучения люминесцентных свойств полученных кластерных комплексов.

**Личный вклад.** Синтез всех указанных в экспериментальной части новых соединений, а также получение пригодных для характеризации методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов выполнены лично диссертантом. Дифракционные исследования монокристаллов, а также расшифровка полученных данных проводились при непосредственном участии диссертанта. Обсуждение полученных результатов и написание научных статей проводилось совместно с соавторами работ и научным руководителем.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на XLII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2004); Международном тематическом совещании Европейского Керамического общества "Nanoparticles, Nanostructures & Nanocomposites" (Санкт-Петербург, 2004); XLIII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2005); V Школе – семинаре «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения» (Звенигород, 2005); Международной конференции "New Frontiers of Modern Coordination Chemistry" (Новосибирск, 2005); XVI Менделеевской конференции молодых ученых (Уфа, 2006); Токсинологическом симпозиуме "The first competition for student research supported by the sponsors 'global toxin review'" (Паттайа, Таиланд, 2006); XV Конференции им. академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2007); Международном семинаре по кластерам переходных металлов (Рен, Франция, 2008); Семинаре университета г.Рен 1 "la Journée Scientifique de l'UMR" (Рен, Франция, 2008); XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009).

**Публикации.** Результаты работы изложены в 7 статьях, опубликованных в отечественных и международных рецензируемых журналах, и 14 докладах на российских и международных научных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 130 страницах, содержит 68 рисунков, 11 схем и 12 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы (220 наименований) и приложения, в котором приведены детали рентгеноструктурных экспериментов на монокристаллах.

Работа проводилась в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН в рамках направления «Химия неорганических соединений, в том числе координационных, кластерных и супрамолекулярных», в рамках проектов РФФИ (05-03-32123-а, 06-03-89503-ННС_а, 08-03-00267-а, 09-03-92100-ЯФ_а), PECO-NEI (No. 370), интеграционного проекта №76 СО РАН, а также гос. контракта №. 02.740.11.0628.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Введение** содержит обоснование актуальности работы и выбора объектов исследования, в нем поставлена цель работы и сформулированы положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации содержит систематический обзор литературных данных по получению и строению халькогенидных кластерных комплексов рения с различной нуклеарностью, а именно: двухъядерных, трехъядерных (треугольных), четырехъядерных (ромбических, кубановых), шестиядерных (октаэдрических), девятиядерных и двенадцатиядерных (биоктаэдрических). На основании анализа литературных данных выбраны и определены ключевые направления исследования.

**Вторая глава** – экспериментальная часть. В ней приведены методики синтеза, данные по использованным химическим реагентам, оборудованию, методам исследования и аналитические данные. Полученные соединения были охарактеризованны следующими методами: **РСА** – рентгеноструктурный анализ; **РФА** – рентгенофазовый анализ; **CHN/S** – элементный анализ на легкие атомы C, H, N и S; **EDS** – полуколичественный элементный анализ на тяжелых атомах; **ЭСП** – электронные спектры поглощения; **ИК** – колебательные спектры; **ЯМР** – спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах $^{1}H$, $^{13}C$ и $^{31}P$;

**MAS $^1$H ЯМР** – спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах $^1$H на порошковых образцах, **РЛ** – измерение люминесцентных свойств в растворе, **ТЛ** – измерение люминесценции порошковых образцов.

В **третьей главе** (обсуждение результатов) дается структурное описание полученных соединений, описание результатов экспериментов, в том числе люминесцентных измерений, и их обсуждение.

Октаэдрические кластерные комплексы рения впервые были описаны в 1971г. Дальнейшие исследования привели к получению комплексов различного состава от двойных халькогенидов рения, таких как $Re_6Te_{15}$, до четверных, таких как $Cs_4Re_6Se_8I_6$. В последнее время внимание исследователей было обращено на синтез кластерных комплексов рения с органическими лигандами. Была проведена огромная работа, в результате которой были получены и охарактеризованы комплексы с $PEt_3$, пиридином и его производными, ацетонитрилом, DMF и некоторыми другими лигандами.

Отметим, что до начала наших экспериментов исследования взаимодействий октаэдрических халькогалогенидных кластерных комплексов рения с органическими лигандами проводили только в растворах. При этом все полученные таким образом комплексы имеют состав кластерного ядра $\{Re_6Q_8\}$, где Q = S или Se.

В настоящей работе был предложен альтернативный метод синтеза комплексов с органическими лигандами, а именно использование расплавов органических соединений.

Было изучено взаимодействие кластерных комплексов $Cs_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$, $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$, $K_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}(OH)_6]\cdot 8H_2O$, $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}Br_6]\cdot H_2O$ и $K_2[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}Br_6]$ с расплавами таких органических соединений, как 3,5-диметилпиразол, трифенилфосфин, трифениларсин и трифенилстибин, пиразин, 1,2,3-бензотриазол и трифенилфосфин оксид.

