

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФАНО РОССИИ**

На правах рукописи

БРЫЛЕВ Константин Александрович

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ
КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ, ПРИКЛАДНОЙ ПОТЕНЦИАЛ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2018

Список используемых сокращений

- ВЗМО** – высшая занятая молекулярная орбиталь
- ГПХ** – гель-проникающая хроматография
- ДИК** – дифференциальный интерференционный контраст
- ДМСО, DMSO** – диметилсульфоксид
- ДМФА, DMF** – N,N'-диметилформамид
- ДСК** – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ИК** – колебательная спектроскопия
- ИСП-МС** – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
- КЧ** – координационное число
- мас.%** – массовые проценты
- мол.%** – мольные проценты
- МТТ** – бромид 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия
- НСМО** – низшая свободная молекулярная орбиталь
- ППАМ** – модифицированный мальтозой полипропиленаминовый дендример
- ППАМ-Г4** – ППАМ четвертой генераций
- ППАМ-Г5** – ППАМ пятой генераций
- пр.гр.** – пространственная группа симметрии
- ПЭГ** или **PEG** – полиэтиленгликоль
- РСА** – рентгеноструктурный анализ
- РФА** – рентгенофазовый анализ
- cc** – коэффициент корреляции (correlation coefficient)
- ТГА** – термогравиметрический анализ
- ТГФ, THF** – тетрагидрофуран
- ФДТ** – фотодинамическая терапия
- ЦВА** – циклическая вольтамперометрия
- ЭА** – элементный анализ
- ЭДС** – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ЭСИ-МС** – электроспрей масс-спектрометрия
- ЭСП** – электронная спектроскопия поглощения
- ЯМР** – спектроскопия ядерного магнитного резонанса
-
- 1H-ВТА** – 1,2,3-бензотриазол (1H-бензотриазол)
- 2,2'-bpy** – 2,2'-бипиридил
- 3,5-Me₂PzH** – 3,5-диметилпиразол
- 4,4'-bpy** – 4,4'-бипиридин
- ACh** – ацетилхолин

AChE – ацетилхолинэстераза
ADF (Amsterdam Density Functional) – пакет программ для квантово-химических расчетов
AIBN – азобисизобутиронитрил
apy – 4-аминопиридин
БТА – бензотриазолат-ион
DFT – теория функционала плотности (Density-Functional Theory)
en – этилендиамин
 E_{ox} – окислительный потенциал
 E_{red} – восстановительный потенциал
EtOH – этанол
fwhm – полная ширина на половине высоты спектра люминесценции
GPC (Gel-permeation chromatography) – эксклюзионная хроматография
HeLa – клетки аденокарциномы шейки матки человека
Hep2 – клетки аденокарциномы гортани человека
НМАС – метакриловая кислота
НВВ – винилбензойная кислота
IC₅₀ – концентрация полумаксимального ингибирования
 k_{nr} – константа скорости безызлучательного перехода
 k_r – константа скорости излучательного перехода
LMCT – перенос заряда с лиганда на металл (ligand-to-metal charge transfer)
МАС – метакрилат-ион
MeCN – ацетонитрил
MeOH – метанол
ММА – метилметакрилат
mпу – 4-метилпиридин
OTs – *n*-толуолсульфонат-ион
PBS – натрий-фосфатный буфером
PD – полидисперсность
PEt₃ – триэтилфосфин
PhSO₃ – бензолсульфонат
 pK_a – показатель кислотности
PMMA – полиметилметакрилат
PPh₃ – трифенилфосфин
ppу – 4-фенилпиридин
PS – полистирол
PVK – поли-N-винилкарбазол

py – пиридин

pz – пиразин

TBP – 4-(*tert*-бутил)пиридин

***t*-BuCN** – триметилацетонитрил

T_d – температура разложения

T_g – температура стеклования

threo-tab – 1,2S,3S,4-тетрааминобутан

VB – винилбензоат-ион

λ – длина волны

$\lambda_{\text{возб}}$ – длина волны возбуждения

$\lambda_{\text{эм}}$ – длина волны, соответствующая максимуму спектра люминесценции

$\tau_{\text{эм}}$ – время жизни эмиссии

$\Phi_{\text{эм}}$ – квантовый выход эмиссии

Содержание

Введение	9
Глава 1. Обзор литературы	16
1.1. Строение кластерного ядра в октаэдрических кластерных комплексах 4d- и 5d-переходных металлов 5–7 групп периодической системы.....	16
1.2. Общие методы синтеза соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов рения	18
1.2.1. Высокотемпературный ампульный синтез.....	18
1.2.2. Конденсация и перегруппировка кластерных фрагментов.....	22
1.2.3. Реакции деполимеризации	24
1.2.4. Замещение и модификация лигандов	26
1.2.4.1. Замещение и модификация лигандов в кластерном ядре	26
1.2.4.2. Замещение и модификация апикальных (внешних) лигандов	28
1.2.5. Замена катионов в солях анионных кластерных комплексов	36
1.3. Строение соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов рения	38
1.3.1. Строение соединений с ионными или молекулярными структурами	38
1.3.2. Строение соединений с ковалентно связанными кластерными ядрами.....	42
1.3.2.1. Связывание через мостиковые внутренние лиганды	44
1.3.2.2. Связывание непосредственно через мостиковые апикальные лиганды.....	47
1.3.2.2.1. Связывание через халькогенидные и полихалькогенидные лиганды.....	47
1.3.2.2.2. Связывание через органические лиганды.....	51
1.3.2.2.3. Другие примеры мостиковых апикальных лигандов.....	52
1.3.2.3. Связывание через катионы переходных и постпереходных металлов	53
1.3.2.3.1. Связывание через CN-мостики	53
1.3.2.3.2. Другие типы связывания	66
1.4. Люминесцентные свойства октаэдрических металлокластерных комплексов	67
1.4.1. Люминесцентные свойства галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама	68
1.4.2. Люминесцентные свойства халькогенидных кластерных комплексов рения.....	90
1.5. Ожидаемые области применения октаэдрических кластерных люминофоров	106
1.6. Заключение.....	107
Глава 2. Экспериментальная часть	110
2.1. Исходные реагенты и материалы, оборудование и методы исследования.....	110
2.2. Синтез октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения по известным методикам с целью изучения люминесцентных свойств.....	116

2.3. Изучение поведения гексарениевых кластерных комплексов в биологических системах.....	117
2.4. Методики синтеза новых соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов и получения органических полимерных материалов, содержащих люминесцентные октаэдрические кластерные комплексы	119
2.4.1. Реакции халькогалогенидных гексарениевых кластерных комплексов с расплавами органических лигандов.....	119
2.4.2. Синтез октаэдрических кластерных гидроксокомплексов рения и их производных.....	124
2.4.3. Получение органических полимерных материалов, содержащих люминесцентные октаэдрические кластерные комплексы	139
2.4.4. Синтез комплекса Re_6 с амфифильным диблок-сополимером.....	141
Глава 3. Результаты и обсуждение	143
3.1. Синтез, особенности строения и некоторые свойства продуктов реакций халькогалогенидных гексарениевых кластерных комплексов с расплавами органических лигандов.....	145
3.1.1. Комплексы с 3,5-диметилпиразолом	146
3.1.2. Комплексы с трифенилфосфином.....	148
3.1.3. Комплексы с трифениларсином	156
3.1.4. Комплексы с трифенилстибином	157
3.1.5. Другие примеры гексарениевых комплексов с органическими апикальными лигандами, полученных путем замещения галогенидных лигандов в расплавах соответствующих органических веществ.....	157
3.2. Синтез и некоторые физико-химические свойства октаэдрических кластерных гидроксокомплексов рения.....	159
3.2.1. Синтез и строение новых солей щелочных металлов гексагидроксокомплексов $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$	159
3.2.2. Протонирование OH-лигандов в комплексах $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$	164
3.2.3. Взаимодействие гексагидроксокомплексов $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ с катионными комплексами переходных металлов	169
3.2.4. Синтез и строение ренийсодержащих гетерометаллических октаэдрических кластерных гидроксокомплексов.....	173
3.2.5. Замещение апикальных лигандов в комплексах $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ ($Q = S$ или Se) в водных растворах при комнатной температуре.....	178
3.2.5.1. Синтез, строение и свойства азидного комплекса $[Re_6Se_8(N_3)_6]^{4-}$	178
3.2.5.2. Синтез, строение и свойства карбоксилатных комплексов $[Re_6S_8(OOCR)]^{4-}$ ($R = H$ или CH_3).....	180

3.2.6. Химия цианогидроксо кластерных комплексов $[\{Re_6Q_8\}(CN)_n(OH)_{6-n}]^{4-}$ (Q = S, n = 2 или 4; Q = Se, n = 4)	186
3.2.6.1. Синтез, строение и свойства комплекса $[\{Re_6Se_8\}(CN)_4(OH)_2]^{4-}$	186
3.2.6.2. Синтез, строение и свойства комплекса $[\{Re_6S_8\}(CN)_2(OH)_4]^{4-}$	189
3.2.6.3. Протонирование апикальных лигандов в комплексе $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_2]^{4-}$...	193
3.2.7. Замещение апикальных лигандов в комплексах $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4-}$ (Q = S или Se) при повышенной температуре	197
3.2.7.1. Синтез, строение и свойства комплексов $[\{Re_6Q_8\}(SO_3)_6]^{10-}$	197
3.2.7.2. Синтез и строение комплексов с пиридиновыми лигандами	200
3.2.7.3. Синтез, строение и свойства комплексов с бензотриазолатными апикальными лигандами	203
3.2.7.4. Синтез полимеризуемых кластерных комплексов, исходя из <i>транс</i> - $[\{Re_6Q_8\}(TBP)_4(OH)_2]$	207
3.2.7.4.1. Комплекс <i>транс</i> - $[\{Re_6Se_8\}(TBP)_4(MAC)_2]$	207
3.2.7.4.2. Комплексы <i>транс</i> - $[\{Re_6Q_8\}(TBP)_4(VB)_2]$ (Q = S или Se)	208
3.3. Люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов	210
3.3.1. Люминесцентные свойства халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения	210
3.3.1.1. Люминесцентные свойства продуктов реакций халькогалогенидных комплексов с расплавами органических лигандов	210
3.3.1.2. Зависимости спектроскопических свойств и свойств возбужденных состояний гидроксокомплексов $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4-}$ (Q = S или Se) от pH	217
3.3.1.3. Люминесцентные свойства цианогидроксокомплексов	222
3.3.1.4. Люминесцентные свойства рений-осмиевых селенидных октаэдрических кластерных комплексов с апикальными OH-лигандами	226
3.3.1.5. Люминесцентные свойства продуктов замещения апикальных лигандов в гексагидроксокомплексах $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4-}$ (Q = S или Se)	228
3.3.1.6. Люминесцентные свойства продуктов замещения гидроксо-лигандов в комплексах <i>транс</i> - $[\{Re_6Q_8\}(TBP)_4(OH)_2]$	235
3.3.2. Люминесцентные свойства галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена	236
3.3.2.1. Люминесцентные свойства перфторбутиратных комплексов $[\{Mo_6X_8\}(OOC_3F_7)_6]^{2-}$ (X = Cl, Br или I)	237
3.3.2.2. Электрохимические, спектроскопические и фотофизические свойства карбоксилатных комплексов $[\{Mo_6I_8\}(OOCR)]^{2-}$ (R = CH ₃ , C(CH ₃) ₃ , C ₄ H ₉ O, C ₆ H ₅ , C ₁₀ H ₇ , C ₂ F ₅ , CF ₃ или C ₃ F ₇)	240

3.3.2.3. Люминесцентные свойства $\{Mo_6X_8\}^{4+}$ (X = Cl, Br или I) с анионами ароматических сульфоновых кислот в качестве апикальных лигандов.....	248
3.3.2.4. Люминесцентные свойства тиолатного комплекса $[\{Mo_6I_8\}(SC_6F_4H)_6]^{2-}$	250
3.4. Прикладной потенциал люминесцентных октаэдрических металлокластерных комплексов	251
3.4.1. Полимерные материалы, допированные октаэдрическими металлокластерными люминофорами.....	251
3.4.1.1. Сополимеризация метилметакрилата с кластерным комплексом $[\{Re_6Se_8\}(TBP)_4(MAC)_2]$	251
3.4.1.2. Сополимеры $[\{Re_6Q_8\}(TBP)_4(VB)_2]$ (Q = S или Se) с метилметакрилатом, стиролом и винилкарбазолом	257
3.4.1.3. Сополимеризация $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ с метилметакрилатом	262
3.4.2. Гексарениевые кластерные комплексы для биологии и медицины.....	267
3.4.3. Инкапсуляция гексарениевого кластерного комплекса (потенциального препарата) в дендримеры (наноконтейнеры для адресной доставки препарата)	274
3.4.4. Люминесцентный отклик $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4+}$ как сенсорное свойство	278
Основные результаты и выводы	286
Заключение.....	289
Список литературы.....	290

Введение

Актуальность темы. Успехи неорганической химии второй половины XX века в значительной степени связаны с созданием фундаментальных основ кластерной химии. В 1964 г. Ф.А. Коттон ввел термин «кластер» для обозначения веществ, молекулы которых содержат остов из ковалентно связанных друг с другом атомов металла. Становление кластерной химии явилось революционным этапом в химии координационных соединений. Несмотря на то, что химия кластерных комплексов переходных элементов является частью координационной химии, она отличается целым рядом специфических особенностей, которые позволяют рассматривать кластерные соединения в качестве второго поколения координационных комплексов.

Металлам 6 и 7 групп периодической системы присуща склонность к образованию октаэдрических кластерных комплексов с общей формулой $[\{M_6(\mu_3-X)_8\}L_6]^n$, где X и L – внутренние и внешние (апикальные) лиганды соответственно. Наибольшее развитие к настоящему моменту получила химия октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. В ведущих лабораториях мира были получены и охарактеризованы многочисленные соединения на основе таких комплексов с разнообразным лигандным окружением. Одной из важнейших задач, решаемых химиками-синтетиками, является поиск эффективных подходов к контролируемой модификации лигандного окружения, которое обуславливает совокупность физико-химических свойств комплексов. В частности, молекулярные и ионные комплексы на основе кластерных ядер $\{Mo_6(\mu_3-X)_8\}^{4+}$ (X = Cl, Br или I) и $\{Re_6(\mu_3-Q)_8\}^{2+}$ (Q = S или Se) как в растворе, так и в твердом теле поглощают излучение в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (до ~550 нм), ярко люминесцируя в результате в красном и в ближнем инфракрасном спектральных диапазонах с микросекундными временами жизни эмиссии (фосфоресценция), причем фотолюминесценция данных комплексов не деградирует со временем либо в результате повторных циклов «возбуждение-эмиссия». Несмотря на то, что данные соединения представляют большой теоретический и практический интерес, и химия таких комплексов успешно развивается уже много лет, можно констатировать, что исследование их физических свойств, и в частности люминесценции, в значительной степени отстает от развития химии. Именно изучению данного свойства в последние годы уделяется особое внимание, что обусловлено, прежде всего, потенциальной применимостью октаэдрических металлокластерных люминофоров, например, в качестве компонентов различных люминесцентных органических и неорганических материалов, а также солнечных элементов, в качестве сенсоров, фотокатализаторов, маркеров для биовизуализации, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и др.

Хотя в публикациях неоднократно высказывались предположения о возможных областях применения люминесцентных свойств кластерных комплексов, в подавляющем

большинстве случаев авторы ограничивались лишь предсказанием, без экспериментальных подтверждений обоснованности высказанного предположения.

Цель работы. Цель работы состоит в разработке эффективных методов синтеза ионных и молекулярных октаэдрических кластерных комплексов рения, изучении влияния лигандного окружения и экспериментальных условий на люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов и демонстрации прикладного потенциала октаэдрических металлокластерных люминофоров.

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

- поиск новых подходов к замещению апикальных лигандов в октаэдрических кластерных комплексах рения;
- разработка методов синтеза водорастворимых октаэдрических кластерных комплексов рения;
- изучение состава, строения и свойств полученных соединений;
- детальное изучение люминесцентных свойств октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения и галогенидных комплексов молибдена как в растворах, так и в твердом теле и выявление факторов, влияющих на спектроскопические и фотофизические свойства данных комплексов;
- разработка методов получения и изучение полимерных материалов, допированных кластерными люминофорами;
- исследование поведения октаэдрических кластерных комплексов рения в биологических системах (эксперименты с клеточными линиями).

Научная новизна работы. Впервые синтезировано и исследовано 61 новое соединение на основе октаэдрических кластерных комплексов рения, строение 54 из которых установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Разработан оригинальный эффективный подход к введению органических лигандов в октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения, заключающийся во взаимодействии солей халькогалогенидных кластерных комплексов с расплавами органических веществ, способными выступать в качестве лигандов, в результате чего образуются либо ионные комплексы с гомолептическим лигандным окружением, либо нейтральные гетеролептические комплексы, что определяется природой органического лиганда.

Продемонстрировано, что ОН-лиганды в гидроксо- и цианогидроксокомплексах в водных растворах могут быть обратимо протонированы либо замещены на различные неорганические и органические лиганды, то есть данные комплексы являются удобными прекурсорами для проведения реакций лигандного обмена.

Установлено, что взаимодействие гексагидроксикомплексов с муравьиной и уксусной кислотами, а также с азидом натрия уже при комнатной температуре приводит к замещению всех шести ОН-лигандов на карбоксилат- или азид-ионы. Полученные формиатный и ацетатный комплексы являются первыми структурно охарактеризованными примерами Re_6 комплексов с апикальными карбоксилатными лигандами, а формиатный комплекс является первым структурно охарактеризованным примером какого бы то ни было комплекса рения с монодентатно координированными формиат-ионами.

Записаны спектры люминесценции и определены фотофизические характеристики для ранее неисследованных 46 халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения (получены данные для 25 комплексов в растворах и 32 комплексов в твердом теле), гетерометаллического рений осмиевого кластерного комплекса в водном растворе и 16 галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена (получены данные для 16 комплексов в растворах и 14 комплексов в твердом теле). Впервые изучены люминесцентные свойства Re_6 комплексов со смешаннолигандным кластерным ядром и гетерометаллических октаэдрических кластерных комплексов.

Для гексарениевых кластеров показано, что: комплексы с гомолептическим кластерным ядром характеризуются существенно более высокими фотофизическими параметрами, чем с гетеролептическим; в трифенилфосфиновых комплексах $\lambda_{эм}$ смещается в длинноволновую область спектра, а значения $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ уменьшаются при «увеличении» апикального галогенидного лиганда (для комплексов с одинаковым кластерным ядром) или внутреннего халькогенидного лиганда (для комплексов с одинаковыми внешними лигандами).

Впервые показано, что замещение апикальных лигандов в комплексах $[\{Mo_6X_8\}X_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br$ или I) на анионы карбоновых и ароматических сульфоновых кислот приводит к сужению и гипсохромному сдвигу полосы эмиссии, сопровождаемым значительным увеличением $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ для $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$ и $\{Mo_6I_8\}^{4+}$, но уменьшением для $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$.

Обнаружено, что окислительно-восстановительные потенциалы и энергия эмиссии ($\nu_{эм}, cm^{-1}$) для комплексов $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ с апикальными карбоксилатными лигандами обратно пропорциональны значениям показателей кислотности (pK_a) соответствующих карбоновых кислот; комплексы с перфторированными алифатическими карбоксилатными лигандами характеризуются большими значениями $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$, чем с углеводородными.

Разработаны подходы к созданию полимерных органических люминесцентных материалов, допированных металлокластерными люминофорами: сополимеризация кластера с органической матрицей через полимеризуемые апикальные лиганды либо растворение анионного комплекса в катионной полимерной матрице, полученной сополимеризацией выбранного мономера с катионом кластерного комплекса.

Впервые показано, что гексарениевые кластерные комплексы обладают хорошим потенциалом для использования в биологии и медицине: комплексы способны проникать через клеточную мембрану, подавление размножения клеток (цитотоксический эффект) наблюдается лишь при концентрациях, заметно превышающих используемые в практических биологических приложениях.

На примере мониторинга катализируемого ацетилхолинэстеразой гидролиза ацетилхолина продемонстрировано, что люминесцентный отклик гидрокомплекса может быть использован в качестве сенсорного свойства.

Методология работы. Данная работа выполнена в области координационной химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. В рамках работы основное внимание было уделено синтезу и характеристике новых соединений на основе октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, изучению люминесцентных свойств халькогенидных гексарениевых и галогенидных гексамолибденовых кластерных комплексов, получению и изучению органических полимерных материалов допированных октаэдрическими металлокластерными люминофорами, а также изучению поведения кластерных комплексов в биологических системах. Для достоверной характеристики полученных соединений и материалов в работе использовались следующие методы: рентгеноструктурный, рентгенофазовый и элементный анализы, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, колебательная спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, электроспрей масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P , гель-проникающая хроматография, люминесцентная спектроскопия. Для моделирования электронного строения кластерных комплексов и интерпретации спектроскопических и фотофизических свойств использовались квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности. Детальное изучение люминесцентных свойств, включающее запись скорректированных спектров люминесценции, определения квантовых выходов и времени жизни эмиссии при комнатной и низких температурах проводилось в лаборатории аналитической химии Хоккайдского университета (Япония). Получение и изучение допированных люминесцентными кластерными комплексами полимерных материалов проводились в сотрудничестве с Университетом Ренн 1 (Франция), Университетом Астана и Университетом Халла (Англия). Эксперименты по изучению поведения гексарениевых кластерных комплексов в биологических системах проводились на модельных клеточных линиях (эксперименты *in vitro*) в сотрудничестве с Женским Университетом EWha (Республика Корея), Новосибирским Государственным Университетом и Институтом Клинической и Экспериментальной Лимфологии СО РАМН. Инкапсулированные кластерными комплексами модифицированные мальтозой полипропиленаминовые дендримеры были получены и

изучены в рамках сотрудничества с Научно-исследовательским Центром Дрезден-Россендорф (Германия). Эксперименты по мониторингу ферментативного гидролиза ацетилхолина через люминесцентный отклик кластерного комплекса проводили совместно с Институтом Органической и Физической Химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе получена фундаментальная информация о методах синтеза, особенностях строения и некоторых физико-химических свойствах октаэдрических кластерных комплексов рения, детально изучены люминесцентные свойства представительной серии галогенидных молибденовых и халькогенидных рениевых октаэдрических кластерных комплексов, а также поведение гексарениевых кластерных комплексов в биологических системах. Разработанные эффективные подходы к замещению галогенидных и гидроксидных апикальных лигандов в Re_6 кластерах, позволяющие получать гомолептические либо гетеролептические комплексы с определенным расположением лигандов вокруг кластерного ядра. Данные подходы могут быть распространены на получение других комплексов с широким набором лигандов.

При систематическом изучении люминесцентных свойств выявлены некоторые зависимости спектроскопических и фотофизических параметров от внешнего и внутреннего лигандного окружения металлокластера, что может быть использовано при планировании синтетической модификации определенного кластера, направленной на "подстройку" люминесцентных характеристик под конкретные задачи.

Впервые продемонстрированные на линиях клеток способность октаэдрических кластерных комплексов рения проникать через клеточные мембраны и отсутствие цитотоксического эффекта при традиционно используемых в практических биологических приложениях концентрациях открывают путь для детального изучения гексарениевых кластерных люминофоров в качестве маркеров для биовизуализации и фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии.

Данные по кристаллическим структурам соединений, полученных в рамках настоящей работы, депонированы соответственно в базы структурных данных неорганических (Inorganic Crystal Structure Database) и органических (Cambridge Structural Database) соединений и доступны для научной общественности.

Результаты работы расширяют объем знаний в области кластерной химии рения и молибдена. Часть полученных данных используется в лекционном курсе д.х.н., профессора В.Е. Федорова "Кластерные соединения", читаемом студентам-химикам 4 курса ФЕН НГУ.

На защиту выносятся:

– новый эффективный подход к замещению апикальных лигандов в халькогалогенидных октаэдрических кластерных комплексах рения;

– оригинальные данные по методикам синтеза, строению и физико-химическим свойствам новых гомо- и гетеролептических Re_6 комплексов с различными неорганическими и органическими лигандами, а также гетерометаллических октаэдрических кластерных рений-осмиевых гидроксо- и аквагидроксокомплексов;

– данные по спектроскопическим и фотофизическим свойствам серии галогенидных молибденовых, халькогенидных и халькогалогенидных рениевых, а также селенидных рений-осмиевых октаэдрических кластерных комплексов;

– зависимости спектроскопических и фотофизических свойств указанных комплексов как от лигандного окружения кластера, так и от экспериментальных условий;

– методики получения и свойства полимерных органических люминесцентных материалов, допированных металлокластерными люминофорами;

– особенности поведения гексарениевых кластерных комплексов в биологических системах, выявленные в серии экспериментов на клеточных линиях;

– результаты изучения люминесцентного отклика кластерного комплекса в качестве сенсорного свойства.

Личный вклад автора в работу. Цель и задачи работы, а также пути их решения определены и сформулированы соискателем с учетом советов д.х.н., профессора В.Е. Федорова и д.х.н. Ю.В. Миронова (ИНХ СО РАН). Разработка методик синтеза новых октаэдрических кластерных комплексов рения, определение их строения и изучение физико-химических свойств, получение и характеристика полимерных материалов, допированных металлокластерными люминофорами, подготовка образцов для изучения биологических свойств, анализ и обобщение полученных результатов, а также подготовка статей к публикации были осуществлены при непосредственном участии автора. Автор лично синтезировал, проводил рентгеноструктурный анализ и расшифровывал структуры значимой части обсужденных в работе соединений. Люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов рения и молибдена в растворах и в твердом теле (запись спектров люминесценции, определение квантовых выходов и времен жизни эмиссии) были изучены лично соискателем в группе профессора Нобору Китамуры (Хоккайдский университет, Япония).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях и семинарах: 2005 Summer Symposium of the Korean Chemical Society (Каньин, 2005); 11th Asian Chemical Congress (Сеул, 2005); 96th, 97th, 98th National Meeting of the Korean Chemical Society (Вонджу, 2005; Коян, 2006; Кванджу, 2006); 14th International Symposium on Intercalation Compounds (Сеул, 2007); 13th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (Вена, 2007); 58th, 59th, 66th Symposium on Coordination

Chemistry of Japan (Каназава, 2007; Нагасаки, 2009; Фукуока, 2016); Ist, IInd, IIIrd, IVth International Workshop on Transition Metal Clusters (Ренн, 2008; Ростов, 2010; Беникасим, 2012; Новосибирск, 2014); 89th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan (Чиба, 2009); 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (Саппоро, 2009); XXIV Международная Чугаевская Конференция по Координационной Химии (Санкт-Петербург, 2009); IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and their Synthesis (Фудан, 2009); VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров (Новосибирск, 2012); VIII Международная конференция "Спектроскопия координационных соединений" (Туапсе, 2011); XXV Международная Чугаевская Конференция по Координационной Химии (Суздаль, 2011); IDEMAT: Franco-Siberian Workshop (Ренн, 2013); XXVI Международная Чугаевская Конференция по Координационной Химии (Казань, 2014); IUPAC 2015, 45th World Chemistry Congress (Пусан, 2015); "Global Nanotechnology Congress and Expo" Nanotech-2016 (Дубай, 2016); 42nd International Conference on Coordination Chemistry (Брест, 2016); CLUSPOM-1: International Workshop on Metal Atom Clusters and POM Chemistries (Ренн, 2016).

Публикации. Результаты работы опубликованы в профильных российских (6 статей и 1 обзор) и международных (23 статьи и 1 обзор) журналах. Все журналы входят в списки индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ. Кроме того, результаты представлены в тезисах 57 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 325 страницах, включая 167 рисунков и 50 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (420 источников).

Диссертационная работа выполнялась в рамках планов научно-исследовательской работы ИНХ СО РАН, а также при поддержке грантов РФФИ (05-03-08090-офи_а, 05-03-32745-а, 08-03-00267-а, 09-03-92004-ННС_а, 09-03-92100-ЯФ_а, 11-03-00157-а).

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Строение кластерного ядра в октаэдрических кластерных комплексах 4d- и 5d-переходных металлов 5–7 групп периодической системы

Количество работ, посвященных изучению октаэдрических кластерных комплексов 4d- и 5d-переходных металлов, таких как ниобий, тантал, молибден, вольфрам и рений, велико и постоянно растет. Помимо множества статей к настоящему времени опубликовано несколько обобщающих обзоров по разным классам октаэдрических комплексов и направлениям их исследований [1-22].

