

**НИЗШИЕ ИОДИДЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА:  
НЕЗАСЛУЖЕННО «ЗАБЫТЫЙ» КЛАСС СОЕДИНЕНИЙ**

*Соколов Максим Наильевич*

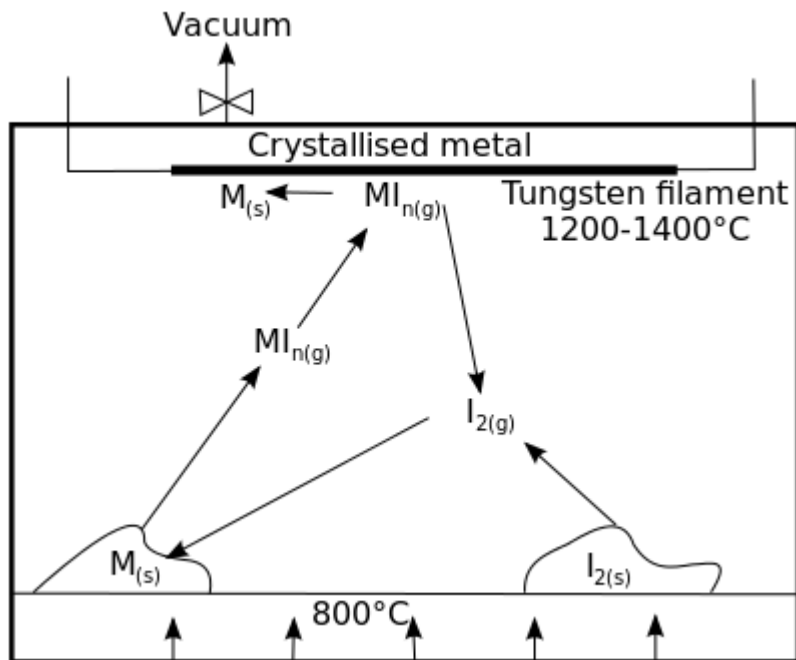
*Лаборатория синтеза комплексных соединений*

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

*Новосибирск*

Иркутск, ИГУ, 18 мая 2017

**Иодидный метод** — метод получения [металлов](#) высокой чистоты. Разработан в 1925 году Антоном ван Аркелем и Яном де Буром



Используется для получения чистых металлов 4 и 5 групп, а также хрома

*Р.Ф. Ролстен, Йодидные металлы и йодиды металлов, М., Металлургия, 1968*

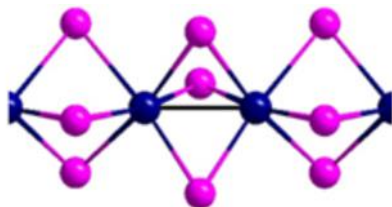
## Иодиды молибдена

1895 Guichard  $\text{MoCl}_5 + \text{HI}$  дает  $\text{MoI}_2$ ,  $\text{MoI}_3$ ,  ~~$\text{MoI}_4$~~

1976  $\text{MoI}_5$ ?

Guichard ~~Мо не реагирует с иодом~~

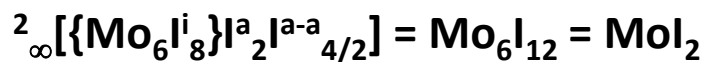
1960  $\text{Mo} + \text{I}_2 = \text{MoI}_3$  (300°C) черное волокнистое вещество  
*J. Lewis et al. Chem. Ind. 1960, 259*



Структура однозначно  
определена в 2016 году

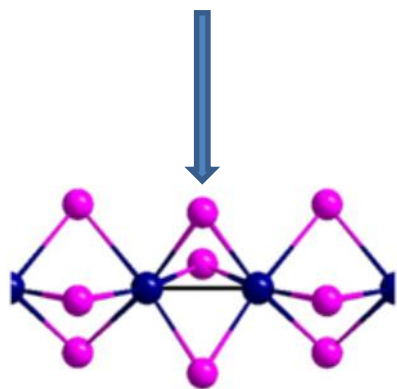
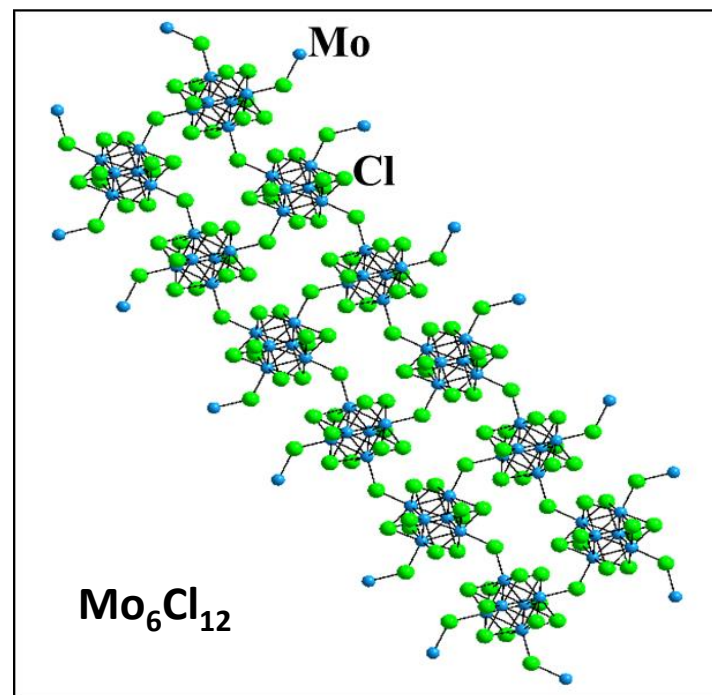
1967  $\text{Mo} + \text{I}_2 = \text{MoI}_2$  (650-700°C, 2-4 дня)  
*H. Schäfer et al. Z. Anorg. Allg. Chem. 1967, 353, 281*

Структура определена в 1982 году  
*Aliev, Z. G. и др. ЖНХ, 1981, 26, 1060-1062*



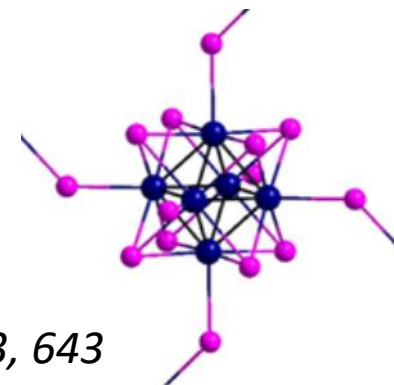
Изоструктурен  $\text{MoCl}_2$  ( $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ )

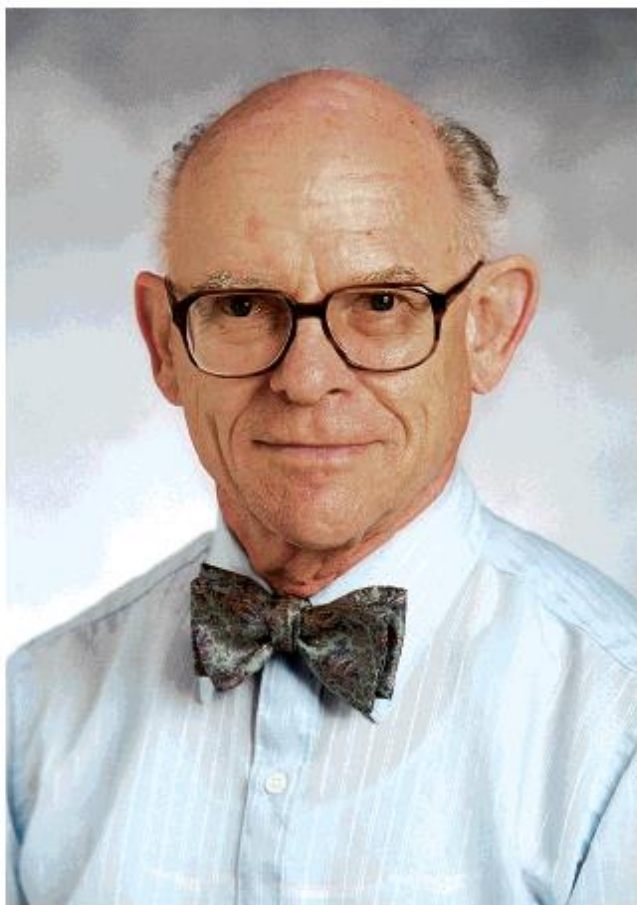
Mo-Mo 2.6-2.7 Å **Кластер!**



400°C

*Д.В. Дробот и др. ЖНХ, 1978, 23, 643*



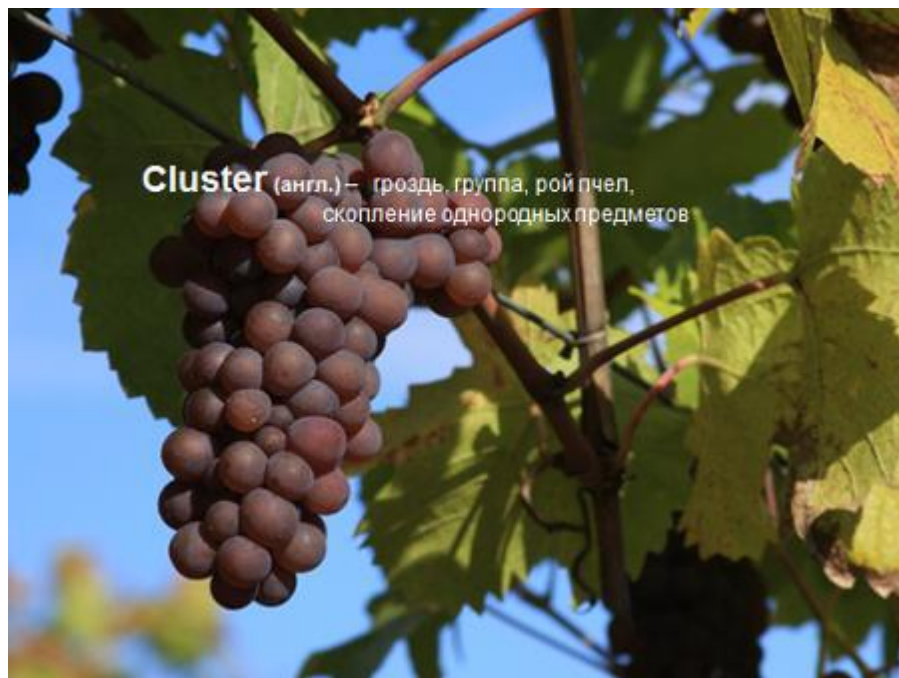


**Для каждого элемента могут быть получены молекулярные соединения, содержащие остов в виде цепей, циклов, каркасов или полиэдров, образованных данными элементами**

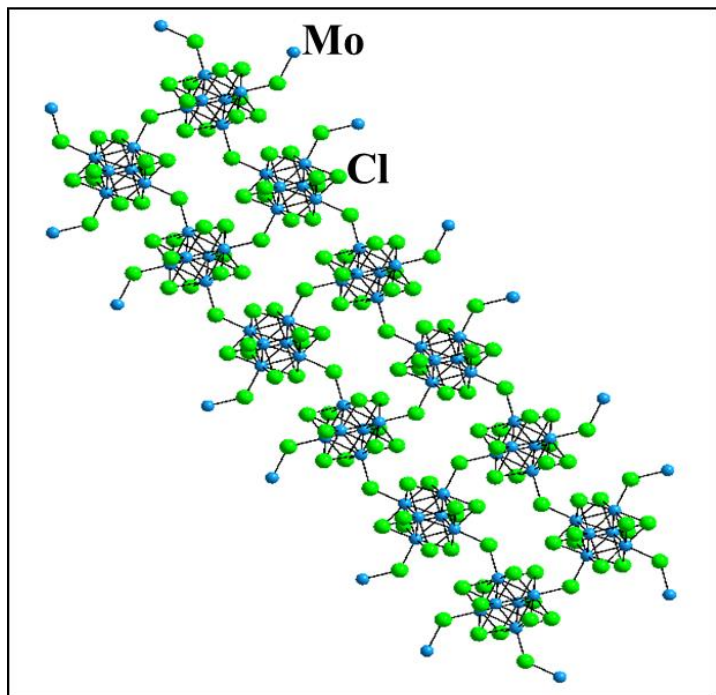
**Кластерные соединения – *такие соединения металлов, молекулы которых содержат окруженный лигандами остов из атомов металлов на расстояниях (в остове), допускающих прямое взаимодействие металл-металл***

**Ф.А. Коттон 1930-2007**

***F.A. Cotton, My life in the golden age of chemistry, Elsevier, 2014***

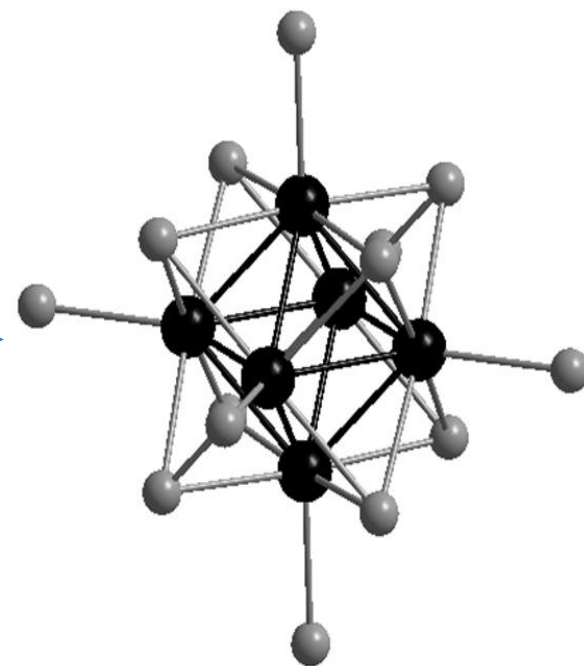


**F.A. Cotton, T.E. Haas, Inorg. Chem. 1964, 3, 10**



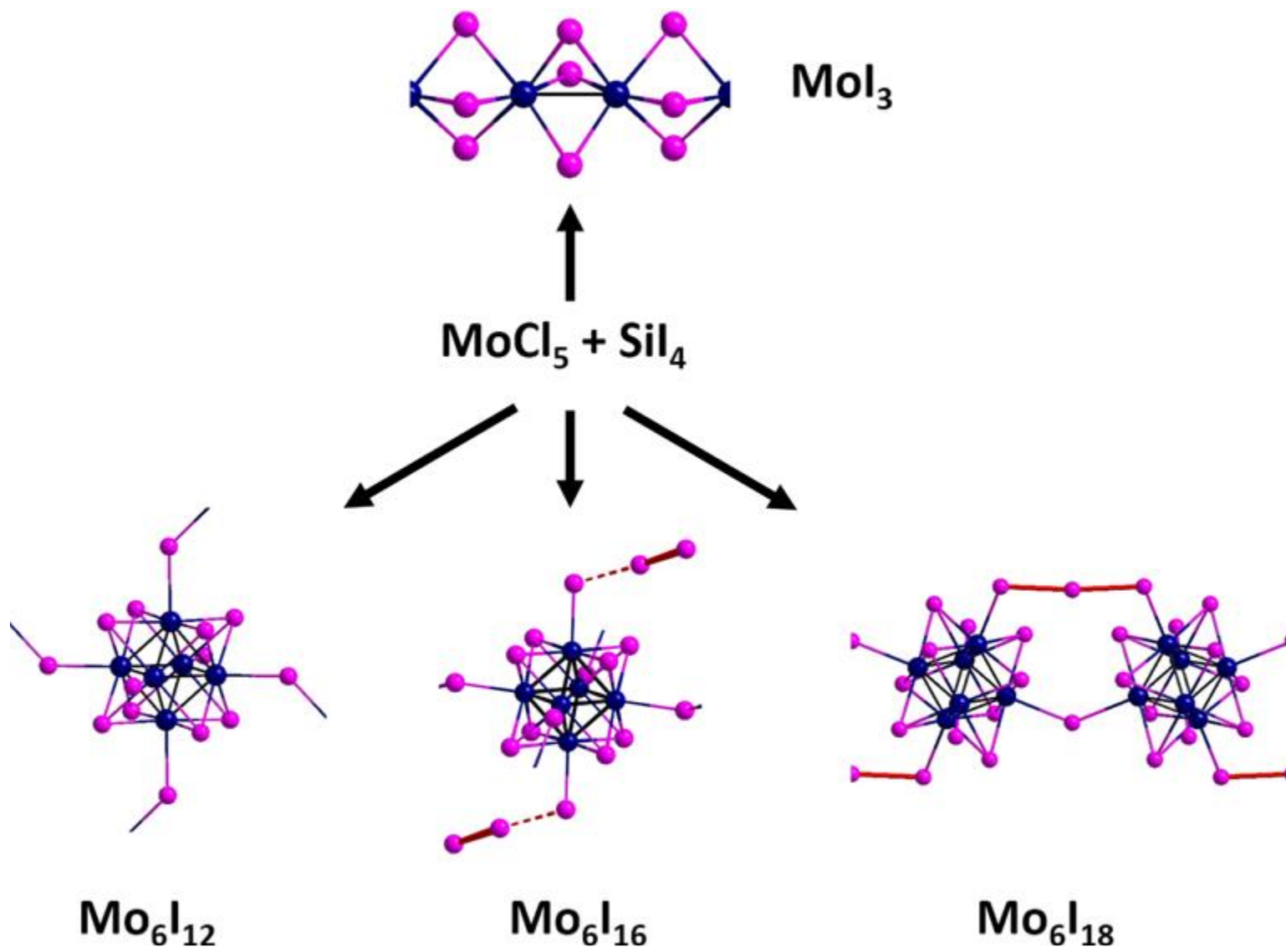
Svanberg, Struve; Keyser; Blomstrand  
**1848-1861**

$[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^n$  кластерные комплексы



**1949** – установлено строение  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  методом дифракции рентгеновских лучей в растворе

*C. Brosset, Archiv Kemi 1950, 1, 353*





## Иодиды вольфрама

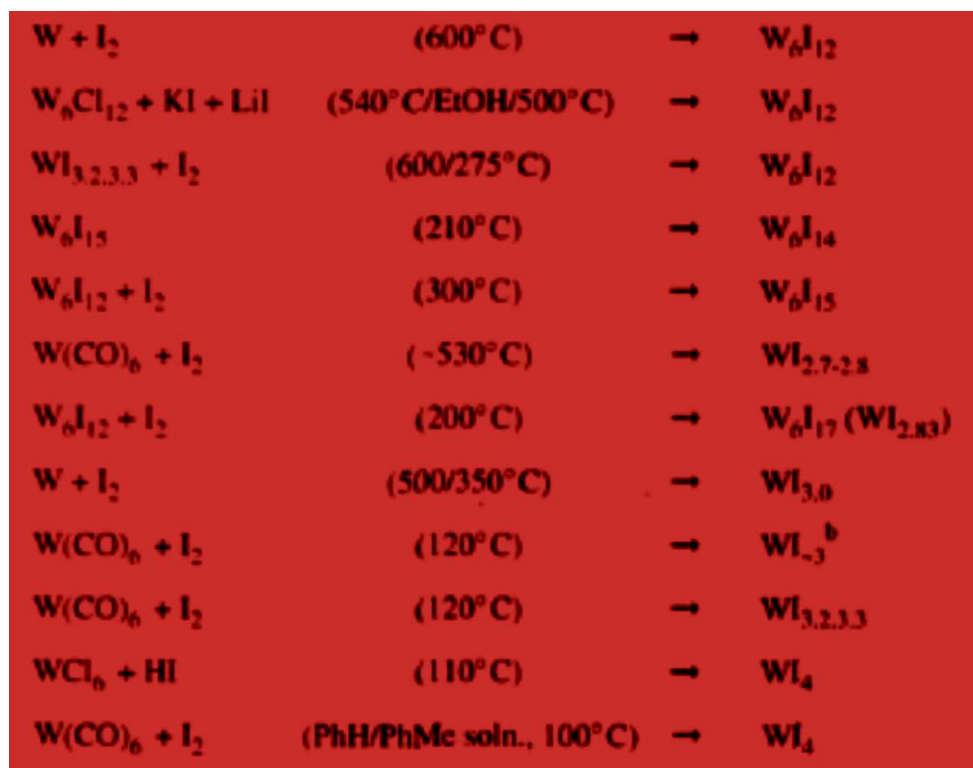
“In 1857 Riche reported the direct reaction between elemental tungsten and elemental iodine

Riche, M. A. Le Tungstène et ses composés. Ann. Chim. Phys. 1857, 3, 5–80.