Было изучено взаимодействие $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(TBP)_4(OH)_2]$ с триэтилфосфин оксидом и метакриловой кислотой. Продукт реакции $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(TBP)_4(OH)_2]$ с метакриловой кислотой в последующем был включен в полимерный материал на основе полиметилметакрилата.

Список всех синтезированных соединений представлен в табл. 1.

Таблица 1

**Список полученных соединений**

| № | Формула | Методы* |
|---|---|---|
| I | $[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(3,5\text{-}Me_2pzH)_6]Br_2\cdot 2(3,5\text{-}Me_2pzH)$ | РСА, РФА, CHNS, ЭСП, ИК, РЛ |
| II | $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(3,5\text{-}Me_2pzH)_6]Br_2\cdot 2(3,5\text{-}Me_2pzH)$ | РСА, РФА, CHN, ЭСП, ИК, РЛ |
| III | $[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_7(\mu_3\text{-}O)\}(3,5\text{-}Me_2pzH)_6]Br_2\cdot 3,5\text{-}Me_2pzH$ | РСА, РФА, ЭСП, ИК, CHNS, РЛ |
| IV | $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_7(\mu_3\text{-}O)\}(3,5\text{-}Me_2pzH)_6]Br_2\cdot 3,5\text{-}Me_2pzH$ | РСА, РФА, CHN, ЭСП, ИК, РЛ |
| V | $(H_5O_2)_2[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(3,5\text{-}Me_2pzH)_6]$ $[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}Br_6]\cdot 5H_2O$ | РСА, РФА, CHNS, EDS, ИК |
| VI | *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(PPh_3)_4Br_2]$ | РСА, РФА, CHNS, EDS, ЭСП, ИК, $^{31}$P ЯМР, РЛ, ТЛ |
| VII | *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(PPh_3)_4Br_2]$ | РСА, РФА, CHN, EDS, ЭСП, ИК, $^{31}$P ЯМР, РЛ, ТЛ |
| VIII | *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(AsPh_3)_4Br_2]$ | РСА, РФА, CHNS, EDS, ИК, ТЛ |
| IX | *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(AsPh_3)_4Br_2]$ | РСА, РФА, CHN, EDS, ИК, ТЛ |
| X | *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(SbPh_3)_4Br_2]$ | РСА, РФА, CHNS, EDS, ИК, ТЛ |
| XI | *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(SbPh_3)_4Br_2]$ | РСА, РФА, CHN, EDS, ИК, ТЛ |
| XII | *гран*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_7(\mu_3\text{-}Br)\}(PPh_3)_3Br_3]$ | РСА, РФА, CHNS, EDS, ЭСП, ИК, $^{31}$P ЯМР, РЛ, ТЛ |
| XIII | *гран*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_7(\mu_3\text{-}Br)\}(PPh_3)_3Br_3]$ | РСА, РФА, CHN, EDS, ЭСП, ИК, $^{31}$P ЯМР, РЛ, ТЛ |
| XIV | *гран*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_7(\mu_3\text{-}Br)\}(AsPh_3)_3Br_3]$ | РСА, РФА, CHNS, EDS, ИК, ТЛ |
| XV | *гран*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_7(\mu_3\text{-}Br)\}(AsPh_3)_3Br_3]$ | РСА, РФА, CHN, EDS, ИК, ТЛ |
| XVI | *цис*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}(PPh_3)_2Br_4]$ | РСА, РФА, CHNS, EDS, ИК, $^{31}$P ЯМР |
| XVII | *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}(PPh_3)_2Br_4]\cdot 4H_2O$ | РСА, РФА, CHNS, EDS, ИК, $^{31}$P ЯМР |
| XVIII | $[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(pyz)_4Br_2]$ | РСА, РФА, CHNS, EDS, ИК |
| XIX | *гран*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_7(\mu_3\text{-}Br)\}(pyz)_3Br_3]\cdot 1.5H_2O$ | РСА, РФА, CHNS, EDS, ИК, ТЛ |
| XX | *гран*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_7(\mu_3\text{-}Br)\}(pyz)_3Br_3]\cdot 1.5H_2O$ | РСА, РФА, CHN, EDS, ИК, ТЛ |
| XXI | $[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(1H\text{-}BTA)_4(BTA)_2]$ | РСА, РФА, CHNS, EDS, ЭСП, ИК, ТЛ |
| XXII | $K_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(1H\text{-}BTA)(BTA)_5]\cdot 3.5EtOH\cdot 8H_2O$ | РСА, РФА, CHN, EDS, ЭСП, ИК, ТЛ |
| XXIII | $[H(Ph_3PO)_2]_2[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}Br_6]$ | РСА, РФА, CHN, EDS, ИК, MAS $^1$H ЯМР |
| XXIV | *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(TBP)_4(Et_3PO)_2](OH)_2\cdot H_2O$ | РСА |
| XXV | $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(TBP)_4(MAC)_2]$ | CHN, ИК, $^1$H и $^{13}$C ЯМР, РЛ, ТЛ |
| XXVI | $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(TBP)_4(MAC)_2]$@PMMA | ИК, $^1$H ЯМР, ТЛ |