Среди октаэдрических кластерных комплексов преобладают два типа структур кластерных ядер с идеализированной O_h симметрией: $\{M_6(\mu_3-Q)_8\}$ (тип I) и $\{M_6(\mu_2-Y)_{12}\}$ (тип II) (Рис. 1).

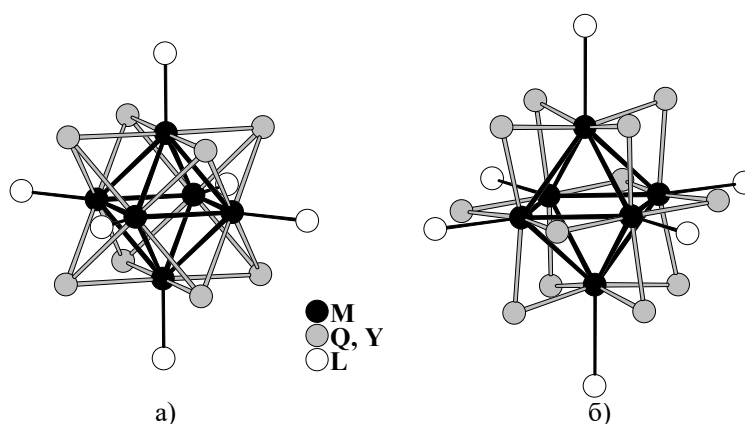


Рис. 1. Строение октаэдрических кластерных комплексов $[\{M_6(\mu_3-Q)_8\}L_6]$ (а) и $[\{M_6(\mu_2-Y)_{12}\}L_6]$ (б) с кластерными ядрами $\{M_6(\mu_3-Q)_8\}$ и $\{M_6(\mu_2-Y)_{12}\}$ соответственно

В комплексах типа I (Рис. 1а) октаэдр M_6 вписан в куб Q_8 таким образом, что атомы Q находятся над треугольными гранями октаэдра, то есть являются μ_3 -лигандами. Каждый атом металла в кластерном ядре $\{M_6(\mu_3-Q)_8\}$ дополнительно координирует по одному лиганду L с образованием либо полимерных соединений, либо комплексов (нейтральных или ионных) состава $[\{M_6(\mu_3-Q)_8\}L_6]$, где L может быть таким же атомом, что и Q , или лигандом другого типа. Такое строение кластерного ядра присуще шестиядерным комплексам ниобия ($Q = I$), молибдена или вольфрама ($Q = Cl, Br, I, S, Se, Te$, а также комплексы, в ядре которых один или несколько атомов галогена замещены на кислород), технеция ($Q = S, Se$ или Te) и рения ($Q = S, Se, Te$, а также комплексы, в ядре которых один или несколько атомов халькогена замещены на кислород или галоген). Кроме того, известны гетерометаллические (например, ниобий-молибденовые, молибден-рениевые, рений-осмиевые) октаэдрические комплексы с ядром $\{M_6(\mu_3-Q)_8\}$.

В комплексах типа II (Рис. 1б) два атома металла, принадлежащие одному ребру октаэдра M_6 , связаны мостиковым μ_2 -лигандом Y , который располагается над соответствующим ребром. Подобно комплексам I, каждый атом металла в кластерном ядре $\{M_6(\mu_2-Y)_{12}\}$ коор-

динирует дополнительно по одному лиганду L с образованием ионных либо нейтральных комплексов состава $[\{M_6(\mu_2-Y)_{12}\}L_6]$, где L может быть таким же атомом, что и Y, или лигандом другого типа. Такое строение кластерного ядра свойственно шестиядерным комплексам ниобия ($Y = F, Cl, Br$, а также комплексы со смешаннолигандными по галогену кластерными ядрами, включая иодсодержащие, и комплексы, в ядре которых один или несколько атомов галогена замещены на кислород) и тантала ($Y = Cl, Br$, а также комплексы, в ядре которых один или несколько атомов галогена замещены на кислород).

Дальнейший обзор литературы будет посвящен кластерным комплексам с ядрами типа I (Рис. 1а). В частности, будут рассмотрены описанные к моменту начала данной работы типовые методы синтеза и модификации октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения и некоторые особенности строения соединений на их основе, люминесцентные свойства галогенидных M_6 ($M = Mo$ или W) и халькогенидных Re_6 комплексов и ожидаемые области применения таких люминофоров.

Детальное строение рассматриваемых кластерных комплексов, описываемых общей формулой $[\{M_6(\mu_3-Q)_8\}L_6]$, наглядно может быть отображено схемой, приведенной на Рис. 2: кластерный комплекс представляет собой октаэдрический металлокластер M_6 (а), каждая грань которого координирована μ_3-Q лигандами (б), образующими внутреннее координационное окружение комплекса (октаэдр M_6 вписан в куб Q_8); дополнительно каждый атом металла координирован неорганическим или органическим апикальным лигандом L (в). Апикальные лиганды L, которые, при отсутствии связей с имеющимися у ионного кластерного комплекса противоионами или соседними кластерными комплексами, иногда также называют терминальными, образуют внешнюю координационную сферу комплекса.

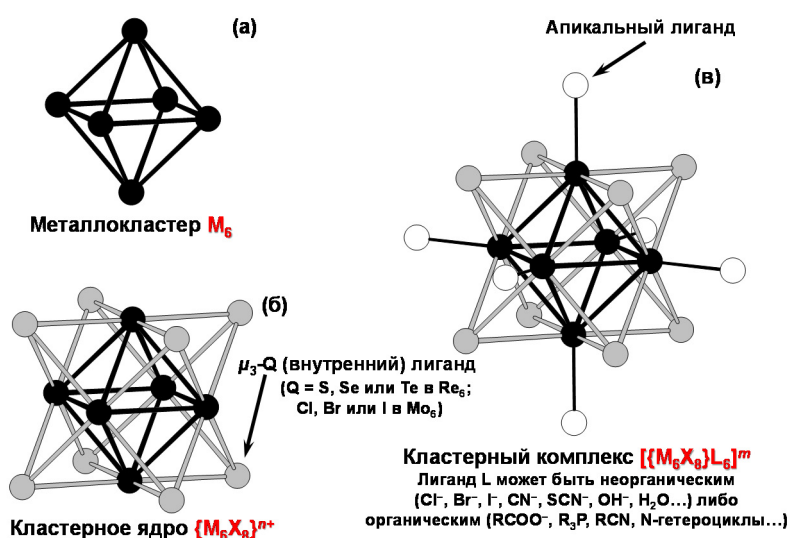


Рис. 2. Детализированное строение галогенидных октаэдрических комплексов молибдена и халькогенидных гексарениевых комплексов, описываемых общей формулой $[\{M_6(\mu_3-Q)_8\}L_6]$

1.2. Общие методы синтеза соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов рения

Все известные методы синтеза октаэдрических кластерных соединений рения можно условно разделить на 5 основных групп:

- высокотемпературный ампульный синтез из простых веществ, галогенидов и халькогенидов металлов;
- конденсация и перегруппировка кластерных фрагментов;
- реакции деполимеризации предварительно синтезированных соединений, содержащих в своем составе октаэдрическое кластерное ядро;
- замещение и модификация внутренних и апикальных лигандов;
- замена катионов в солях анионных кластерных комплексов.

Ниже мы опишем более подробно каждый из указанных синтетических подходов. Поскольку кластерные комплексы имеют достаточно сложное строение (металлокластер с внутренним и внешним лигандным окружением, состоящими из восьми и шести лигандов соответственно), то аналитические и спектроскопические методы, которые являются достаточными для определения строения моноядерных комплексных соединений, в большинстве случаев не позволяют с уверенностью охарактеризовать строение новых кластерных комплексов. Требуется проведение рентгеноструктурного анализа. Поэтому перед химиками синтетиками, работающими с такими объектами, стоит задача не просто подобрать условия синтеза, в результате которого получился бы продукт, отличающийся по составу от исходного соединения, но часто необходимо найти подход к получению кристаллического вещества, из которого можно было бы отобрать кристалл, пригодный для РСА.

1.2.1. Высокотемпературный ампульный синтез

Высокотемпературный ампульный синтез – это единственный способ получения гексарениевых халькогенидных кластерных комплексов из доступных реагентов. На сегодняшний день неизвестны альтернативные методики (например, реакции в растворах при комнатной температуре или сольвотермальные реакции), которые позволяли бы получить такие комплексы из коммерчески доступных элементарного рения, оксидов или высших галогенидов рения.

Этот метод хорошо известен в химии твердого тела и широко применяется для синтеза кластерных соединений. Метод основан на том, что если какая-либо фаза термодинамически стабильна в данной системе при выбранных условиях синтеза, то она может быть получена из любых стартовых материалов, которые обеспечивают необходимую стехиометрию. Поэтому, в качестве исходных веществ могут быть использованы не только про-

стые вещества, но и их соединения. В англоязычной литературе такой подход зачастую называют «self-assembly» («самосборка»).

Типовая методика синтеза состоит в следующем: в кварцевую ампулу загружают исходные реагенты, после чего ампулу вакуумируют и запаивают. Если необходимо, перед вакуумированием ампулу охлаждают жидким азотом, чтобы избежать потерь летучих компонентов. Запаиваемую ампулу помещают в печь и нагревают по выбранному режиму, для завершения реакции реакцию смесь выдерживают при высокой температуре необходимое время.

В некоторых случаях в реакцию смесь добавляют небольшой избыток (5-10%) тех реагентов, которые необходимы для компенсации образования в условиях синтеза побочных газообразных продуктов. Синтезируемые соединения находятся с ними в равновесии, поэтому газотранспортные реакции, которые характерны для подобных систем, могут протекать без добавления каких-либо сторонних транспортных агентов, и, в некоторых случаях, кристаллы, пригодные для РСА, могут образовываться прямо в процессе синтеза. В тех случаях, когда их качество неудовлетворительно или получается мелкокристаллический порошок, кристаллы для РСА могут быть получены в ходе газотранспортных реакций в двухзонных печах.

Известно множество примеров синтеза кластеров рения методом самосборки. Так, в группе профессора В. Бронгера (W. Bronger) был получен целый ряд тройных халькогенидных кластерных комплексов рения $M_xRe_6Q_n$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Eu$; $Q = S, Se$; $n = 11, 12, 13, 14, 15$) [23-34]. Подход, который был предложен и эффективно эксплуатировался группой Бронгера, заключался в пропускании сероводорода или селеноводорода (либо паров серы или селена в токе водорода или аргона) над смесью, включающей карбонат металла (в синтезе $Eu_2Re_6S_{11}$ вместо карбоната использовался оксид Eu_2O_3 [26]) и порошок металлического рения, при температурах 800–1400°C. Так, например, соединения $Rb_{10}Re_6S_{14}$ и $Cs_{10}Re_6S_{14}$ были получены пропусканием паров серы в токе водорода над смесью карбоната щелочного металла и рения, взятых в мольном соотношении 5:1 при температуре 800°C [31].

Полимерные халькогалогениды рения $Re_6S_8Cl_2$, $Re_6S_8Br_2$ и $Re_6Se_8Br_2$ были получены при температурах 1000–1100°C исходя из смеси стехиометрических количеств рения и халькогена, в избытке соответствующего галогена [35-37]. Однако селенохлорид рения $Re_6Se_8Cl_2$ был синтезирован путем выдерживания в течение суток запаиваемой в ампулу стехиометрической смеси Re, Se и $ReCl_5$ при температуре 1100°C [38].

Было показано, что строением образующегося соединения можно управлять посредством введения в реакцию систему различных количеств галогенидов щелочных металлов или таллия: чем выше содержание галогенидов указанных металлов в пересчете на

рений, тем ниже размерность образующегося соединения (от полимерных структур до ионных). Например, в зависимости от содержания хлоридов цезия или таллия в исходной смеси, состоящей из Re, ReCl₅, Q (Q = S или Se) и MCl (M = Cs или Tl), при 900°C были получены полимерные соединения MRe₆Q₈Cl₃, M₂Re₆Q₈Cl₄ или растворимые соли M₄[{Re₆Q₈}Cl₆]·MCl [39]. Альтернативным способом получения комплекса [{Re₆S₈}Cl₆]⁴⁻ в виде соли K₄[{Re₆S₈}Cl₆]·KCl является реакция между KCl, Re, S и S₂Cl₂ (850°C, 7 дней) [40]. Серия соединений, описываемых общей формулой Cs_nRe₆Q₈X_{2+n} (n = 1, 2, 4–6; Q = S или Se; X = Br или I), была получена при 800–850°C исходя из Re, Q, X₂ и CsX, взятых в соответствующих конкретным формулам стехиометрических соотношениях [41].

Теллурид рения Re₆Te₁₅ был синтезирован из металлического рения и теллура нагреванием в вакуумированной кварцевой ампуле при температуре 800°C в течение двух недель [42].

В результате реакции пентахлорида рения ReCl₅ с теллуrom, взятых в соотношении 1:3, запаянных в ампулу и нагретых до 450°C, были получены два соединения Re₆Te₁₆Cl₁₈ и Re₆Te₁₆Cl₆, которые могут также быть описаны формулами [{Re₆Te₈}(Te₈Cl₁₈)] и [{Re₆Te₈}(Te₆)(TeCl₃)₂] соответственно [43]. Соединения были выделены из одной реакционной смеси и различались по форме кристаллов. Примечательной особенностью этой работы является выделение новых, не описанных ранее лигандов: Te₆, (Te₈Cl₁₈)²⁻ и (TeCl₃)⁻.

Халькоцианидные полимерные соединения K₄Re₆S₁₀(CN)₂ и K₄Re₆Se₁₀(CN)₄ были получены в реакции соответственно ReS₂ и ReSe₂ с KCN (мольное соотношение ReQ₂:KCN = 1:2). Реакции проводились выдерживанием смеси исходных веществ, запаянных в кварцевые ампулы, в течение 2 суток при 800°C (для K₄Re₆S₁₀(CN)₂) и 650°C (для K₄Re₆Se₁₀(CN)₄) [44]. Отметим, что в противовес K₄Re₆Se₁₀(CN)₄, полученному с выходом 86%, соединение K₄Re₆S₁₀(CN)₂ было выделено лишь в количестве нескольких кристаллов. Позже было осуществлено систематическое изучение системы «ReS₂ + KCN»: проведена серия высокотемпературных ампульных реакций между ReS₂ и KCN, загружаемых в мольных соотношениях от 1:2 до 1:20, в температурном диапазоне от 600 до 800°C [45]. Было показано, что фактором, определяющим строение образующегося в реакции соединения, является температура, а мольное соотношение прекурсоров заметной роли не играет: при температуре ниже 650°C образуется калиевая соль тиоцианидного октаэдрического комплекса [{Re₆S₈}(CN)₆]⁴⁻, который при температуре 700°C трансформируется в оригинальный биоктаэдрический комплекс [{Re₁₂CS₁₇}(CN)₆]⁸⁻ (Рис. 3), устойчивый до 800°C. В то же время, в реакции между ReS₂ и KCN, но в присутствии CsCl, при 650°C образуется с количественным выходом полимерное соединение Cs₄[{Re₆S₈}(CN)₄S_{2/2}] [46].

Помимо соединений с кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$, методом высокотемпературного ампульного синтеза были получены несколько соединений на основе различных гетерометаллических халькогенидных ренийсодержащих октаэдрических кластерных комплексов. Так, соединения $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{S}_8$, $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{Se}_8$ и $\text{Mo}_4\text{Re}_2\text{Te}_8$, изоструктурные относящемуся к фазам Шевреля селениду молибдена Mo_6Se_8 , были синтезированы путем выдерживания запаянных кварцевых ампул со стехиометрическими загрузками соответствующих простых веществ при 1200–1300°C в течение 24 часов [47]. Полимерное соединение состава $\text{K}_6[\{\text{Mo}_3\text{Re}_3\text{S}_8\}(\text{CN})_5]$ было получено в реакции между эквимольными количествами MoS_2 и ReS_2 в расплаве избытка цианида калия (ампула выдерживалась в печи при 750°C в течение 8 дней) [48].

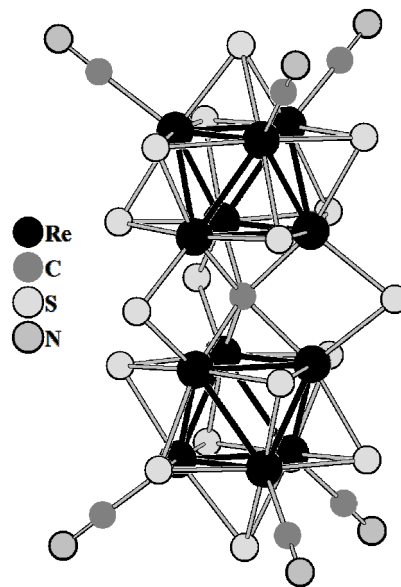


Рис. 3. Строение кластерного комплекса $[\{\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}\}(\text{CN})_6]^{8-}$

Кроме октаэдрических молибден-рениевых кластерных комплексов, в литературе описаны шестиядерные халькогенидные рений-осмиевые комплексы, синтезы которых проводились по методикам, аналогичным разработанным ранее для гексарениевых комплексов. Так, путем пропускания при 850°C паров серы в токе водорода над смесью рения, осмия и карбоната цезия, взятыми в мольном соотношении 5:1:10, было получено соединение $\text{Cs}_3\text{Re}_5\text{OsS}_{11}$, содержащее комплекс с гетерометаллическим кластерным ядром $\{\text{Re}_5\text{OsS}_8\}^{3+}$ [49]. Манипулируя стехиометрией Re, ReCl_5 , Os, Se и CsCl , по аналогии с ранее проведенными синтезами гексарениевых кластерных комплексов, американские исследователи при 850-875°C синтезировали и охарактеризовали серию соединений $\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\text{Cl}_4$, $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]$ и $\text{K}_2[\{\text{Re}_3\text{Os}_3\text{Se}_8\}\text{Cl}_6][\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_7\text{Cl}\}\text{Cl}_6]$, отличающихся соотношением рения и осмия в кластерном ядре [50].

Также в литературе описаны методики синтеза различных октаэдрических рениевых кластерных комплексов со смешаннолигандными (гетеролептическими) кластерными ядрами. Отметим, что минимальное количество атомов халькогена в кластерном ядре известных комплексов такого типа равняется 4. Соединения с молекулярными структурами $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_{10}$ и $\text{Re}_6\text{Q}_4\text{Br}_{10}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) были получены при 780-850°C исходя из смесей «3,6Re + 3Se + 2,4ReCl₅» и «6Re + 4(S или Se) + Br₂ (небольшой избыток)» соответственно [51]. В результате взаимодействия стехиометрических количеств «KBr + 6Re + 5S + 4Br₂» или «KCl + 4,4Re + 1,6ReCl₅ + 5Se» при 800-900°C были получены соли $\text{KRe}_6\text{S}_5\text{Br}_9$ и $\text{KRe}_6\text{Se}_5\text{Cl}_9$ [52, 53]. Серия тиохлоридных комплексов различного строения с ядрами

$\{\text{Re}_6\text{S}_{6,5}\text{Cl}_{1,5}\}$, $\{\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_3\}$ и $\{\text{Re}_6\text{S}_4\text{Cl}_4\}$ была получена при 825–850°C исходя из различных соотношений RbCl, Re, ReCl_5 и S [54]. Полимерные тиобромид и селенохлориды состава $\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}_4$, $\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_8$ и $\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Cl}_6$ были синтезированы исходя из металлического рения, серы или селена и брома (10% избыток) либо пентахлорида рения при температурах 800-950°C [55]. Соли $\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$, $\text{Cs}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$, $\text{Rb}_3[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]$ и $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]$ были получены при температурах 800-1000°C из стехиометрических количеств Re, S или Se, Br_2 и MBr ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ или Cs) [56-59]. Серия соединений, описываемых общей формулой $\text{M}[\{\text{Re}_6\text{Q}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}$ или Zn и $\text{Q} = \text{S}$; $\text{M} = \text{Ca}$ или Mg и $\text{Q} = \text{Se}$), была синтезирована в реакциях между стехиометрическими количествами Re, ReCl_5 , соответствующих Q и MCl_2 , которые спрессовывались в таблетки, и таблетки в запаянных кварцевых ампулах выдерживались 36 часов в печи при 825°C [60].

В работе [61] методами ЯМР-спектроскопии и рентгенофазового анализа было изучено фазообразование в системах Re–Se–Br–MBr ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ или Cs). Показано, что основными продуктами реакций, протекающих в расплаве галогенидов щелочных металлов, являются полимерные комплексы $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ и $\text{M}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_4$ ($\text{M} = \text{Cs}$ или Rb) и соли кластерных анионов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]^{3-}$. Установлено влияние катиона щелочного металла на состав и соотношение образующихся продуктов.

Калиевая соль димерного кластерного аниона $\text{K}_4[(\{\text{Re}_6\text{S}_5\text{OCl}_2\}\text{Cl}_5)_2\text{O}]$ была получена по следующему алгоритму: рассчитанные количества рения, пентахлорида рения, хлорида калия и серы в инертной атмосфере были спрессованы в таблетку, которая была помещена в кварцевую ампулу. Затем в ампулу, с целью гидролиза ReCl_5 , приводящего к образованию HReO_4 , ReO_2 и HCl , были аккуратно сконденсированы микроколичества воды, и через 10 минут ампула была вакуумирована и запаяна. Ампулу выдерживали в печи при 850°C в течение 4 дней [62].

Молекулярный комплекс $[\{\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_4(\text{TeCl}_2)_2]$ с неописанными ранее апикулярными лигандами TeCl_2 был получен при 450°C из взятых в мольном соотношении 1:2 пентахлорида рения и теллура [63]. В то же время было показано, что выдерживание запаянной ампулы с эквимольной смесью пентахлорида рения и теллура при температуре 500°C в течение 24 часов приводит к образованию молекулярного соединения $[\{\text{Re}_6\text{Te}_4\text{Cl}_4\}\text{Cl}_6]$ [64].

1.2.2. Конденсация и перегруппировка кластерных фрагментов

Количество публикаций, описывающих синтез октаэдрических кластерных комплексов рения из кластерных комплексов меньшей нуклеарности, что трактуется как конденсация либо перегруппировка кластерных фрагментов, невелико по сравнению с обилием статей по реакциям самосборки. Однако это не умаляет значимость данных работ.

Под конденсацией подразумевается образование кластеров определенной нуклеарности из кластеров с меньшей нуклеарностью. Так, на Рис. 4 в качестве примера

приведена схема конденсации трех биядерных кластеров или двух трехъядерных (треугольных) в октаэдрический. Особенностью известных реакций конденсации является более низкая, по сравнению с реакциями самосборки, температура, необходимая для получения целевого продукта.

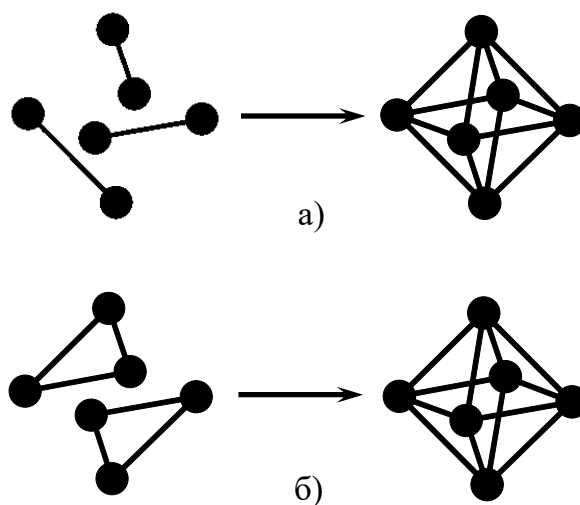


Рис. 4. Схема конденсации трех биядерных кластерных фрагментов (а) или двух трехъядерных (б) в шестиядерный

Халькобромидные кластерные комплексы рения $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) были получены конденсацией треугольного кластерного трибромид рения Re_3Br_9 : Re_3Br_9 загружался в кварцевую ампулу со стехиометрическим количеством соответствующего халькогенита свинца или кадмия, ампула выдерживалась в печи 2 суток при температуре 600°C [65]. Строение полученных соединений аналогично $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$, синтезированным методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ [35, 36], однако реакция конденсации протекает при существенно более низкой температуре (600°C вместо 1000 и 1100°C соответственно). Также, исходя из Re_3Br_9 были синтезированы $\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$ [66] (реакция с PbS и KBr при 550°C в противовес приводящей к аналогичному продукту реакции между Re , S , Br_2 и KBr при 850 - 1000°C [56]) и $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{TeBr}_2)_6]\text{Br}_2$ [63] (реакция между Re_3Br_9 и Te , взятыми в мольном соотношении $1:2,5$ при 450°C). Интересной особенностью последнего соединения является наличие в кластерном катионе неописанных до этой работы лигандов TeBr_2 . Соли $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\{\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$ и $(\text{Ph}_4\text{P})[\{\text{Re}_6\text{Te}_5\text{Br}_3\}\text{Br}_6]$ были получены с выходами 5 - 10% в результате реакций Re_3Br_9 с Li_2Te или со смесью Te и KCN (550°C , 48 часов) с последующей экстракцией продуктов реакций в диметилформамид и кристаллизаций с добавлением Pr_4NBr или PPh_4Br соответственно [67]. Во всех вышеприведенных реакциях конденсации треугольного трибромид рения в октаэдрический кластерный комплекс в ходе реакции, помимо непосредственно конденсации металлокластера, происходит замещение бромидных лигандов в кластерном ядре на халькогенидные, при этом степень окисления рения (+3) не изменяется.

Перегруппировка тетраэдрического халькогенидного кластерного ядра в октаэдрическое была отмечена при синтезе водорастворимого гетерометаллического соединения $K_5[\{Re_{4,5}Mo_{1,5}S_8\}(CN)_6]$, представляющего собой, по всей видимости, смесь калиевых солей анионов $[\{Re_5MoS_8\}(CN)_6]^{5-}$ и $[\{Re_4Mo_2S_8\}(CN)_6]^{5-}$. Данное соединение было получено в реакции полимерного $Re_3MoS_4Te_4$, содержащего тетраэдрические кластерные ядра $\{Re_3MoS_4\}$, с расплавом KCN ($850^\circ C$, 2 суток) [68]. Отметим, что данная реакция проходила при заметно более высокой температуре, чем реакции конденсации треугольных металлокластеров.

Сильно диссонирует с приведенными выше примерами оригинальный результат, полученный американскими учеными: перегруппировка тетраэдрического кластерного комплекса рения в октаэдрический в сольвотермальных условиях [69]. Соединение, описываемое формулой $[(CH_3)C(NH_2)_2]_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$ было получено в проведенной в автоклаве реакции между $[\{Re_4Te_4\}(TeCl_2)_4Cl_8]$, KSeCN и NH_4Cl в перегретом ацетонитриле ($200^\circ C$, 3 дня). Данная перегруппировка молекулярного тетраэдрического комплекса $[\{Re_4Te_4\}(TeCl_2)_4Cl_8]$ в анионный октаэдрический $[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]^{4-}$ сопровождается восстановлением Re^{+3} до Re^{+4} и селена в анионе $SeCN^-$ до селенид-иона Se^{2-} , который формирует внутреннее лигандное окружение образующегося гексарениевого комплекса. Было предположено, что восстановителем является теллурид-ион (Te^{2-}), являющийся внутренним лигандом в исходном кластерном комплексе.

1.2.3. Реакции деполимеризации

Под деполимеризацией подразумевается выделение уже готовых кластерных фрагментов из полимерных соединений. При этом обычно сохраняется строение и состав кластерного ядра, хотя в некоторых случаях отмечалось замещение внутренних лигандов. Подобные реакции «вырезания» кластерного ядра обычно проходят с хорошими выходами (60–85%) и при более низких температурах, чем реакции «самосборки».

Тио, селено и теллурицианидные комплексы $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se$ или Te) были синтезированы посредством взаимодействия полимерных $Re_6S_8Br_2$, $Re_6Se_8Br_2$ или Re_6Te_{15} соответственно с расплавом взятого в избытке цианида калия ($600^\circ C$) в запаянной кварцевой ампуле [70-72]. На Рис. 5 приведена наглядная схема «вырезания» кластерного ядра из полимера Re_6Te_{15} . В реакции $Re_6Se_8Br_2$ с недостатком KCN был получен комплекс $[\{Re_6Se_8\}(CN)_4Br_2]^{4-}$ [73]. Описана также альтернативная методика синтеза тиоцианидного комплекса: калиевая соль была получена реакцией Re_6Te_{15} с расплавом KSCN при $500^\circ C$ [74, 75] (известно, что при плавлении KSCN разлагается с образованием KCN и S). Однако в этом случае, помимо «вырезания», происходит замещение лигандов в кластерном ядре. В итоге получаемый анионный тиоцианидный комплекс содержит незначительное количество теллура в кластерном ядре и может быть описан формулой $[\{Re_6S_{7,4}Te_{0,6}\}(CN)_6]^{4-}$.