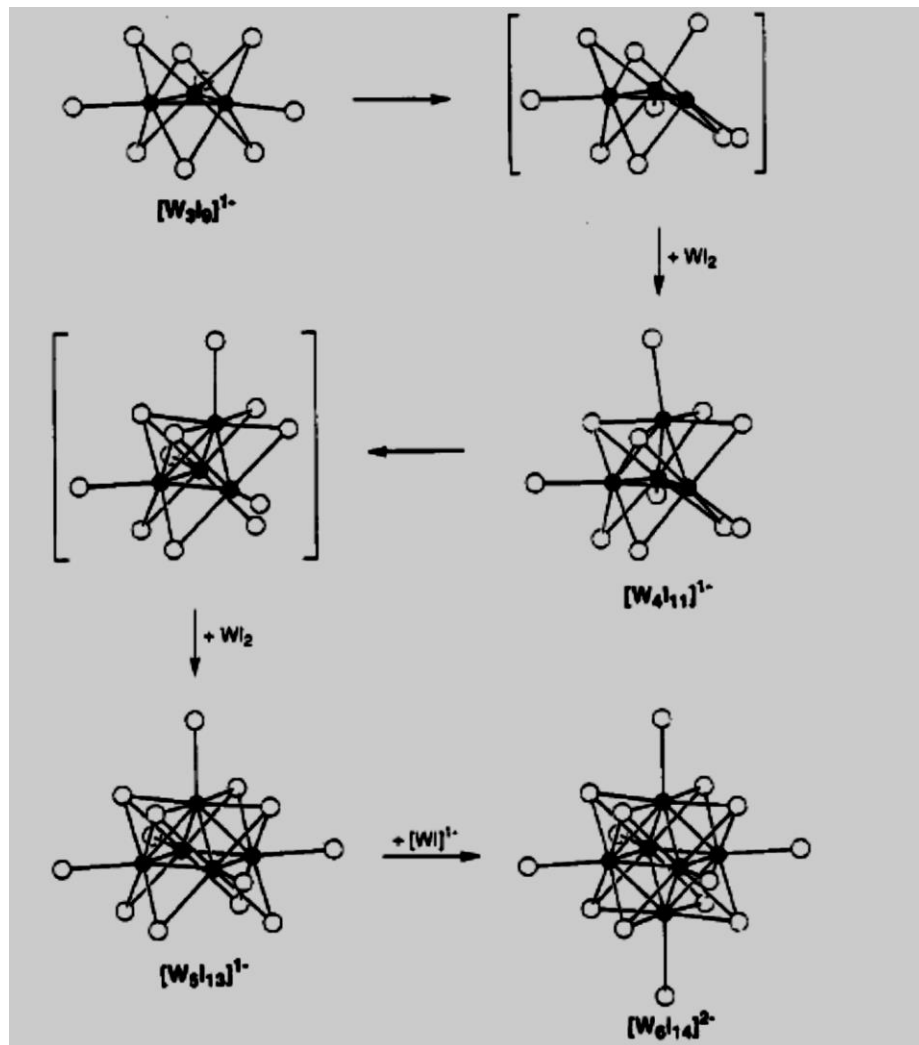
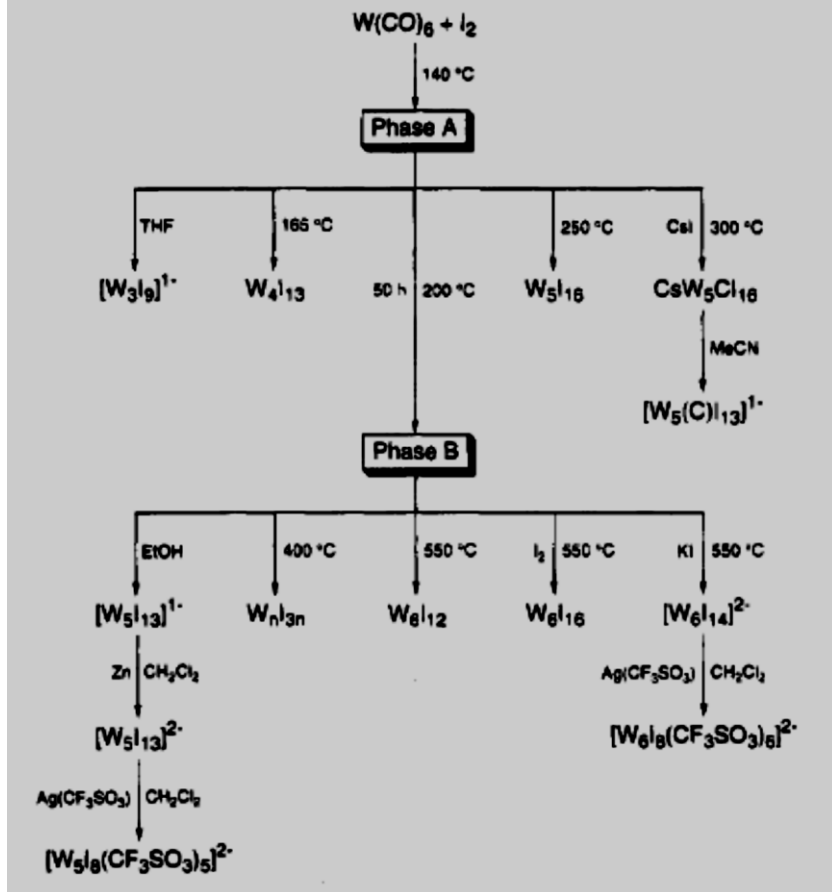
The degree of reaction between tungsten metal and iodine appears to depend rather critically on the size of the metal particles. Direct reaction in a sealed tube at temperatures up to 800 °C leaves the elemental reactants largely unperturbed, producing an occasional crystal of  $W_6I_{12}$ ,  $W_6I_{16}$ , or  $W_6I_{18}$ . Typically, a mixture of crystals from these three phases is observed in unpredictable proportions and negligible overall yields”

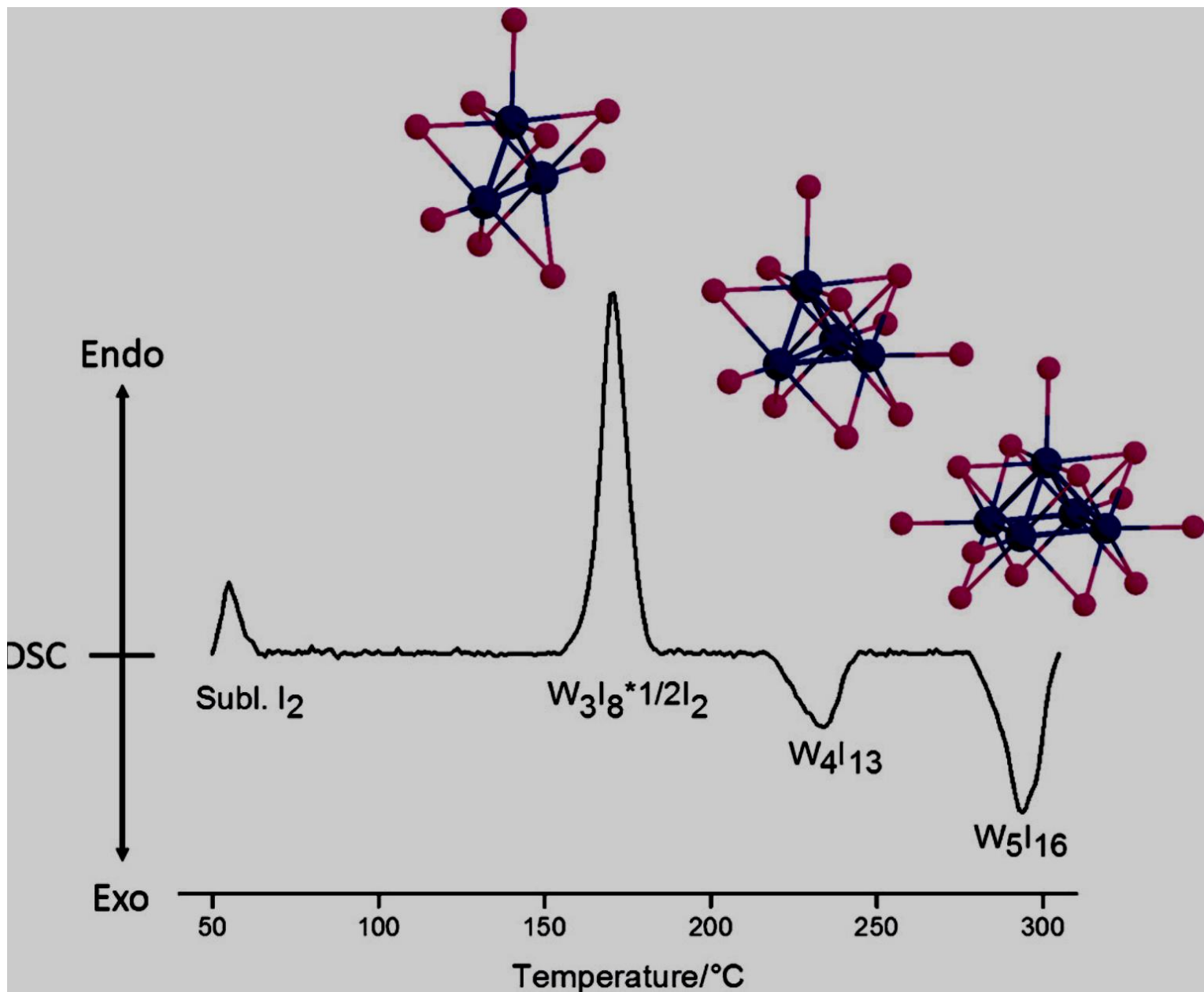
## Comprehensive Tungsten–Iodine Cluster Chemistry: Isolated Intermediates in the Solid-State Nucleation of $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$

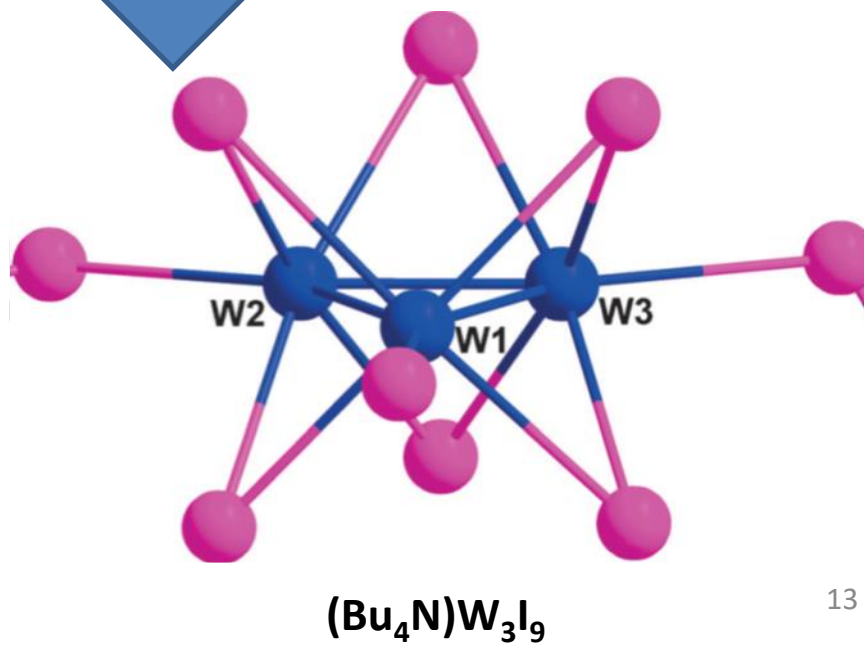
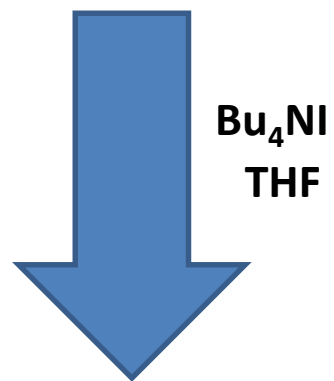
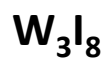
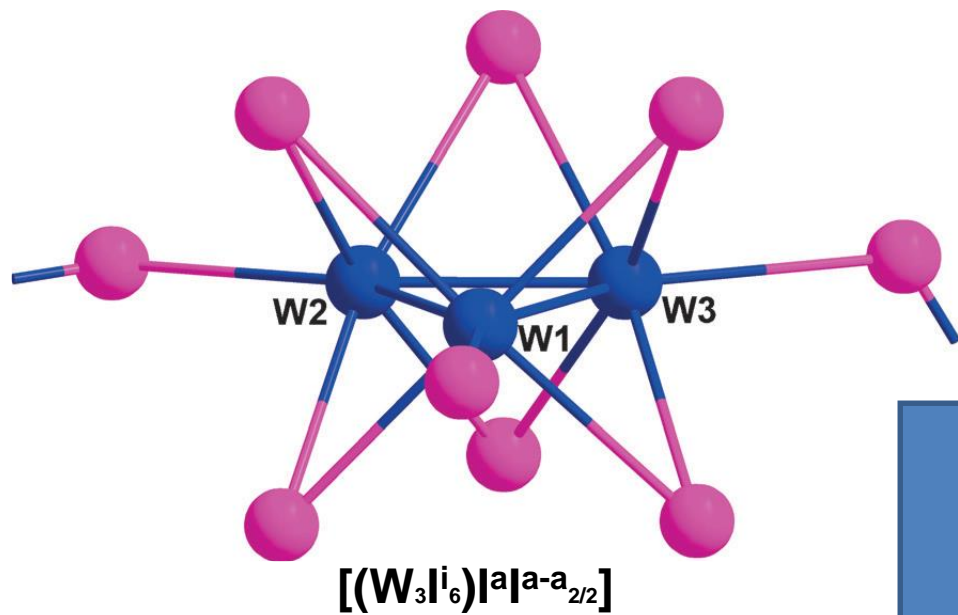
John D. Franolic, Jeffrey R. Long, and R. H. Holm\*

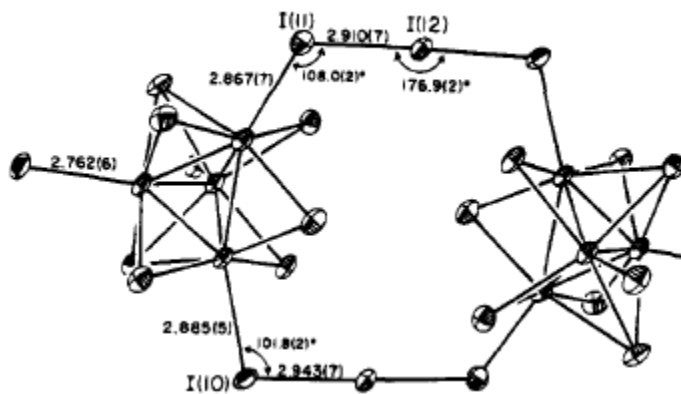
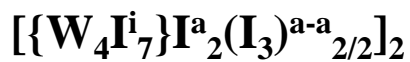
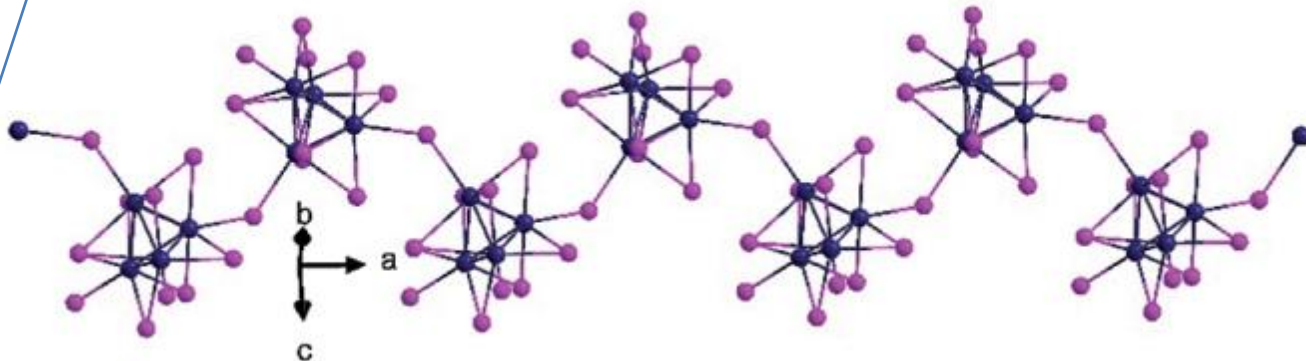
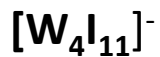
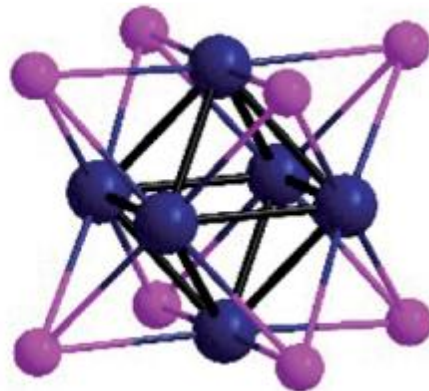
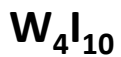
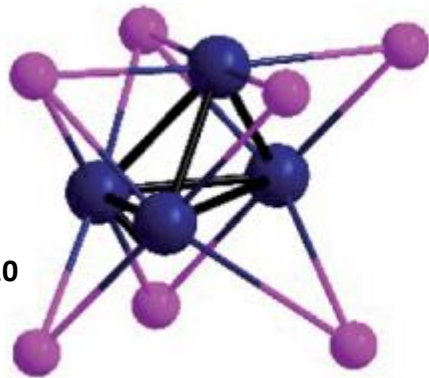