## Комплексы с 3,5-диметилпиразолом (3,5-$Me_2pzH$)

Реакциями кластерных солей $Cs_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$ и $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$ с расплавом 3,5-$Me_2pzH$ при температуре 200°C было получено два комплекса состава $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}(3,5\text{-}Me_2pzH)_6]Br_2\cdot 2(3,5\text{-}Me_2pzH)$ (Q = S (**I**), Se (**II**)). В ходе реакции произошло замещение всех шести терминальных атомов брома на молекулы 3,5-диметилпиразола с образованием кластерного катиона $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}(3,5\text{-}Me_2pzH)_6]^{2+}$ (рис. 1). При этом в случае селенсодержащего комплекса также произошло одноэлектронное восстановление.

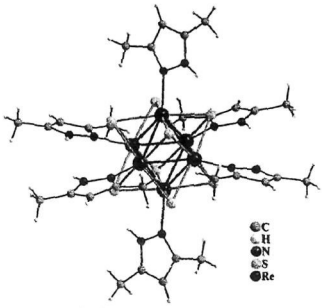



***Рис. 1.*** Структура кластерного катиона $[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(3,5\text{-}Me_2pzH)_6]^{2+}$

Если в качестве исходных реагентов взять соли $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}Br_6]\cdot H_2O$ (Q = S, Se), образуются комплексы состава $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}O)\}(3,5\text{-}Me_2pzH)_6]Br_2\cdot 3,5\text{-}Me_2pzH$ (Q = S (**III**), Se (**IV**)). В данном случае также произошло замещение всех шести терминальных Br-лигандов на молекулы 3,5-$Me_2pzH$, однако помимо этого произошло изменение состава кластерного ядра с $\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}^{3+}$ на $\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}O)\}^{2+}$ вследствие замещения $\mu_3$-Br на кислород. Комплексы с кластерным ядром $\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}O)\}^{2+}$ впервые получены в настоящей работе.

## Комплексы с трифенилфосфином

Взаимодействием комплексов $Cs_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$, $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}Br]_6\cdot 2H_2O$, $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}Br_6]\cdot H_2O$ и $K_2[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}Br_6]$ с расплавами $PPh_3$ при температуре 200°C было получено шесть комплексов с общей формулой $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_{8-n}(\mu_3\text{-}Br)_n\}(PPh_3)_{4-n}Br_{2+n}]$, где Q = S, n = 0 (**VI**), 1 (**XII**), 2 (**XVI, XVII**); Q = Se, n = 0 (**VII**), 1 (**XIII**) (рис. 2-5). В условиях проведения реакции происходит замещение атомов брома на молекулы $PPh_3$, при этом число атомов брома замещенных на молекулы трифенилфосфина меняется в зависимости от заряда кластерного ядра, а именно: $\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}^{2+}$ – 4 молекулы $PPh_3$, $\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}^{3+}$ – 3 молекулы $PPh_3$, $\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}^{4+}$ – 2 молекулы $PPh_3$. Данный факт свидетельствует о предпочтительном образовании нейтрального кластерного комплекса

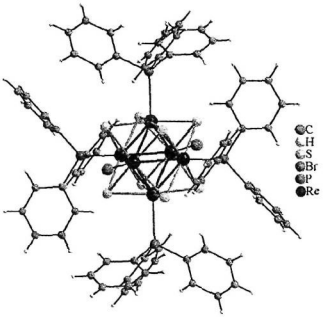



***Рис. 2.*** Структура кластера *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(PPh_3)_4Br_2]$

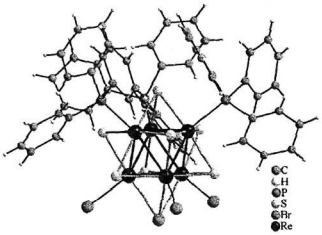



***Рис. 3.*** Структура кластера *гран*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_7(\mu_3\text{-}Br)\}(PPh_3)_3Br_3]$