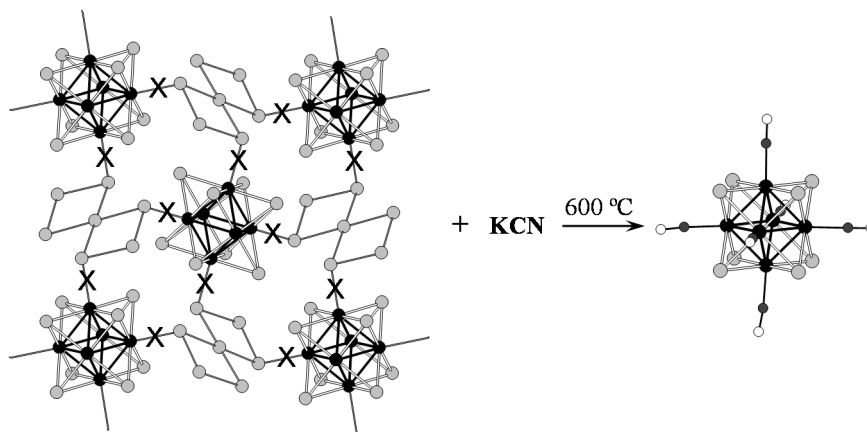


Рис. 5. Схема вырезания кластерного ядра из полимера $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}\text{Te}_7$ в расплаве KCN с образованием анионного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (крестиком перечеркнуты «разрезаемые» в реакции ковалентные связи)

Также было показано, что деполимеризация кластерных соединений $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ может быть осуществлена в расплаве KOH [76]. Реакции между $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ и большим избытком KOH проводились в стеклоуглеродном тигле на воздухе при температуре 280°C (для $\text{Q} = \text{S}$) или 200°C (для $\text{Q} = \text{Se}$), в результате были выделены и охарактеризованы калиевые соли анионных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$.

Первым описанным комплексом, содержащим лиганд TeI_2 , является соединение $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{TeI}_2)_6]\text{I}_2$, которое было получено нагреванием в запаянной ампуле до 400°C полимерного $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с I_2 [77]. Полимерный теллуробромид рения состава $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{Te}_6)(\text{TeBr}_3)_2]$ был получен при взаимодействии $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с Te и Br_2 , взятых в соотношении 1:2:5, при температуре 450°C [78]. В данном случае в реакции произошла деполимеризация соединения, в котором кластерные ядра были связаны в трехмерный каркас через Te_7 фрагменты, и образовался полимер, в котором кластерные ядра связаны в слои через циклы Te_6 .

Оригинальный низкотемпературный подход к деполимеризации кластерного соединения $\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_4$ описан в статье [79]. Приведенные выше примеры вырезания кластерных фрагментов из полимерных прекурсоров основывались на высокотемпературных ампульных реакциях, в данной же статье авторы описывают синтез соли анионного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{NCS})_6]^{4-}$ путем механохимической активации смеси полимерного прекурсора $\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_4$ с KSCN в этаноле.

Также известны методики деполимеризации гексарениевых кластерных комплексов, осуществляемые в растворах. Так, в реакции полимерного соединения $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{S}_{2/2}(\text{CN})_4]$ с кипящим на протяжении 24 часов водным раствором KOH был получен анионный комплекс *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ [80]. При кипячении в течение суток суспензии полимерного $\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_8$ или $\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Cl}_6$ в ацетонитриле с солями четвертичных аммониевых оснований, в частности с Pr_4NCl и Et_4NCl , либо при выдерживании суспензии $\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_8$ в диметилформамиде с Pr_4NCl при 60°C в течение 18 часов,

были получены анионные кластерные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_3\}\text{Cl}_6]^-$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]^{2-}$ соответственно [81].

1.2.4. Замещение и модификация лигандов

Существуют различные подходы к замещению лигандов. Эти реакции могут проводиться в широком диапазоне температур, как в растворе, так и в расплаве и обычно характеризуются относительно высокими выходами целевого продукта (во всяком случае, по сравнению с реакциями конденсации кластерных фрагментов).

Поскольку реакции модификации лигандного окружения в октаэдрических кластерных комплексах рения с апикальными гидроксо-лигандами, а также реакции лигандного обмена, осуществляемые в расплавах органических соединений, являются основой синтетической части данной диссертационной работы, в данном параграфе обзора литературы будут рассмотрены исключительно реакции лигандного обмена с халькогалогенидными кластерными комплексами в растворах, а также в расплавах неорганических веществ. Данное ограничение на излагаемый материал не является критичным, поскольку на момент начала исследований, легших в основу данной диссертации (2004 год), гидроксокомплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$, а также какие-либо реакции Re_6 комплексов с расплавами органических лигандов, не были описаны в научной литературе. Соответствующие статьи, опубликованные после 2004 года по результатам исследований, проводимых параллельно с нашими работами, будут рассмотрены в главе «Результаты и обсуждение».

1.2.4.1. Замещение и модификация лигандов в кластерном ядре

В цикле работ было исследовано ступенчатое замещение теллура в кластерном ядре в соединении $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ на серу и селен [82-84]. В частности, реакции полимера $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ с различными количествами S и Se проводили в запаянных ампулах при температуре 550-600°C [83, 84]. Полученные соединения вовлекали в реакции деполимеризации с расплавом цианида калия, выделив в итоге водорастворимые соли $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_x\text{Q}_{8-x}\}(\text{CN})_6]$ (Q = S или Se; x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8), водные растворы которых исследовали методом ЯМР на ядрах ^{77}Se и ^{125}Te . Наблюдаемые очень сложные ЯМР-спектры указывали на то, что каждый изученный образец представляет собой смесь нескольких химических форм с разной степенью замещения теллура в кластерном ядре в различных соотношениях и включает разные возможные композиции от $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ до $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и их геометрические изомеры (Рис. 6).

Соль $\text{K}_3[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]$ образуется в результате замещения атомов брома на серу в кластерном ядре исходного молекулярного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_4\text{Br}_4\}\text{Br}_6]$ в реакции с расплавом роданида калия (550°C, 72 часа) [66]. В реакции же полимерного $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ с расплавом КОН при 280°C, наряду с «вырезанием» кластерного ядра с образованием анионного гидроксокомплекса, происходит замещение в ядре $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ четырех атомов селена на

кислород. В результате, после кипячения водного раствора отмытого изопропанолом от избытка щелочи продукта реакции с добавлением CsCl и HCl, была выделена и охарактеризована кислая соль состава $Cs_{11}(H_3O)[\{Re_6Se_4O_4\}Cl_6]_3 \cdot 4H_2O$ [85].

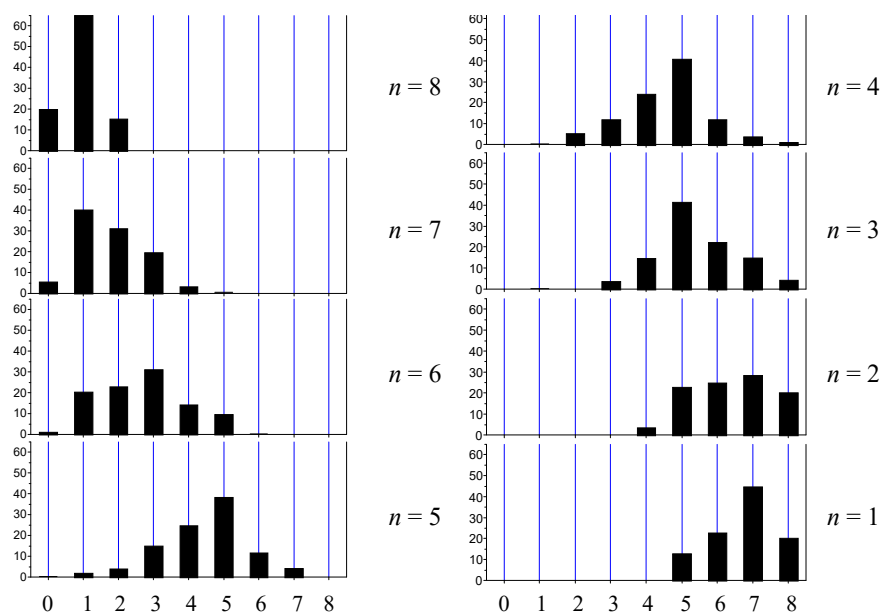
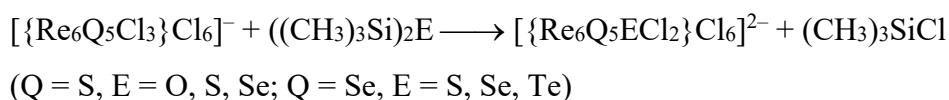


Рис. 6. Определенный с помощью ЯМР-спектроскопии вклад различных форм кластерных анионов $[\{Re_6Te_xSe_{8-x}\}(CN)_6]^+$ (x в формуле соответствует числовому значению на оси абсцисс) в образцах, выделенных из реакций “ $Re_6Te_{15} + nSe + 6KCN$ ” [83]

Помимо реакций в расплавах, описаны методики замещения внутренних лигандов, осуществляемые в растворах. Соль $K[\{Re_6Se_5Cl(OH)_2\}Cl_6] \cdot H_2O$ была выделена при перекристаллизации $K[\{Re_6Se_5Cl_3\}Cl_6]$ из влажного этанола [2]. Соли $(Pr_4N)_2[\{Re_6Se_6Cl_2\}Cl_6]$ и $(Bu_4N)_2[\{Re_6Se_6Cl_2\}Cl_6]$ были получены посредством проводимых при комнатной температуре реакций соответственно $Pr_4N[\{Re_6Se_5Cl_3\}Cl_6]$ и $Bu_4N[\{Re_6Se_5Cl_3\}Cl_6]$ с Li_2Se в тетрагидрофуране [81]. Также было показано, что при взаимодействии суспендированного во влажном диметилформамиде $Re_6Se_4Cl_{10}$ с Pr_4NCl при $60^\circ C$ образуется комплекс $[\{Re_6Se_4O_2Cl_2\}Cl_6]^{2-}$, который является продуктом замещения двух атомов хлора в кластерном ядре на атомы кислорода [81]. Данный комплекс был выделен в виде двух изомеров, различающихся взаимным расположением лигандов вокруг металлокластера Re_6 : в α -изомере атомы кислорода располагаются на противоположных концах телесной диагонали куба $Se_4O_2Cl_2$, в то время как в β -изомере атомы кислорода находятся в *транс*-положениях грани куба $Se_4O_2Cl_2$.

Альтернативный способ замещения галогена на кислород или халькоген в халькогалогенидном кластерном ядре был продемонстрирован на примере осуществляемых в атмосфере аргона при комнатной температуре реакций $[\{Re_6Q_5Cl_3\}Cl_6]^-$ ($Q = S$ или Se) с бис(триметилсилил)оксидом $(CH_3)_3Si)_2O$ или с соответствующими бис(триметилсилил)халькогенидами $((CH_3)_3Si)_2E$ ($E = S, Se$ или Te) в ацетонитриле [86]:



Таким образом была получена представительная серия смешаннолигандных анионных гексарениевых кластерных комплексов.

Также, той же самой группой исследователей, используя аналогичный подход, исходя из $[\{\text{Re}_6\text{Q}_5\text{Cl}_3\}\text{Cl}_6]^-$ (Q = S или Se) и соответствующих производных *бис*(триметилсилил)амин при комнатной температуре были получены μ_3 -имидофункционализованные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_5(\text{NR})\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]^{2-}$ (Q = S, Se; R = SiMe₃, метил или бензил) [87]. Было показано, что комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_5(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]^{2-}$ (Q = S или Se), образующиеся на первой стадии, могут быть модифицированы в комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_5(\text{NH})\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]^{2-}$ посредством реакции с Bu₄NF или в комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]^{2-}$ катализируемой триэтиламино реакцией с бензилхлоридом.

Кроме того, в реакции Ca $[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]$ с *бис*(триметилсилил)-производными E(SiMe₃)₂ (E = PhAs, PSiMe₃, HN, O или S) и трипропилфосфином (PPr₃) в смеси тетрагидрофурана с ацетонитрилом при комнатной температуре, наряду с замещением внутренних хлоридных лигандов, произошло также замещение апикальных лигандов, и с высокими выходами (> 60%) были получены нейтральные кластерные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{X}_2\}(\text{PPr}_3)_6]$ (X = As или P) или состоящие из кластерных противоионов соединения $[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{X}_2\}(\text{PPr}_3)_6][\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]$ (X = NH, O или S) [88].

1.2.4.2. Замещение и модификация апикальных (внешних) лигандов

Апикальные лиганды в кластерных комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^n$ являются более доступными к замещению по сравнению с внутренними лигандами. Они достаточно легко могут быть замещены при создании определенных условий.

Большая статья, написанная группой американских ученых под руководством профессора Р. Х. Холма (R. H. Holm) в 1997 году [89], послужила толчком к проведению целого цикла работ по изучению замещения апикальных лигандов в халькогенидных октаэдрических кластерных комплексах рения. Авторы исследовали взаимодействие окисленного кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]^{3-}$ с триэтилфосфином (PEt₃) при различных стехиометрических соотношениях и условиях проведения реакции. Результаты, представленные в статье, наглядно отображаются схемой, приведенной на Рис. 7. Подобные исследования, отраженные на представленной на Рис. 8 схеме, были проведены и с окисленным титобромидным кластерным комплексом $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{3-}$ [90].

Серия кластерных комплексов с производными пиридина и пиразином в качестве лигандов, синтезированных путем замещения апикальных хлоридных лигандов в исходном $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$, описана в статьях [91, 92]. Типовая методика заключалась в следующем: соль (Bu₄N)₃ $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$ с избытком соответствующего лиганда растворяли в ДМФА и полученный раствор кипятили с обратным холодильником. Интересно отметить, что, несмотря на значительный избыток лиганда в растворе (в большинстве реакций

мольное соотношение «кластерный комплекс : лиганд» равнялось 1 : 20), происходило лишь частичное замещение апикальных лигандов, в результате чего образовывалась смесь изомерных комплексов, которые хроматографически разделялись на наполненной силикагелем колонке. Таким образом были получены осевые изомеры комплексов $[\text{Bu}_4\text{N}][\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_3\text{L}_3]$ (L = пиридин и 4,4'-бипиридил) и серия *цис*- и *транс*-изомеров $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4\text{L}_2]$ (L = пиридин, 4-цианопиридин, 4-метилпиридин, 4-(диметиламино)пиридин, 4,4'-бипиридил и пиразин).

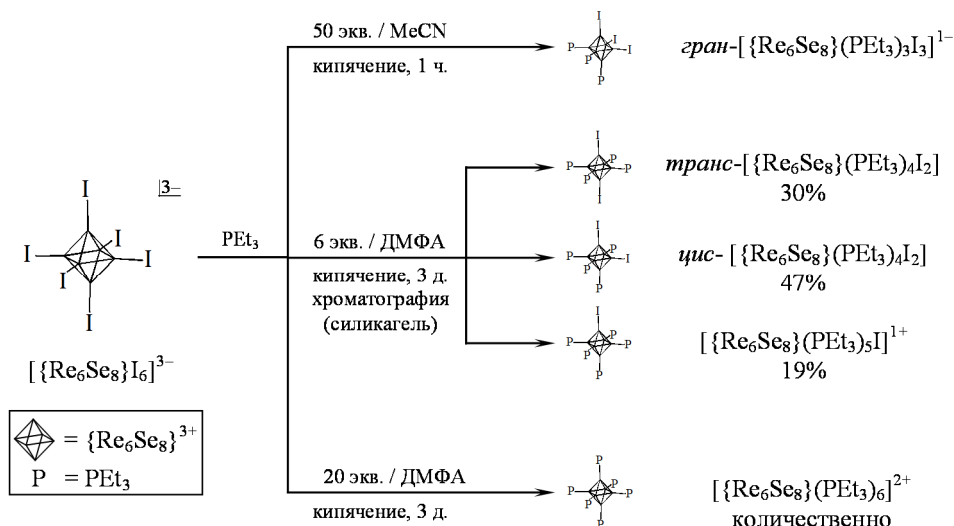


Рис. 7. Реакции замещения триэтилфосфином апикальных лигандов в кластерном комплексе $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]^{3-}$

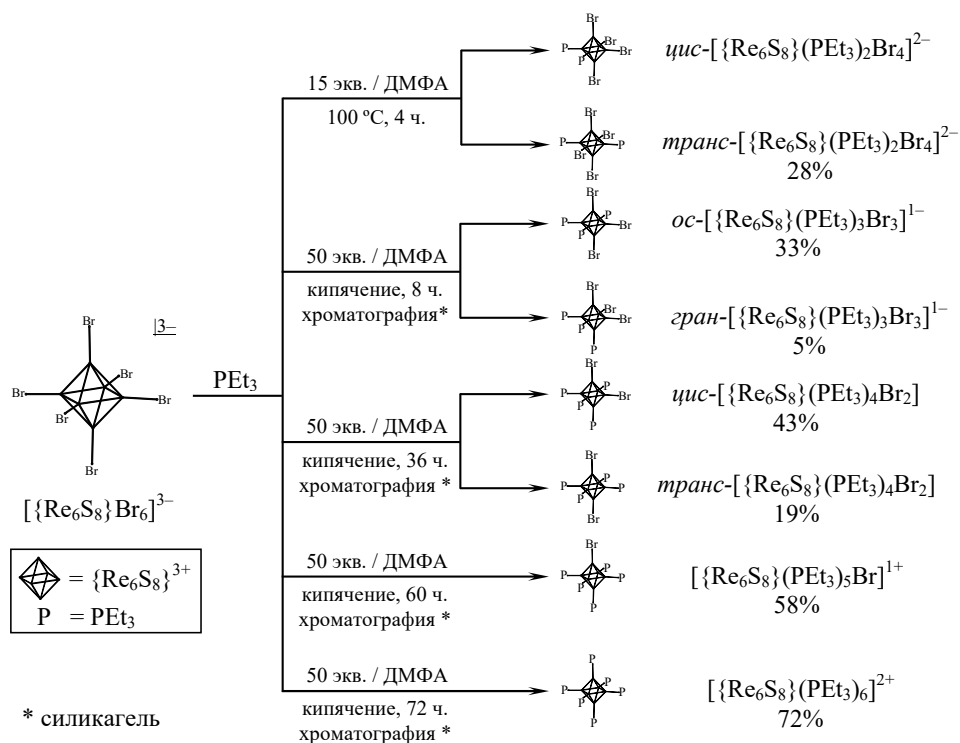


Рис. 8. Реакции замещения триэтилфосфином апикальных лигандов в кластерном комплексе $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{3-}$

В статьях [93, 94] описаны синтезы, строение и различные свойства гексарениевых кластерных комплексов с дифосфиновыми апикальными лигандами $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-6$). Реакции проводили, перемешивая кипящий раствор исходной соли $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$ и соответствующего дифосфина в ДМФА. Как и в выше описанных

реакциях с производными пиридина и пирозином, происходило лишь частичное замещение галогенидных лигандов. Варьируя условия (продолжительность реакции и соотношения реагентов), авторы выделили, хроматографически разделили изомеры и охарактеризовали представительную серию комплексов, описываемых общими формулами $[\{Re_6Se_8\}I_{6-m}(\eta_1\text{-diphos})_m]^{m-4}$ (diphos – дифосфин $(Ph_2P(CH_2)_nPPh_2)$ или дифосфинмонооксид $(Ph_2P(CH_2)_nPOPh_2)$; $n = 1-5$; $m = 3-5$) или $[\{Re_6Se_8\}I_{6-2m}(\mu\text{-dp-ph})_m]^{2m-4}$ (dp-ph – $Ph_2P(CH_2)_6PPh_2$, $m = 1$ или 2).

Комплексы *ос*- $[\{Re_6S_8\}Cl_3(ppy)_3]^-$, *цис*- $[\{Re_6S_8\}Cl_4(ppy)_2]^{2-}$, *транс*- $[\{Re_6S_8\}Cl_4(ppy)_2]^{2-}$ (ppy – 4-фенилпиридин) и *цис*- $[\{Re_6S_8\}Cl_4(bpe)_2]^{2-}$, *транс*- $[\{Re_6S_8\}Cl_4(bpe)_2]^{2-}$ (bpe – 1,2-бис(4-пиридил)этан) были получены в реакциях между $[\{Re_6S_8\}Cl_6]^{3-}$ и избытком соответствующего пиридинового лиганда в кипящем диметилформамиде; разноразмещенные и изомерные комплексы разделялись хроматографически [95].

Таким образом, в зависимости от условий реакции образуются продукты или смеси продуктов с разной степенью замещения галогена Y в анионных халькогалогенидных комплексах $[\{Re_6Q_8\}Y_6]^{3-}$ (Q = S, Y = Cl или Br; Q = Se, Y = I) на органический лиганд, в том числе изомерные комплексы.

Также было описано замещение апикальных лигандов в комплексе $[\{Re_6Se_8\}I_6]^{3-}$ на молекулы воды: к ацетоновому раствору $(Bu_4N)_3[\{Re_6Se_8\}I_6]$ при энергичном перемешивании был добавлен концентрированный водный раствор NaOH. Образовавшийся в результате осадок был растворен в воде, и в водном растворе при комнатной температуре в течение 2 недель выделился кристаллический осадок соединения $[\{Re_6Se_8\}(OH)_2(H_2O)_4] \cdot 12H_2O$, состав и строение которого были определены с помощью рентгеноструктурного анализа [96].

Здесь интересно отметить следующее: несмотря на то, что исходными соединениями были 23-х электронные (окисленные) комплексы с кластерным ядром $\{Re_6Q_8\}^{3+}$ (Q = S, Se), продуктами замещения апикальных лигандов являются исключительно наиболее устойчивые 24-х электронные комплексы с ядром $\{Re_6Q_8\}^{2+}$, то есть реакции лигандного обмена сопровождаются одноэлектронным восстановлением кластерного ядра.

Но в более поздней работе было показано, что и 24-х электронный тиохлоридный кластерный комплекс $[\{Re_6S_8\}Cl_6]^{4-}$, подобно отраженным в схемах на Рис. 7 и Рис. 8 $[\{Re_6Se_8\}I_6]^{3-}$ и $[\{Re_6S_8\}Br_6]^{3-}$, также может быть вовлечен в реакцию с триэтилфосфином в кипящем диметилформамиде с образованием, в зависимости от соотношения реагентов, температуры и времени проведения реакции $[\{Re_6Se_8\}(PEt_3)Cl_5]^{3-}$, смеси *цис*- и *транс*- $[\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_2Cl_4]^{2-}$, *ос*- $[\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_3Cl_3]^{2-}$ или смеси *цис*- или *транс*- $[\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_4Cl_2]$; смесь изомерных комплексов *ос*- и *гран*- $[\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_3Cl_3]^{2-}$ была получена кипячением раствора *цис*- $[\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_2Cl_4]^{2-}$ и PEt_3 в ДМФА. Указанные ком-

плексы с целью очистки или разделения (в случае образования смесей изомеров) пропускались через заполненную силикагелем хроматографическую колонку [97].

Эффективный подход к синтезу монозамещенных кластерных комплексов был предложен японскими исследователями: было показано, что в реакции между $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$ и избытком 4-фенилпиридина в ацетонитриле при облучении раствора 100-ваттной ртутной лампой в течение 16 часов (в процессе облучения кювета с раствором охлаждалась в водяной бане) происходит замещение лишь одного хлоридного лиганда на пиридиновый; после пропускания раствора продукта реакции через наполненную силикагелем хроматографическую колонку с выходом 60% было выделено соединение $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_5\text{ppy}]$ – первый пример халькогенидного гексарениевого кластерного комплекса с одним N-гетероароматическим и пятью халькогенидными терминальными лигандами [98].

Если описанные выше реакции солей кластерных анионов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{Y}_6]^{3-/4-}$ с органическими лигандами являются плохо контролируемыми и часто приводят к образованию смеси продуктов, которую необходимо разделять методом колоночной хроматографии, то описанный ниже синтетический подход к модификации лигандного окружения кластерных ядер лишен этих недостатков. Суть методики заключается в следующем: при взаимодействии раствора, содержащего кластерные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_{6-n}\text{Y}_n]^{(2-n)}$ (Q = S или Se; PEt₃ – триэтилфосфин; Y = Cl, Br или I; n = 1–6), с раствором соли серебра (используются соли таких некоординирующих анионов, как $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$) происходит «отрыв» апикального галогенидного лиганда с образованием соответствующей малорастворимой соли серебра AgY; освободившееся координационное место занимает молекула растворителя или другого лиганда, присутствующего в растворе. Данный подход позволяет получать кластерные комплексы с такими лигандами, которые являются слабокоординирующими и, в отличие от фосфинов, производных пиридина и пиразина, не способны замещать галогенидные лиганды Y в $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_{6-n}\text{Y}_n]^{(2-n)}$. Строение образующихся комплексов может быть заранее предсказано исходя из строения комплекса-прекурсора. Некоторые примеры таких реакций приведены в табл. 1.

Подобным образом, кипячением растворов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{I}]$, *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$ с AgCN в хлороформе, были синтезированы соединения $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{CN})](\text{BPh}_4)$, *цис*- и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{CN})_2]$ соответственно (при синтезе $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{CN})](\text{BPh}_4)$ к раствору добавлялся NaBPh₄) [99].

В реакции $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]^{4-}$ с перхлоратом серебра в горячем 1М растворе хлорной кислоты (70°C, 36 часов) был получен комплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, состав которого был предположен из элементного анализа, поскольку закристаллизовать данный комплекс и провести рентгеноструктурный анализ не удалось [40].

Замещения апикальных галогенидных лигандов в кластерных комплексах рения

Исходный комплекс	Продукт реакции	Условия синтеза	Ссылка
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{I}]^+$	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(4\text{-vinylpyridine})]^{2+}$	4-винилпиридин / ТГФ, AgSbF ₆ , перемешивание 24 ч.	[100]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{I}]^+$	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{L})]^{2+}$ (L = бензонитрил, <i>n</i> -аминобензонитрил, <i>n</i> -метоксибензонитрил, 4-нитробензонитрил или 4-ацетилбензонитрил)	нитрил L / ацетон (или хлорбензол) + CH ₂ Cl ₂ , AgBF ₄ , перемешивание 1-3 ч.	[101]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{I}]^+$	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{OTs})]^+$	CH ₂ Cl ₂ , AgOTs, перемешивание 12 ч.	[102]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{I}]^+$ / <i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$ / <i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$ / $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]^{3-}$	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})]^{2+}$ / <i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2]^{2+}$ / <i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2]^{2+}$ / $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{MeCN})_6]^{2+}$	MeCN / CH ₂ Cl ₂ , AgBF ₄ или AgSbF ₆ , перемешивание 3-12 ч.	[89, 103]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{I}]^+$ / <i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$ / <i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{CO})]^{2+}$ / <i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{CO})_2]^{2+}$ / <i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{CO})_2]^{2+}$	пропускание CO в CH ₂ Cl ₂ , AgSbF ₆ , перемешивание 16 ч.	[104, 105]
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$ / $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]^{3-}$	<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{py})_2]^{2+}$ / $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{py})_6]^{2+}$	CH ₂ Cl ₂ / пиридин, AgBF ₄ или AgSbF ₆ , перемешивание 3-12 ч.	[103, 106]
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$	<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(t\text{-BuCN})_2]^{2+}$	<i>t</i> -BuCN / CH ₂ Cl ₂ , AgSbF ₆ , перемешивание 12 ч.	[107]
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$ / <i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$ / $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]^{3-}$	<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{DMF})_2]^{2+}$ / <i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{DMF})_2]^{2+}$ / $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{DMF})_6]^{2+}$	ДМФА / CH ₂ Cl ₂ , AgSbF ₆ , перемешивание 12 ч.	[103, 107]
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$ / <i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$ / $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]^{3-}$	<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{DMSO})_2]^{2+}$ / <i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{DMSO})_2]^{2+}$ / $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{DMSO})_6]^{2+}$	ДМСО / CH ₂ Cl ₂ , AgSbF ₆ , перемешивание 12 ч.	[103, 107]

Получаемые по описанной выше методике комплексы с таким «легкоходящим» лигандом, как ацетонитрил, оказались очень удобными прекурсорами для синтеза кластерных соединений с другими органическими апикальными лигандами. Ввиду своей слабой координирующей способности молекулы ацетонитрила в $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{MeCN})_{6-n}]^{2+}$ (Q = S, Se) могут быть достаточно легко замещены на другие лиганды, при этом лиганды PEt₃ остаются незатронутыми. Таким образом, исходя из комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{MeCN})_{6-n}]^{2+}$ с определенным *n* были получены комплексы с заранее запланированным количеством и расположением апикальных лигандов. Синтез и строение большого количества кластерных катионных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{L})_{6-n}]^{2+}$ с различным количеством, расположением (изомеры) и строением апикальных пиридиновых лигандов (L = пиридин, 4,4'-бипиридил, никотинамид, изоникотинамид, изоникотиновая кислота, 1,2-бис(4-пиридил)этан, 1,2-бис(4-пиридил)этилен, 2,4,6-три-4-пиридил-1,3,5-триазин, 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)-21*H*,23*H*-порфин, 1-пиридин-4-(триметилсилилэтинил)бицикло[2,2,2]октан и др.), координированных к кластерному ядру через атом азота гетероцикла,

описаны в статьях [103, 106-120]. Типичной методикой синтеза является кипячение растворов в органических растворителях солей соответствующих ацетонитрил-содержащих кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{MeCN})_{6-n}]^{2+}$ в присутствии определенных органических лигандов L. Подобным образом, путем полуторачасового кипячения хлорбензольного раствора $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})](\text{SbF}_6)_2$ и взятого в избытке 1,3,5-триаза-7-фосфаадамтана (РТА), было синтезировано соединение $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{РТА})](\text{SbF}_6)_2$, в котором РТА координирован к рению через фосфор [121].