**Scheme 2. Synthesis of Binary Tungsten–Iodide Solid Phases and Molecular Complexes**

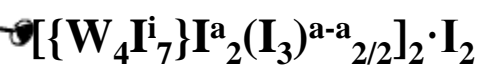


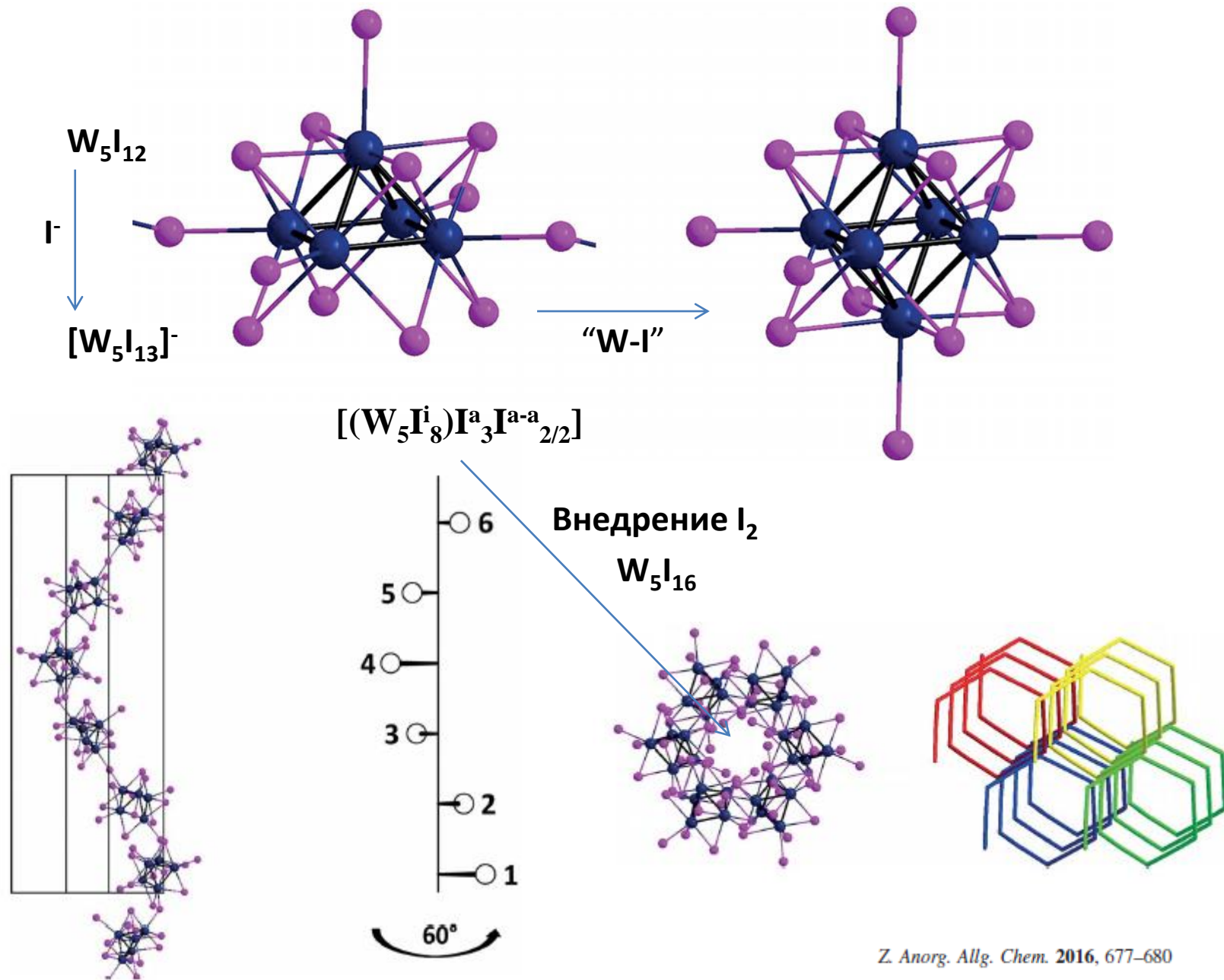






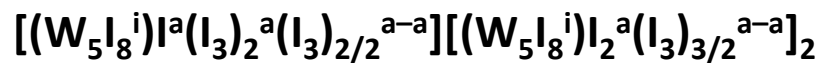
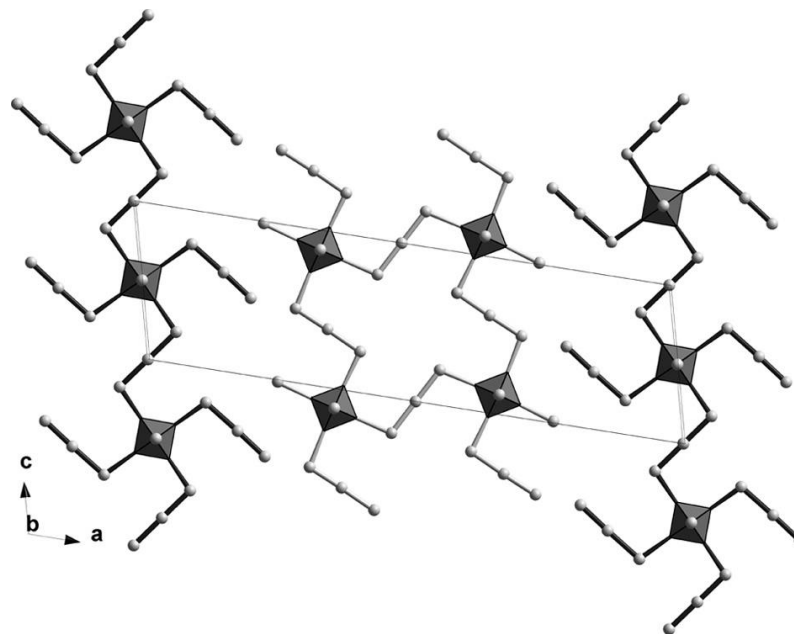
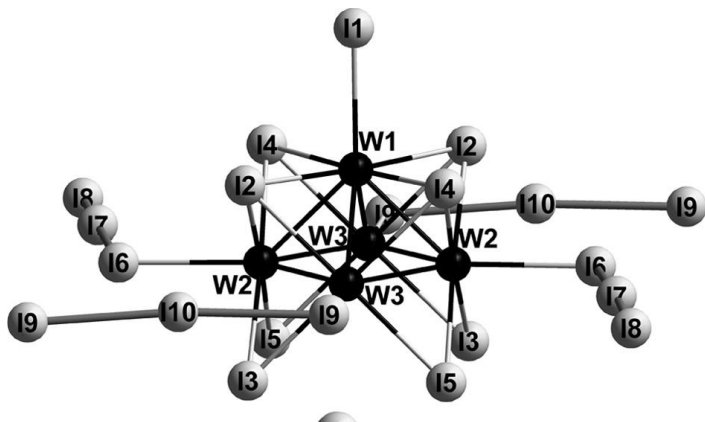
Внедрение  $I_2$





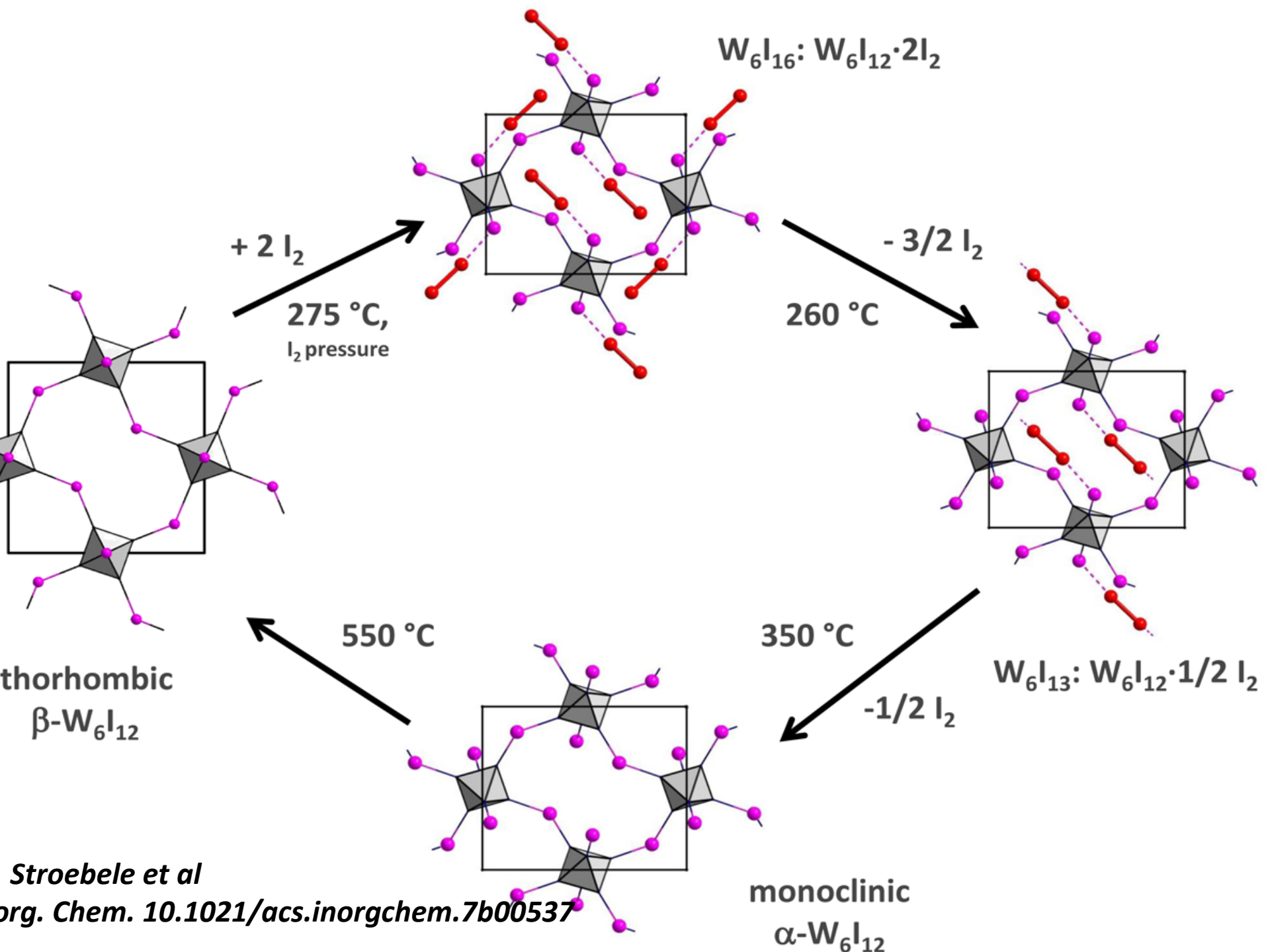
# W<sub>15</sub>I<sub>47</sub>

W(CO)<sub>6</sub> + I<sub>2</sub>, 300°C, 12 h

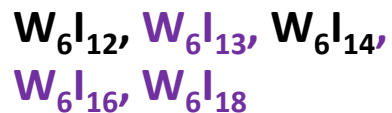
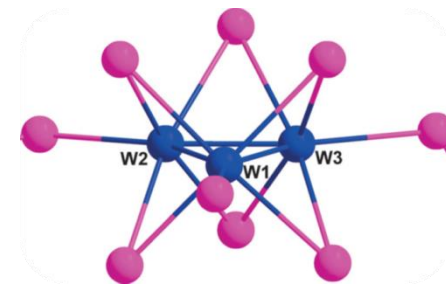
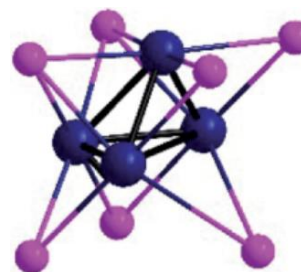
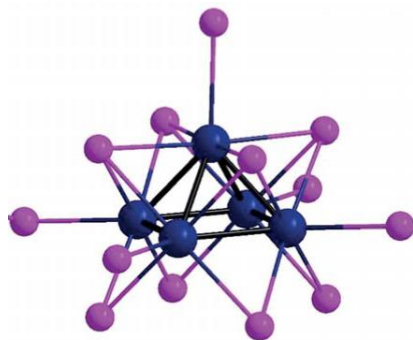
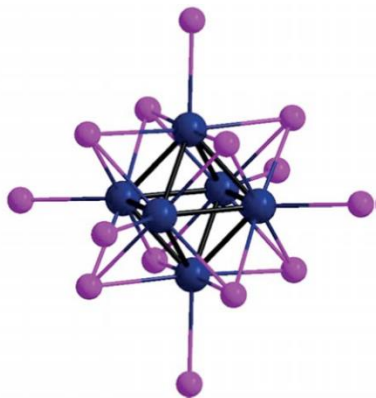


*M. Stoebele, Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010, 62–66





## Сколько достоверно известно иодидов вольфрама?

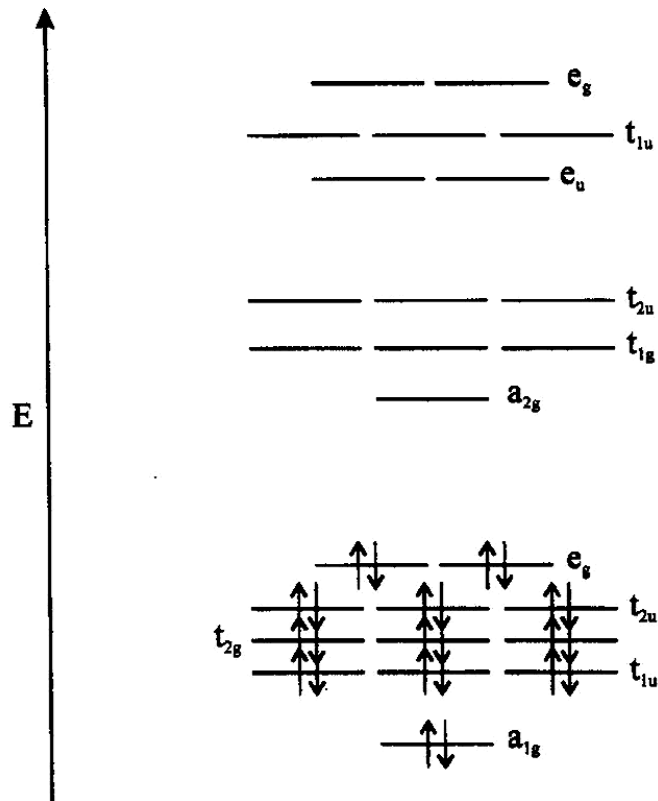
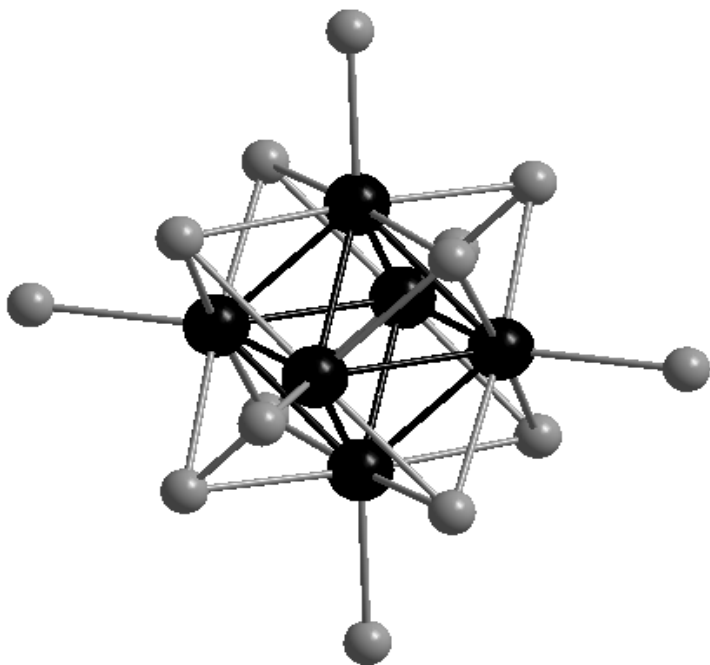


$WTe_2 + I_2 = (WI_4)_4$  не кластер; изоструктурен  $PtI_4$ ,  $TiI_4$  etc  
S.S. Yarovoi et al. J. Struct. Chem. 57, 203-205, 2016

**Вольфрам – рекордсмен по числу известных бинарных иодидов (13);  
строение большинства из них (8) установлено за последнюю декаду (!)**

# ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ

$\{M_6X_8\}^{n+}$   
**X = Cl, Br, I**  
**M = Mo, W**

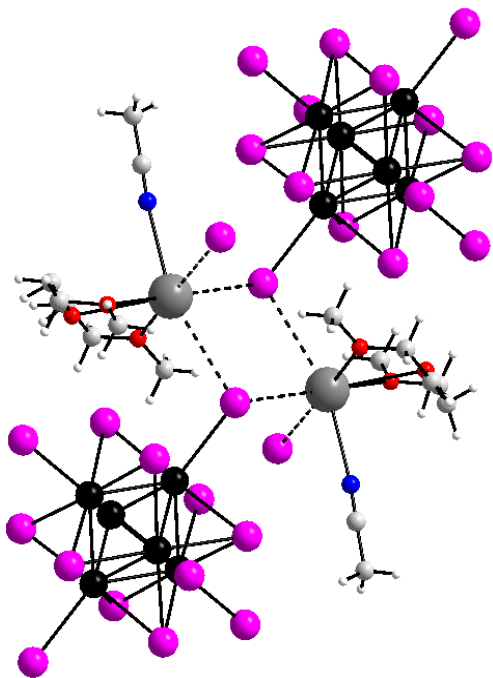


$[M_6X_8]^{4+}$  (M = Mo, W; X = Cl, Br, I);  
 $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ ;  $W_6Br_{12}$

$[M_6Q_8]^{2+}$  (M = Tc, Re; Q = S, Se, Te);  
 $[Re_6S_8Cl_6]^{4-}$



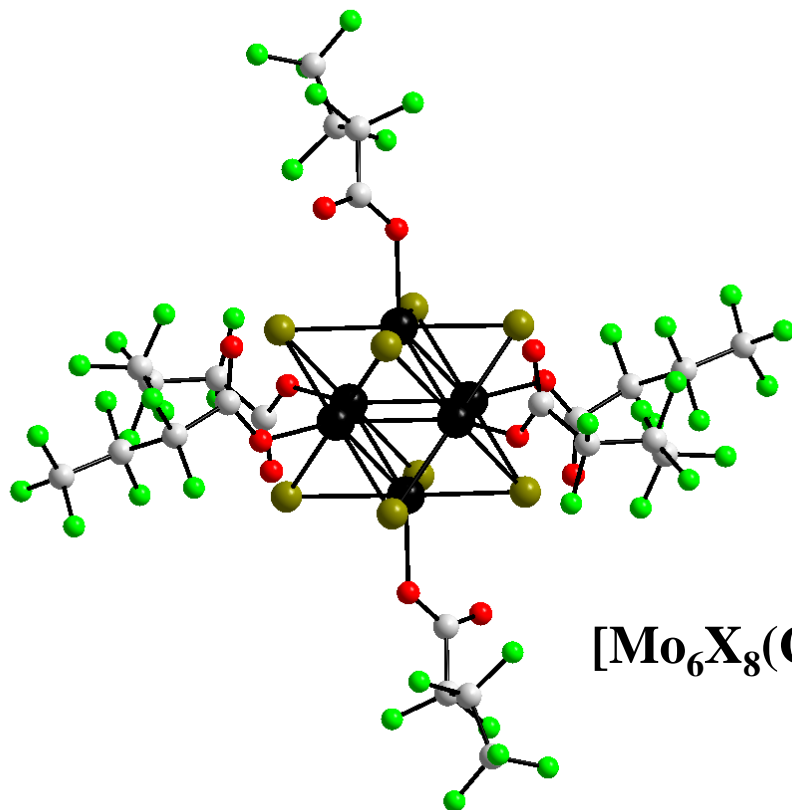
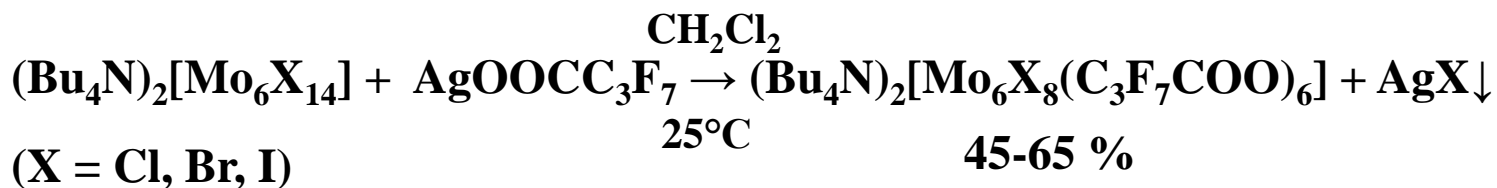
45- 52%