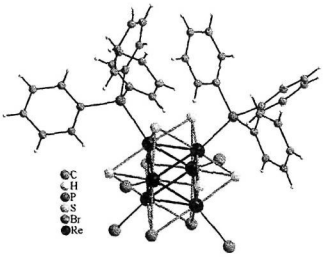



***Рис. 4.*** Структура кластера *цис*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}(PPh_3)_2Br_4]$

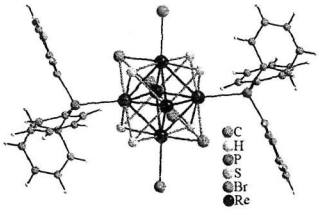
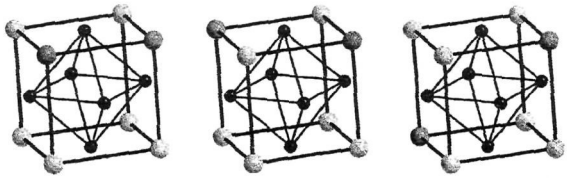



***Рис. 5.*** Структура кластера *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}(PPh_3)_2Br_4]$

в отличие от комплексов с 3,5-$Me_2$pzH (**I-IV**), где происходит замещение всех шести терминальных лигандов с образованием кластерных катионов $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}(3,5\text{-}Me_2pzH)_6]^{2+}$ и $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}O)\}(3,5\text{-}Me_2pzH)_6]^{2+}$.

Интересной особенностью изученных реакций является то, что помимо замещения определенного числа терминальных атомов брома на трифенилфосфин происходит образование одного определенного изомера в зависимости от состава и строения кластерного ядра: *транс*-изомер в случае кластерного ядра $\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}^{2+}$ (**VI**, **VII**) и *гран*-изомер в случае $\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}^{3+}$ (**XII**, **XIII**).

Более сложная ситуация с комплексами, содержащими кластерное ядро $\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}^{4+}$. Данное кластерное ядро может существовать в трех изомерных формах:



а) б) в)

***Рис. 6.*** Три изомера кластерного ядра $\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}^{4+}$:
**а**) атомы брома находятся на ребре куба $[S_6Br_2]$; **б**) атомы брома находятся на диагонали грани куба $[S_6Br_2]$; **в**) атомы брома находятся на телесной диагонали куба $[S_6Br_2]$

В данной работе выделено только два комплекса, содержащих кластерные ядра типа **а** (**XVI**) и **в** (**XVII**). Комплекс **XVI** – *цис*-изомер, а комплекс **XVII** – *транс*-изомер.

Для синтезированных соединений были записаны $^{31}P$ ЯМР спектры. В каждом спектре наблюдается один синглет, что хорошо согласуется с данными, полученными методом рентгеноструктурного анализа: один сигнал соответствует лишь одной изомерной форме, а именно *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}(PPh_3)_4Br_2]$ (для **VI** и **VII**), *гран*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}(PPh_3)_3Br_3]$ (для **XII** и **XIII**), *цис*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}(PPh_3)_2Br_4]$ (для **XVI**) или *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}(PPh_3)_2Br_4]$ (для **XVII**). При этом проявляется следующая закономерность: чем короче расстояние Re—P, тем в более сильном поле наблюдается сигнал. Данную зависимость можно объяснить увеличением электронной плотности на атоме фосфора за счет обратного донирования от 5*d*-орбиталей атома рения на 3*d*-орбиталь атома фосфора при уменьшении расстояния Re—P. Значения хим. сдвига уменьшается в ряду: **XII** ($\delta$ = –10,4 м.д.) < **XVI** (–11,0 м.д.) < **XIII** (–18,2 м.д.)< **VII** (–22,5 м.д.) < **VI** (–25,4 м.д.), в то время как среднее значение длины связи Re—P увеличивается (2,507 Å (**XII**) < 2,509 Å (**XVI**) < 2,513 Å (**XIII**) < 2,518 Å (**VII**) < 2,520 Å (**VI**)). Только *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}(PPh_3)_2Br_4]$ (**XVII**) не подходит под данную закономерность ($\delta$ = –6,4 м.д.; 2,511 Å).

## Комплексы с трифениларсином

Взаимодействием комплексов $Cs_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$, $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$ и $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}Br_6]\cdot H_2O$ с расплавом $AsPh_3$ при температуре 200°C было получено четыре комплекса с общей формулой $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_{8-n}(\mu_3\text{-}Br)_n\}(AsPh_3)_{4-n}Br_{2+n}]$, Q = S, n = 0 (**VIII**), 1 (**XIV**); Q = Se, n = 0 (**IX**), 1 (**XV**). Как видно, взаимодействие анионных халькобромидов рения с расплавом трифениларсина приводит к образованию нейтральных кластеров, аналогичных комплексам с $PPh_3$.

## Комплексы с трифенилстибином

Взаимодействием комплексов $Cs_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$ и $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$ с расплавом $SbPh_3$ при температуре 200°C было получено два комплекса с общей формулой *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}(SbPh_3)_4Br_2]$ (Q = S (**X**) и Se (**XI**)). Данные кластеры дополняют ряд ранее полученных комплексов с трифенилфосфином и трифениларсином (**VI-IX** и **XII-XVII**). Это первые примеры октаэдрических кластерных комплексов рения со связью Re—Sb. Таким образом, взаимодействие анионных халькобромидных кластерных комплексов рения с расплавом трифенилстибина приводит к образованию нейтральных кластерных комплексов, аналогичных комплексам с $PPh_3$ и $AsPh_3$.