Шестизамещенные (гомолептические) комплексы с метилдифенилфосфином, а также со сложными фосфиновыми лигандами, содержащими в своем составе тетраафульвален или ферроцен, получали при длительном перемешивании (2-5 дней) нагретого до 130°C хлорбензольного раствора $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{MeCN})_6](\text{SbF}_6)_2$ с избытком соответствующего фосфина [122].

Подобным образом, исходя из $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{MeCN})_6](\text{SbF}_6)_2$ и $(\text{Bu}_4\text{N})\text{SCN}$ был синтезирован анионный кластерный комплекс рения с роданидными апикулярными лигандами $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{NCS})_6]^{4-}$ [79].

Данные по особенностям синтеза, строения и физико-химических свойств многочисленных продуктов замещения апикулярных ацетонитрильных лигандов в комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{MeCN})_{6-n}]^{2+}$ систематизированы в нескольких авторских обзорах [11, 16, 123, 124].

Было показано, что при взаимодействии $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{py})](\text{BF}_4)_2$ и *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{py})_2](\text{BF}_4)_2$ с азидом натрия в кипящем в течение 3 часов диметилформамиде происходит замещение пиридиновых лигандов на азид-ионы. В результате были выделены и охарактеризованы соединения $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{N}_3)](\text{BF}_4)$ и *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{N}_3)_2]$ [106].

Интересно отметить, что координированные к гексарениевому кластерному ядру молекулы ацетонитрила не только проявляют высокую лабильность, позволяя использовать соответствующие комплексы в качестве удобных прекурсоров, но также уже при комнатной температуре в отсутствие каких-либо катализаторов вступают в реакции присоединения. Так, в работе [125] было показано, что при растворении $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})](\text{SbF}_6)_2$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_2$ в метаноле или этаноле при комнатной температуре происходит присоединение молекулы спирта к координированному ацетонитрилу с образованием иминоэфира, который остается координированным к рению: были выделены и охарактеризованы комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{HN}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3)](\text{SbF}_6)_2$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{HN}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3)](\text{SbF}_6)_2$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{HN}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$.

Еще один оригинальный пример модификации координированной к гексарениевому кластерному комплексу молекулы ацетонитрила был описан в работе [126]: при взаимодействии $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})]^{2+}$ с азид-ионом в ацетоне произошло не ожидаемое экс-

периментаторами замещение ацетонитрила на азид, а прошла реакция циклоприсоединения с образованием тетразолатного лиганда. Отмечено, что в реакции $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ с избытком азид тетрабутиламмония в кипящем ацетоне в течение 24 часов, была получена смесь изомерных комплексов, которые после разделения на хроматографической колонке были идентифицированы как $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(2,5\text{-CH}_3\text{N}_4\text{C})]^+$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-CH}_3\text{N}_4\text{C})]^+$. В то же время, при взаимодействии примерно стехиометрических количеств $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ и азид натрия в ацетоне при комнатной температуре, в течение всего лишь 5 минут, образуется исключительно комплекс $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-CH}_3\text{N}_4\text{C})]^+$, что позволяет обойтись без хроматографического разделения (более длительная реакция приводит к изомеризации). Подобным образом, в реакциях комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(L)]^{2+}$ ($L =$ бензонитрил, n -аминобензонитрил, n -метоксибензонитрил, 4-нитробензонитрил или 4-ацетилбензонитрил) с азидом натрия в ацетоне при комнатной температуре (перемешивание в течение 15-30 минут), были получены соответствующие фенилтетразолатные кластерные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(2,5\text{-phenyltetrazolate})]^{2+}$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(2,5\text{-}p\text{-aminophenyltetrazolate})]^{2+}$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(2,5\text{-}p\text{-methoxyphenyltetrazolate})]^{2+}$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(2,5\text{-}p\text{-nitrophenyltetrazolate})]^{2+}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(2,5\text{-}p\text{-acetylphenyltetrazolate})]^{2+}$ [101]. Этой же научной группой авторов было показано, что и азидные комплексы, подобно ацетонитрильным, могут быть вовлечены в реакции циклоприсоединения, а именно в реакции азид-алкинового циклоприсоединения (одна из наиболее используемых клик-реакций): азидные лиганды в комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{N}_3)]^+$ и *cis*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{N}_3)_2]$ при взаимодействии с диметилацетилендикарбоксилатом в хлористом метиле при комнатной температуре в течение 2 часов трансформировались в соответствующие циклические лиганды, как это схематически на примере монозамещенного комплекса показано на Рис. 9 [106].

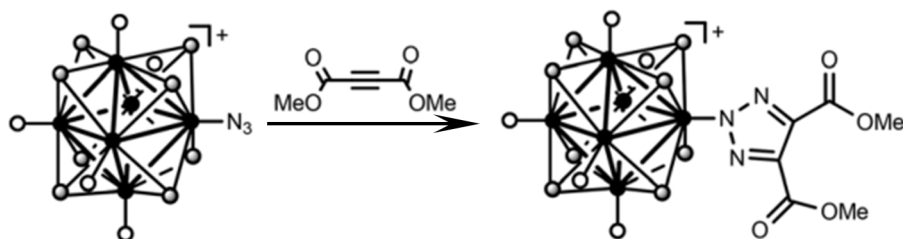


Рис. 9. Реакция азид-алкинового циклоприсоединения между азидным кластерным комплексом и диметилацетилендикарбоксилатом на примере $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{N}_3)]^+$

В группе профессора Ж. Женга (Z. Zheng) была предпринята попытка получить комплекс с функциональным тетразолатным лигандом путем реакции ацетонитрильного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})]^{2+}$ или *cis*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2]^{2+}$ с органическим азидом – (1-азидоэтил)бензолом ($\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{N}_3$) (кипячение ацетонового раствора в течение 30 часов) [127]. Однако, вопреки ожиданиям исследователей, из указанных реакций были выделены не тетразолатные комплексы, а иминные комплексы состава

$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{PhN}=\text{CHCH}_3)]^{2+}$ или *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{PhN}=\text{CHCH}_3)_2]^{2+}$ соответственно. То есть вместо реакции циклоприсоединения, в результате которой нитрильный лиганд, объединившись с азидом, трансформировался бы в тетразолатный лиганд, произошло замещение нитрила на органический азид с последующим фотоиндуцируемым (реакция проводилась на свету) разложением последнего с выделением молекулярного азота. Данный сложный процесс был схематично представлен в виде цепочки превращений (Рис. 10) [127]. Аналогичным образом, в реакциях ацетонитрил-содержащих комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})]^{2+}$, *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2]^{2+}$, *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2]^{2+}$ или $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{MeCN})_6]^{2+}$ с избытком соответствующего органического азиды ($\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{N}_3$ или PhCH_2N_3) на свету, были синтезированы иминные комплексы *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{PhN}=\text{CHCH}_3)_2]^{2+}$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PhN}=\text{CHCH}_3)_6]^{2+}$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{HN}=\text{CHPh})]^{2+}$, *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{HN}=\text{CHPh})_2]^{2+}$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{HN}=\text{CHPh})_2]^{2+}$ [128].

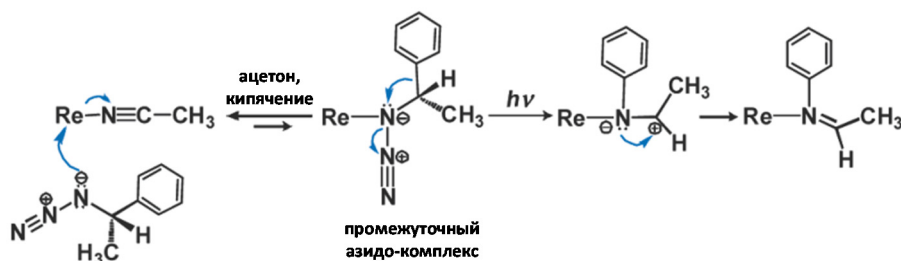


Рис. 10. Предполагаемый механизм образования иминного комплекса

Наряду с многочисленными публикациями, описывающими замещение галогенидных лигандов в органических растворителях (см., например, табл. 1), известны лишь несколько примеров замещения апикальных галогенидных лигандов в халькогалогенидных гексарениевых комплексах, которые осуществлялись в водных растворах. Так, было показано, что в водном растворе цезиевой соли $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{4-}$ с избытком азиды натрия при комнатной температуре происходит замещение апикальных бромидных лигандов на азид-ионы; медленным упариванием раствора при комнатной температуре была закристаллизована соль $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{N}_3)_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [129]. При взаимодействии $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]$ с водным раствором аммиака при комнатной температуре впервые получен октаэдрический кластерный комплексный аминокатион рения $[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, закристаллизованный в виде малорастворимого соединения $[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}(\text{NH}_3)_6][\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, для которого была определена кристаллическая структура [130]. Стоит отметить, что синтез аминокомплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ был первым и до выхода в печать в 2005 году публикации по результатам наших исследований, которые будут изложены в главах «Экспериментальная часть» и «Результаты и их обсуждение», единственным примером замещения апикальных лигандов в гексарениевом комплексе со смешаннолигандным кластерным ядром.

Помимо реакций, проводимых в растворах, описаны также реакции замещения апи-кальных лигандов в расплавах солей, анионы которых могут выступать в роли донора электронной пары:

- соли $\text{NaCs}_3[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{NaCs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ были синтезированы в реакциях $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6] \cdot \text{CsBr}$ и $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$ соответственно с расплавом NaCN (реакции проводились в запаянных кварцевых ампулах, которые выдерживались при 635°C в течение 25 часов) [131];
- соединение $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{NCS})_6]$ было получено нагреванием смеси $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$ и KSCN до 200°C и выдерживанием при этой температуре в течение 1 часа [79];
- $\text{K}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{O}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ были закристаллизованы из водных растворов продуктов реакций солей халькобромидных комплексов $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с расплавом KHF_2 ($270\text{--}300^\circ\text{C}$, 2 часа) [132].

1.2.5. Замена катионов в солях анионных кластерных комплексов

Простейшим (с точки зрения экспериментальной реализации) подходом к синтезу новых соединений является замена противоионов в ионных соединениях. Такие реакции осуществляются путем смешения раствора соли анионного кластерного комплекса с раствором соли, в состав которой входит выбранный катион, либо добавлением одной соли непосредственно к раствору другой.

Калиевые соли анионных кластерных комплексов, образующиеся в результате проводимых в присутствии галогенидов калия реакций самосборки или в реакциях вырезания кластерного ядра из полимеров в расплавах калиевых солей, как правило, являются очень хорошо растворимыми в воде, что затрудняет их выделение из водного раствора. Добавление к водному раствору калиевой соли кластерного комплекса такого крупного катиона, как, например, цезий, позволяет выделять анионные комплексы с хорошим выходом, поскольку цезиевые (или цезий-калиевые) соли имеют существенно более низкую растворимость, чем калиевые. Так были получены и структурно охарактеризованы соли $\text{Cs}_3\text{K}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ [70, 74], $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [72], $\text{Cs}_{11}(\text{H}_3\text{O})[\{\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_4\}\text{Cl}_6]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [85].

С целью получения малорастворимых в воде и хорошо растворимых в органических растворителях солей анионных кластерных комплексов к водным или спиртовым растворам солей щелочных металлов добавляют галогениды тетрафенилфосфония или тетраалкиламмония. При этом обычно наблюдается незамедлительное образование в водном растворе хлопьевидного осадка соли кластерного комплекса с органическим катионом, которая после отделения от воды или спирта может быть растворена в полярных органических растворителях, таких как ацетон, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсуль-

фоксид, хлористый метилен, хлороформ и др. Отметим, что растворимость в органических растворителях, которая нехарактерна для солей щелочных металлов, является ключевым свойством для вовлечения халькогалогенидных гексарениевых комплексов в реакции лигандного обмена, многочисленные примеры которых были приведены выше. Таким образом из водных или спиртовых (метанольных либо этанольных) растворов соответствующих солей щелочных металлов были выделены малорастворимые в воде соли $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) и $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]$ [41]; $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ или Te) [133]; $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ [134]; $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4\text{Br}_2]$ [73]; $(\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_3\}\text{Cl}_6]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Cl}\}\text{Cl}_6]$ [54]; $(\text{Bu}_4\text{N})_4[(\{\text{Re}_6\text{S}_5\text{OCl}_2\}\text{Cl}_5)_2\text{O}]$ [62].

Большое количество соединений различного состава и строения было получено в проводимых в растворах реакциях халькоцианидных кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ или Te) с катионами различных переходных и постпереходных металлов (M^{n+}). Поскольку такие соединения, как правило, нерастворимы, то главной задачей, которую приходилось решать при их синтезе, являлся поиск подходов к созданию таких условий реакций, в результате которых получались бы соединения в виде кристаллических осадков, что позволяло бы изучить их строение методом рентгеноструктурного анализа. Непосредственное смешение водного раствора, содержащего анионный кластерный комплекс, с водным раствором соли катиона переходного или постпереходного металла приводит к образованию мелкодисперсного, зачастую рентгенаморфного осадка. Однако методы встречной диффузии, реализуемые аккуратным наслаиванием таких растворов в тонкой стеклянной трубке либо путем встречной диффузии через гель, позволяют в ряде случаев получать монокристаллы соединений. В качестве еще одного подхода к получению кристаллического вещества хорошо зарекомендовали себя реакции, проводимые в присутствии сильных лигандов, конкурирующих с атомами азота CN-групп кластерных комплексов за места в координационной сфере катиона металла. Например, множество различных структурно охарактеризованных соединений было закристаллизовано в реакциях между $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ и M^{n+} , которые проводились в водном растворе аммиака, либо в водных или водно-аммиачных растворах таких полидентатных N-донорных лигандов, как этилендиамин, диэтилентриамин и триэтилентетрамин. Данные по синтезу и строению ряда соединений, образованных противоионами M^{n+} и $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$, отражены в обзорах [8, 10, 15] и в процитированной в них литературе. Также, особенности строения некоторых представительных примеров различных соединений, в которых цианидные кластерные комплексы ковалентно связаны с катионами переходных металлов через атом азота амбидентатного цианидного лиганда, будут рассмотрены ниже в параграфе 1.3.2.3.1.

Катион-радикальные соли производных тетратиафульвалена с кластерными анионами $[\{\text{Re}_6\text{S}_5\text{OCl}_2\}\text{Cl}_6]^{2-}$, $[\{\text{Re}_6\text{S}_{8-n}\text{Cl}_n\}\text{Cl}_6]^{n-4}$ ($n = 0, 1, 2, 3$), $[\{\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_3\}\text{Cl}_6]^-$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ были получены в виде кристаллов на аноде электрохимической ячейки (платиновая проволока) при пропускании тока через раствор в органическом растворителе, содержащий тетраалкиламмониевую или тетрафенилфосфониевую соль анионного кластерного комплекса и соответствующее производное тетратиафульвалена (метод электрокристаллизации) [135-141]. В закристаллизовавшихся соединениях в качестве противоиона кластерного комплекса выступает катион-радикал, являющийся продуктом электрохимического окисления производного тетратиафульвалена.

1.3. Строение соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов рения

1.3.1. Строение соединений с ионными или молекулярными структурами

При описании соединений с ионными либо молекулярными структурами особое внимание уделяется детальному рассмотрению кластерного фрагмента $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^n$ (иона или молекулы), которое включает в себя указание кристаллографически независимых атомов, занимаемых ими частных или общих позиций, заселенности позиций (в структурах с разупорядочением), межатомных расстояний и др. Строение и кристаллографические характеристики противоиона кластерного иона (в ионных структурах), а также выявленные в структуре водородные связи, ван-дер-ваальсовы и другие нековалентные взаимодействия между кластерными фрагментами и сольватными молекулами растворителя (если таковые имеются), как правило, описываются более лаконично.

Наглядное представление кластерного иона или молекулы с гомолептическим ядром $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+/3+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ или Te) с «простыми» терминальными лигандами обычно не представляет сложностей (см., например, Рис. 2): октаэдр Re_6 вписан в куб Q_8 , образованный внутренними лигандами; каждая вершина октаэдра дополнительно координирована органическим либо неорганическим апикальным лигандом. Дополнительные рисунки и описание требуются иногда для комплексов со сложным внешним лигандным окружением (например, для комплексов с гетеролептическим апикальным окружением (Рис. 11а) или для комплексов с объемными органическими лигандами) либо для комплексов, в которых апикальный лиганд дополнительно координируется к катиону переходного металла, то есть является мостиковым лигандом (Рис. 11б).

Рассмотрим межатомные расстояния в халькоцианидных кластерных комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ или Te) на примере их солей с катионами щелочных металлов (табл. 2): при увеличении радиуса внутреннего лиганда Q наблюдается удлинение расстояния $\text{Re}-\text{Re}$ от $2,602(4)\text{Å}$ для сульфидного кластера до $2,684(3)\text{Å}$ для теллуридного. Данное влияние размера внутреннего лиганда на расстояния между атомами металла в

металлокластере называют «матричным эффектом». Расстояние Re–Q увеличивается от 2,413(9)Å для сульфидного комплекса до 2,698(2)Å для теллуридного. Длина связи Re–C в заметной степени не изменяется. Степень окисления рения равняется +3, кратность связи Re–Re равняется 1.

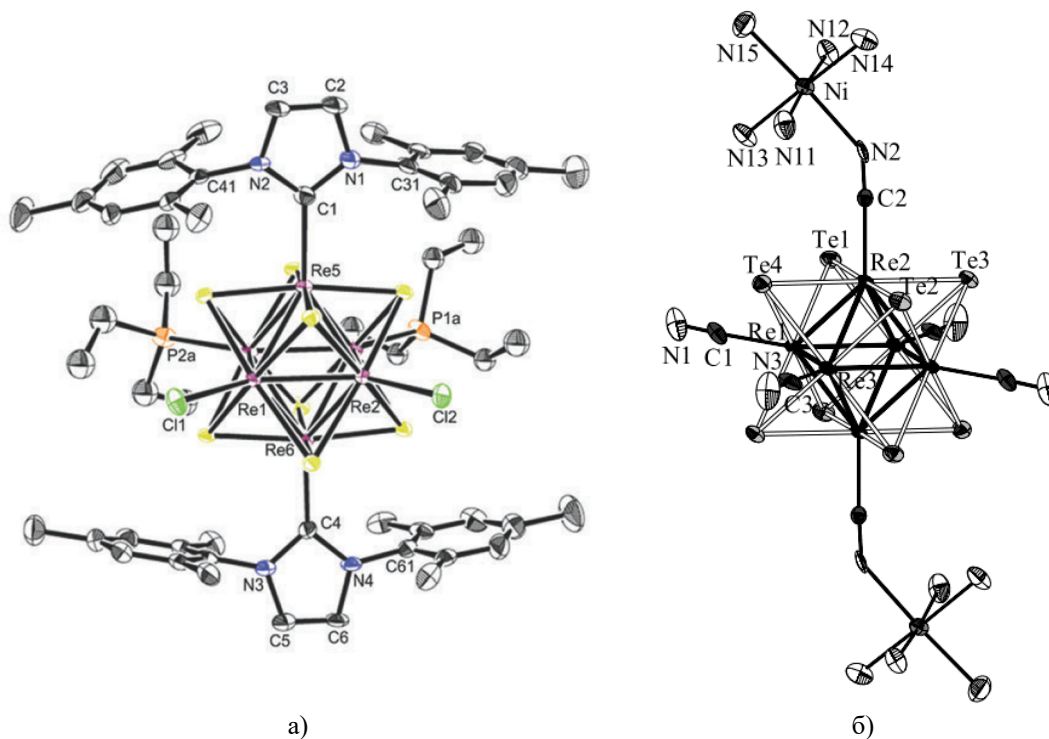


Рис. 11. Строение молекулярных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_2(\text{IMes})_2\text{Cl}_2]$ (IMes = 1,3-бис-(димезитил)имидазол-2-илиден) (а) [142] и $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ (б) [143]

Таблица 2

Средние межатомные расстояния в анионных кластерных комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se или Te) в солях щелочных металлов

Соединение	Re–Re, Å	Re–Q, Å	Re–C, Å	Ссылка
$\text{NaCs}_3[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$	2,602(4)	2,413(9)	2,122(9)	[131]
$\text{NaCs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$	2,634(4)	2,520(10)	2,10(2)	[131]
$\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$	2,684(3)	2,698(2)	2,10(2)	[72]

Для халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения ядро $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ является устойчивым, и большинство охарактеризованных соединений содержат именно это ядро. Однако некоторые комплексы могут претерпевать одноэлектронное окисление, и были получены и изучены соответствующие соединения с кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{3+}$. Интересно отметить, что окисление практически не сказывается (в пределах ошибки) на межатомных расстояниях в кластерном ядре (табл. 3), то есть скелет кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ весьма жесткий и практически нечувствителен к удалению одного из двадцати четырех кластерных валентных электронов, в отличие от октаэдрических кластерных комплексов других переходных металлов.

Средние межатомные расстояния в кластерных ядрах халькогалогенидных и халькоцианидных 24-х и 23-х электронных кластерных комплексах рения

Комплекс	Re–Re, Å	Re–Q, Å	Ссылка
[{Re ₆ S ₈ }Cl ₆] ⁴⁻	2,597(3)	2,399(3)	[41]
[{Re ₆ S ₈ }Cl ₆] ³⁻	2,600(1)	2,408(3)	[144]
[{Re ₆ Se ₈ }I ₆] ⁴⁻	2,625(5)	2,519(7)	[41]
[{Re ₆ Se ₈ }I ₆] ³⁻	2,624(6)	2,506(5)	[41]
[{Re ₆ S ₈ }CN ₆] ⁴⁻	2,602(4)	2,413(9)	[131]
[{Re ₆ S ₈ }CN ₆] ³⁻	2,599(6)	2,407(13)	[145]
[{Re ₆ Se ₈ }CN ₆] ⁴⁻	2,634(4)	2,520(10)	[131]
[{Re ₆ Se ₈ }CN ₆] ³⁻	2,636(5)	2,522(6)	[145]
[{Re ₆ Te ₈ }CN ₆] ⁴⁻	2,684(3)	2,698(2)	[72]
[{Re ₆ Te ₈ }CN ₆] ³⁻	2,680(8)	2,691(8)	[145]

Ступенчатое замещение лигандов во внешнем окружении кластерного комплекса оказывает незначительное влияние на межатомные расстояния в кластерном ядре {Re₆Q₈}²⁺ (см., например, табл. 4).

Таблица 4

Межатомные расстояния в кластерных ядрах в серии комплексов [{Re₆Se₈}(PEt₃)_nI_{6-n}]ⁿ⁻⁴ (n = 3–6)

Комплекс	Re–Re, Å	Re–Q, Å	Ссылка
[{Re ₆ Se ₈ }I ₆] ⁴⁻	2,617(4)–2,635(4) среднее: 2,625(5)	2,505(6)–2,534(7) среднее: 2,519(7)	[41]
<i>гран</i> -[{Re ₆ Se ₈ }(PEt ₃) ₃ I ₃] ⁻	2,614(2)–2,637(2) среднее: 2,628(6)	2,500(2)–2,526(4) среднее: 2,509(7)	[89]
<i>транс</i> - [{Re ₆ Se ₈ }(PEt ₃) ₄ I ₂]	2,639(2)–2,646(2) среднее: 2,641(3)	2,509(4)–2,533(4) среднее: 2,522(7)	[89]
<i>цис</i> -[{Re ₆ Se ₈ }(PEt ₃) ₄ I ₂]	2,624(2)–2,646(2) среднее: 2,637(6)	2,499(4)–2,532(4) среднее: 2,517(8)	[89]
[{Re ₆ Se ₈ }(PEt ₃) ₅ I] ⁺	2,641(9)–2,662(10) среднее: 2,651(7)	2,515(2)–2,538(2) среднее: 2,526(6)	[89]
[{Re ₆ Se ₈ }(PEt ₃) ₆] ²⁺	2,643(2)–2,648(2) среднее: 2,646(2)	2,507(5)–2,526(6) среднее: 2,516(5)	[89]

Однако замещение лигандов в кластерном ядре заметно искажает как образованный μ_3 -лигандами псевдокуб Q₈, так и непосредственно металлокластер, значительно увеличивая диапазон длин связей Re–Re (табл. 5 и Рис. 12).

Изозарядное или неизозарядное замещение халькогенидных лигандов в кластерном ядре {Re₆Q₈}²⁺ приводит к появлению изомеров, разделение которых является трудной задачей. Так, например, в случае {Re₆Q₆Q'₂} возможно три геометрических изомера (Рис. 13), в случае {Re₆Q₄Q'₄} – шесть. В большинстве случаев структура твердых тел со смешанными лигандами в кластерном ядре характеризуется разупорядочением гетеро-

атомов по всем позициям. Однако имеются примеры соединений с упорядоченными структурами (см., например, табл. 5). Как правило, они реализуются в случае заметного различия в атомных радиусах внутренних лигандов: Se и O в $[\{\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_4\}\text{Cl}_6]^{4-}$ [85], Se, O и Cl в $[\{\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]^{2-}$ [81], Te и Cl в $[\{\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_4(\text{TeCl}_2)_2]$ [63]. В $[\{\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_4\}\text{Cl}_6]^{4-}$ металлокластер Re_6 окружен четырьмя атомами кислорода и четырьмя атомами селена, локализованными на противоположных гранях куба Se_4O_4 (Рис. 14а) [85]. Такое лигандное окружение приводит к заметному искажению металлокластера: расстояния Re–Re изменяются в интервале от $\sim 2.46\text{Å}$ для граней, координированных μ_3 атомом кислорода, до $\sim 2.62\text{Å}$ для граней, координированных μ_3 атомом селена (табл. 5). В соединении $[\{\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_4(\text{TeCl}_2)_2]$ (Рис. 14б) [63], октаэдр Re_6 вписан в псевдокуб Te_6Cl_2 . В известных халькогалогенидных соединениях $\text{Re}_6\text{Q}_{4+x}\text{X}_{10-2x}$ обычно каждая вершина $\text{Q}_{4+x}\text{X}_{4-x}$ куба занята статистически разупорядоченными атомами Q и X. Однако в данной структуре лигандное окружение металлокластера упорядочено: шесть вершин Te_6Cl_2 куба заняты исключительно атомами Te, две оставшиеся вершины – атомами Cl; четыре атома рения, связанные с μ_3 -Cl лигандами, координированы апикальными лигандами Cl⁻; два атома Re, связанные с μ_3 -Te лигандами, координированы нейтральными TeCl_2 группами через теллур.