M. Sokolov et al. [RSC Advances](#), 2014, 4, 27922-27930



# Замещение лигандов: карбоксилаты



Длины связей, Å:

Mo – Mo 2.595(1)  
 Mo – O 2.095(2)  
 Mo – Cl 2.463(1)

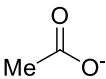
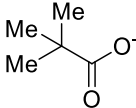
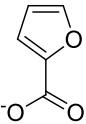
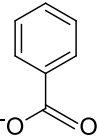
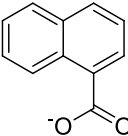
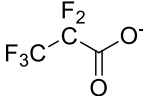
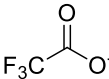
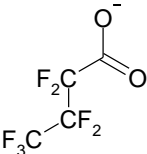
Mo – Mo 2.624(2)  
 Mo – O 2.106(3)  
 Mo – Br 2.612(1)

Mo – Mo 2.661(3)  
 Mo – O 2.138(3)  
 Mo – I 2.762(4)

## Люминесценция (фосфоресценция)

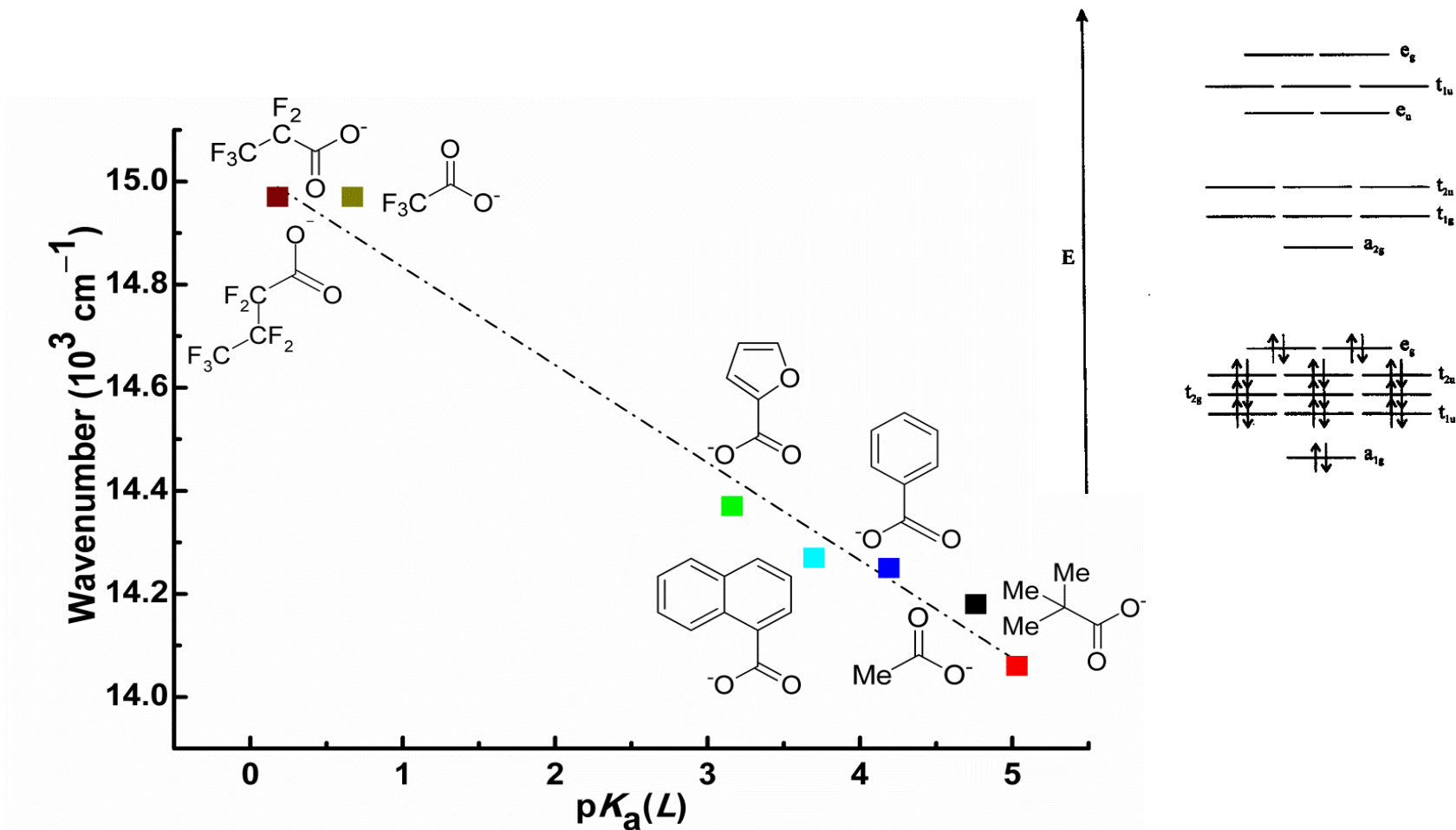
Кластер	CH <sub>3</sub> CN (раствор)			Порошок		
Характеристики	λ <sub>макс</sub> (нм)	Кванто- вый выход	Время жизни, мкс	λ <sub>макс</sub> (нм)	Кванто- вый выход	Время жизни, мкс
<b>(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>(OOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]</b>	<b>745</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>1.74</b>	<b>727</b>	<b>0.08</b>	<b>124</b>
<b>(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>(OOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]</b>	<b>713</b>	<b>0.36</b>	<b>370</b>	<b>698</b>	<b>0.23</b>	<b>206</b>
<b>(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(OOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]</b>	<b>668</b>	<b>0.59</b>	<b>303</b>	<b>659</b>	<b>0.36</b>	<b>150</b>

**Все карбоксилатные комплексы  $[Mo_6I_8(RCOO)_6]^{2-}$  отлично люминесцируют!**

Terminal ligand								
$pK_a$	4.76 <sup>17</sup>	5.03 <sup>17a</sup>	3.16 <sup>17</sup>	4.20 <sup>17a</sup>	3.69, <sup>17a</sup> 3.68 <sup>17b</sup>	0.18 <sup>17b</sup>	0.52, <sup>17a</sup> 0.67 <sup>17b</sup>	0.18 <sup>17b</sup>
<i>deaerated acetonitrile solutions</i>								
$\lambda_{em}$ (nm)	705	711	696	702	701	668	668; 673 <sup>3b</sup>	668; 668 <sup>5d</sup>
$\nu_{em}$ (cm <sup>-1</sup> ) $10^3$	14.18	14.06	14.37	14.25	14.27	14.97	14.97	14.97
fwhm (cm <sup>-1</sup> )	2400	2440	2430	2340	2350	2390	2390	2390; 2390 <sup>5d</sup>
Absolute $\Phi_{em}$	0.48	0.51	0.58	0.62	0.59	0.73	0.67; 1 <sup>[a]3b</sup>	0.60; 0.59 <sup>[a]5d</sup>
$\tau_{em}$ ( $\mu$ s)	288	285	283	299	297	353	333, 182 <sup>3b</sup>	359; 303 <sup>5d</sup>

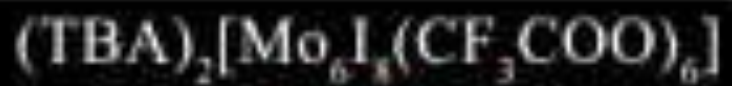
**M. Sokolov et al., Inorg. Chem. 2016, 55, 8437-8445**

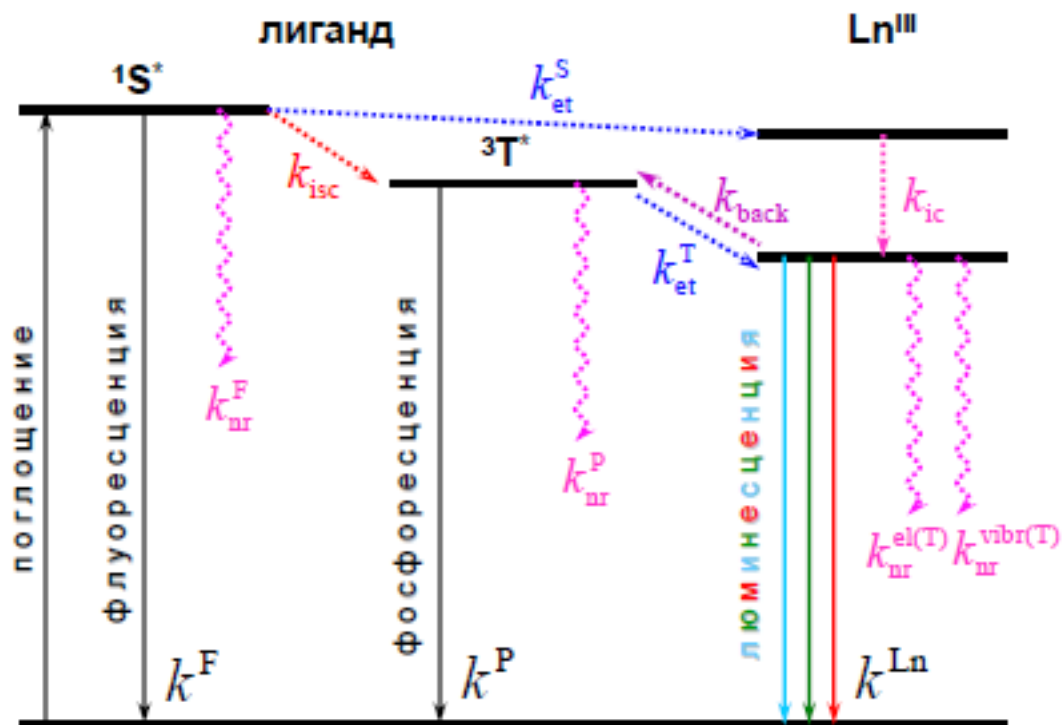
Корреляция между силой кислоты ( $pK_a$ )  $RCOOH$  и длиной волны эмиссии  $[Mo_6I_8(RCOO)_6]^{2-}$



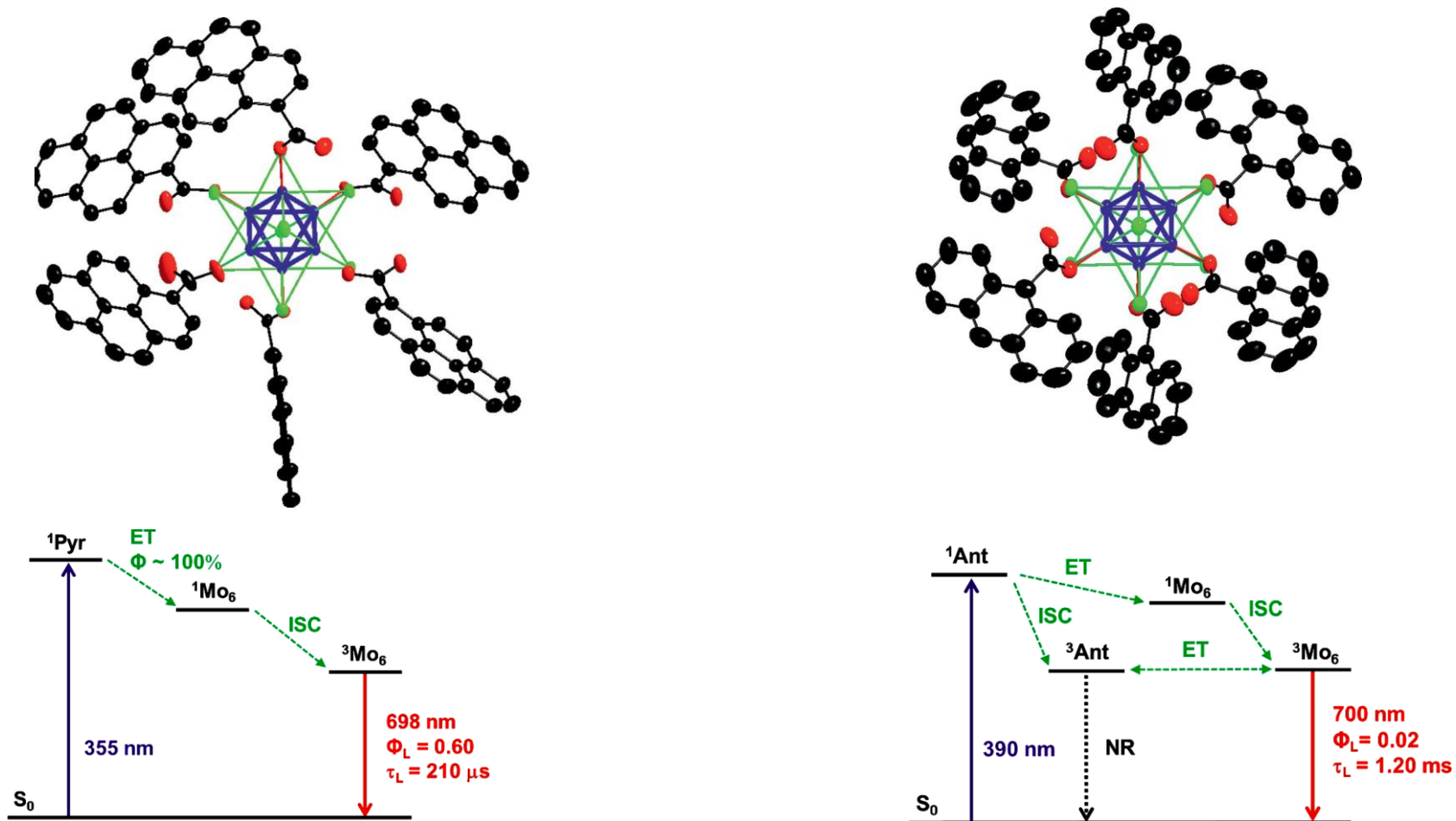
*M. Sokolov et al., Inorg. Chem. 2016, 55, 8437-8445*





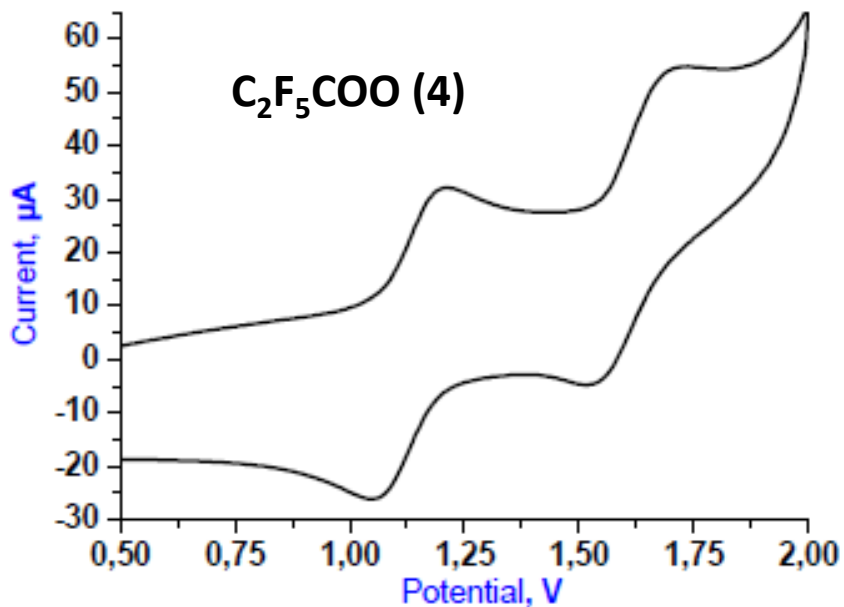
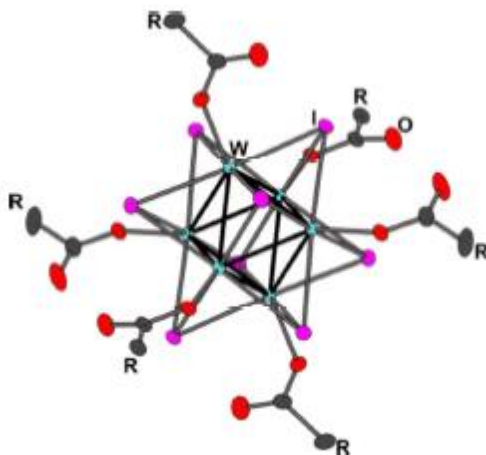