## Комплексы с пиразином

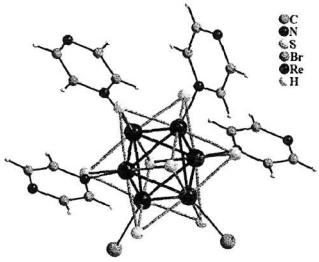



***Рис. 7.*** Структура кластера *цис*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(pyz)_4Br_2]$

Взаимодействием комплекса $Cs_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$ с расплавом pyz при температуре 150°C были получены комплексы с формулами *цис*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(pyz)_4Br_2]\cdot pyz$ (**XVIIIа**) (рис. 7) и $[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(pyz)_4Br_2]$ (**XVIIIб**). При этом комплекс **XVIIIа** был получен лишь в виде нескольких кристаллов. Порошковая дифрактограмма основной массы полученного образца не совпала с теоретически рассчитанной для **XVIIIа**, что свидетельствует в пользу образования другой кристаллической фазы. Данные EDS и CHNS анализов показали, что, по-видимому, происходит образование фазы состава $[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(pyz)_4Br_2]$ (**XVIIIб**). Таким образом, в ходе реакции произошло замещение четырех терминальных атомов брома на молекулы pyz с образованием нейтрального молекулярного кластерного комплекса **XVIIIб**. Из реакционной смеси нами было отобрано несколько монокристаллов *цис*-изомера (**XVIIIа**), в кристаллической структуре которого также присутствует молекула некоординированного пиразина. Однако, исходя из имеющихся данных, определить какой: *цис*- или *транс*-изомер

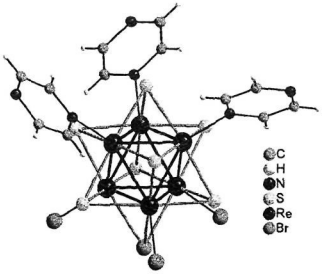



***Рис. 8.*** Структура кластера *гран*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_7(\mu_3\text{-}Br)\}(pyz)_3Br_3]$

получается в основной массе продукта (**XVIIIб**), не представляется возможным.

Если в качестве исходных неорганических реагентов взять $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}Br_6]\cdot H_2O$ (Q = S, Se) образуются два комплекса состава *гран*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}(pyz)_3Br_3]\cdot 1.5H_2O$ (**XIX** и **XX**) (рис. 8). Т.е. в ходе реакций произошло замещение трех терминальных атомов брома на молекулы пиразина с образованием *гран*-изомеров нейтральных кластерных комплексов. В данных соединениях $\mu_3$-мостиковые атомы Br, также как и в случае с соединениями **XII-XV**, координированы к трем атомам рения, которые, в свою очередь, связаны только с терминальными атомами брома. В данном случае молекулы пиразина, также как и $PnPh_3$, предпочтительно координируются к тем атомам рения, которые связаны только с $\mu_3$-Q атомами.

## Комплексы с 1,2,3-бензотриазолом

Реакцией кластера $Cs_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$ с расплавом 1H-BTA при температуре 150°C был получен комплекс состава $[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(1H\text{-}BTA)_4(BTA)_2]$ (**XXI**). Т.е. в ходе реакции произошло замещение всех шести терминальных атомов брома на молекулы 1,2,3-бензотриазола (1H-BTA или $BTA^-$), как и в случае с 3,5-$Me_2pzH$ содержащими комплексами **I** и **II**.

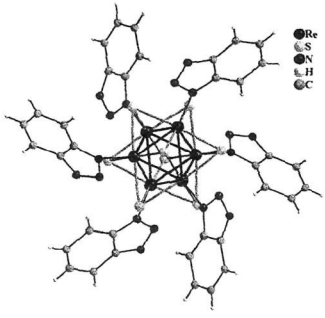



*Рис. 9.* Структура кластерного аниона $\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(BTA)_6]^{4-}$

Если же в качестве исходного кластера использовать $K_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(OH)_6]\cdot 8H_2O$, то также происходит замещение всех шести терминальных OH-групп на молекулы 1,2,3-бензотриазола (1H-BTA или $BTA^-$). После перекристаллизации плава из этилового спирта было выделено соединение состава $K_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(1H\text{-}BTA)(BTA)_5]\cdot 3.5EtOH\cdot 8H_2O$ (**XXII**). При проведении аналогичной реакции с тиосодержащим аналогом $K_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(OH)_6]\cdot 8H_2O$ предположительно также происходит замещение терминальных OH-лигандов на молекулы 1,2,3-бензотриазола.