Таблица 5

Межатомные расстояния в некоторых гексарениевых кластерных комплексах со смешаннолигандными упорядоченными кластерными ядрами

Комплекс	Re–Re, Å	Re–Q, Å	Ссылка
<i>гран</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}\}(\text{pyz})_3\text{Br}_3]$ <i>Re₃ грань, координированная μ_3-Br</i>	2,584–2,596; 2,596	2,396–2,455 (Re–S); 2,533 (Re–Br)	[146]
$[\{\text{Re}_6\text{S}_5\text{OCl}_2\}\text{Cl}_6]^{2-}$ <i>Re₃ грань, координированная μ_3-O</i>	2,516–2,601; 2,516–2,531	2,435–2,438 (Re–S); 2,08–2,09 (Re–O)	[86]
<i>гран</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}(\text{pyz})_3\text{Br}_3]$ <i>Re₃ грань, координированная μ_3-Br</i>	2,615–2,628; 2,628	2,498–2,531 (Re–Se); 2,580 (Re–Br)	[146]
α - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]^{2-}$ <i>Re₃ грань, координированная μ_3-O</i>	2,532–2,601; 2,532–2,538	2,488–2,527 (Re–Se); 2,07–2,10 (Re–O)	[81]
β - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\}\text{Cl}_6]^{2-}$ <i>Re₃ грань, координированная μ_3-O</i>	2,516–2,614; 2,516–2,535	2,475–2,527 (Re–Se); 2,06–2,09 (Re–O)	[81]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_4\}\text{Cl}_6]^{4-}$	2,610–2,618*; 2,461–2,463**; 2,539–2,548***	2,511–2,557 (Re–Se); 2,08–2,18 (Re–O)	[85]
$[\{\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Cl}_2\}\text{Cl}_4(\text{TeCl}_2)_2]$ <i>Re₃ грань, координированная μ_3-Cl</i>	2,614–2,680; 2,614–2,648	2,634–2,711 (Re–Te); 2,476–2,502 (Re–Cl)	[63]

Примечание: * Для атома рения, координированного четырьмя μ_3 -Se лигандами;
 ** Для атома рения, координированного четырьмя μ_3 -O лигандами;
 *** Для атома рения, координированного и μ_3 -Se, и μ_3 -O лигандами

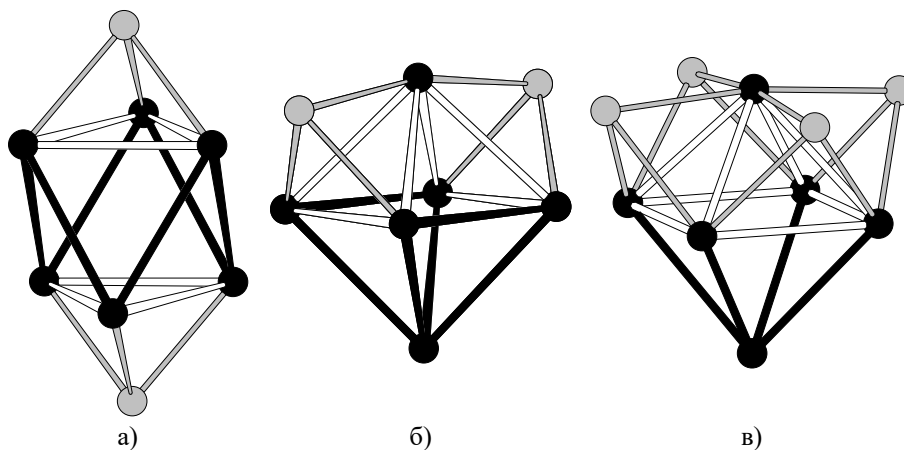


Рис. 12. Примеры искажений металлокластера в комплексах с гетеролептическим внутренним лигандным окружением (укороченные *Re–Re* связи закрашены белым; соответствующие длины связей приведены в табл. 5): изомерные ядра $\{Re_6Q_6Q'_2\}$ на примере $\{Re_6Se_4O_2Cl_2\}^{4+}$ в $\alpha\text{-}[\{Re_6Se_4O_2Cl_2\}Cl_6]^{2-}$ (а) и $\beta\text{-}[\{Re_6Se_4O_2Cl_2\}Cl_6]^{2-}$ (б); $\{Re_6Q_4Q'_4\}$ ядро на примере $\{Re_6Se_4O_4\}^{2+}$ (в) в $[\{Re_6Se_4O_4\}Cl_6]^{4-}$ (все лиганды, за исключением кислорода, опущены)

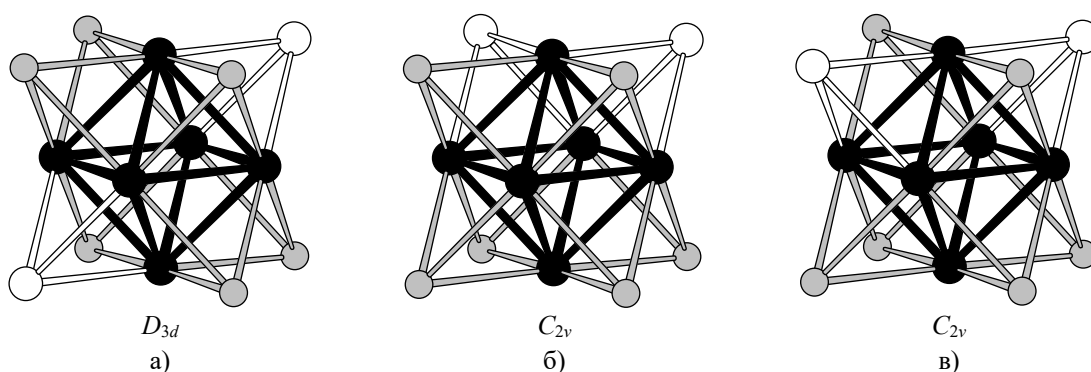


Рис. 13. Возможные геометрические изомеры с указанием точечной группы симметрии для кластерного ядра $\{Re_6Q_6Q_2\}$

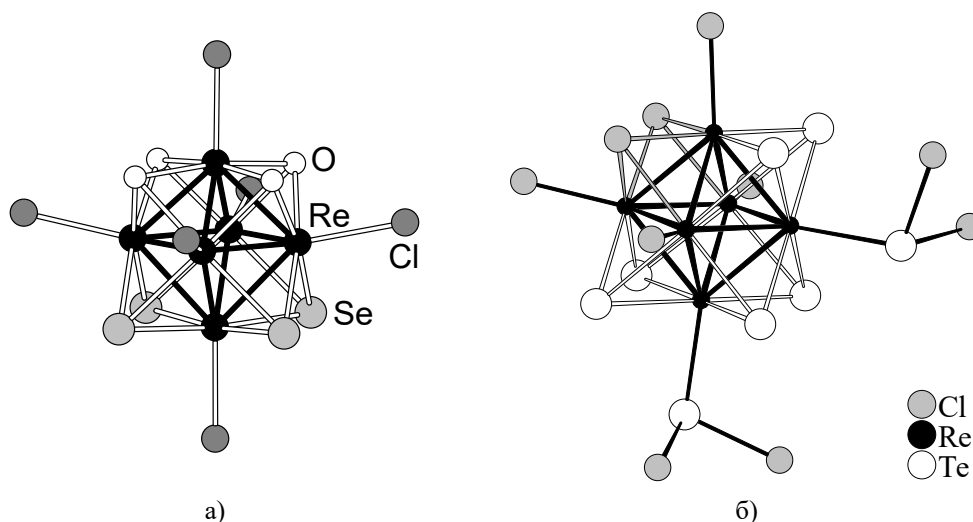


Рис. 14. Строение комплексов $[\{Re_6Se_4O_4\}Cl_6]^{4+}$ (а) и $[\{Re_6Te_6Cl_2\}Cl_4(TeCl_2)_2]$ (б)

1.3.2. Строение соединений с ковалентно связанными кластерными ядрами

В данном параграфе будет рассмотрено строение соединений, в которых кластерные фрагменты связаны друг с другом в олигомерные и полимерные образования.

Ещё на заре становления химии октаэдрических галогенидных и халькогалогенидных кластеров *d*-элементов, в 1964 г. Шефером [147] была предложена простая система описания строения этих соединений, известная сейчас как «нотация Шефера». Были вве-

дены обозначения лигандов: L^i ($i = \text{inner}$ – внутренние) лиганды, связывающие атомы металла в ядре кластера, и L^a ($a = \text{apical}$ – апикальные) лиганды, которые могут быть терминальными или мостиковыми. Связывание кластерных фрагментов друг с другом может осуществляться несколькими путями, причем мостиковыми лигандами могут быть не только апикальные, но и внутренние лиганды: L^{a-a} , L^{i-a} , L^{a-i} и L^{i-i} ; при этом всегда достигается предпочтительная координация (в халькогенидных кластерных комплексах общее число лигандов, окружающих Re_6 октаэдр, всегда стремится быть равным 14).

Согласно обозначениям Шефера, принятым в кластерной химии, на Рис. 1а изображена структурная единица $\{M_6L^i_8\}L^a_6$.

В олигомерных и полимерных структурах металлокластеры Re_6 непосредственно или опосредовано связаны через мостиковые лиганды. Непосредственное связывание металлокластеров через мостиковые лиганды может осуществляться по-разному (Рис. 15).

Согласно Шеферу, мостиковые лиганды разного типа обозначаются следующим образом:

- L^{a-a} – мостиковый лиганд, являющийся апикальным для обеих соседних единиц;
- L^{i-a} – внутренний для рассматриваемого кластера и апикальный для соседнего;
- L^{a-i} – апикальный для рассматриваемого и внутренний для соседнего кластеров.

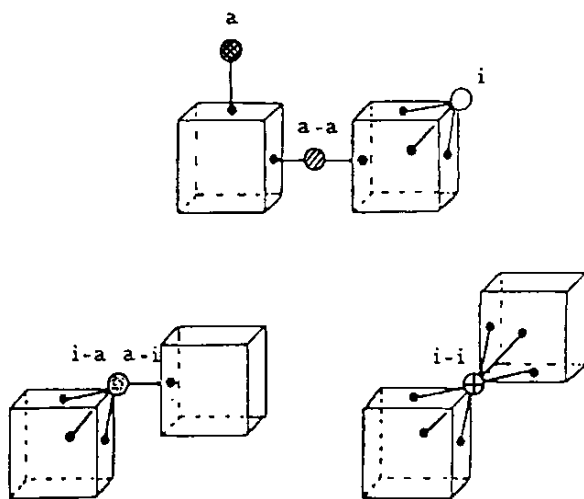


Рис. 15. Обозначение лигандов согласно нотации Шефера

Такая нотация позволяет удовлетворительно описывать строение большого числа полимерных кластерных соединений с различными типами связывания.

Халькогенидные полимерные кластерные соединения могут быть рассортированы по способу связывания кластерных фрагментов (возможно сочетание нескольких типов связывания):

- связывание непосредственно через мостиковые внутренние лиганды;
- связывание непосредственно через мостиковые апикальные лиганды;
- связывание через апикальные лиганды, координированные к катионам переходных и постпереходных металлов (необходимым условием связывания кластерных

фрагментов через катионы металлов является наличие у апикального лиганда двух и более донорных атомов).

Тип связывания кластерных комплексов в полимере определяется, в первую очередь, методом синтеза. Некоторые полимерные соединения получают непосредственно из простых веществ или кластеров меньшей нуклеарности, другие – путем модификации исходного полимера (замещение лигандов, деполимеризация). Отдельную группу представляют полимеры, полученные из предварительно синтезированных ионных или молекулярных кластерных соединений как из строительных блоков.

1.3.2.1. Связывание через мостиковые внутренние лиганды

Связывание кластерных фрагментов через внутренние лиганды, аналогичное найденному в известных фазах Шевреля, было обнаружено в халькогалогенидах рения $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$ [36], $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ [148], $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ [37] и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ [35]. Соединения $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$, $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ являются изоструктурными. Рассмотрим их строение на примере $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$ (Рис. 16). Структурные единицы $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ связаны между собой в полимерные цепочки через два *транс*-расположенных атома рения, которые образуют ромбические мостики Re_2S_2 . Цепочки связываются в каркасную (3D) структуру через $\text{Re}-\text{Cl}^{a-a}-\text{Re}$ мостики. Следует обратить внимание, что расстояния $\text{Re}-\text{S}^i$ (2,38–2,41 Å) существенно меньше $\text{Re}-\text{S}^{a-i}$ (2,52 Å), возможно, из-за того, что в первом случае сера является μ_3 -, а во втором μ_4 -лигандом.

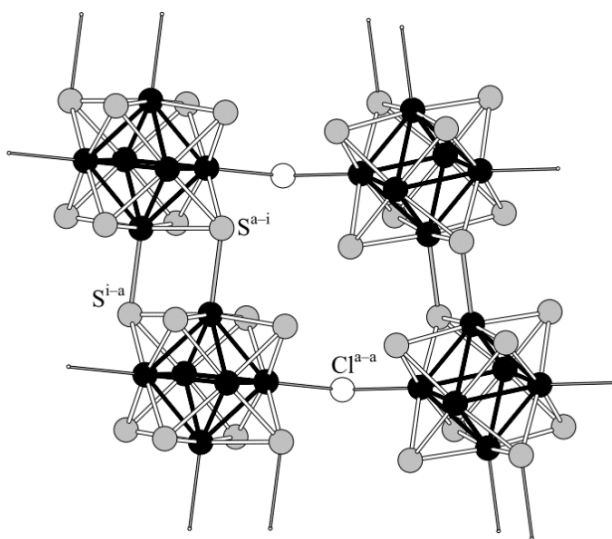


Рис. 16. Два типа связывания кластерных фрагментов в структурах $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$, $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ на примере $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$

Различие в строении между $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ и тремя описанными выше халькогалогенидами рения $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Y}_2$ ($\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$, $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ и $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$) нагляднее всего можно представить, записав для них кристаллографические формулы, используя нотацию Шефера:



Как видно из формул, кластерные ядра $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ сохраняются в обоих случаях, изменяется лишь способ их связывания между собой в полимерную структуру. В случае селенохлорида $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ ядра $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ соединяются с соседними ядрами через четыре Re_2Se_2 мостика, образуя слои (2D-полимер) (Рис. 17); хлоридные лиганды остаются терминальными и располагаются в пространстве между слоями.

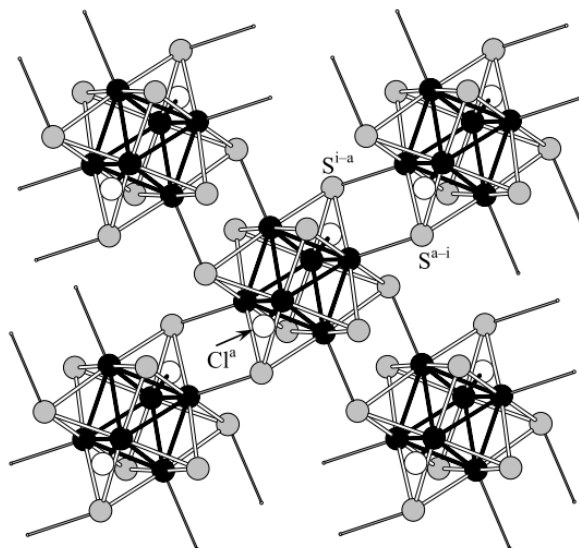


Рис. 17. Связывание кластерных ядер в слоистой структуре $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$

Профессор Холм с сотрудниками описали реакции «пошаговой деполимеризации» $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ [39]: в ампулу с исходными компонентами для синтеза $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ (рассчитанные количества ReCl_5 , Re и Se) добавляли последовательно различные количества хлорида таллия. Продукт реакции « $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ » с эквимольным количеством TlCl – $\text{TlRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$ – имеет полимерное строение, причем размерность полимера такая же, как и в $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$: соединение $\text{TlRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$ построено из отрицательно заряженных полимерных слоев, связывание кластерных фрагментов в которых осуществляется через мостики Re_2Se_2 , заряд которых компенсируется катионами Tl^+ . Однако, в отличие от $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$, в описываемом соединении каждое кластерное ядро образует три, а не четыре Re_2Se_2 мостика (Рис. 18). Таким образом, полимерному слою в соединении $\text{TlRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$ соответствует формула $[\{\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Se}^{i-a}_{3/2}\}\text{Se}^{a-i}_{3/2}\text{Cl}^a_3]^-$.

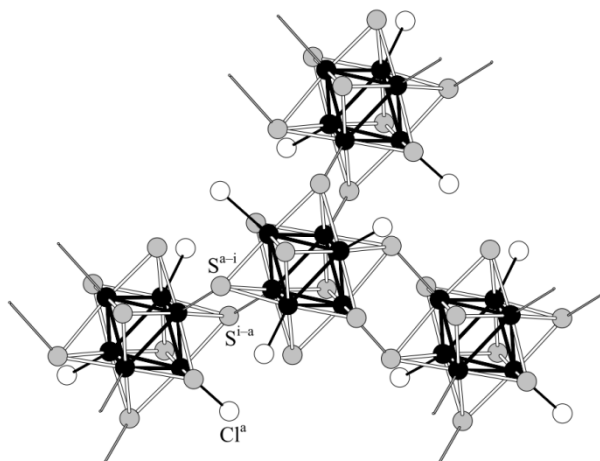


Рис. 18. Фрагмент полимерного слоя $(\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_3)^-_{\infty}$ в структуре $\text{TlRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$

Введение еще одного эквивалента TlCl при аналогичных условиях синтеза приводит к образованию $\text{Tl}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$ ($\text{Tl}_2[\{\text{Re}_6\text{Se}^i_6\text{Se}^{i-a}_{2/2}\}\text{Se}^{a-i}_{2/2}\text{Cl}^a_4]$), при этом размерность понижается на единицу: соединение построено из полимерных цепочек, в которых соседние кластерные ядра $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ связываются через Re_2Se_2 ромбы в *транс*-положениях; остальные четыре атома Re каждого кластерного ядра окружены терминальными хлоридными лигандами (Рис. 19). Отметим, что существенных отличий в структурах $\text{TlRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$ и $\text{Tl}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$ от «родительского» $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ в плане длин связей Re–Re и Re–лиганд не наблюдается. Всего в системе Tl–Re–Se–Cl были выделены и охарактеризованы три соединения, содержащие октаэдрическое кластерное ядро $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$, но различающиеся по степени связанности: $\text{TlRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$ – слоистое (2D), $\text{Tl}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$ – цепочечное (1D), и $\text{Tl}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$ (или $\text{Tl}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}^i_8\}\text{Cl}^a_6]\cdot\text{TlCl}$) – ионное (0D). Проведенные исследования обобщает схема реакций, которая представляет лишь формальное соотношение между структурами и не предполагает, что каждое последующее соединение синтезируется по реакции предыдущего с TlCl :

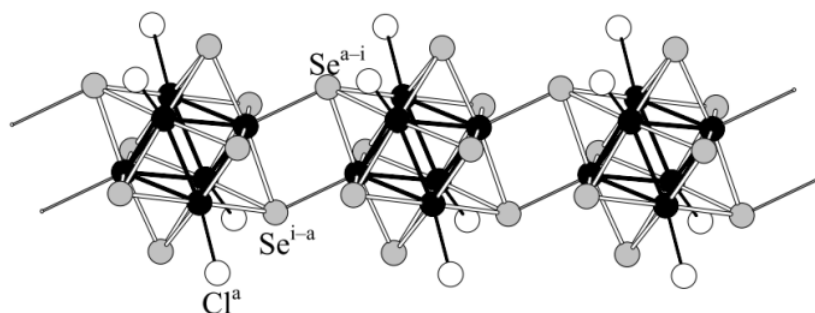
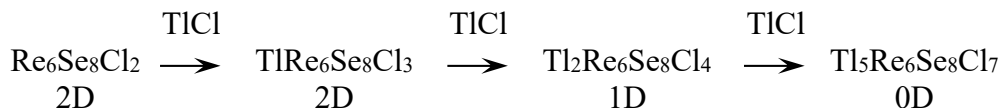


Рис. 19. Фрагмент полимерной цепочки $(\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_4)^{2-}_\infty$ в структуре $\text{Tl}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$

Позднее данный подход был развит и для систем Re-Q-Y-CsY ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [41]. Кроме соединений, построенных аналогично уже описанному, было получено соединение $\text{CsRe}_6\text{Se}_8\text{I}_3$, которое построено из кластерных ядер $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$, связанных в одном направлении через *транс*- Re_2Se_2 мостики, а в другом направлении – через *транс*- μ_2 -йодидные мостики; два оставшихся атома Re координированы терминальными Γ лигандами (Рис. 20). Можно было бы ожидать, что соединения $\text{TlRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$ и $\text{CsRe}_6\text{Se}_8\text{I}_3$ будут иметь одинаковое строение, но оказалось, что связывание кластерных комплексов в полимерные слои в них происходит разными путями, что хорошо видно из формул: $\text{Cs}[\{\text{Re}_6\text{Se}^i_6\text{Se}^{i-a}_{2/2}\}\text{Se}^{a-i}_{2/2}\text{I}^{a-a}_{2/2}]$ и $\text{Tl}[\{\text{Re}_6\text{Se}^i_5\text{Se}^{i-a}_{3/2}\}\text{Se}^{a-i}_{3/2}\text{Cl}^a_3]$ соответственно. Полимерный слой в $\text{CsRe}_6\text{Se}_8\text{I}_3$, в котором кластерные ядра связаны друг с другом шестью мостиками, можно представить как производное от структуры $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ (Рис. 17), в которой ромбические Re_2Se_2 мостики в одном направлении замещены на галогенидные.

Такой же тип связывания кластерных фрагментов (мостики Re_2Q_2) был обнаружен в соединениях, полученных конденсацией двух октаэдрических кластерных комплексов: в соединениях $[\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}(\text{PEt}_3)_{10}](\text{SbF}_6)_4$ [89] и *транс*- $[\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}(\text{PEt}_3)_8(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_4$ [107]. Кластерные олигомеры $\{\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}\}^{4+}$ (димеры) имеют одинаковое строение (Рис. 21) и отличаются только внешним лигандным окружением.

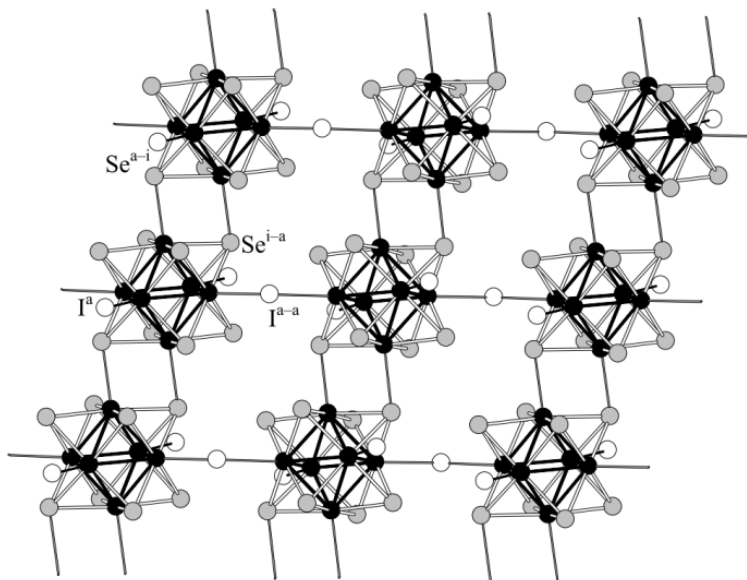


Рис. 20. Фрагмент полимерной цепочки $(\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_3)_{\infty}^{-}$ в структуре $\text{CsRe}_6\text{Se}_8\text{I}_3$

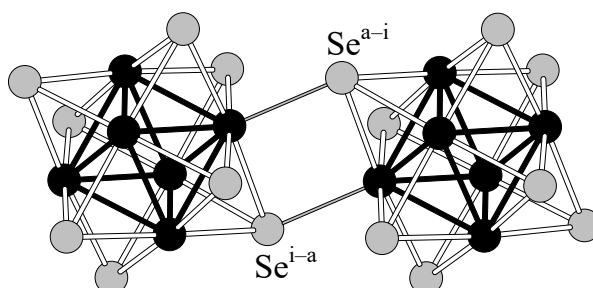


Рис. 21. Строение кластерного димера $\{\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}\}^{4+}$ в соединениях $[\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}(\text{PEt}_3)_{10}](\text{SbF}_6)_4$ и *транс*- $[\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}(\text{PEt}_3)_8(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_4$

1.3.2.2. Связывание непосредственно через мостиковые апикальные лиганды

1.3.2.2.1. Связывание через халькогенидные и полихалькогенидные лиганды

Больше всего примеров соединений, в которых кластерные ядра $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ связаны непосредственно через апикальные лиганды, получено с халькогенидными и полихалькогенидными лигандами. Впервые такой тип связывания был обнаружен в тройных халькогенидах рения, которые изучались в группе профессора Бронгера. Наряду с простыми ионными солями $\text{M}_{10}[\text{Re}_6\text{S}_{14}]$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$), были получены полимерные соединения со слоистой (2D) и каркасными (3D) структурами (табл. 6).

В соединении $\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{12}$ анионные полимерные слои $(\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{S}^{a-a}{}_{4/2}\text{S}^a_2)^{6-}$ построены из кластерных фрагментов $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{S}_2$, связанных друг с другом посредством четырех

сульфидных мостиков; две терминальных серы, координирующие *транс*-атомы рения в металлокластере, располагаются между слоями (Рис. 22).

Таблица 6

Типы полимерных структур в тройных халькогенидах рения $A_xRe_6Q_z$, где А – щелочной, щелочноземельный металл или Eu, Q – сера или селен

Соединение	Кристаллохимическая формула полимера	Ссылка
2D-полимер		
$Cs_6Re_6S_{12}$	$(\{Re_6S^i_8\}S^{a-a}_{4/2}S^a_2)^{6-}$	[33]
3D-полимеры		
$M_nRe_6S_{11}$ ($n = 2, M = Sr, Ba, Eu; n = 4, M = Li$)	$(\{Re_6S^i_8\}S^{a-a}_{6/2})^{4-}$	[25-27]
$M_4Re_6Q_{12}$ ($Q = S, M = Na, K, Rb; Q = Se, M = K, Rb$)	$(\{Re_6Q^i_8\}Q^{a-a}_{4/2}(Q^{a-a_2})_{2/2})^{4-}$	[24, 28, 32]
$M_4Re_6Q_{13}$ ($Q = S, M = K, Rb, Cs; Q = Se, M = Cs$)	$(\{Re_6Q^i_8\}Q^{a-a}_{2/2}(Q^{a-a_2})_{4/2})^{4-}$	[28, 29]
$Cs_4Re_6S_{13,5}$	$(\{Re_6S^i_8\}S^{a-a}_{2/2}(S^{a-a_2})_{3/2}(S^{a-a_3})_{1/2})^{4-}$	[23, 29]
$Cs_6Re_6Q_{15}$ ($Q = S, Se$)	$(\{Re_6Q^i_8\}(Q^{a-a_2})_{6/2})^{4-}$	[30, 34]

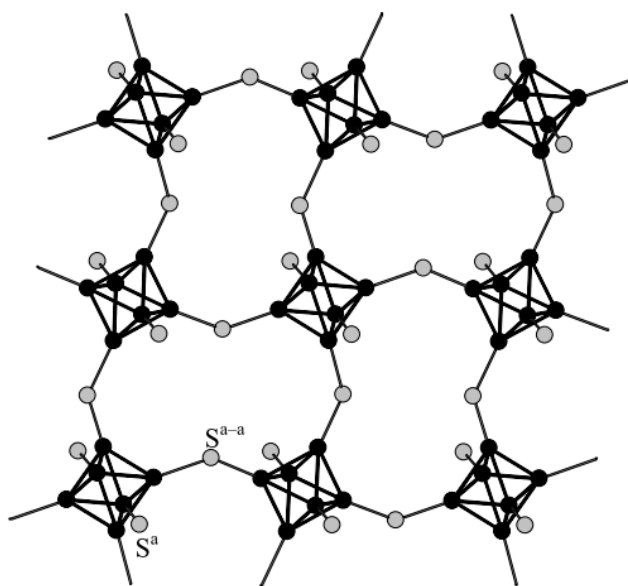


Рис. 22. Фрагмент полимерного слоя $(\{Re_6S^i_8\}S^{a-a}_{4/2}S^a_2)^{6-}$ в структуре $Cs_6Re_6S_{12}$ (μ_3 -S лиганды не показаны)

В соединениях $M_nRe_6S_{11}$ кластерные ядра $\{Re_6S_8\}^{2+}$ связаны в анионную трехмерную сетку $(\{Re_6S^i_8\}S^{a-a}_{6/2})^{4-}$ через все апикальные сульфидные лиганды (Рис. 23а). Строение соединений состава $M_4Re_6Q_{12}$ отличается от $M_nRe_6S_{11}$ тем, что связывание кластеров в каркас $(\{Re_6Q^i_8\}Q^{a-a}_{4/2}(Q^{a-a_2})_{2/2})^{4-}$ осуществляется посредством четырех сульфидных и двух дисульфидных мостиков (Рис. 23б).