# Эффект антенны: перенос возбуждения, спиновая конверсия и безызлучательный переход

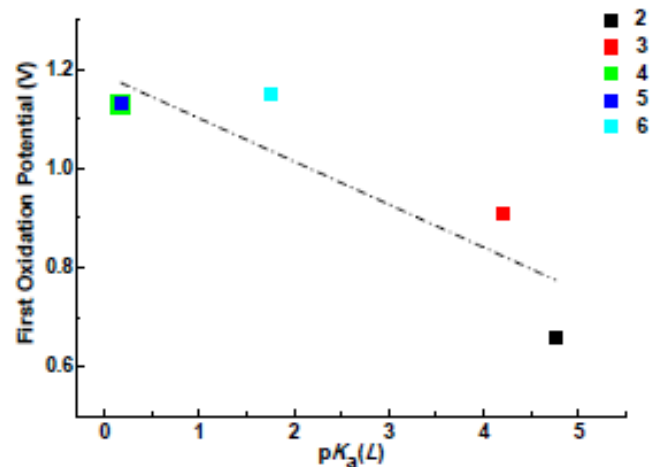


K. Kirakci et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 2331-2336

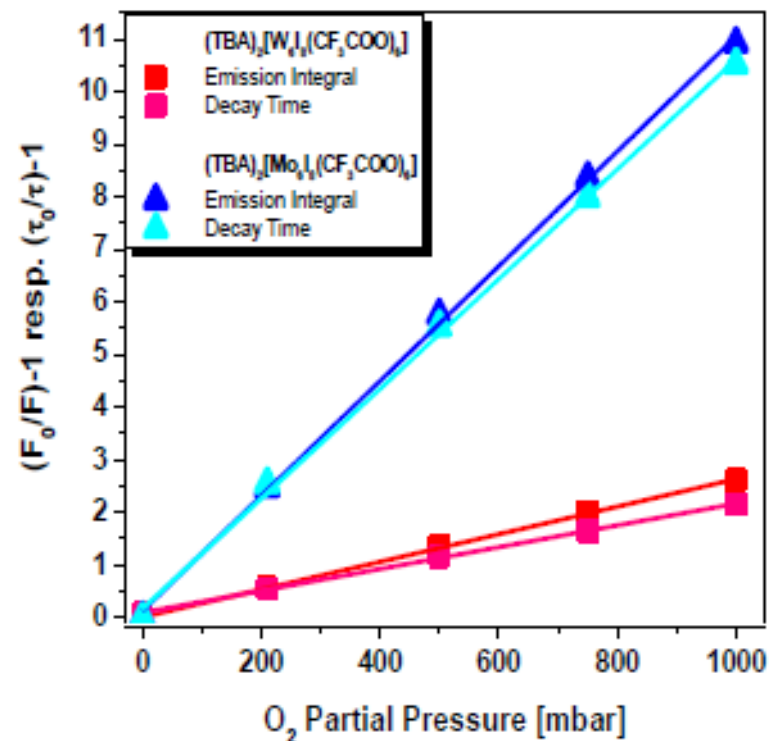
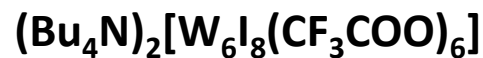
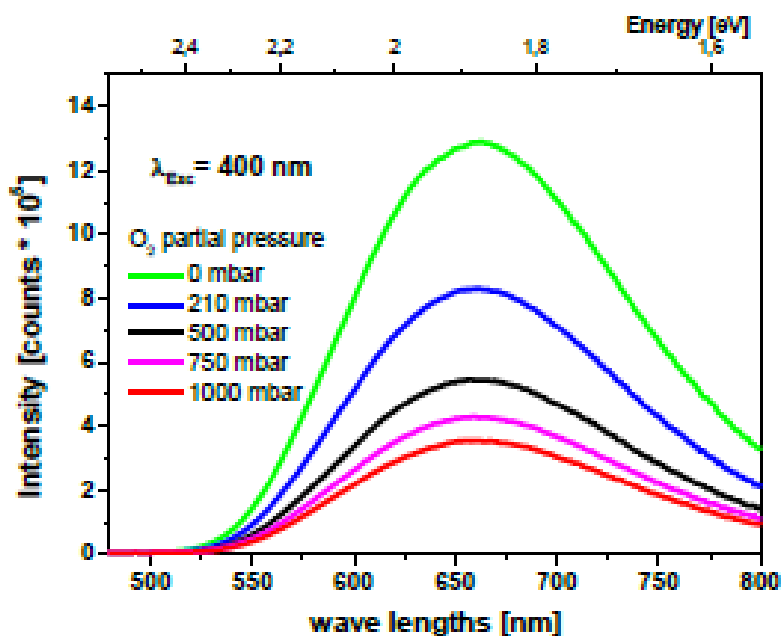
## Кластеры вольфрама: люминесцируют и обратимо окисляются



L	$\{W_{cl}^n\}^{5n/4e}$	$\{W_{cl}^n\}^{6n/5e}$
	$E_{1/2}, B$	$E_{1/2}, B$
I (1)	0.57 <sup>a</sup>	–
Br	0.56 <sup>a</sup>	–
CH <sub>3</sub> COO (2)	0.66	0.79
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO (3)	0.91	1.51
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> COO (4)	1.13	1.61
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COO (5)	1.13	1.62
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COO (6)	1.15	1.75
p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	1.16 <sup>50</sup>	–

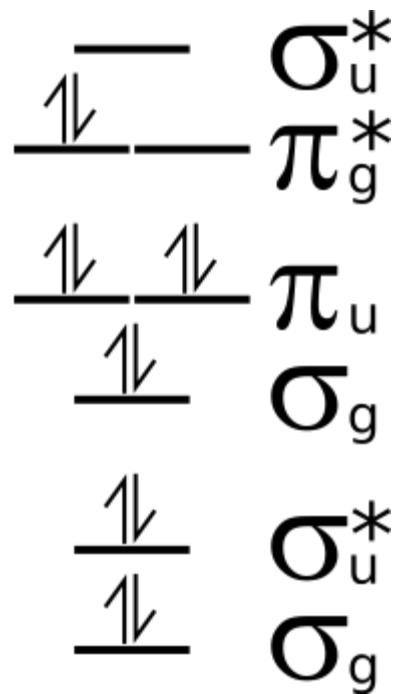


## Фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода

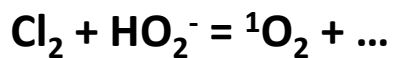
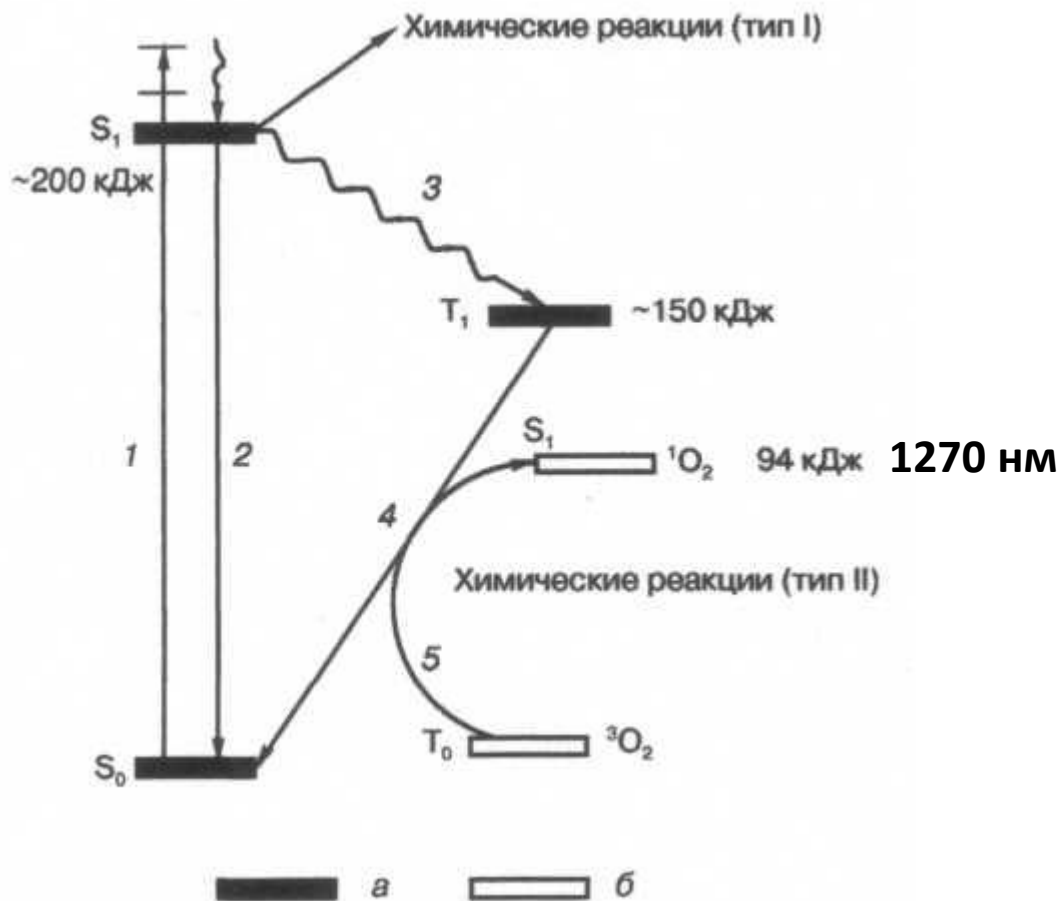


$$F_0/F = 1 + k_{\text{туш}} \cdot \tau_0 \cdot [\text{O}_2]$$

Уравнение Штерна-Фольмера



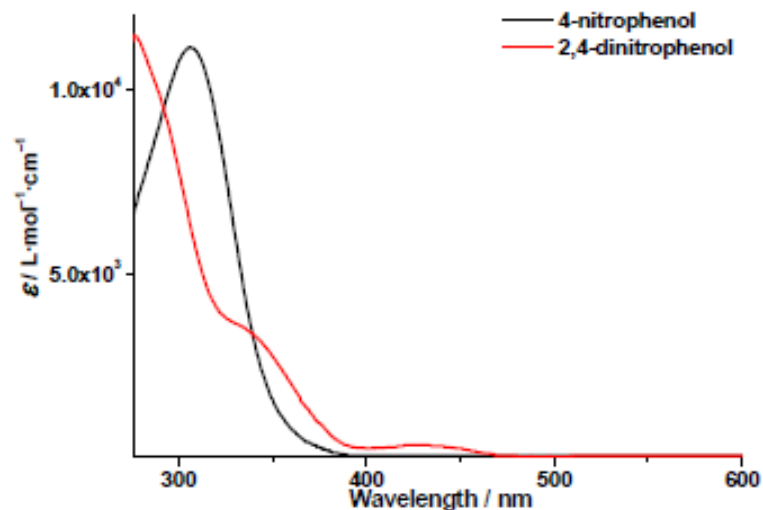
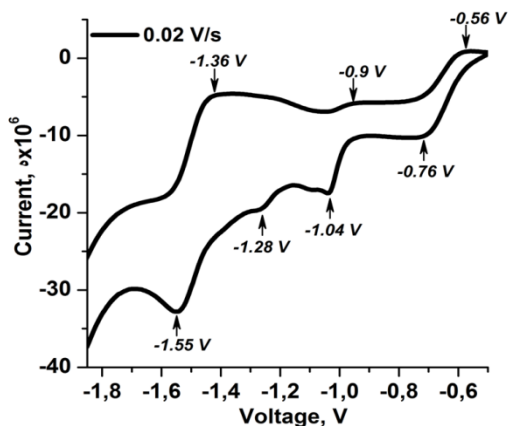
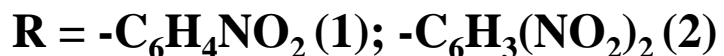
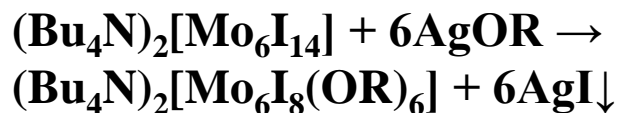
## СИНГЛЕТНЫЙ КИСЛОРОД



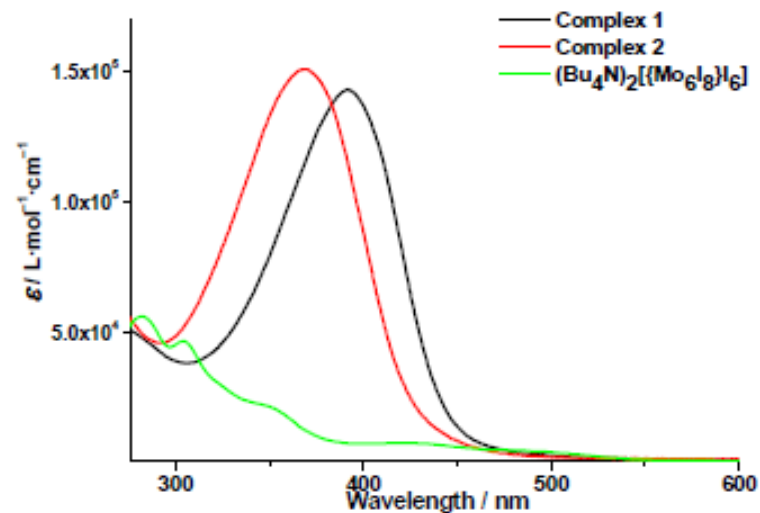
634 нм (2 моль  $^1O_2$  «димоль»)

$T_{1/2} = 72$  мин

## Нитрофенолятные комплексы

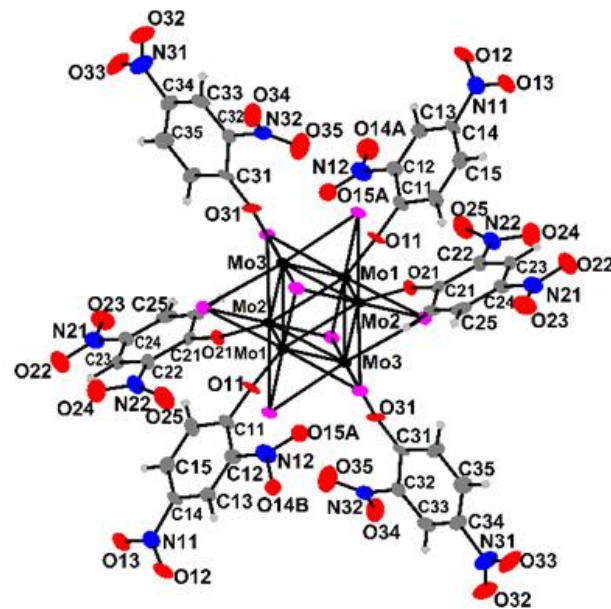
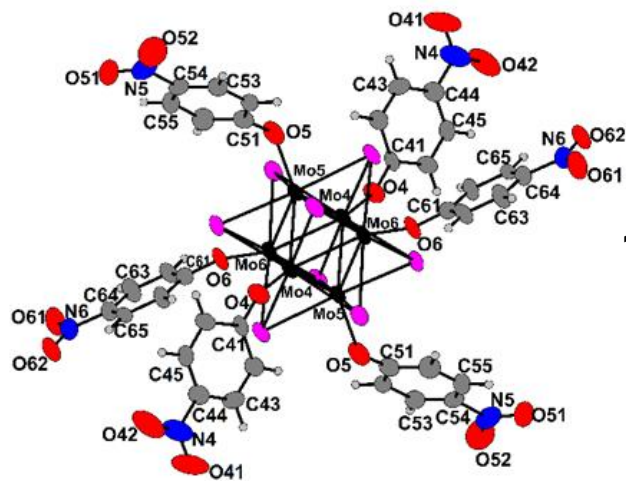


(a)



(b)

Figure 4. Absorption spectra of free phenols (a) and molybdenum cluster complexes (b) in an acetonitrile solution.

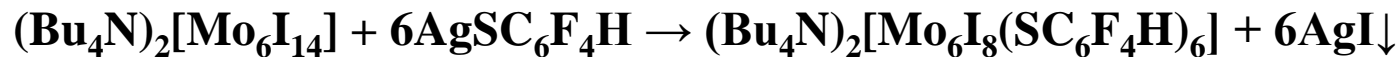


Sample	$\Gamma_{em}$ [nm] (fwhm [cm <sup>-1</sup> ])	$\Phi_{em}$	$t_{em}$ [μs] (Amplitude)
1 (aerated acetonitrile solution)	730 (2400)	0.001	1.7
1 (deaerated acetonitrile solution)	730 (2400)	0.14	187
1 (powdered sample)	733 (2300)	0.03	30 (0.30), 6.4 (0.70)
2 (aerated acetonitrile solution)	705 (2400)	0.002	2.0
2 (deaerated acetonitrile solution)	705 (2400)	0.18	210
2 (powdered sample)	703 (2250)	0.05	52 (0.25), 14 (0.75)

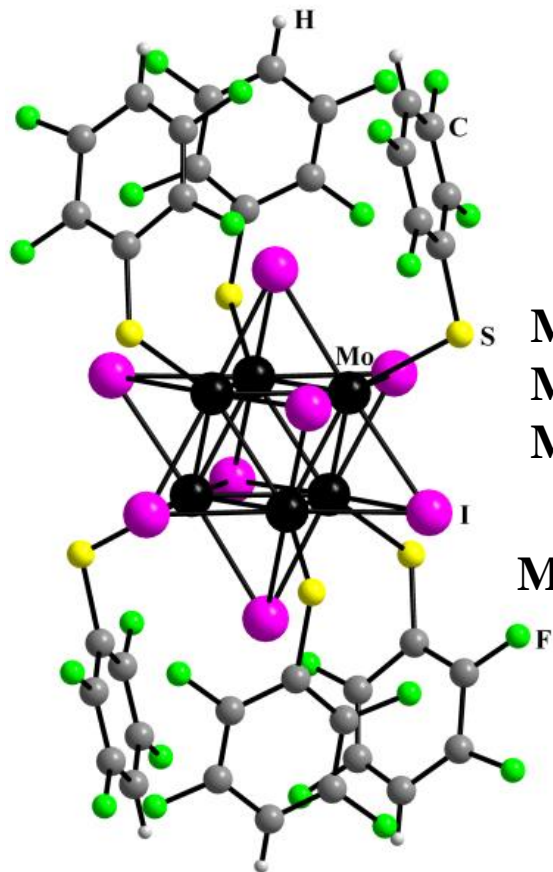


# Перфтортиолаты

THF, 25°C



55%



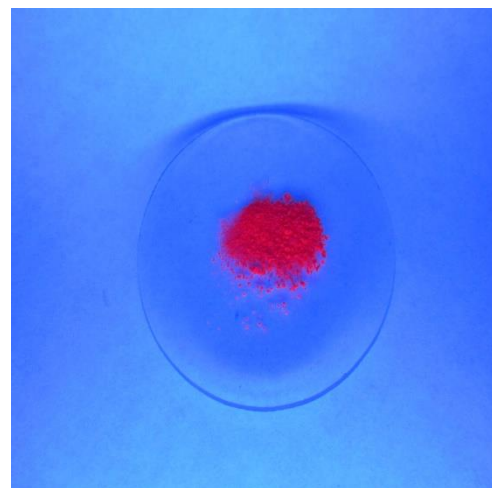
Mo – Mo 2.683(1)

Mo – I 2.775(2)

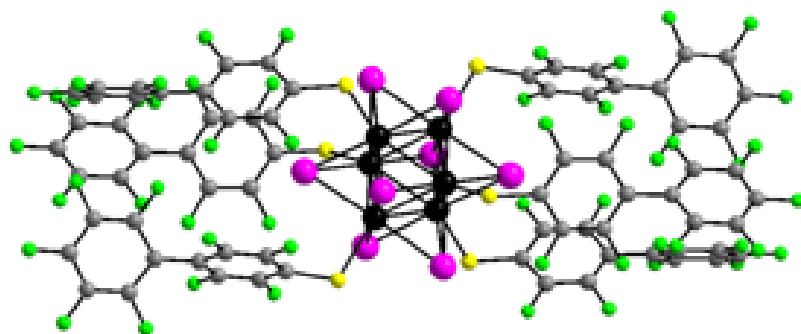
Mo – S 2.539(1)

Mo-S-C 107.2(5)°

C...I 3.4 Å



*M.N. Sokolov et al. Russ. Chem. Bull. 2013, 62, N 8, 1764-1767*

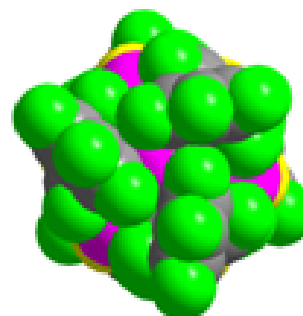
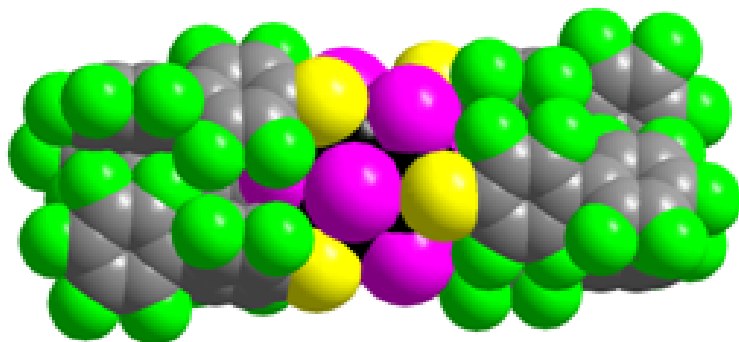


Идентичные кластерные анионы:

C-I 3.537(26) Å	C-I 3.535(25) Å
Mo-S 2.524(45) Å	W-S 2.559(20) Å
Mo-Mo 2.684(99) Å	W-W 2.674(99) Å
Mo-I 2.776(74) Å	W-I 2.798(33) Å
Угол Mo-S-C 110,55(6)°	Угол Mo-S-C 110,84(6)°

Ориентация фторированных бифенильных лигандов - вдоль оси 3 порядка

Двугранный угол между фторированными кольцами примерно 60°.