Полученные соединения (**XXI** и **XXII**) прекрасно растворяются в щелочных растворах EtOH и $H_2O$. При этом предположительно происходит депротонирование молекул 1,2,3-бензотриазола с образованием кластерных анионов $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}(BTA)_6]^{4-}$. При подкислении полученных растворов происходит выпадение осадка за счет протонирования четырех $BTA^-$-лигандов с образованием,

по-видимому, нейтрального кластера состава $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}(1H\text{-}BTA)_4(BTA)_2]$. При дальнейшем понижении pH водного раствора комплекса происходит растворение осадка предположительно с образованием кластерного катиона $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}(1H\text{-}BTA)_6]^{2+}$ (рис. 9). При повышении pH раствора происходит обратный переход в анионную форму.

**Комплексы с трифенилфосфин и триэтилфосфин оксидами**

При взаимодействии кластера $K_2[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}Br_6]$ с расплавом $Ph_3PO$ с последующей перекристаллизацией плава из ацетонитрила было выделено несколько кристаллов состава $[H(Ph_3PO)_2]_2[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}Br_6]$ (**XXIII**). В дальнейшем метод синтеза **XXIII** был оптимизирован в сторону проведения реакции в растворе ацетонитрила. Как видно из формулы **XXIII**, замещение терминальных атомов брома на молекулы трифенилфосфин оксида не произошло. Однако в кристаллической структуре было обнаружено два кристаллографически независимых катиона $[H(Ph_3PO)_2]^+$ (рис. 10), состоящих из двух молекул трифенилфосфин оксида, связанных друг с другом через протон посредством очень короткой водородной связи O···H···O (2,34(1) и 2,41(1) Å). Стоит отметить, что одно из расстояний O···H···O в **XXIII** несколько меньше допустимого предела (2,39 Å) для симметричной O···H···O связи. При этом расстояния P=O в катионах существенно отличаются в каждом димере: 1,483(8) и 1,549(7) Å, и 1,488(10) и 1,523(8) Å. Данные различия могут быть объяснены ассиметричным положением протона в O···H···O связи, т.е. протон сдвинут от центра связи в сторону атома кислорода с более длинной P=O связью. В MAS $^1H$ ЯМР спектре (рис. 11) можно видеть наличие диффузного пика ($\delta$ = 17,5(5) м.д.), относящегося к протонам, участвующим в образовании водородных связей. Полученное значение хим. сдвига значительно отличается от хим. сдвига 21,6 м.д., присущего для симметричной связи. На основе экспериментальных корреляций между хим. сдвигом и геометрией водородной связи было определено, что протон сдвинут относительно центра на расстояние от 0,13 до 0,17 Å.

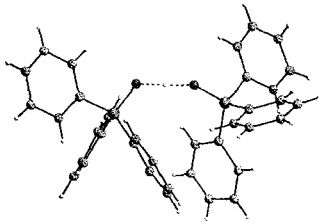
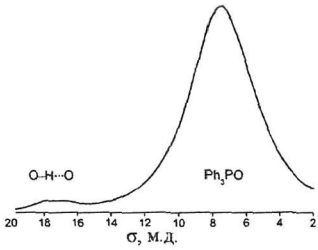


*Рис. 10.* Структура катиона $[H(Ph_3PO)_2]^+$

При взаимодействии кластера *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(TBP)_4(OH)_2]$ с $Et_3PO$ в растворе $CH_2Cl_2$ образуется катионный кластерный комплекс *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}(TBP)_4(Et_3PO)_2]^{2+}$ (**XXIV**). В отличие от соединения **XXIII** в данном случае произошло замещение двух терминальных OH-групп на молекулы $Et_3PO$.

## Комплексы с метакрилат анионом

При взаимодействии кластерного комплекса *транс*-[{$Re_6(\mu_3$-$Se)_8$}$(TBP)_4(OH)_2$] с избытком метакриловой кислоты в хлорбензоле происходит замещение двух терминальных гидроксо- групп на метакрилат анион с образованием смеси изомеров *цис-/транс*-[{$Re_6(\mu_3$-$Se)_8$}$(TBP)_4(MAC)_2$] (**XXV**). Из $^1$H ЯМР спектров раствора **XXV** в $CDCl_3$ было определено, что соотношение изомеров *цис/транс* приблизительно равно 1:4.



соединения **XXIII**

Следующим этапом данной работы является получение материала на основе кластерного комплекса [{$Re_6(\mu_3$-$Se)_8$}$(TBP)_4(MAC)_2$] и полиметилметакрилата (PMMA). Для этого были проведены реакции радикальной сополимеризации метилметакрилата (MMA) с **XXV**, взятых в различных соотношениях, при различных условиях. Несколько таблетированных образцов **XXVI** были получены прямым нагреванием (60°C, 24 ч.) смеси MMA (*1,5 г*), **XXV** (*0; 0,025; 0,05 и 0,1%* вес.) и AIBN (азобисизобутиронитрил) (0,5 % вес.) без растворителя. Максимальное количество кластера в таблетке составило 0,1% вес. в виду его низкой растворимости в чистом MMA, что приводит к непрозрачности приготовленного образца.