Отличие в строении полимерных каркасов в соединениях $M_4Re_6Q_{13}$, $Cs_4Re_6S_{13,5}$ и $Cs_6Re_6Q_{15}$ от описанных выше заключается в увеличении количества мостиковых полихалькогенидных лигандов, что наглядно отображается соответствующими кристаллохи-

мическими формулами с привлечением нотации Шефера: $(\{\text{Re}_6\text{Q}^i_8\}\text{Q}^{a-a_2/2}(\text{Q}^{a-a_2})_{4/2})^{4-}$, $(\{\text{Re}_6\text{S}^i_8\}\text{S}^{a-a_2/2}(\text{S}^{a-a_2})_{3/2}(\text{S}^{a-a_3})_{1/2})^{4-}$ и $(\{\text{Re}_6\text{Q}^i_8\}(\text{Q}^{a-a_2})_{6/2})^{4-}$ соответственно.

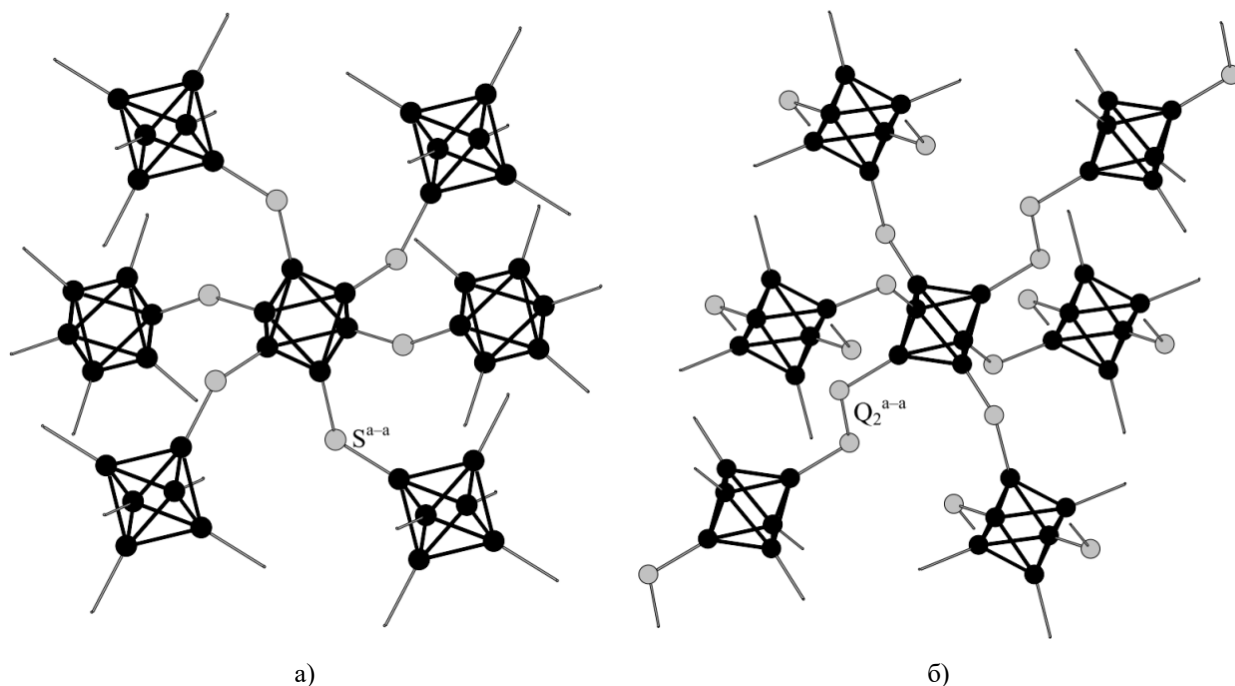


Рис. 23. Локальное окружение кластерного фрагмента в структурах $M_n\text{Re}_6\text{S}_{11}$ ($n = 2$, $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$; $n = 4$, $M = \text{Li}$) (а) и $M_4\text{Re}_6\text{Q}_{12}$ ($\text{Q} = \text{S}, M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{Q} = \text{Se}, M = \text{K}, \text{Rb}$) (б) (μ_3 -S лиганды не показаны)

Помимо тройных халькогенидов, синтезированных в группе Бронгера, известно еще несколько уникальных примеров кластерных соединений рения, в которых связывание кластерных фрагментов в полимерную структуру осуществляется через мостиковые полихалькогенидные лиганды. В частности, теллурид рения $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ – единственное известное бинарное соединение в системе $(\text{Re} + \text{Te})$ [42, 149]. Его можно описать кристаллохимической формулой $(\{\text{Re}_6\text{Te}^i_8\}(\text{Te}_7)^{a-a_6/6})$. В структуре каждый из шести атомов рения кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$ дополнительно координирован апикальными атомами теллура, участвующими в образовании необычных спирановых лигандов Te_7^{2-} (Рис. 24).

Ранее неизвестные сложные теллуридные и теллурахлоридные лиганды были обнаружены в соединениях $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ и $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$ [43]. $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ соответствует кристаллографическая формула $(\{\text{Re}_6\text{Te}^i_8\}(\text{Te}_8\text{Cl}_{18})^{a-a})$. В этом соединении каждый атом рения координирован теллурахлоридным лигандом $(\text{Te}_8\text{Cl}_{18})^{2-}$. В свою очередь, каждый лиганд $(\text{Te}_8\text{Cl}_{18})^{2-}$ координирован к шести $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$ кластерам, что приводит к образованию трехмерного каркаса (Рис. 25а). Соединение $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$ также содержит кластерное ядро $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$, которое координировано лигандами двух различных типов: Te_6 и $(\text{TeCl}_3)^-$. Два атома рения, находящиеся в *транс*-положениях по отношению друг к другу, координированы терминальными лигандами $(\text{TeCl}_3)^-$, четыре других атома рения координированы нейтральными циклическими лигандами Te_6 , каждый из которых связывает четыре кластерных фрагмента $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{TeCl}_3)_2$, образуя слой (Рис. 25б). Таким образом, соединение

$\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$ может быть описано кристаллографической формулой $(\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{Te}_6)^{a-}{}_{4/4}(\text{TeCl}_3)^{a_2})$.

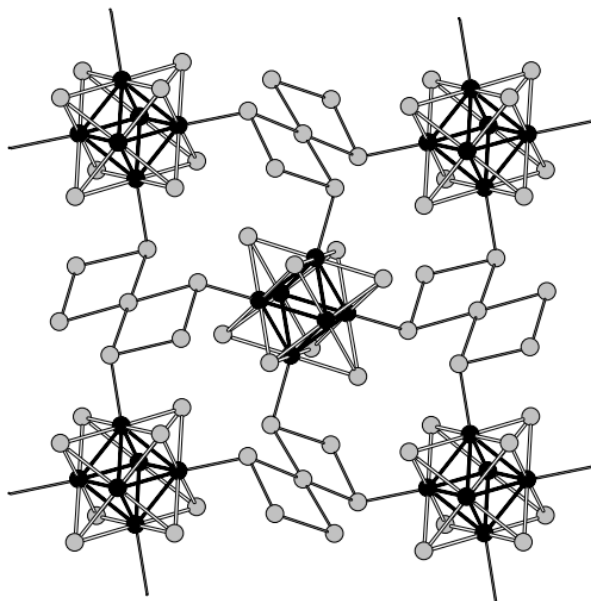


Рис. 24. Связывание кластерных ядер $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$ через лиганды Te_7^{2-} в структуре $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$

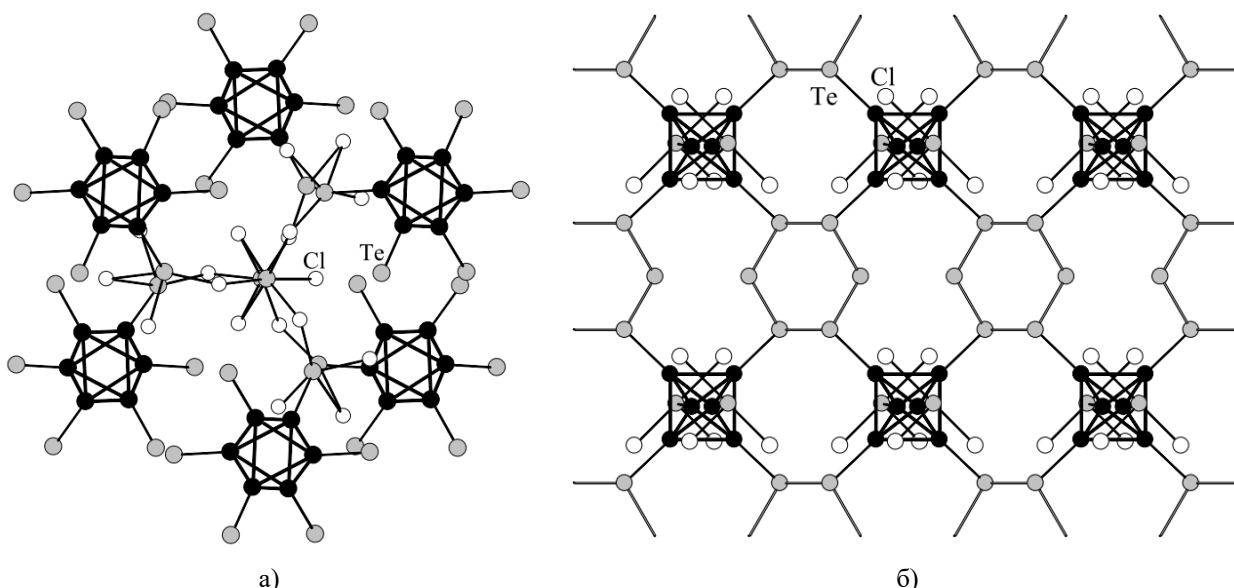


Рис. 25. Локальное окружение лиганда $(\text{Te}_8\text{Cl}_{18})^{2-}$ кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$ в структуре $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ (а) и связывание фрагментов $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{TeCl}_3)_2$ и лигандов Te_6 в полимерный слой в структуре $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$ (б) (μ_3 -Te лиганды не показаны)

В работе [44] описаны синтез и строение соединений $\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_{10}(\text{CN})_2$ и $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_{10}(\text{CN})_4$. Строение $\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_{10}(\text{CN})_2$ подобно $\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{12}$ (Рис. 22): фрагменты $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2$ связаны друг с другом через четыре сульфидных мостика, образуя полимерный анионный слой (кристаллографическая формула слоя $(\{\text{Re}_6\text{S}_8\} \text{S}^{a-a/2}(\text{CN})_2)^{4-}$); два терминальных CN-лиганда располагаются между слоями. Соединение $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_{10}(\text{CN})_4$ состоит из цепочек $(\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{Se}_2)^{a-a/2}(\text{CN})_4)^{4-}$, в которых кластерные фрагменты $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4^{2-}$ связаны двумя дисульфидными мостиковыми лигандами $(\text{Se}_2)^{2-}$ (Рис. 26). Подобные анионные полимерные цепочки, в которых кластерные $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4^{2-}$ связаны через координированные к расположенным в *транс*-положениях относительно друг

друга атомам рения сульфидные лиганды $(\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{S})^{a-a/2}(\text{CN})_4)^{4-}$, были найдены в соединении $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$ [46].

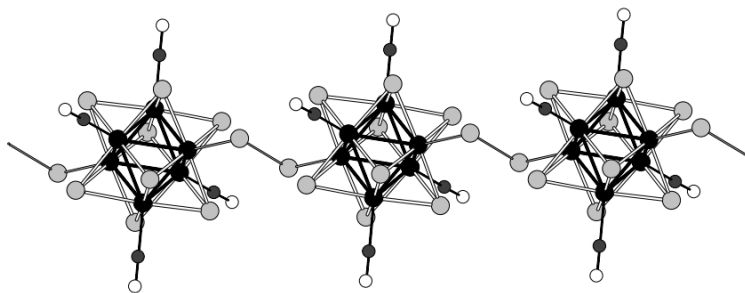


Рис. 26. Фрагмент полимерной цепочки $(\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Se}_2(\text{CN})_4)^{4-}_\infty$ в структуре $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_{10}(\text{CN})_4$

1.3.2.2.2. Связывание через органические лиганды

Несколько соединений, в которых кластерные ядра $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ непосредственно связаны мостиковыми органическими лигандами, были получены при изучении реакций замещения апикальных лигандов [103, 109, 111, 112]. Общим является подход к синтезу: исходными являются кластерные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{MeCN})_{6-n}]^{2+}$ и пиридилпроизводные полидентатные лиганды. Строение продуктов реакции определяется количеством и расположением легкоходящих апикальных ацетонитрильных лигандов в исходном комплексе $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{MeCN})_{6-n}]^{2+}$ и дентатностью органического лиганда.

В статье [103] описывается синтез и строение нескольких соединений, в которых кластерные фрагменты связаны апикальными органическими пиридилпроизводными лигандами в ди- и трикластерные олигомерные образования. Катионные димеры $[(\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{L})^{a-a/2}(\text{PEt}_3)_5)_2]^{4+}$ ($\text{L} = 4,4'$ -бипиридил (4,4'-bpy), 1,2-бис(4-пиридил)этилен (4,4'-py₂C₂H₂) или 1,2-бис(4-пиридил)этан (4,4'-py₂C₂H₄)) и тример $[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(4,4'\text{-bpy})^{a-a/2}(\text{PEt}_3)_5\}_2\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(4,4'\text{-bpy})^{a-a/2}(\text{PEt}_3)_4\}]^{6+}$ в соответствующих соединениях имеют линейное строение (Рис. 27).

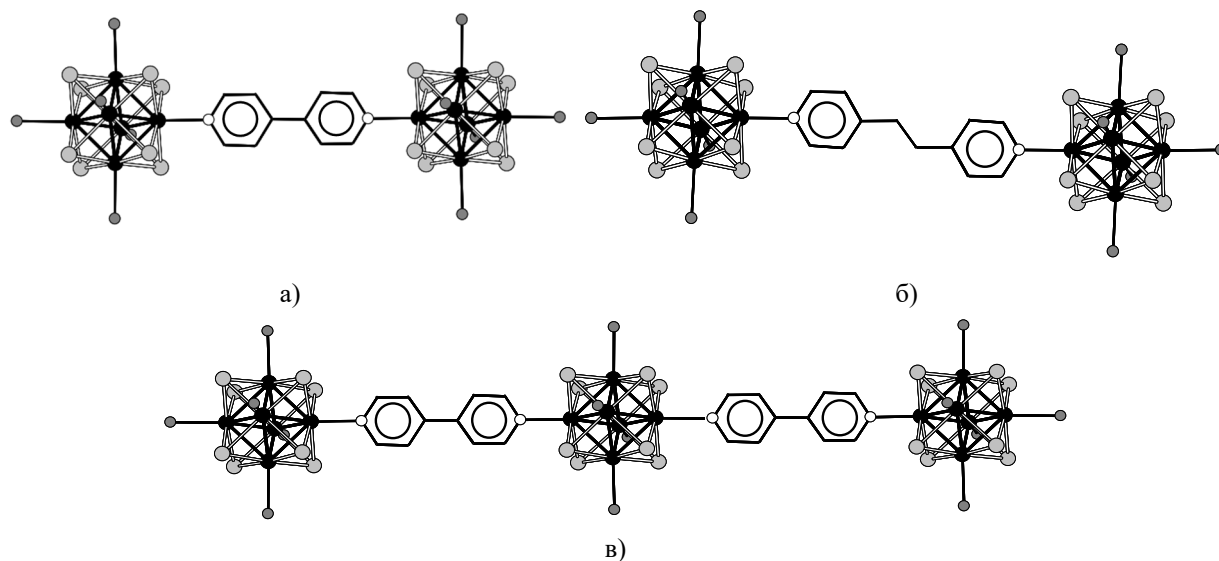


Рис. 27. Строение кластерных димеров $[(\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(4,4'\text{-bpy})_{1/2}(\text{PEt}_3)_5)_2]^{4+}$ (а), $[(\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{L})_{1/2}(\text{PEt}_3)_5)_2]^{4+}$ ($\text{L} = 4,4'\text{-py}_2\text{C}_2\text{H}_2$; 4,4'-py₂C₂H₄) (б) и тримера $[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(4,4'\text{-bpy})_{1/2}(\text{PEt}_3)_5\}_2\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(4,4'\text{-bpy})(\text{PEt}_3)_4\}]^{6+}$ (в) (атомы водорода и этильные группы лигандов PEt₃ опущены)

В работе [109] описаны соединения с общей формулой *cyclo*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{L}]_4(\text{SbF}_6)_8$ ($\text{L} = 4,4'\text{-bpy}$, $4,4'\text{-py}_2\text{C}_2\text{H}_2$ или $4,4'\text{-py}_2\text{C}_2\text{H}_4$), в которых четыре кластера связаны в цикл органическими бидентатно-мостиковыми лигандами, координированными к *цис*-атомам рения металлокластера (Рис. 28). Кластерному катионному «тетрамеру» соответствует кристаллографическая формула $[(\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{L})^{a-a/2}(\text{PEt}_3)_4)_4]^{8+}$. Еще более сложные гептамерные кластерные комплексы, описываемые формулой $[(\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{L})^{a-a/2}(\text{PEt}_3)_5)_6(\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{L})^{a-a/2})]^{14+}$ ($\text{L} = 4,4'\text{-py}_2\text{C}_2\text{H}_2$ или $4,4'\text{-py}_2\text{C}_2\text{H}_4$) были представлены в статье [112]. В данных соединениях один кластер связан через все атомы рения с шестью соседними кластерами мостиковыми лигандами L.

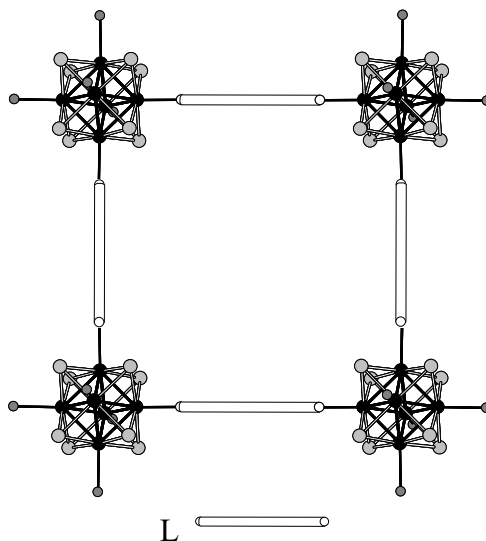


Рис. 28. Строение кластерных циклических «тетрамеров» $[(\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{L})(\text{PEt}_3)_4)_4]^{8+}$ ($\text{L} = 4,4'\text{-bpy}$, $4,4'\text{-py}_2\text{C}_2\text{H}_2$ и $4,4'\text{-py}_2\text{C}_2\text{H}_4$) (лиганд L показан схематично; этильные группы лигандов PEt₃ опущены)

Все рассмотренные выше олигомеры образованы посредством связывания кластеров бидентатно-мостиковыми органическими лигандами. Были также получены соединения, в которых несколько кластерных фрагментов связаны одним полидентатным лигандом [111]. Олигомеры могут быть описаны структурной формулой $[(\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{L})^{a-a/2})_n]^{2n+}$ ($\text{L} = 2,4,6\text{-три-4-пиридил-1,3,5-триазин}$, $n = 3$ (Рис. 29а); $\text{L} = 5,10,15,20\text{-тетра(4-пиридил)-21H,23H-порфин}$, $n = 4$ (Рис. 29б)).

1.3.2.2.3. Другие примеры мостиковых апикальных лигандов

Халькогенидные (или полихалькогенидные) и органические лиганды являются межкластерным звеном в подавляющем большинстве известных соединений, построенных из октаэдрических кластерных комплексов рения, которые связаны непосредственно через апикальные лиганды. Но известны и другие примеры мостиковых апикальных лигандов. В частности, в рассмотренных в параграфе 1.3.2.1 соединениях $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$, $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$, $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ и $\text{CsRe}_6\text{Se}_8\text{I}_3$ кластерные ядра, наряду с ромбическими мостиками Re_2Q_2 , связаны друг с другом галогенидными мостиковыми лигандами (см., например, Рис. 16 и Рис. 20).

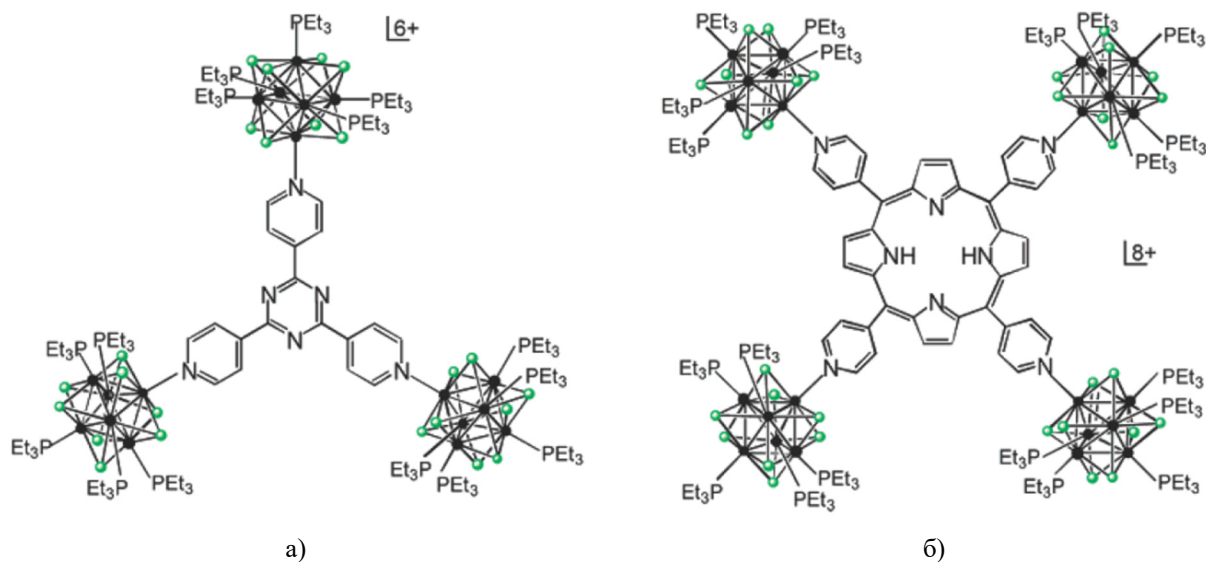


Рис. 29. Окружение полидентатного лиганда в соединениях $[(\{Re_6Se_8^i\}(PEt_3)_3(L)^{a-a_{1/m}})]^{2n+}$, где L = 2,4,6-три-4-пиридил-1,3,5-триазин (а) или 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)-21H,23H-порфин (б)

Интересный пример связывания кластерных фрагментов обнаружен в гетерометаллическом кластерном соединении $K_6Re_3Mo_3S_8(CN)_5$ [48]: четыре атома металла, расположенные в экваториальной плоскости октаэдра M_6 кластерного ядра $\{Re_3Mo_3S_8\}^-$, координированы терминальными цианидными лигандами. Кластеры связаны между собой в полимерную цепочку мостиковыми CN-лигандами $(\{Re_3Mo_3S_8^i\}(CN)^{a-a_{2/2}}(CN)^4_4)^{6-}$ (Рис. 30). Данное соединение является изоструктурным ранее описанному $K_6Mo_6Se_8(CN)_5$ [150].

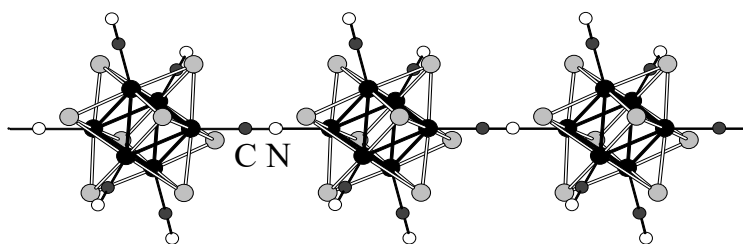


Рис. 30. Фрагмент полимерной цепочки $(\{Re_3Mo_3S_8\}(CN)_5)^{6-}_\infty$ в структуре $K_6Re_3Mo_3S_8(CN)_5$

Еще один оригинальный пример мостикового апикального лиганда был найден в гексарениевом кластерном комплексном соединении с гетеролептическим внутренним лигандным окружением $(Bu_4N)_4[(\{Re_6S_5OCl_2\}Cl_5)_2O]$ [62]. Данное соединение представляет собой тетрабутиламмониевую соль, анионом которой является кластерный димер $[(\{Re_6S_5^iO^iCl_2\}Cl^a_5)_2O^{a-a}]^{4-}$, построенный из связанных через мостиковый атом кислорода кластерных комплексов.

1.3.2.3. Связывание через катионы переходных и постпереходных металлов

1.3.2.3.1. Связывание через CN-мостики

Методики синтеза солей кластерных комплексов $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ (Q = S, Se или Te) с катионами щелочных металлов впервые были описаны около 20 лет назад [71, 74, 82]. Данные комплексы сразу же привлекли внимание исследователей как крупные строительные блоки, типологически подобные гексацианоферрат-аниону $[Fe(CN)_6]^{4-}$, для синтеза

координационных полимеров с катионами переходных и постпереходных металлов. Действительно, за прошедший период опубликована представительная серия статей, описывающих методики получения и структуры координационных полимеров различного состава и строения на основе анионов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и катионов различных металлов. Рассмотрим особенности строения некоторых представительных примеров координационных полимеров различного типа: цепочечных, слоистых и каркасных.

Цепочечные (1D) полимеры. Образование 1D-полимера возможно в случае, если два CN-лиганда октаэдрического кластерного аниона координируются к катионам металла, которые в свою очередь содержат в своей координационной сфере два атома азота CN-лигандов от соседних кластеров.

Основой структуры соединений $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, $n = 6$; $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ или Ni^{2+} , $n = 0$) и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{Se}$, $n = 2$; $\text{Q} = \text{Te}$, $n = 1$) являются бесконечные отрицательно заряженные линейные цепочки $(\dots\text{N}\equiv\text{C}-\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4\}\text{C}\equiv\text{N}-\{\text{M}(\text{L})_4\}-\text{N}\equiv\text{C}-\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4\}-\text{C}\equiv\text{N}\dots)_\infty$, которые образованы за счет ковалентного *транс*-связывания кластерных анионов и катионов переходных металлов мостиковыми CN-лигандами (Рис. 31а) [151-153]. Лигандное окружение катионов металла в цепочках достраивается четырьмя молекулами воды или аммиака, а отрицательный заряд цепочек компенсируется катионами тетрапропиламмония либо катионными комплексами $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]^{2+}$. Цепочки подобного строения, но с двумя молекулами этилендиамина (en) вокруг катиона металла были найдены в структуре соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]_2[\text{Co}(\text{en})_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Рис. 31б) [154].

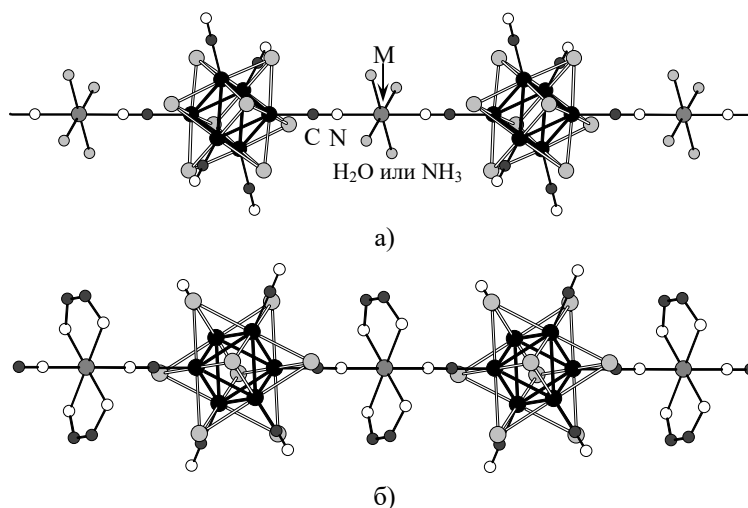


Рис. 31. Фрагмент полимерных цепочек $(\{\text{M}(\text{L})_4\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6)^{2-\infty}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ или NH_3) (а) и $(\{\text{Co}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6)^{2-\infty}$ (б) (атомы водорода не показаны)

В структурах соединений, описываемых общей формулой $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]\{\text{M}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}$, $\text{Q} = \text{Se}$; $\text{M} = \text{Mn}$ или Zn , $\text{Q} = \text{Te}$) [153-155], были найдены два кристаллографически независимых атома металла (M1 и M2), каждый из которых координирован двумя молекулами этилендиамина, лежащими в эква-

ториальной плоскости и занимающими четыре координационных места. Координация аксиальных позиций M1 и M2 различна: M1 координирован атомом азота CN-группы кластерного аниона и молекулой воды; аксиальные координационные места M2 заняты атомами азота CN-групп соседних кластерных анионов. Один M1 и два M2 координированы атомами азота CN-групп, принадлежащих одной треугольной грани металокластера. Такая координация приводит к образованию изогнутых незаряженных полимерных цепочек $(\{M(H_2O)(en)_2\}\{M(en)_2\}Re_6Q_8(CN)_6)_\infty$ (Рис. 32).