«цилиндр»

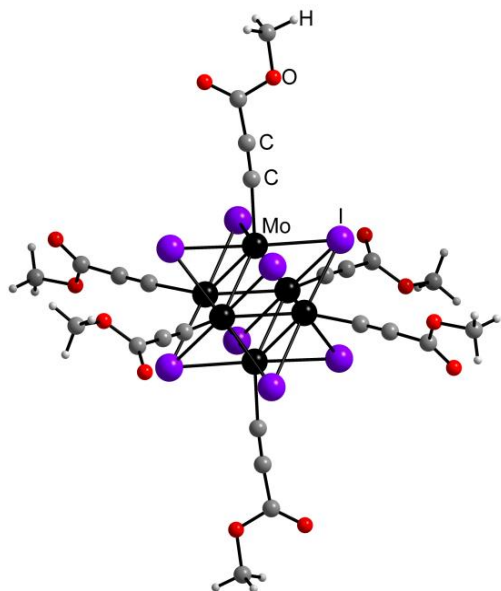
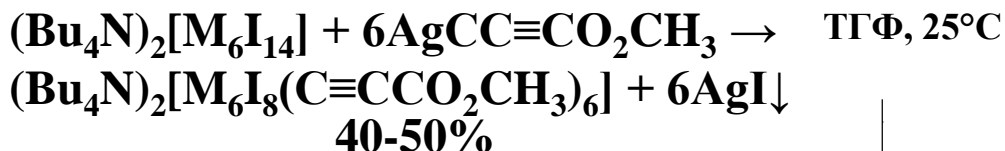
23 Å (длина)

11 Å (диаметр)

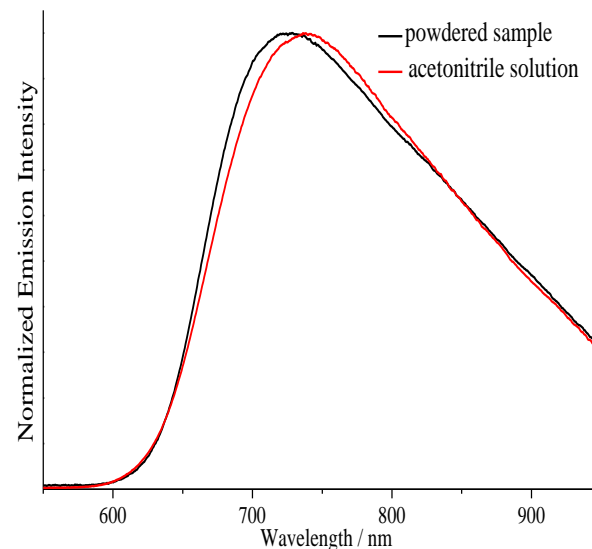
Модель аниона  $[M_6I_8(SC_{12}F_9)_6]^{2-}$  (M = Mo, W) по Стюарту-Бриггсону

*На пути к люминесцентным жидким кристаллам.....*

# Ацетилениды – на пути к металлоорганической химии



Mo – Mo	2.690(1)
Mo – I	2.782(2)
Mo – C	2.186(1)
C – C	1.189(2)



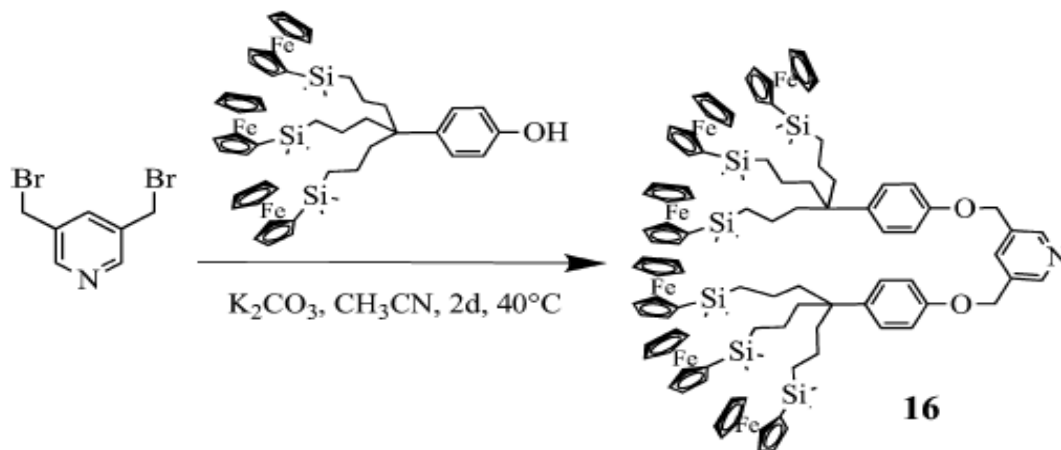
$\Phi_{\text{em}}$  0.18 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , Ar) при 298 К  
 $\tau$  164  $\mu\text{s}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , Ar) (**M = Mo**)

*M.N. Sokolov et al. Inorg. Chem. 2013, 52, 12477–12481*

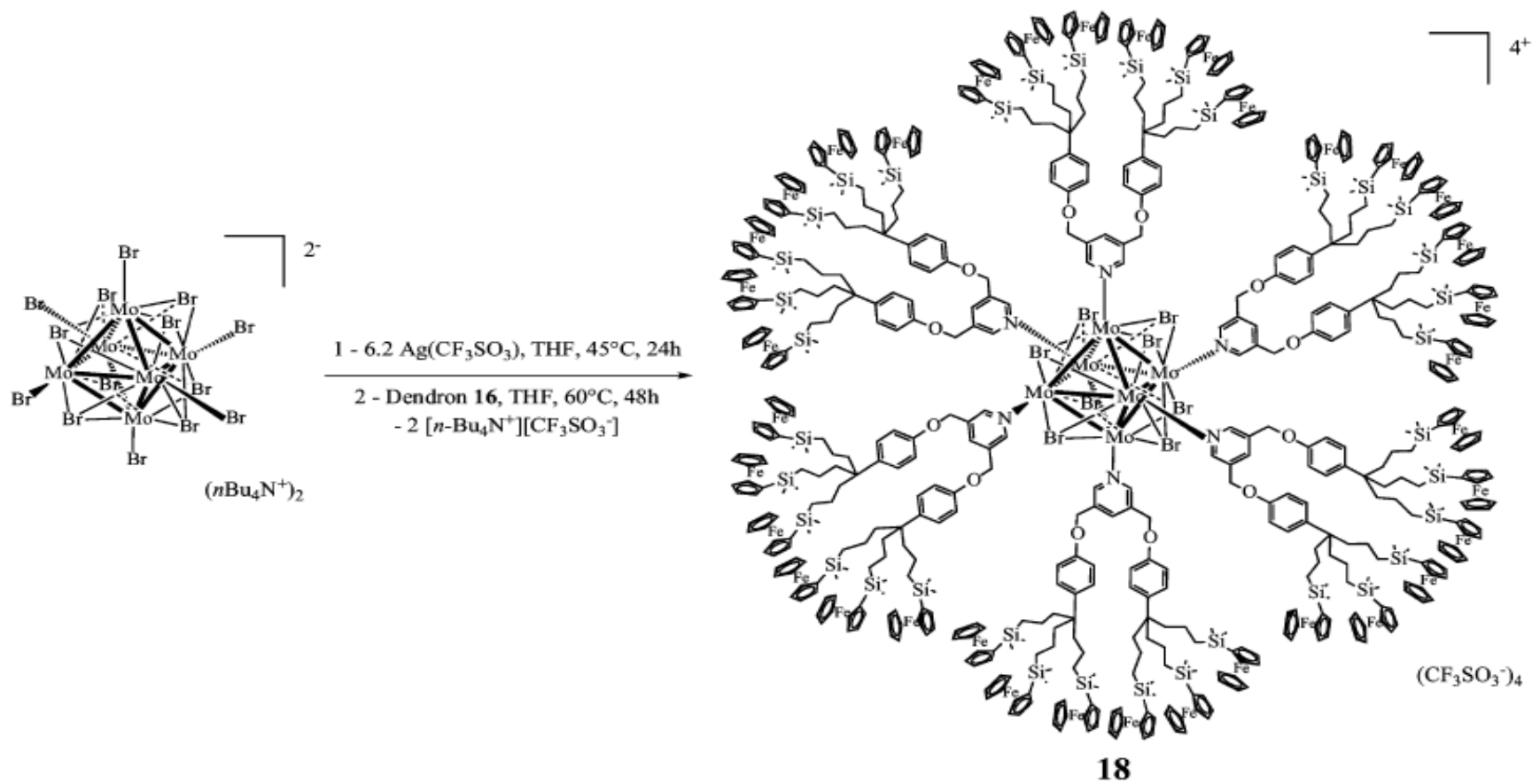




Scheme 6



Scheme 7



*Высокочувствительный биоанализ, экспресс-диагностика и эффективная терапия требуют использования ярких и высокостабильных люминесцентные меток*

*Традиционно, в качестве биомаркеров широко используются органические флуорофоры.*

*Они быстро обесцвечиваются и, как следствие, проявляют низкую интенсивность сигнала*

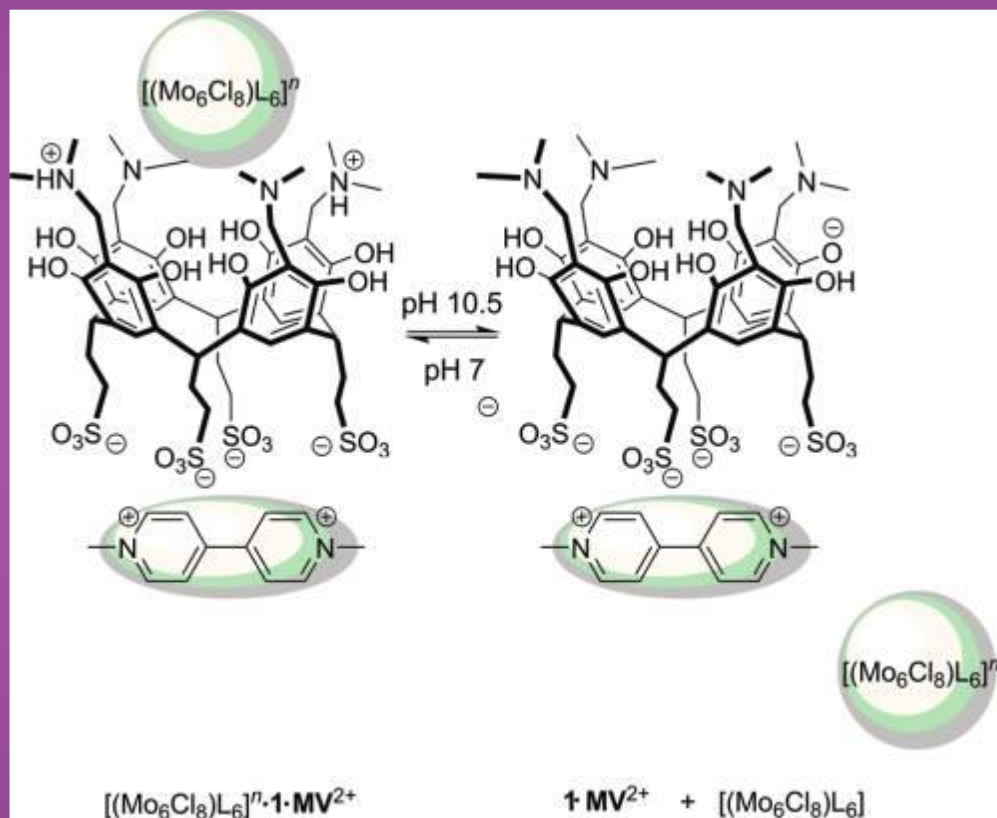
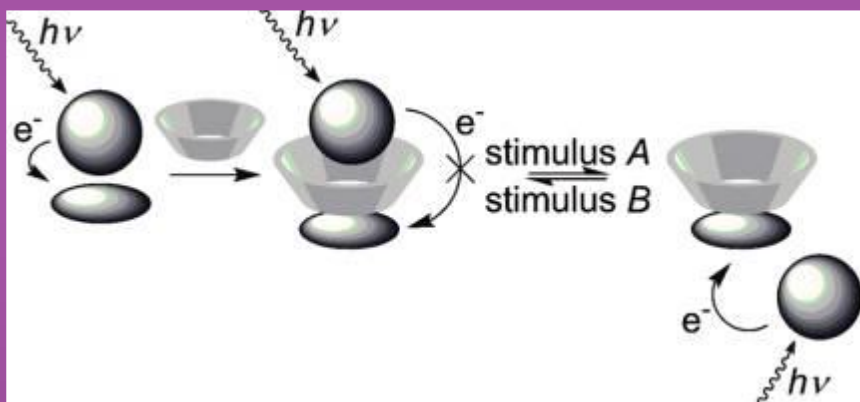
*Квантовые точки и металлокластерные комплексы являются альтернативными флуорофорами для биовизуализации.*

*Преимущества: узкая полоса эмиссии, яркая люминесценция, долгосрочная фотостабильность и широкая область возбуждения,*

*Кластерные комплексы способны генерировать синглетный кислород, что может найти применение в фотодинамической терапии*

*Синтезы металлокластеров легко воспроизводятся с большими выходами в сравнении с синтезами традиционных люминофоров*

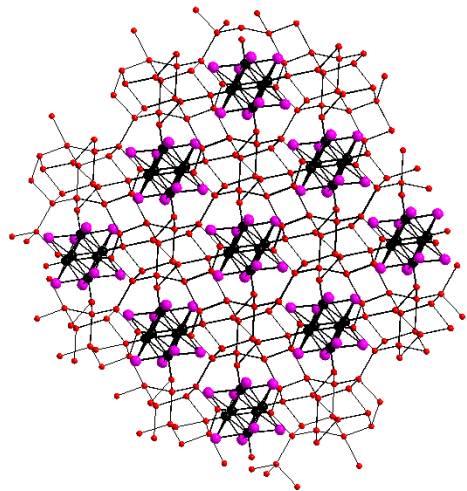
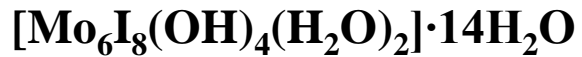
*pH-зависимый ФОТОПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЕ  $[(Mo_6Cl_8)L_6]^n$  -calix[4]resorcine-dimethylviologen*



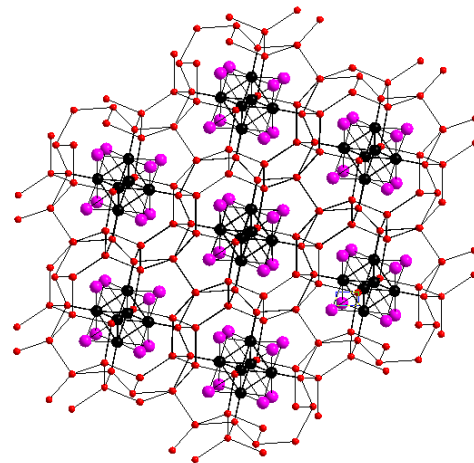
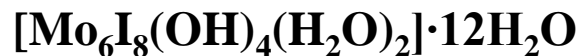


# Гидролиз $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ в 0.1 М боратном буфере

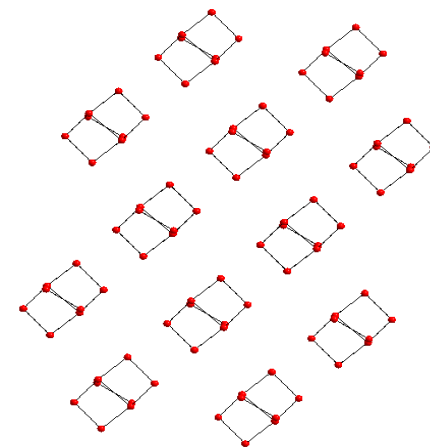
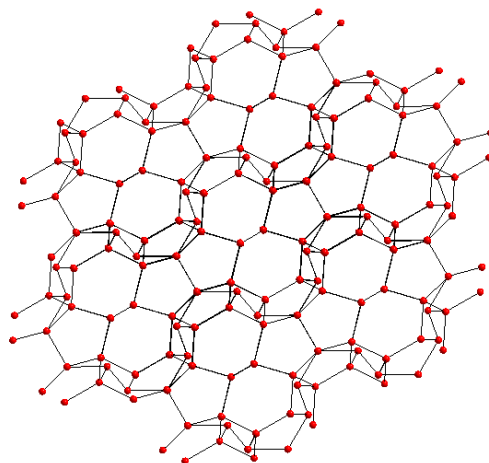
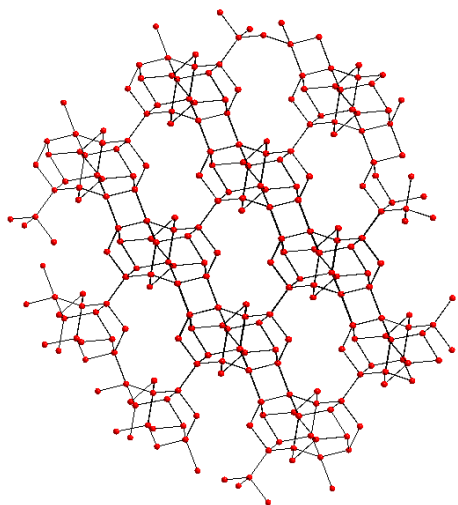
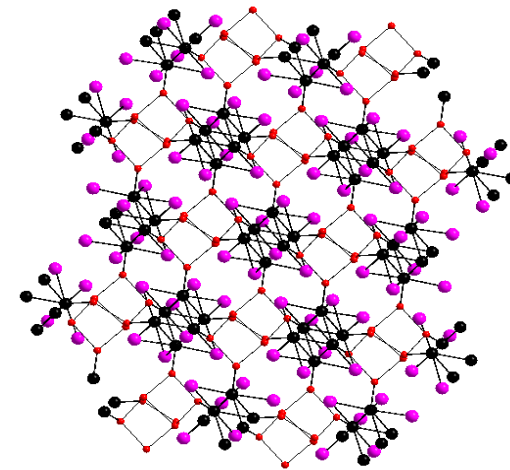
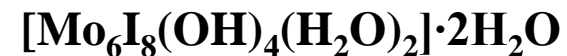
**Borate buffer**