Общий метод получения полимерных образцов [{$Re_6(\mu_3$-$Se)_8$}$(TBP)_4(MAC)_2$]@PMMA из *транс*-[{$Re_6(\mu_3$-$Se)_8$}$(TBP)_4(OH)_2$] представлен на *схеме 1*.

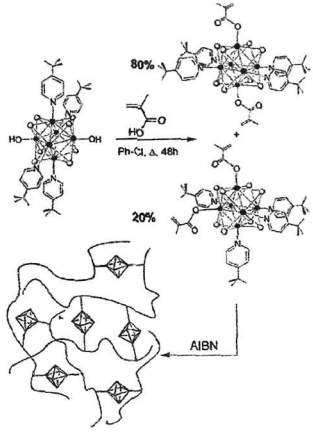


***Схема 1.*** Общий метод получения полимеров **XXVI**

Стоит отметить, что при взаимодействии *транс*-[{$Re_6(\mu_3$-$Se)_8$}$(TBP)_4(OH)_2$] с MMA не происходит образования гомогенного продукта из-за низкой растворимости кластерного комплекса. Таким образом, использование предварительно функционализированного кластерного комплекса является необходимым условием для получения однородного материала.

## Люминесцентные свойства

Для 20 полученных кластерных соединений были записаны спектры люминесценции (на рис. 12 приведены типичные спектры люминесценции на примере комплексов с 3,5-$Me_2pzH$). Спектры люминесценции кластерных комплексов рения имеют, как правило, широкий профиль (порядка 400-500 нм) с максимумом эмиссии в красной / ближней-инфракрасной области спектра и характеризуются микросекундными временами жизни.

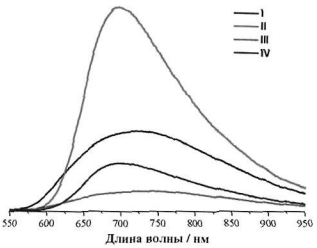
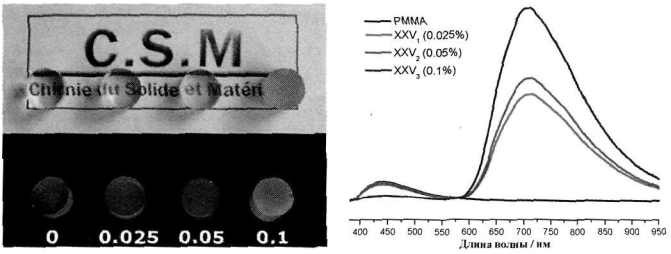



***Рис. 12.*** Спектры люминесценции комплексов **I-IV**

Для полимерных образцов [{$Re_6(\mu_3$-$Se)_8$}$(TBP)_4(MAC)_2$]@PMMA (**XXVI**) также были записаны спектры люминесценции. Несмотря на низкое содержание кластера в сополимере (до 0,1% вес.), все образцы проявляют люминесценцию в красной области спектра с максимумом эмиссии ~710 нм (рис. 13а, б).




а) б)

***Рис. 13.*** **а**) Фотография таблетированных образцов PMMA и **XXVI** с различным содержанием кластерного комплекса (снизу под УФО); **б**) Спектры люминесценции таблетированных образцов **XXVI** и чистого PMMA

## ВЫВОДЫ

1. Предложен оригинальный подход к синтезу октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими лигандами, заключающийся в использовании в качестве реакционной среды расплавов органических веществ. Получено 24 новых октаэдрических кластерных комплекса рения с органическими лигандами – 3,5-диметилпиразолом, трифенилфосфином, трифениларсином, трифенилстибином, пиразином, 1,2,3-бензотриазолом, триэтилфосфин оксидом и метакрилат анионом. Для всех синтезированных соединений выращены монокристаллы, определена кристаллическая структура,

выращены монокристаллы, определена кристаллическая структура, изучены их физико-химические свойства набором высокоинформативных методов.

2. Установлено, что при взаимодействии $Cs_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$, $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$ и $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}Br_6]\cdot H_2O$ (Q = S, Se) с расплавом 3,5-$Me_2$pzH в кластерных комплексах происходит замещение всех шести терминальных атомов брома на органические молекулы L с образованием кластерных катионов $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}L_6]^{2+}$ и $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}O)\}L_6]^{2+}$. Т.о., в случае комплексов с кластерным ядром $\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}$, происходит замещение $\mu_3$-Br на атом кислорода.