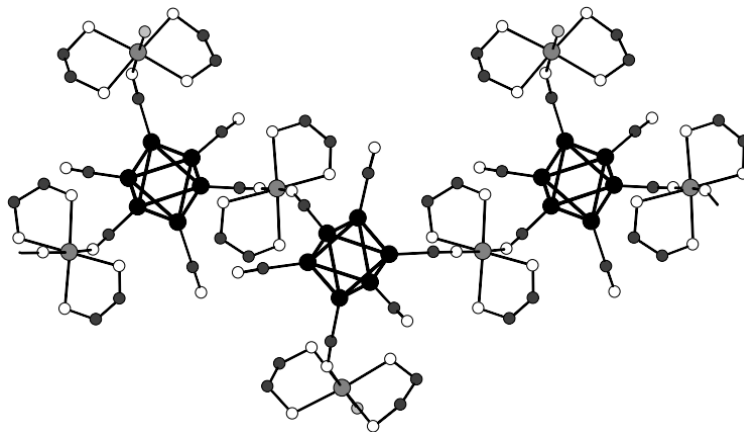


Рис. 32. Фрагмент полимерной цепочки $(\{M(H_2O)(en)_2\}\{M(en)_2\}Re_6Q_8(CN)_6)_\infty$
(атомы халькогена и водорода не показаны)

Линейная цепочка в соединении $[\{Yb_2(C_4O_4H_9)_2(H_2O)_2\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot 5H_2O$ [156] представляет собой чередование ковалентно связанных друг с другом кластерных анионов $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ и димерных катионных комплексов $\{Yb_2(C_4O_4H_9)_2(H_2O)_2\}^{4+}$ (Рис. 33а). Тригонально-додекаэдрическое координационное окружение каждого Yb^{3+} (КЧ = 8) образовано атомом азота цианогруппы кластерного аниона, пятью атомами кислорода от двух молекул лиганда бутан-1,2,3,4-тетраола и двумя атомами кислорода молекул воды. Два атома иттербия связаны двумя молекулами лиганда бутан-1,2,3,4-тетраола, вторичный атом кислорода в котором депротонирован и образует мостик между двумя катионами (Рис. 33б). Таким образом, суммарный заряд димерного катионного комплекса равен 4+.

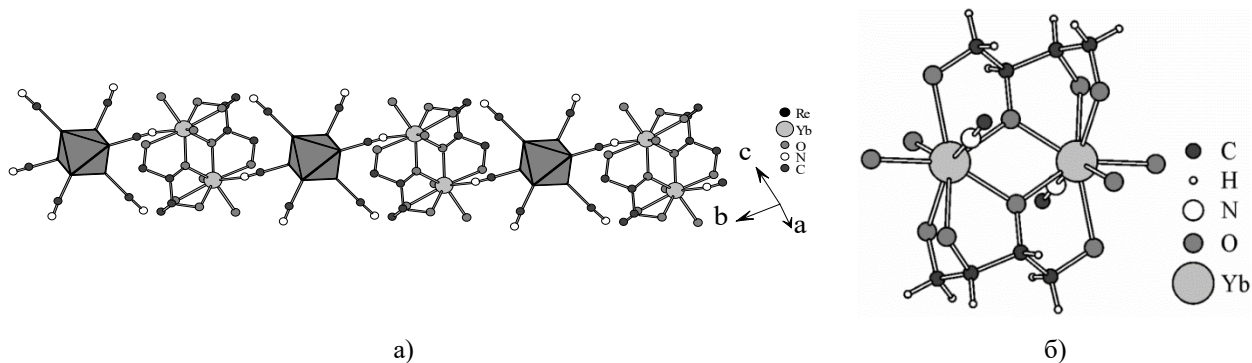


Рис. 33. Фрагмент полимерной цепочки $(\{Yb_2(C_4O_4H_9)_2(H_2O)_2\}\{Re_6Se_8(CN)_6\})_\infty$ (кластерные ядра показаны полиэдрами, атомы водорода опущены) (а) и строение димерного катионного комплекса $\{Yb_2(C_4O_4H_9)_2(H_2O)_2\}$ (б) в структуре $[\{Yb_2(C_4O_4H_9)_2(H_2O)_2\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot 5H_2O$

Помимо соединений с 1D-полимерными структурами, в которых халькоцианидные кластерные анионы связаны через катионы переходных и постпереходных металлов, опи-

саны также соединения с катионным комплексом $(\text{SnMe}_3)^+$ (триметилолово) в качестве связующего звена между кластерными анионами. Так, соединения $[\{(\text{SnMe}_3)_2(\text{OH})\}_2\{\text{SnMe}_3\}_2\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]$, $\text{Cs}[\{\text{SnMe}_3\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$, $[\{\text{SnMe}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{SnMe}_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{SnMe}_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ были получены, варьируя условия, в реакциях между SnMe_3Cl и соответственно $\text{Cs}_3\text{K}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) или $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе [157, 158]. Полимерные цепочки в данных соединениях разительно отличаются строением друг от друга. В $[\{(\text{SnMe}_3)_2(\text{OH})\}_2\{\text{SnMe}_3\}_2\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]$ [158] каждый кластерный анион координирован шестью фрагментами $(\text{SnMe}_3)^+$: четыре экваториальные цианогруппы связаны с мостиковыми фрагментами $(\text{SnMe}_3)^+$, а две оставшиеся цианогруппы координированы атомами олова, входящими в состав димерного комплекса $[(\text{SnMe}_3)_2\text{OH}]^+$ (Рис. 34а). В соединении $\text{Cs}[\{\text{SnMe}_3\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ [157] также атомы азота всех шести CN-лигандов координированы к $(\text{SnMe}_3)^+$, но связывание кластерных комплексов в линейную электронейтральную полимерную цепочку осуществляется через три мостика $(\text{SnMe}_3)^+$ (Рис. 34б).

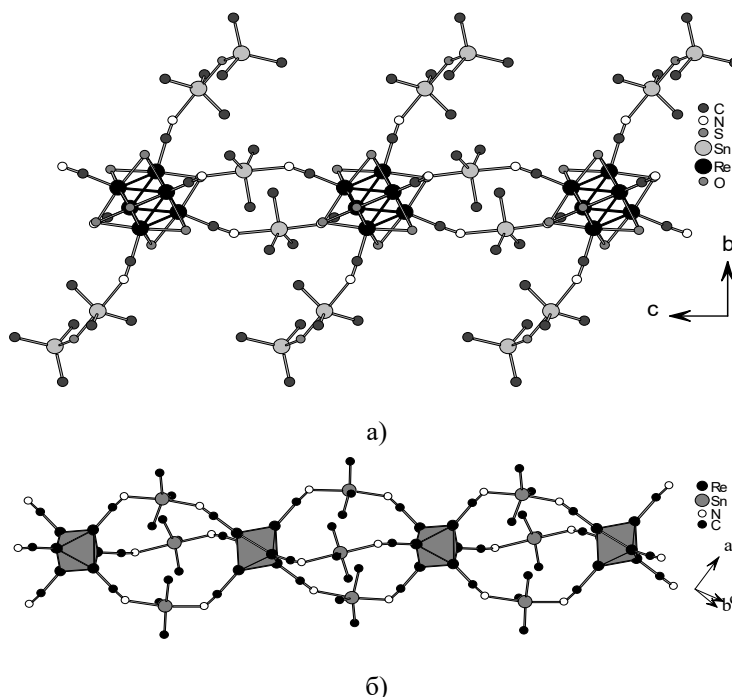


Рис. 34. Связывание анионных халькоцианидных октаэдрических кластерных комплексов рения в линейные электронейтральные цепочки через фрагменты $(\text{SnMe}_3)^+$ в структурах $[\{(\text{SnMe}_3)_2(\text{OH})\}_2\{\text{SnMe}_3\}_2\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]$ (а) и $\text{Cs}[\{\text{SnMe}_3\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ (б) (атомы водорода опущены; на рисунке б) кластерные ядра показаны полиэдрами)

В соединении $[\{\text{SnMe}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{SnMe}_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [157] в полимерную цепочку связаны 23-х электронные (окисленные) кластерные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{3-}$. Две *цис*-цианогруппы аниона координируют два мостиковых фрагмента $\{\text{SnMe}_3\}^+$, образуя зигзагообразные цепочки; дополнительно каждый кластерный анион координируется к двум фрагментам $[\text{SnMe}_3(\text{H}_2\text{O})]^+$, что полностью компенсирует заряд аниона (Рис. 35).

В структуре $[(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{SnMe}_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ [158] связывание кластерных комплексов в цепочки подобно описанному выше для

$[\{(\text{SnMe}_3)_2(\text{OH})\}_2\{\text{SnMe}_3\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}]$ (см. Рис. 34а), но невовлеченные в образование полимера CN-лиганды кластерного комплекса являются терминальными; заряд анионных цепочек $(\{\text{SnMe}_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\})^{2-}_\infty$ компенсируется комплексными катионами $[(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (Рис. 36).

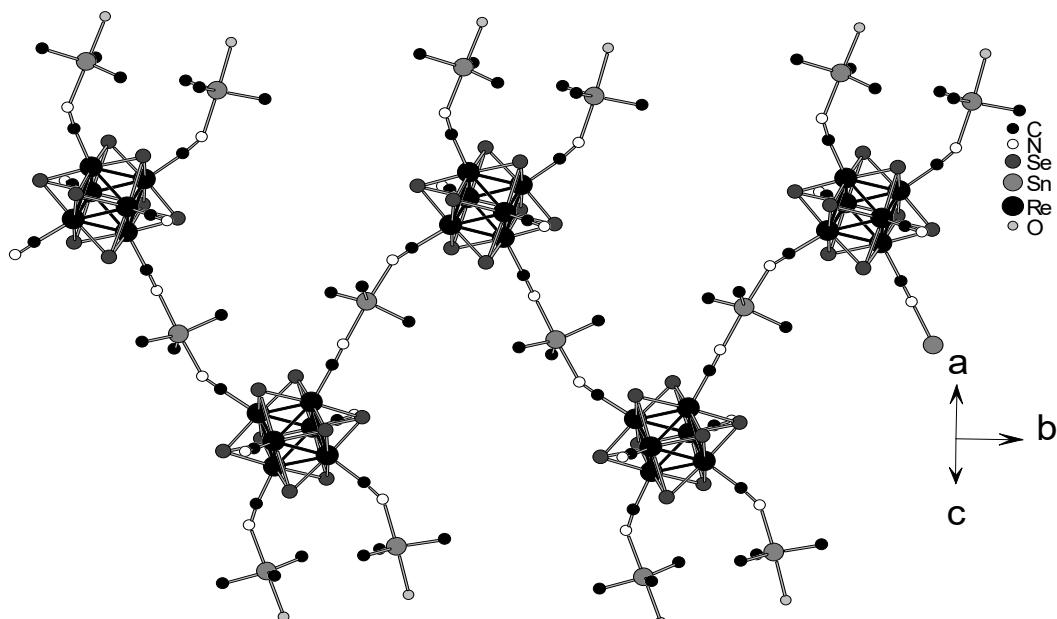


Рис. 35. Строение цепочки в соединении $[\{\text{SnMe}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{SnMe}_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

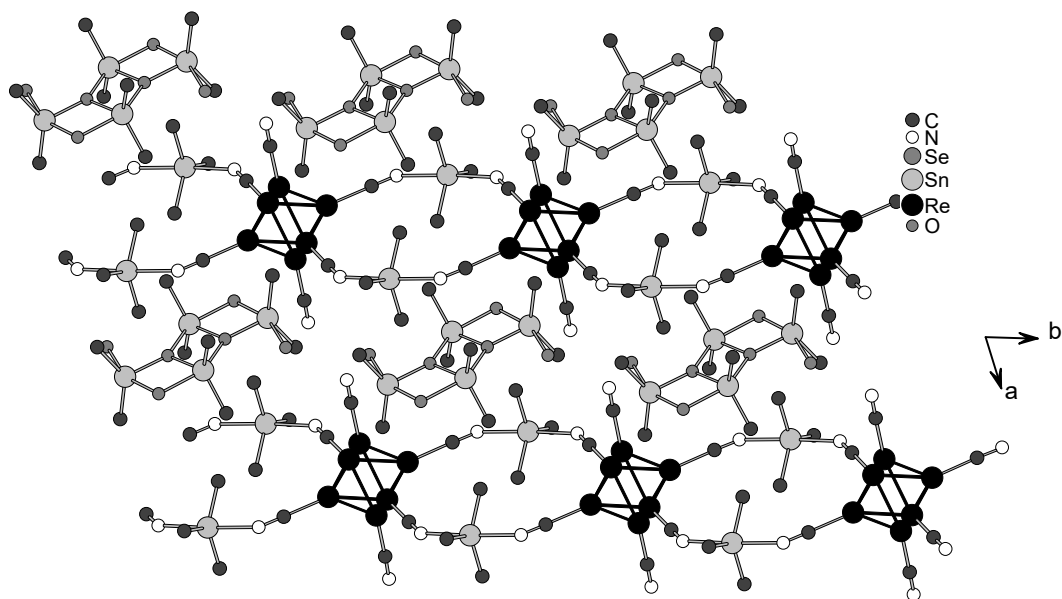


Рис. 36. Упаковка анионных цепочек $(\{\text{SnMe}_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\})^{2-}_\infty$ и катионных комплексов $[(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ в структуре $[(\text{SnMe}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{SnMe}_3\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$ (атомы селена и водорода не показаны)

Слоистые (2D) полимеры. Необходимым условием образования 2D-полимера является координация к катиону металла по меньшей мере трех из шести CN-групп кластерного аниона. Строение полимерных слоев в известных соединениях различается способом связывания кластерных анионов (количество CN-групп, участвующих в образовании полимера; число атомов азота CN-лигандов кластерных анионов в координационной сфере катиона металла и др.). Рассмотрим некоторые примеры.

В изоструктурных соединениях $\text{Cs}_2[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ или Cd^{2+}) [70, 131] можно выделить отрицательно заряженные слегка гофрированные слои $(\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6)^{2-}$ (Рис. 37а), заряд которых компенсируется катионами цезия. Четыре из шести апикальных CN-лигандов кластерного аниона $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ координируются к катионам металла, два оставшихся CN-лиганда кластерного комплекса являются терминальными. Катионы металла в слое имеют октаэдрическое окружение: четыре атома азота CN-групп в экваториальной плоскости и две молекулы воды в *транс*-положениях.

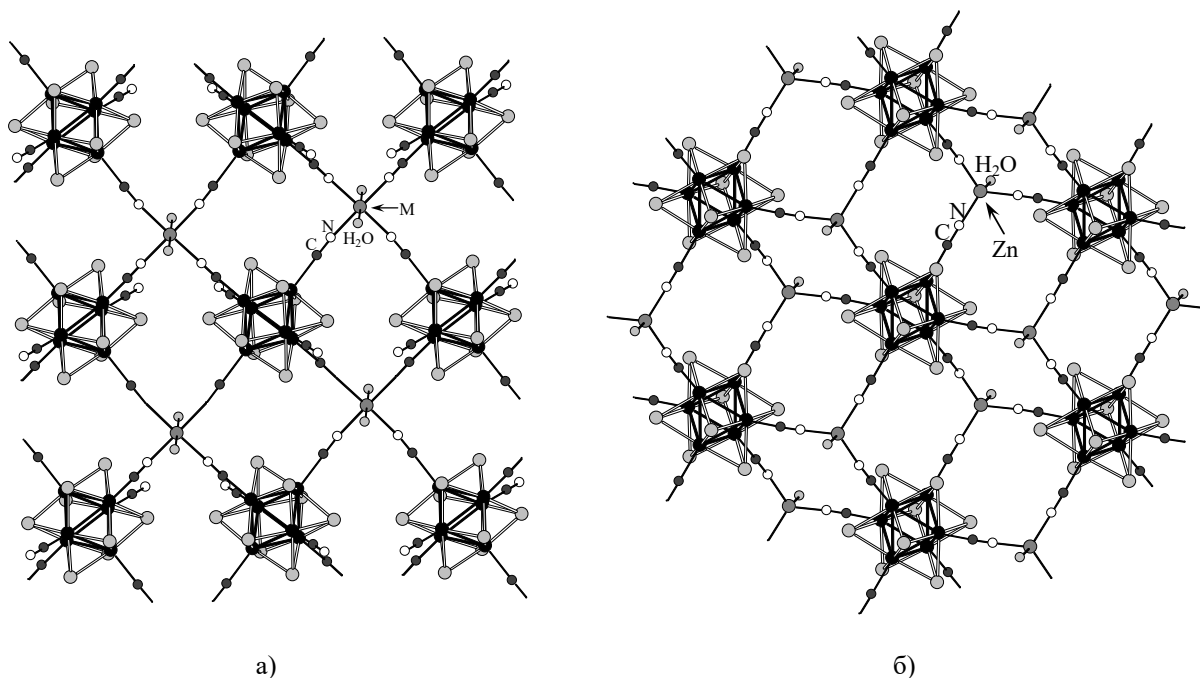


Рис. 37. Фрагмент полимерного слоя в структурах $\text{Cs}_2[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ или Cd^{2+}) (а) и $[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (б) (атомы водорода не показаны)

Полимерные слои в соединении $[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [159] имеют иное строение: все шесть CN-групп кластерных анионов координированы к катионам Zn^{2+} , при этом катион цинка имеет тетраэдрическое лигандное окружение ($3\text{NC} + \text{H}_2\text{O}$) (Рис. 37б). Образованные таким образом слои являются нейтральными.

В соединении $[\text{Mn}(\text{salen})]_{4n}[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]_n$ (*salen* – *N,N'*-бис-(салицилиден)этилендиамин) [160] четыре CN-группы каждого кластерного аниона координируют катионные комплексы $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$, которые являются мостиковыми (четырёхдентатный лиганд *salen* располагается в экваториальной плоскости катиона Mn^{2+} , октаэдрическое координационное окружение которого достраивается атомами азота CN-групп соседних кластерных анионов); оставшиеся две CN-группы также координируют $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$, но в данном случае марганец имеет координационное число 5, и комплекс $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$ является терминальным. Такое связывание приводит к образованию нейтральных полимерных слоев $\{\{\text{Mn}(\text{salen})\}_2\{\text{Mn}(\text{salen})\}_{4/2}\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_{\infty}$ (Рис. 38).

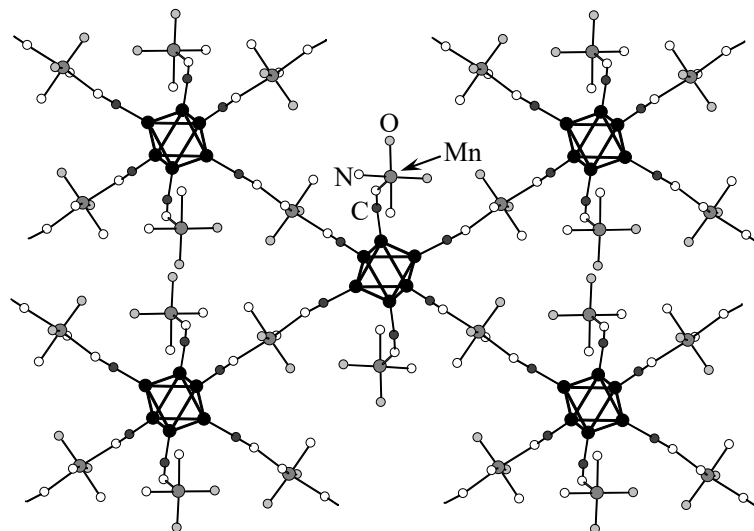


Рис. 38. Фрагмент полимерного слоя $\{\{\text{Mn}(\text{salen})\}_2\{\text{Mn}(\text{salen})\}_4\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_{\infty}$ в структуре $[\text{Mn}(\text{salen})]_{4n}[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]_n$ (атомы халькогена, водорода и молекулы salen опущены; показаны только атомы, координированные к Mn^{2+})

В соединении $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_3\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [153] никель имеет октаэдрическое лигандное окружение. В экваториальной плоскости координационной сферы лежат две бидентатно координированные молекулы этилендиамина. Три CN-группы, принадлежащие одной грани октаэдра Re_6 , принимают участие в образовании отрицательно заряженных полимерных слоев $(\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_3\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_2)_{\infty}^{2-}$ посредством координации к катионным фрагментам $\{\text{Ni}(\text{en})_2\}^{2+}$, которые, в свою очередь, координируются еще одной CN-группой соседнего кластерного аниона в *транс*-положение к первой. На Рис. 39 показан фрагмент полимерного слоя. В структуре волнообразные слои располагаются точно друг над другом, образуя сквозные каналы, диаметр которых варьируется от 4 до $7,2\text{\AA}$. Каналы заполнены сольватными молекулами воды и катионами NH_4^+ , компенсирующими отрицательный заряд полимерных слоев.

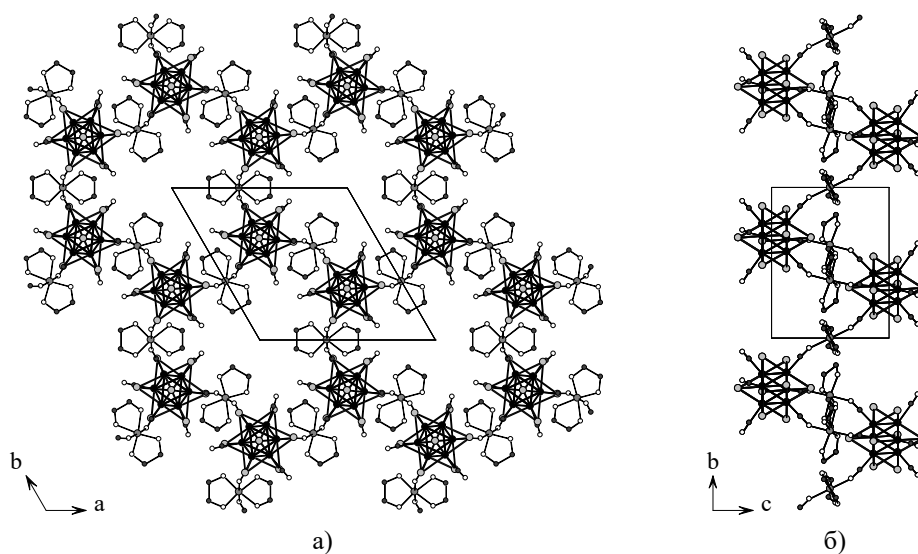


Рис. 39. Фрагмент полимерного слоя $(\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_3\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}_2)_{\infty}^{2-}$: вид вдоль осей *c* (а) и *a* (б)

Два соединения, в которых кластерные анионы связаны в полимерные слои через $\text{Nd}(2,2'\text{-bpy})^{3+}$ фрагменты описаны в работе [161]. В соединении $\text{Pr}_4\text{N}[\{\text{Nd}(2,2'\text{-$

bpy)(H₂O)₄ {Re₆Se₈(CN)₆}·2H₂O Кластерный анион [{Re₆Se₈(CN)₆}]⁴⁻ связан через три *гран*-цианогруппы с тремя различными катионами неодима, каждый из которых, в свою очередь, координирован цианогруппами трёх различных анионов. Координационное окружение катиона Nd³⁺ – сильно искаженная тригональная трехшапочная призма (КЧ = 9), образованная четырьмя атомами кислорода молекул воды, двумя атомами азота молекулы 2,2'-бипиридила и тремя атомами азота CN-групп трех разных кластерных анионов (Рис. 40а). Две *цис*-цианогруппы каждого кластерного аниона участвуют в образовании связей в пределах одного (верхнего или нижнего) уровня; третья мостиковая цианогруппа координирована к атому неодима другого уровня, “сшивая” два уровня в один сдвоенный слой ({Nd(2,2'-bpy)(H₂O)₄}{Re₆Se₈(CN)₆}^{-∞} (Рис. 40б). В пространстве между слоями расположены катионы тетрапропиламмония, компенсирующие отрицательный заряд слоёв. В соединении [{Nd(2,2'-bpy)(EtOH)(H₂O)₂}{Re₆Te₈(CN)₆}]·EtOH в образовании связей с катионом участвуют четыре атома азота цианогрупп кластерного аниона, а каждый атом неодима координирован четырьмя атомами азота цианогрупп (Рис. 41а). На нижний и верхний уровень слоя приходится три *ос*-цианогруппы, четвертая связывает верхний и нижний уровень в сдвоенный слой (Рис. 41б).

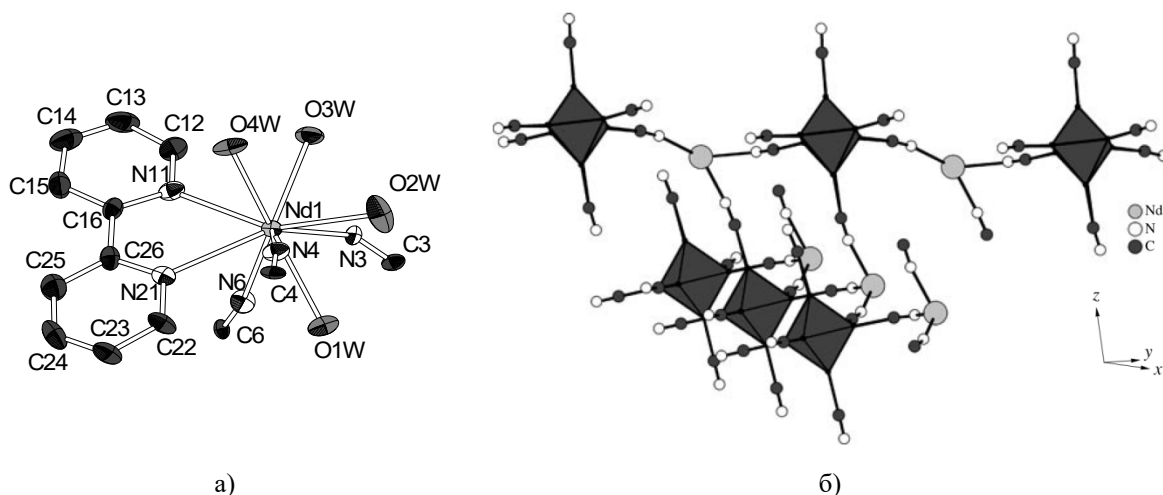


Рис. 40. Координационное окружение атома Nd (а) и строение полимерного слоя в структуре Pr₄N[{Nd(2,2'-bpy)(H₂O)₄ } {Re₆Se₈(CN)₆ }]·2H₂O (б) (на рисунке а) опущены атомы водорода; на рисунке б) не показаны атомы селена, кислорода, водорода и молекулы 2,2'-бипиридила, кластерные анионы отобразены полиэдрами)

Соединение с 2D-полимерной структурой было также получено в реакции соли Cs₃K[{Re₆Se₈(CN)₆ }] с хлоридом триметилолова [157]: в структуре соединения [(SnMe₃)₃(OH)₂][{SnMe₃ }₃ {Re₆Se₈(CN)₆ }] каждый кластерный анион координирует, образуя ажурные слои ({SnMe₃ }₃ {Re₆Se₈(CN)₆ }^{-∞}, шесть соседних атомов олова, тригонально-бипирамидальное координационное окружение которых (КЧ = 5) образовано тремя атомами углерода метильных групп в экваториальной плоскости и двумя атомами азота цианогрупп в аксиальных положениях (Рис. 42а). Отрицательный заряд слоев компенсируется расположенными между ними комплексными катионами [(SnMe₃)₃(OH)₂]⁺, в которых три фрагмента (SnMe₃)⁺ связаны между собой двумя μ₂-ОН-группами (Рис. 42б).