**Borate buffer/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (2:1)**



**Borate buffer/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (1:1)**



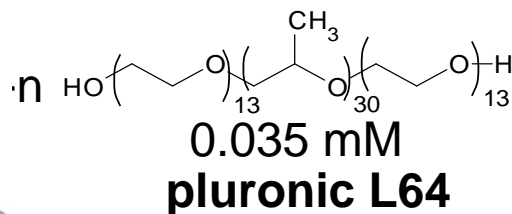
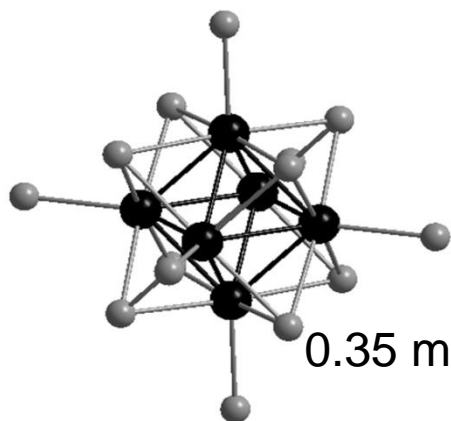
*Для применения, особенно in vivo, люминофоры должны выполнять ряд требований: устойчивость в водной среде при физиологических условиях, биосовместимость и низкая токсичность.*

*Большинство известных кластерных комплексов нерастворимы или неустойчивы в воде и проявляют высокую токсичность.*

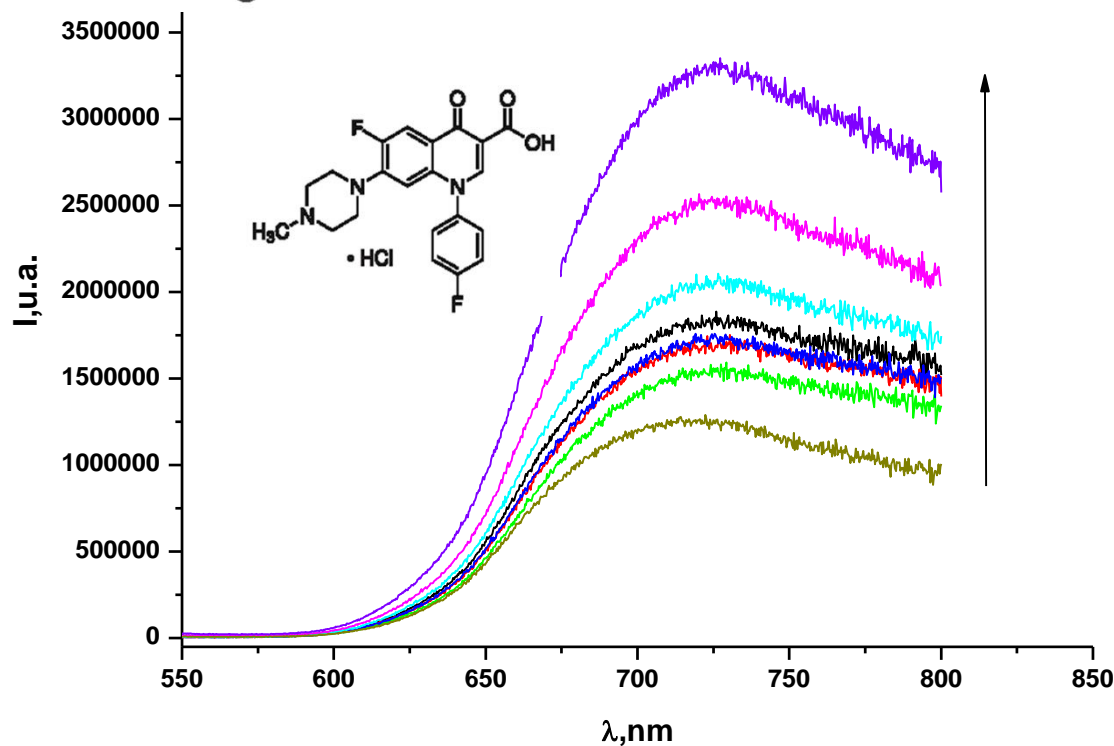
*Для того, чтобы решить данную проблему, кластеры помещают в инертные биосовместимые водорастворимые матрицы. В качестве матрицы могут выступать как неорганические соединения, так и органические полимеры.*

*От природы матрицы зависят физико-химические свойства гибридных материалов. При включении люминофора в матрицу увеличивается его растворимость в воде, устойчивость, а также снижается токсичность.*

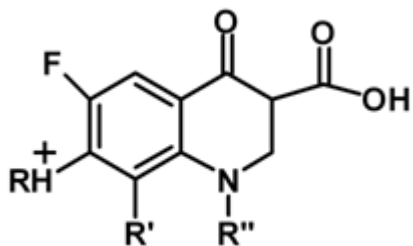
# Стабилизация $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ в водных растворах



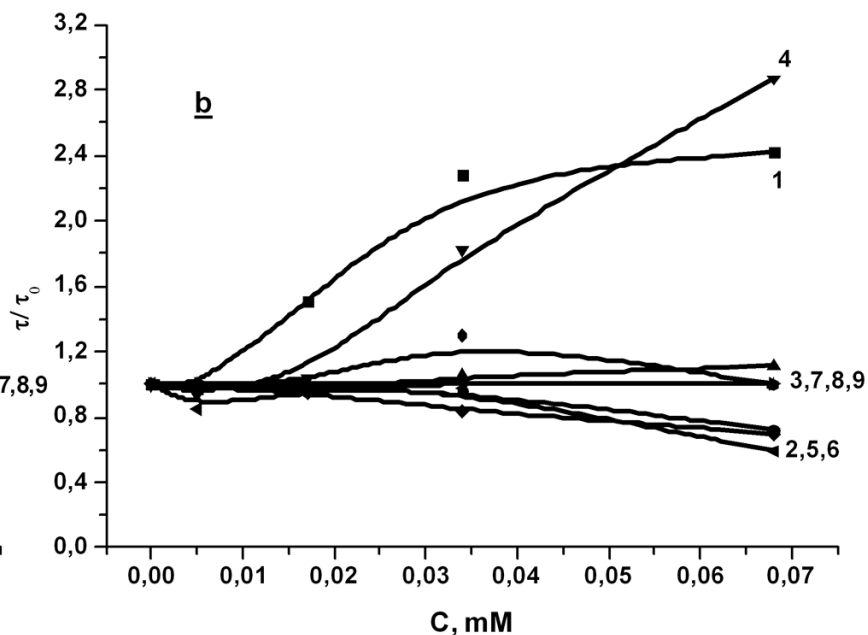
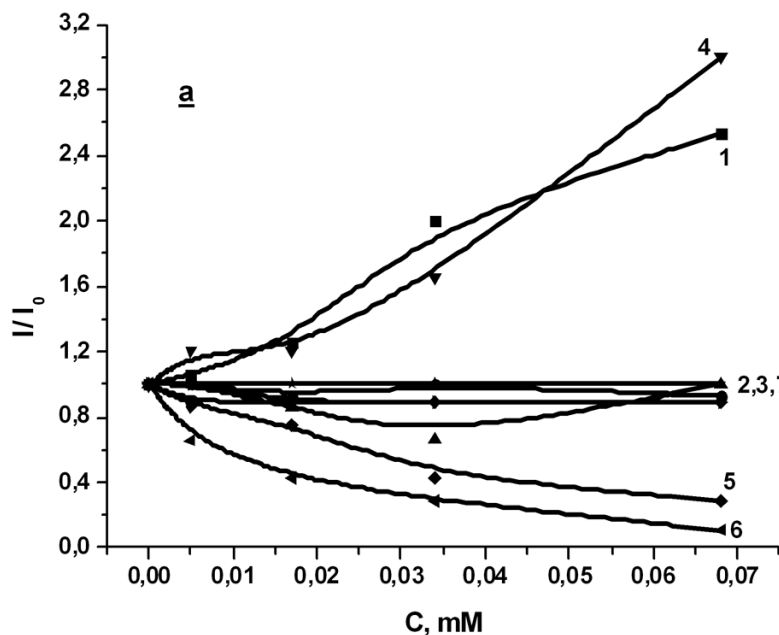
Устойчивые водные  
растворы



## Детекция фторохинолоновых антибиотиков



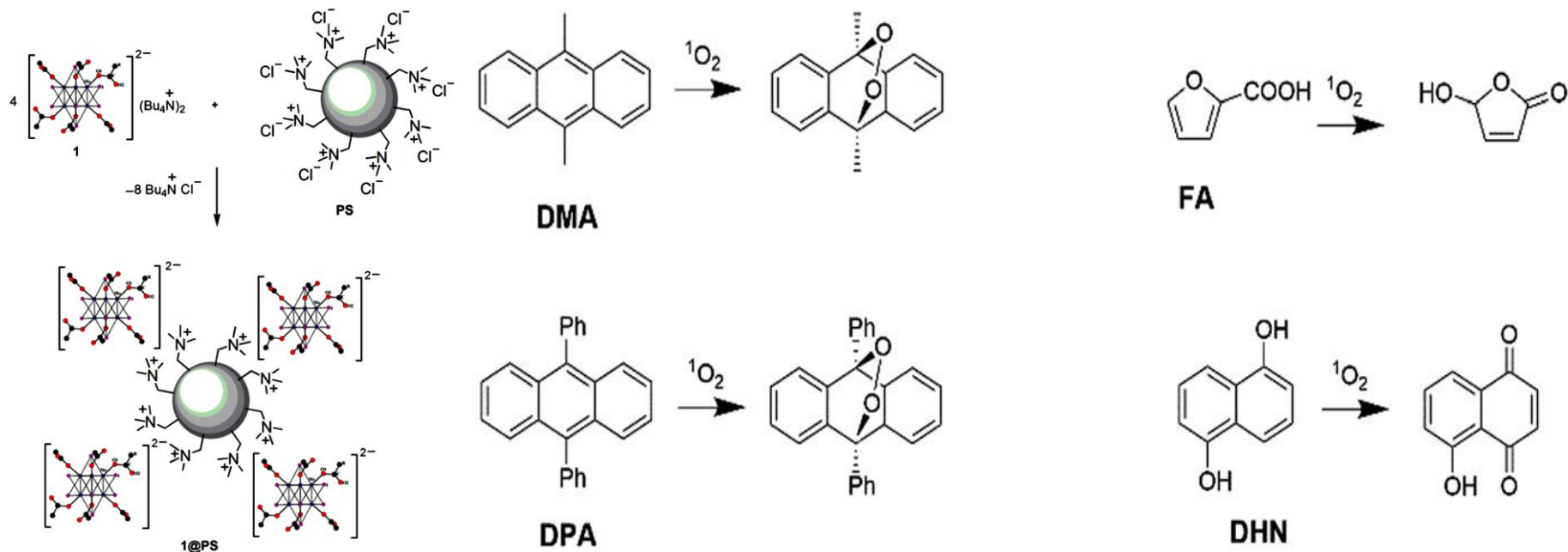
difloxacin (1, 9), pefloxacin (2), norfloxacin (3),  
gatifloxacin (4), enrofloxacin (5), danofloxacin (6),  
lomefloxacin (7), ciprofloxacin (8)



pH = 3.8 концентрация кластера и L64 0.35 mM

*M.N. Sokolov et al. Polymer – 2015 – V. 72. – P. 98-103*

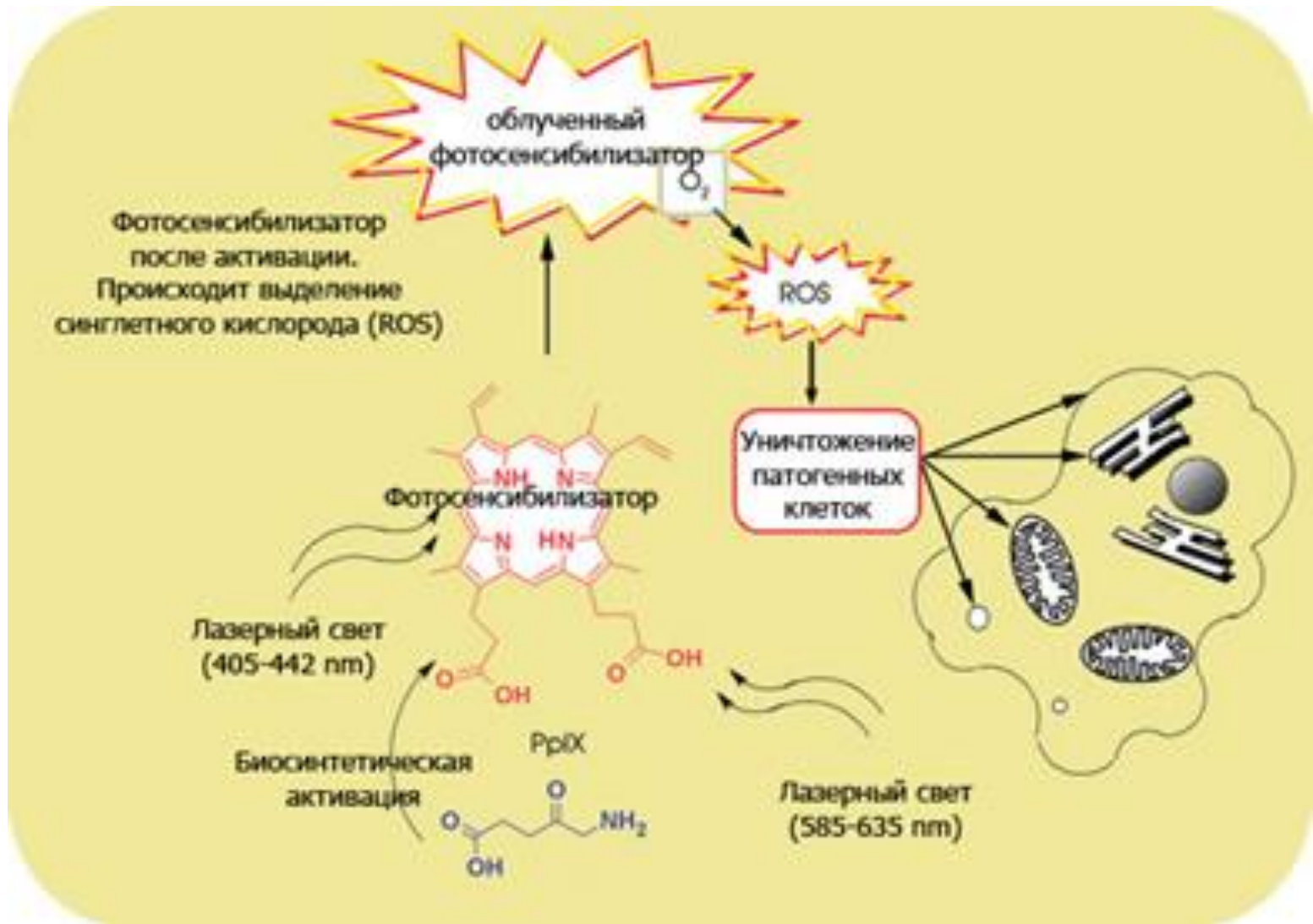




**Table 1** Pseudo-first order rate constants and time needed for 100% conversion in the photooxidation reactions of **DMA**, **DPA**, **FA** and **DHN**

Substrate (concentration)	Photosensitizer (concentration)	Solvent	Atmosphere	Light source	$k_{\text{obs}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Time for 100% conversion (min)
<b>DMA</b> ( $10^{-4}$ M)	<b>1</b> ( $2 \times 10^{-5}$ M)	EtOH	Air	LED	0.0409	100
<b>DMA</b> ( $10^{-4}$ M)	<b>1</b> ( $2 \times 10^{-5}$ M)	EtOH	Air	Solar	0.1772	20
<b>DPA</b> ( $10^{-4}$ M)	<b>1</b> ( $2 \times 10^{-5}$ M)	EtOH	Air	LED	0.0027	> 600
<b>DMA</b> ( $10^{-4}$ M)	<b>1</b> ( $2 \times 10^{-5}$ M)	CH <sub>3</sub> CN	Air	LED	1.1956	4
<b>DMA</b> ( $10^{-4}$ M)	<b>1</b> ( $2 \times 10^{-5}$ M)	CH <sub>3</sub> CN	Nitrogen	LED	< 0.0001	$\infty$
<b>DMA</b> ( $10^{-4}$ M)	None	CH <sub>3</sub> CN	Air	LED	< 0.0001	$\infty$
<b>FA</b> ( $4 \times 10^{-5}$ M)	<b>1</b> ( $2 \times 10^{-5}$ M)	CH <sub>3</sub> CN	Air	LED	0.0214	150
<b>DHN</b> ( $10^{-4}$ M)	<b>1</b> ( $2 \times 10^{-5}$ M)	CH <sub>3</sub> CN	Air	LED	0.0081	> 300
<b>DMA</b> ( $10^{-4}$ M)	<b>RB</b> ( $1.5 \times 10^{-6}$ M)	CH <sub>3</sub> CN	Air	LED	1.3070	3
<b>DPA</b> ( $10^{-4}$ M)	<b>RB</b> ( $1.5 \times 10^{-6}$ M)	EtOH	Air	LED	0.0148	240

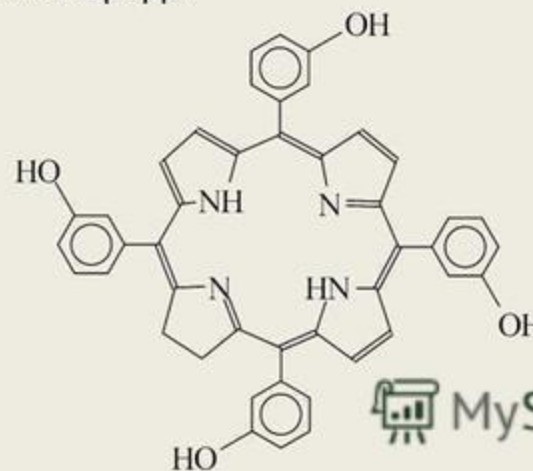
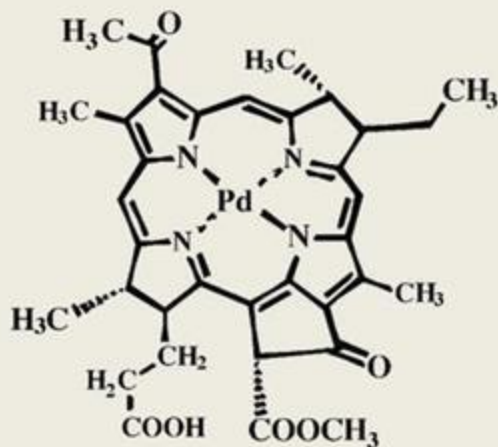
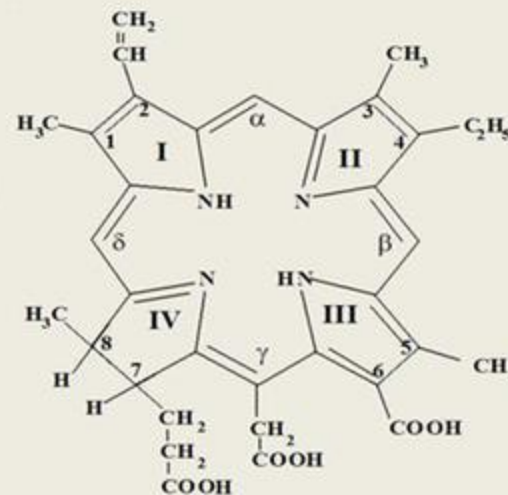
# Фотодинамическая терапия