3. Установлено, что при взаимодействии $Cs_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$, $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}Br_6]\cdot 2H_2O$ и $Cs_3[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}Br_6]\cdot H_2O$ с $PnPh_3$ (Q = S, Se; Pn = P, As, Sb,) и пиразином происходит образование нейтральных молекулярных комплексов *транс*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}(EPh_3)_4Br_2]$, *гран*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}(EPh_3)_3Br_3]$ и *гран*-$[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_7(\mu_3\text{-}Br)\}(pyz)_3Br_3]$, состав и структура которых определяется составом и строением кластерного ядра исходного соединения.

4. В полученном соединении $[H(Ph_3PO)_2]_2[\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_6(\mu_3\text{-}Br)_2\}Br_6]$ обнаружены димерные катионы $[H(Ph_3PO)_2]^+$ с аномально коротким расстоянием между атомами кислорода (2,34 Å), меньшим известного в литературе предельного значения (2,39 Å), характерного для образования сильных симметричных водородных связей O···H···O.

5. Методом радикальной полимеризации метилметакрилата с 4-(*трет*-бутил)пиридин производным октаэдрического кластера рения $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(TBP)_4(MAC)_2]$ получен люминесцентный материал $[\{Re_6(\mu_3\text{-}Se)_8\}(TBP)_4(MAC)_2]$@PMMA с максимумом эмиссии на длине волны 710 нм. Квантовый выход эмиссии полимерных образцов, содержащих кластер, равен 0,07. Полученная величина квантового выхода является на сегодняшний день одной из самых высоких среди известных люминесцентных полимеров, допированных неорганическими соединениями с максимумами эмиссии в красной и ближней инфракрасной области спектра.

6. Для 20 кластерных соединений рения с органическими лигандами были изучены спектры люминесценции в растворах и/или на твердых образцах. Установлена зависимость фотофизических характеристик, таких как положения максимума эмиссии, квантовый выход и время жизни люминесценции, от природы внутренних и внешних лигандов. Как правило, максимум спектра эмиссии сдвигается в длинноволновую область при переходе от тио- к селенсодержащим комплексам и в ряду $SbPh_3$–$AsPh_3$–$PPh_3$. Обнаружено, что внедрение одного гетероатома

(O или Br) в халькогенидное кластерное ядро приводит к значительному уменьшению времени жизни люминесценции и квантового выхода.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**


1. Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Yarovoi S.S., Romanenko G.V., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.-J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Kraus W. $[Re_6Q_7O(3,5\text{-}Me_2PzH)_6]Br_2\cdot 3,5\text{-}Me_2PzH$ (Q = S, Se) – new octahedral rhenium cluster complexes with organic ligands: original synthetic approach and unexpected ligand exchange in the cluster core // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – No. 4. – P. 657-661.

2. Mironov Y.V., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Yarovoi S.S., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.-J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Kraus W. Octahedral rhenium cluster complexes with organic ligands: synthesis, structure and properties of $[Re_6Q_8(3,5\text{-}Me_2PzH)_6]Br_2\cdot 2(3,5\text{-}Me_2PzH)$ (Q = S, Se) // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – V. 359. – P.1129-1134.

3. Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Brylev K.A., Kozlova S.G., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.-J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G. Cluster core controlled reactions of substitution of terminal bromide ligands by triphenylphosphine in octahedral rhenium chalcobromide complexes // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – No. 12. – P. 3714-3721.

4. Kozhomuratova Z.S., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Drebushchak I.V., Moroz N.K., Naumov D.Y., Smolentsev A.I., Uskov E.M., Fedorov V.E. Synthesis, structures and properties of cluster complexes $[H_3O(Ph_3PO)_3]_2[Mo_6Cl_{14}]$ and $[H(Ph_3PO)_2]_2[Re_6S_6Br_8]$ // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – No. 14. – P. 2055-2060.

5. Шестопалов М.А., Миронов Ю.В., Брылев К.А., Федоров В.Е. Первые примеры молекулярных октаэдрических кластерных комплексов рения с терминальными As- и Sb-донорными лигандами // Изв. АН, сер. хим. – 2008, – Т. 57, №8. – С. 1613-1618

6. Shestopalov M.A., Cordier S., Hernandez O., Molard Y., Perrin C., Perrin A., Fedorov V.E., Mironov Y.V. Self-assembly of ambivalent organic/inorganic building blocks containing $Re_6$ metal atom cluster: formation a luminescence honey comb hollow tubular metal-organic framework // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – №4. – P. 1482-1489.

7. Molard Y., Dorson F., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Le Gal Y., Cordier S., Mironov Y.V., Kitamura N., Perrin C. Red-NIR luminescent hybrid PMMA containing covalently linked octahedral rhenium metallic clusters // Chem. Eur. J. – 2010. – V. 16. – № 19. – P. 5613-5619.

Изд. лиц. ИД №04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 15.11.2010
Формат 60.84/16. Бумага №1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ №151
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической
химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090