## Свойства идеального фотосенсибилизатора:

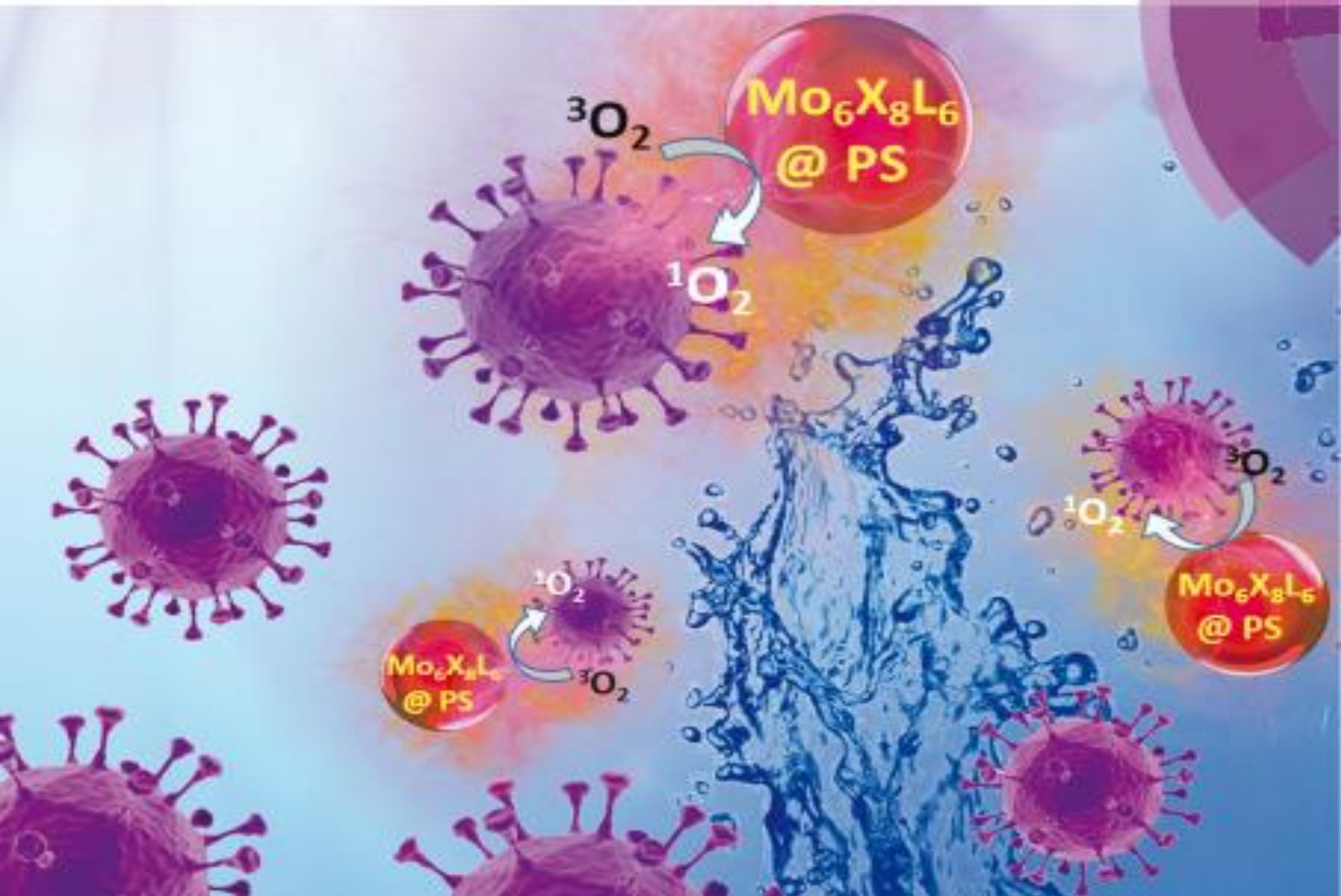
ФС должен обладать следующими свойствами:

1. иметь высокую селективность накопления в опухоли с последующим быстрым выведением из организма;
2. обладать интенсивным поглощением и флуоресценцией в красной и ближней ИК области спектра;
3. иметь однородный устойчивый при хранении состав, и, предпочтительно, состоящий из одного компонента
4. обладать низкой темновой цитотоксичностью;
5. иметь высокий квантовый выход триплетного состояния для эффективного образования синглетного кислорода.

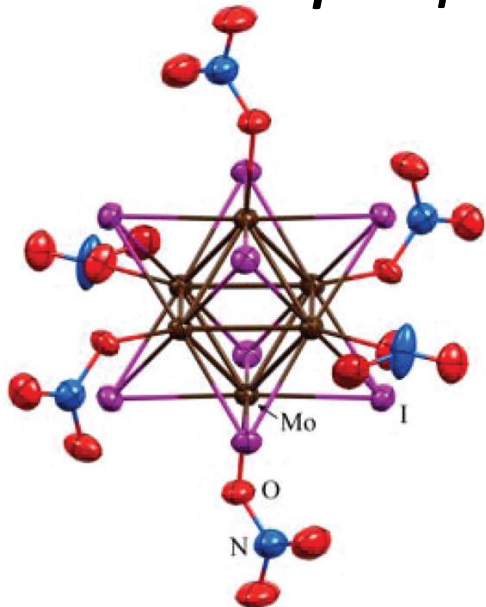


MyShare

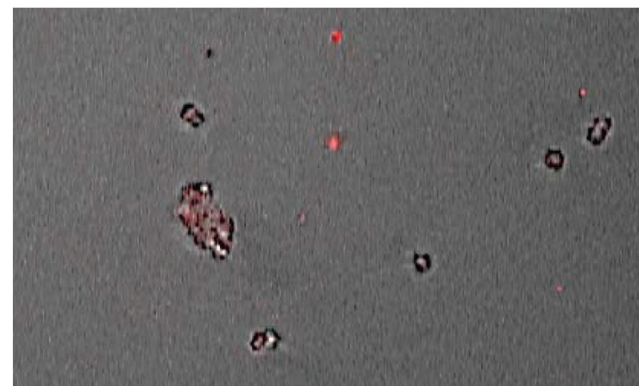




# Хемосорбция кластеров на микросферах полистирола



микросферы  
полистирола с  
тиолатными  
группами  
(PS-SH)



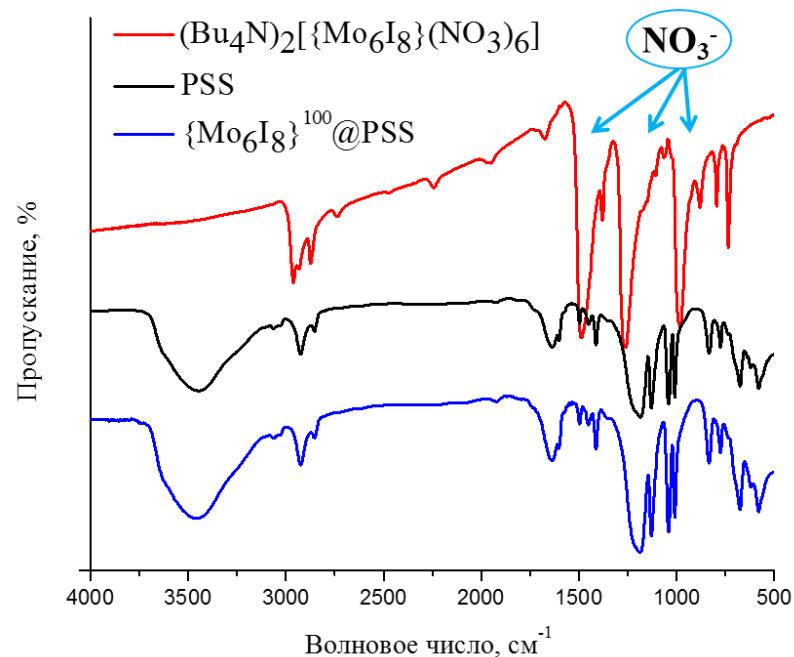
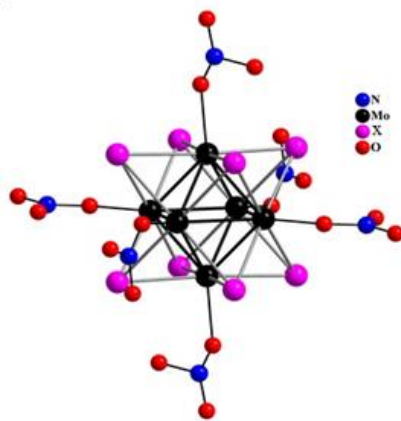
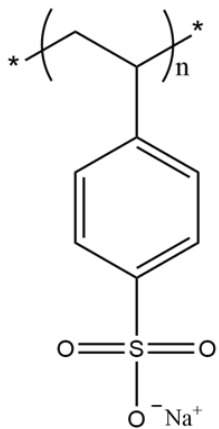
микросферы  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ @PS-SH  
в конфокальном микроскопе

*Полистирольные микросферы биологически инертны*

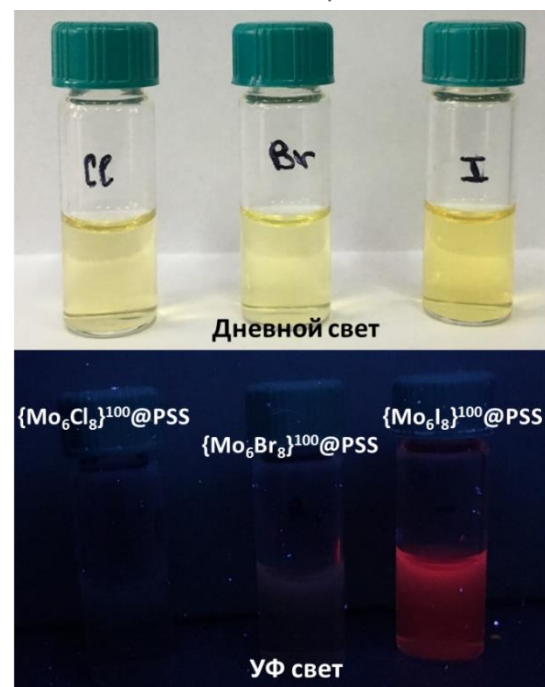
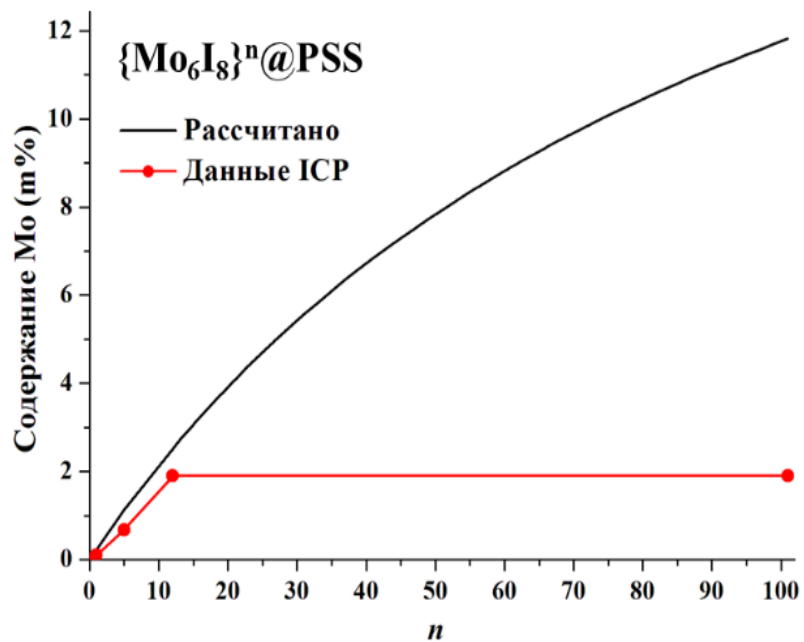
*Проникают в разные клетки путем эндоцитоза (процесс захвата клеткой путем образования мембранных везикул)*

*Могут служить для доставки различных агентов в клетку*





## Полистиролсульфонат натрия



## Биологическая активность

*Материалы проникают в клетки*

*Соединения проявляют фотоиндуцированную цитотоксичность по отношению к клеткам линии Нер-2 (клетки рака гортани человека)*

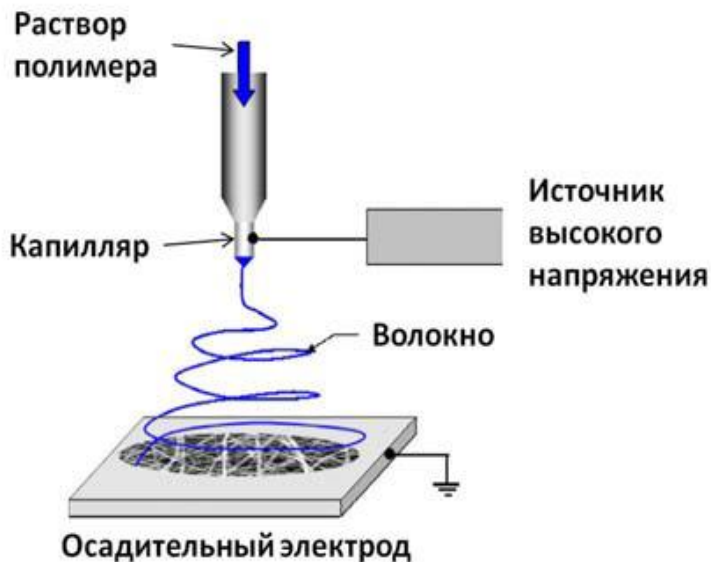
*Материалы обладают большей темновой токсичностью, чем чистый полимер PSS*

*Сопротивление клеток Нер-2 к воздействию  $\{Mo_6X_8\}^{100}@PSS$  заметно выше, чем у клеток HeLa (клетки рака шейки матки)*

**М.А. Шестопапов, ИНХ СО РАН, 2016-2017**

## Как формировать материалы на основе кластеров?

Получение нановолокон полимеров методом электроформования



### “Electrospinning”

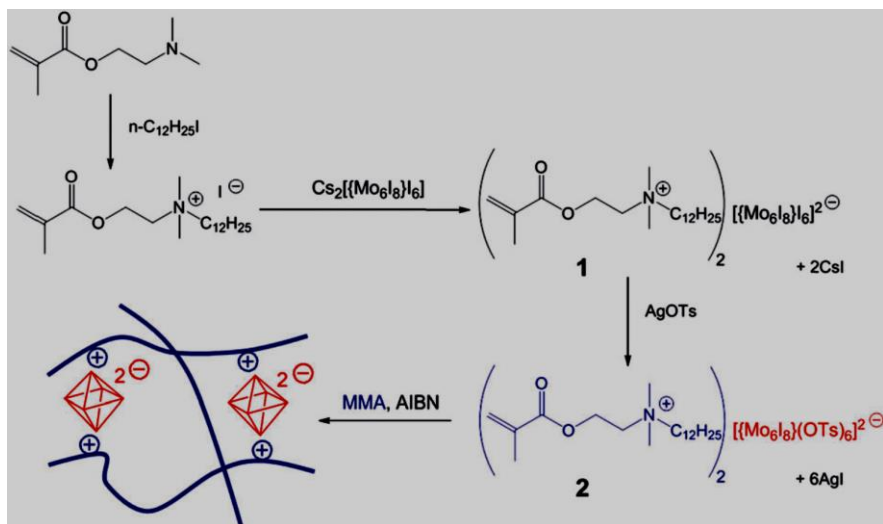
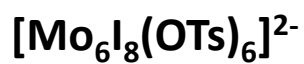
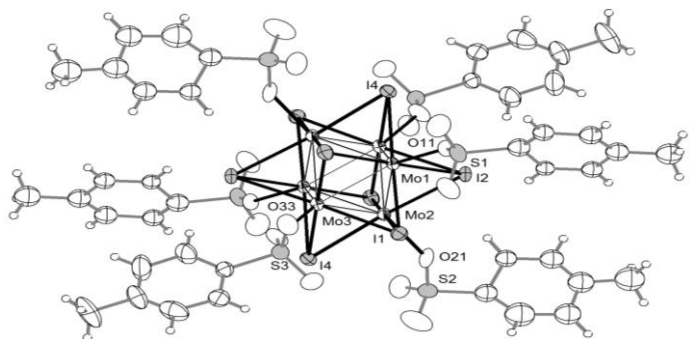
Дешевизна; толщина волокон  $10^3$ - $10^2$  нм  
Возможность вводить люминесцентные материалы

Применение нановолокон – лазеры, волноводы, сенсоры, светодиоды.....

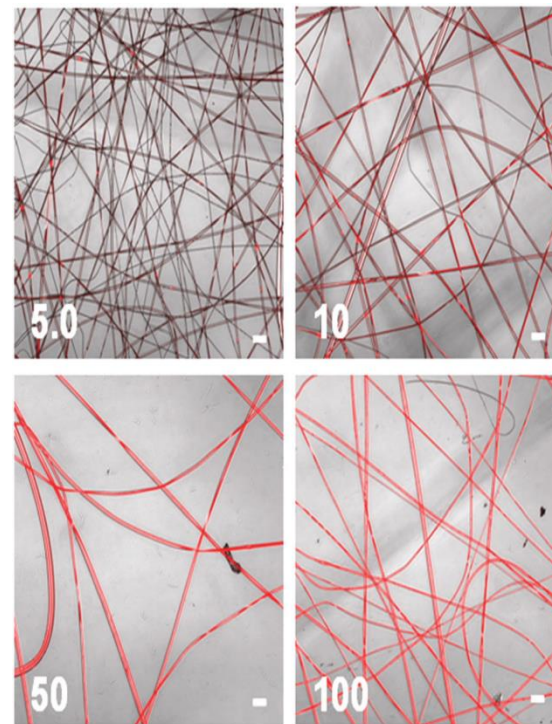
А.Т. Матвеев, И.М. Атанасов, Получение нановолокон методом электроформования, Москва, МГУ, 2010

Электроформование растворов полиуретана и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$  дает волокна, способные генерировать синглетный кислород

*K. Kirakci et al, Eur. J. Inorg. Chem., 2012, 310–311*



**До 10 % по весу кластера, 13-16 кДа**



**Кв. выход 20-22 %**

***M.A. Shestopalov et al. J. Mater. Chem. C, 2016, 4, 497--503***



Проф. В.Е. Федоров



К.х.н. М.А. Михайлов



К.х.н. К.А. Брылев  
К.х.н. М.А. Шестопапов



Dr. Markus Stroebele



Dr. Kaplan Kirakci



Prof. Noboru Kitamura 55