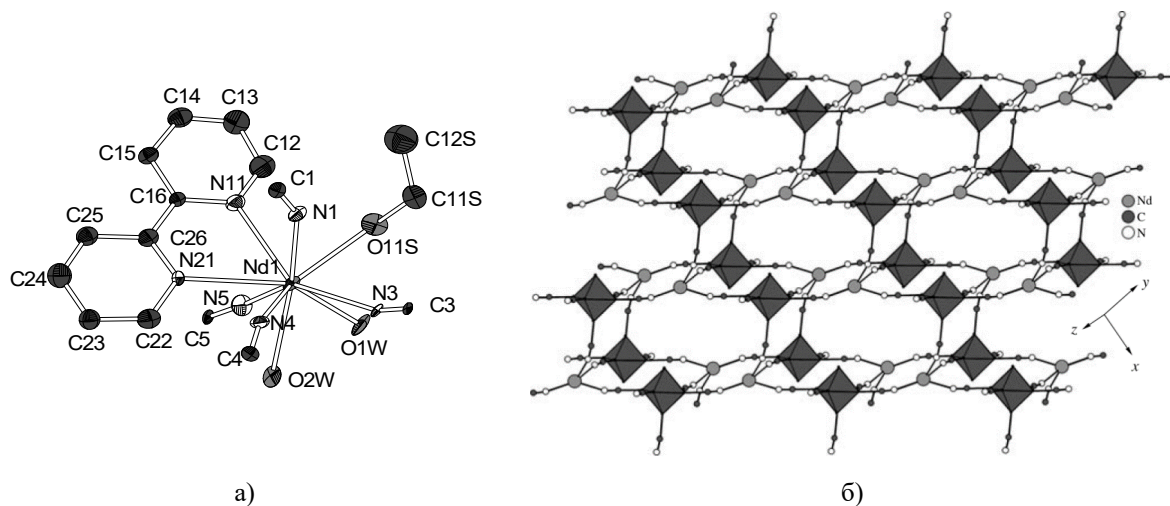


Рис. 41. Координационное окружение атома Nd (а) и строение полимерного слоя (б) в структуре $[\{Nd(2,2\text{-bpy})(EtOH)(H_2O)_2\}\{Re_6Te_8(CN)_6\}] \cdot EtO$ (На рисунке а) опущены атомы водорода; на рисунке б) не показаны атомы теллура, кислорода, водорода и молекулы 2,2'-бипиридила, кластерные ядра отображены полиэдрами)

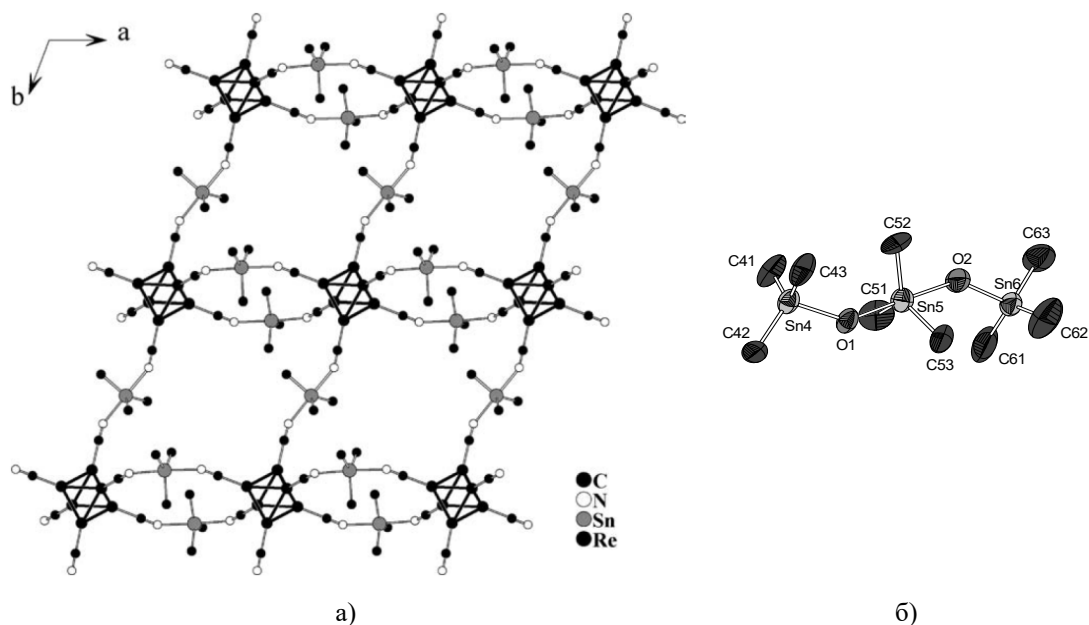


Рис. 42. Строение полимерного слоя $(\{SnMe_3\}_3\{Re_6Se_8(CN)_6\})^{-\infty}$ (а) и комплексного катиона $[(SnMe_3)_3(OH)_2]^+$ (б) в структуре $[(SnMe_3)_3(OH)_2][\{SnMe_3\}_3\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$ (атомы водорода опущены)

В отдельную группу можно выделить слоистые соединения, в которых кластерные комплексы выступают в виде «линкеров» между полимерными цепочками, образованными полидентатными органическими лигандами и катионами переходного металла. К таким соединениям относятся, например, $[\{Cu(NH_3)(threo\text{-}tab)_2\}\{Cu(threo\text{-}tab)\}\{Re_6Q_8(CN)_6\}] \cdot nH_2O$ ($Q = S, n = 3$; $Q = Se, n = 2$) и $[\{Cu(threo\text{-}tab)\}_2\{Re_6Te_8(CN)_6\}] \cdot 13,5H_2O$ ($threo\text{-}tab = 1,2S,3S,4\text{-тетрааминобутан}$) [162, 163]. В изоструктурных соединениях $[\{Cu(NH_3)(threo\text{-}tab)_2\}\{Cu(threo\text{-}tab)\}\{Re_6Q_8(CN)_6\}] \cdot nH_2O$ ($Q = S$ или Se) экваториальная плоскость лигандного окружения кристаллографически независимых атомов Cu1 и Cu2 образована двумя молекулами $threo\text{-}tab$. Аксиальные положения координационной сферы Cu1 заняты атомами азота CN-групп кластерных анионов; в координационной сфере Cu2 аксиальные положения координированы атомами азота, один из которых принадлежит концевой аминогруппе разупорядоченной молекулы $threo\text{-}tab$

tab. Атомы азота, непосредственно координированные к атому Cu₂, имеют полную занятость. Это означает, что координационное окружение дополняется молекулой аммиака, то есть, в то время как *threo-tab* координирует одно из аксиальных положений, другое координировано молекулой аммиака. Полимерные цепочки $(\cdots(threo-tab)-Cu_1-(threo-tab)-Cu_2-(threo-tab)\cdots)_\infty$, образованные катионами Cu²⁺, связанными молекулами *threo-tab*, сшиты *транс*-CN-группами кластерных анионов (Рис. 43а). Получающиеся таким образом незаряженные полимерные слои $(\{Cu(NH_3)(threo-tab)_2\}\{Cu(threo-tab)\}\{Re_6Q_8(CN)_6\})_2 \cdot \infty$ практически линейны (Рис. 43б).

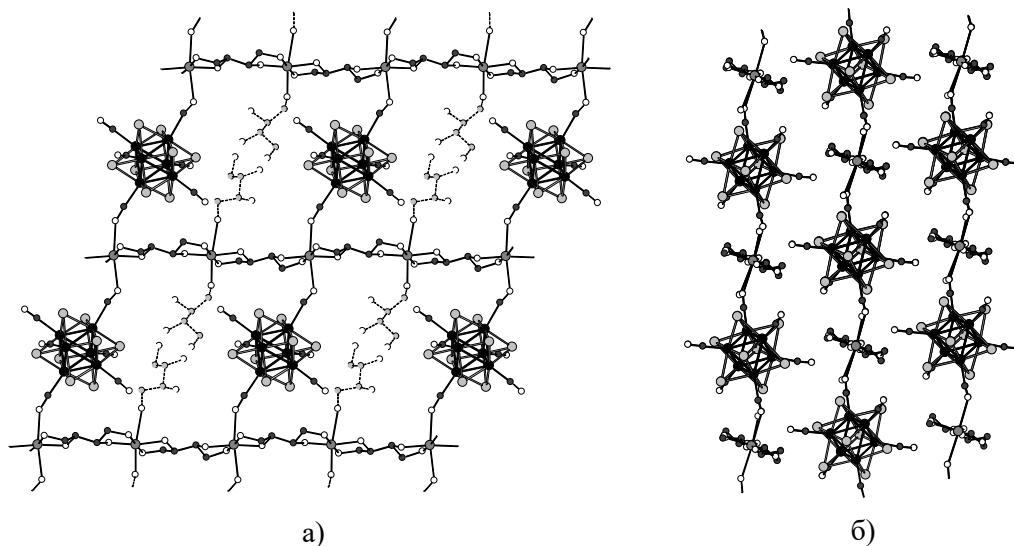


Рис. 43. Фрагмент полимерного слоя (а) и взаимное расположение слоев (б) в структурах $[\{Cu(NH_3)(threo-tab)_2\}\{Cu(threo-tab)\}\{Re_6Q_8(CN)_6\}] \cdot nH_2O$ ($Q = S, n = 3$; $Q = Se, n = 2$) (*разупорядоченная молекула threo-tab показана пунктиром; атомы водорода опущены*)

В соединении $[\{Cu(threo-tab)\}_2\{Re_6Te_8(CN)_6\}] \cdot 13,5H_2O$ каждый атом меди координирован четырьмя атомами азота аминогрупп лиганда (по две соседних аминогруппы *threo-tab* координированы к меди в основании искаженной квадратной пирамиды). Атомы меди, связанные молекулами *threo-tab*, образуют полимерные цепочки, которые в свою очередь «сшиваются» *цис*-CN-группами кластерных анионов, вследствие чего образуются волнообразные полимерные слои (Рис. 44).

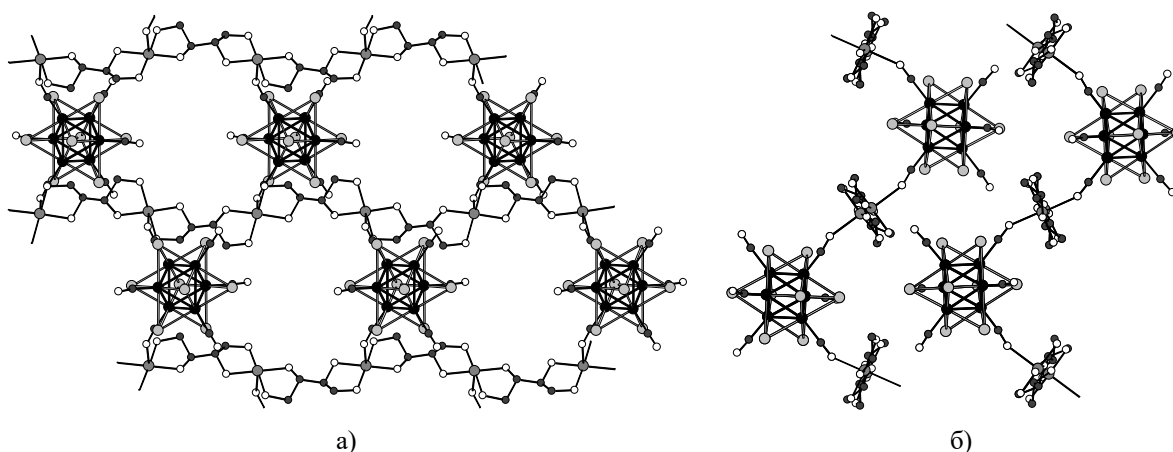


Рис. 44. Фрагмент полимерного слоя (а) и взаимное расположение слоев (б) в структуре $[\{Cu(threo-tab)\}_2\{Re_6Te_8(CN)_6\}] \cdot 13,5H_2O$ (*атомы водорода молекул threo-tab опущены*)

Каркасные (3D) полимеры. Достаточно сложными с точки зрения описания нюансов строения являются соединения с 3D-полимерными структурами. Такие структуры реализуются в том случае, если атомы азота не менее чем четырех апикальных CN-лигандов октаэдрического кластерного комплекса координированы к катиону переходного металла.

Структура соединения $[\text{Mn}(\text{iPrOH})_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{iPrOH}$ [164] включает координационный каркас, построенный из анионных кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и катионов Mn^{2+} в соотношении 1 : 2. Координационное окружение иона Mn^{2+} октаэдрическое и состоит из трёх атомов азота от трёх кластерных комплексов, а также двух атомов кислорода молекул изопропанола и атома кислорода молекулы воды. Кластерный комплекс координирован к ионам Mn^{2+} по всем шести цианогруппам. Каркас в этой структуре имеет сложное строение. На Рис. 45 приведено строение полимерного слоя, формально «вырезанного» из координационного каркаса $(\{\text{Mn}(\text{iPrOH})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6)_{\infty\infty}$. Каркас в структуре соединения $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [165] имеет аналогичное строение с таковым в структуре $[\{\text{Mn}(\text{iPrOH})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 2\text{iPrOH}$, но отличается координационным окружением ионов Mn^{2+} , которое, помимо трех атомов азота CN-лигандов кластерных анионов, включает в себя атомы кислорода двух молекул воды и одной молекулы ДМФА.

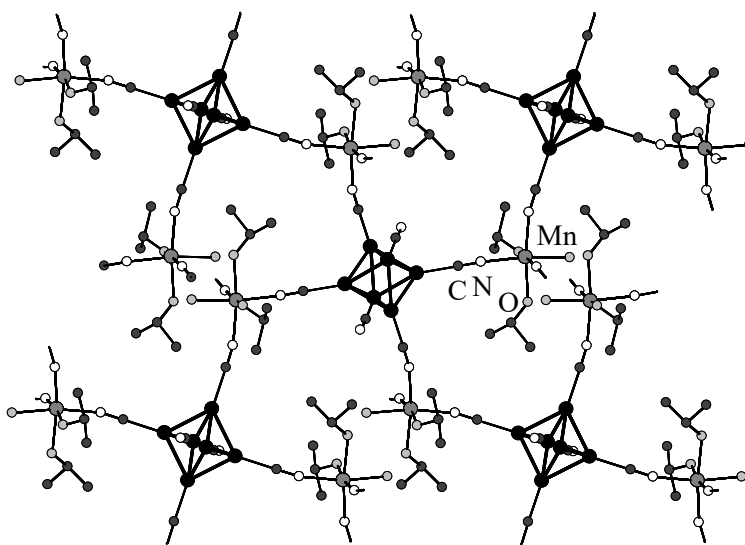


Рис. 45. Строение полимерного слоя, «вырезанного» из координационного каркаса $(\{\text{Mn}(\text{iPrOH})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6)_{\infty\infty}$ в структуре $[\text{Mn}(\text{iPrOH})_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{iPrOH}$ (атомы серы и водорода опущены)

Каркасы $(\text{Zn}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_2)^{2-}_{\infty\infty}$ в соединениях $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [159] и $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ [166] имеют идентичное строение и характеризуются большой пористостью (показано, что катионы натрия, располагающиеся в полостях структуры $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, могут быть замещены на катионные комплексы $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, что приводит к образованию изоструктурного соединения $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ без изменения строения каркаса). В полимере все шесть CN-групп кластерных анионов координируют катионы Zn^{2+} , кото-

рые имеют тетраэдрическое лигандное окружение, образованное четырьмя CN-группами соседних кластерных анионов (Рис. 46).

Неоднократно были описаны соединения, полученные в реакциях солей халькоцианидных октаэдрических кластерных комплексов рения, имеющие структуру типа Берлинской лазури: кластерные анионы расположены в узлах гранцентрированной кубической решетки и связаны через все шесть CN-групп катионами M^{n+} . К таким соединениям относятся $Ga_4[Re_6Se_8(CN)_6]_3 \cdot 38H_2O$ и $Fe_4[Re_6Te_8(CN)_6]_3 \cdot 27H_2O$ [167]; $Fe_4[Re_6Se_8(CN)_6]_3 \cdot 36H_2O$, $Co_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot 25H_2O$, $Ni_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot 33H_2O$ и $Ga[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 6H_2O$ [134]; $[Mn(iPrOH)_2(H_2O)]_2[Re_6S_8(CN)_6] \cdot 2iPrOH$ [164]; а также недавно описанные первые примеры координационных полимеров на базе гетерометаллических молибден-рениевых тиоцианидных октаэдрических кластерных комплексов $[Zn(NH_3)_4]_2[ZnRe_3Mo_3S_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$ [168] и $[Cd(NH_3)_4]_2\{Cd[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]\} \cdot 1,5H_2O$ [169].

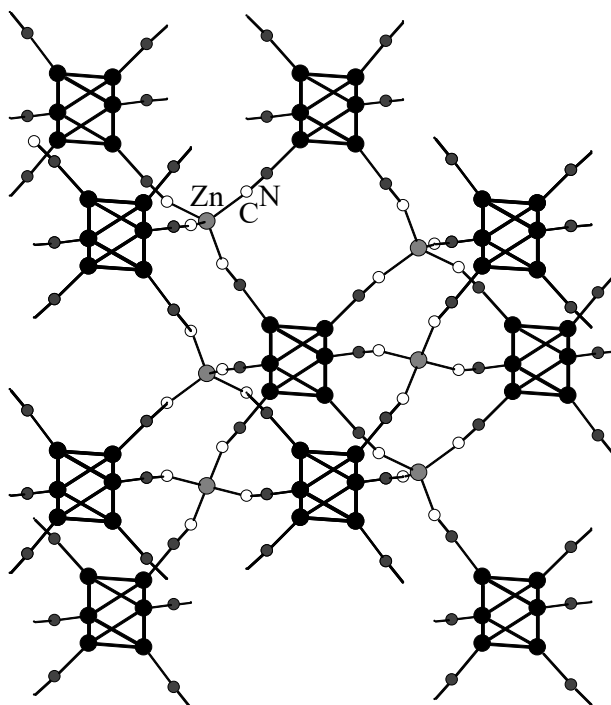


Рис. 46. Фрагмент каркаса $(Zn_3\{Re_6Se_8(CN)_6\}_2)_{\infty\infty\infty}^{2-}$ в структурах $Na_2Zn_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot 24H_2O$, $[Zn(H_2O)_6]Zn_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot 18H_2O$ и $(H_3O)_2Zn_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2 \cdot 20H_2O$ (атомы селена опущены)

В работе [170] описана серия каркасных координационных полимеров с общей формулой $[\{Ln(H_2O)_3\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot 3,5H_2O$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ или Lu) на основе парамагнитных кластерных анионов $[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]^{3-}$ и катионов редкоземельных металлов. Координационное окружение Ln^{3+} – искаженная тетрагональная антипризма, образованная тремя атомами кислорода молекул воды и пятью атомами азота пяти соседних кластерных комплексов (Рис. 47а). Из шести цианогрупп комплекса $[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]^{3-}$ только пять координированы к катионам Ln^{3+} . Шестая цианогруппа находится далеко от катиона Ln^{3+} (около $4,8\text{\AA}$) и является терминальной. Фрагмент электронейтрального каркаса $(\{Ln(H_2O)_3\}\{Re_6Se_8(CN)_6\})_{\infty\infty\infty}$ в кристаллической структуре $[\{Ln(H_2O)_3\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot 3,5H_2O$ представлен на Рис. 47б.

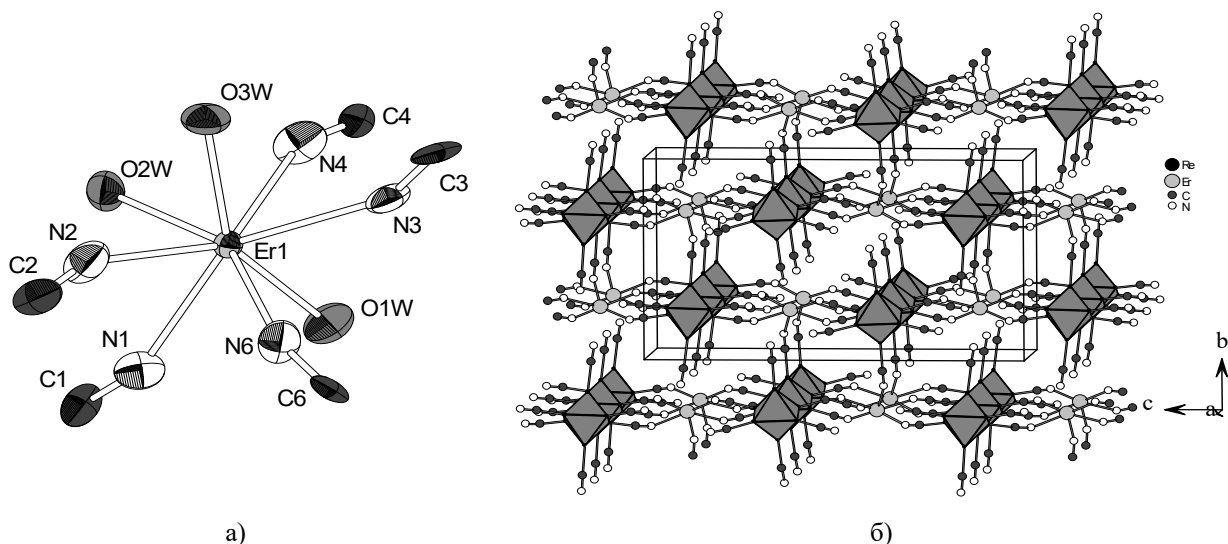


Рис. 47. Координационное окружение катиона (а) и фрагмент каркаса (б) в структурах $[\{Ln(H_2O)_3\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot 3,5H_2O$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ или Lu) на примере $[\{Er(H_2O)_3\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}] \cdot 3,5H_2O$ (на рисунке а) опущены атомы водорода; на рисунке б) не показаны атомы селена, кислорода и водорода, кластерные ядра отображены полиэдрами)

В реакции в гидротермальной реакции соли $K_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6] \cdot 3,5H_2O$ с хлоридом триметиллова, сопровождаемой гидролизом последнего, было получено соединение $[\{(SnMe_2)_4(\mu_3-O)_2\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$ с 3D-полимерной структурой [158]. Катионом в соединении является фрагмент $\{(SnMe_2)_4(\mu_3-O)_2\}^{4+}$ (Рис. 48а), в котором два из четырех атома олова (Sn1) образуют по одной связи с атомами азота кластерных анионов, а два оставшихся (Sn2) – по две связи с разными анионами. Таким образом, суммарно на каждый катион $\{(SnMe_2)_4(\mu_3-O)_2\}^{4+}$ приходится шесть Sn–N≡C–Re связей. В свою очередь, каждый кластерный анион через атомы азота всех CN-лигандов связан с шестью различными катионными частицами. Соединение представляет собой трехмерный, плотноупакованный каркас (Рис. 48б).

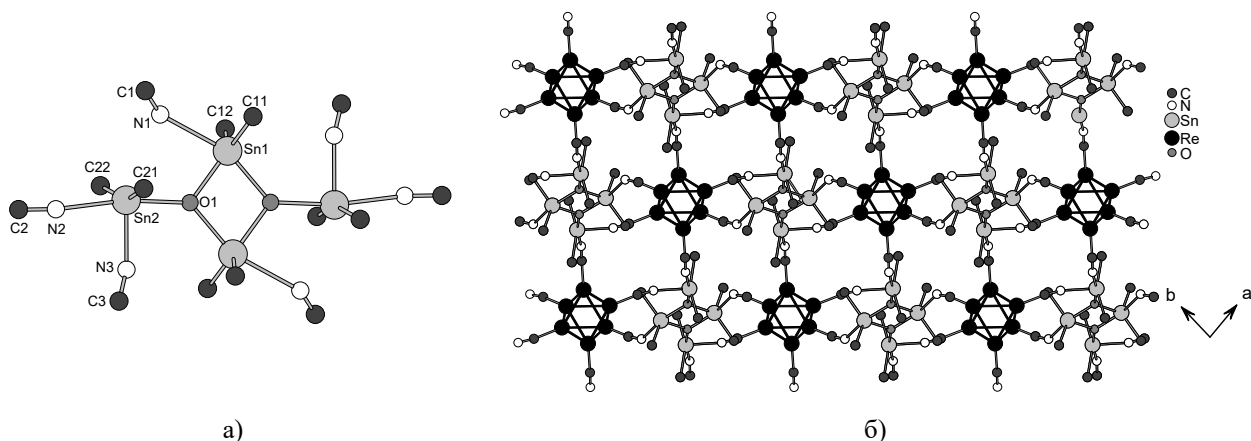


Рис. 48. Строение катионного фрагмента $\{(SnMe_2)_4(\mu_3-O)_2\}^{4+}$ (а) и фрагмент координационного каркаса (б) в соединении $[\{(SnMe_2)_4(\mu_3-O)_2\}\{Re_6Se_8(CN)_6\}]$ (атомы водорода и селена не показаны)

Рассмотренные примеры не исчерпывают всех известных типов строения каркасов, однако дают наглядное представление о многовариантности возможных способов образования координационных 3D-полимеров из халькоцианидных октаэдрических кластерных анионов и катионов различных металлов.

1.3.2.3.2. Другие типы связывания

Оригинальные координационные полимеры, в которых кластерные комплексы с апикальными 4,4'-бипиридил лигандами связываются в полимерные структуры через катионы металла M^{2+} , были описаны в работах профессора Ж. Женга и соавторов [113, 171].

В соединении $[\{Cd(NO_3)_2\} \{Re_6Se_8(PPh_3)_4(4,4'-dipyridyl)_2\}_2](SbF_6)_4 \cdot 21C_4H_{10}O \cdot 21CH_2Cl_2$ [113] образование полимера происходит через катионы кадмия, каждый из которых имеет октаэдрическое лигандное окружение и координирован четырьмя атомами азота 4,4'-бипиридил лигандов кластерных катионов *цис*- $[Re_6Se_8(PPh_3)_4(4,4'-bpy)_2]^{2+}$ и двумя NO_3^- лигандами в *транс*-положениях. Строение катионных полимерных цепочек $(\{Cd(NO_3)_2\} \{Re_6Se_8(PPh_3)_4(4,4'-dipyridyl)_2\}_2)^{4+}_\infty$ показано на Рис. 49а. В этой же работе описывается еще одно соединение с 1D-полимерной структурой $[\{Cd(NO_3)_3\} \{Re_6Se_8(PPh_3)_4(4,4'-dipyridyl)_2\}](NO_3) \cdot 2C_4H_{10}O \cdot CH_2Cl_2$, в котором аналогичные кластерные катионы также связаны через Cd^{2+} , но в данном случае кадмий имеет тригонально-бипирамидальное лигандное окружение, которое образовано двумя пиридилными лигандами (аксиальным и экваториальным) и тремя NO_3^- лигандами (Рис. 49б).

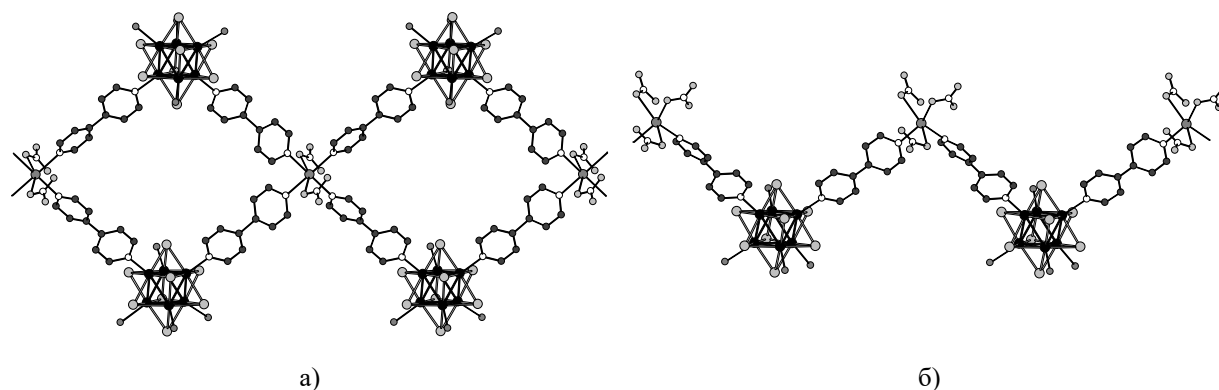


Рис. 49. Фрагменты полимерных цепочек $(\{Cd(NO_3)_2\} \{Re_6Se_8(PPh_3)_4(4,4'-dipyridyl)_2\}_2)^{4+}_\infty$ в структуре $[\{Cd(NO_3)_2\} \{Re_6Se_8(PPh_3)_4(4,4'-dipyridyl)_2\}_2](SbF_6)_4 \cdot 21C_4H_{10}O \cdot 21CH_2Cl_2$ (а) и $(\{Cd(NO_3)_3\} \{Re_6Se_8(PPh_3)_4(4,4'-dipyridyl)_2\})^+_\infty$ в структуре $[\{Cd(NO_3)_3\} \{Re_6Se_8(PPh_3)_4(4,4'-dipyridyl)_2\}](NO_3) \cdot 2C_4H_{10}O \cdot CH_2Cl_2$ (б) (атомы водорода и фенильные группы молекул PPh_3 опущены)

Позже были получены два изоструктурных соединения, построенные из полимерных цепочек $(\{M(NO_3)_3\} Re_6Se_8(PEt_3)_4(4,4'-dipyridyl)_2)^+_\infty$ ($M = Co^{2+}, Cd^{2+}$) [171], которые имеют строение, подобное приведенному на Рис. 49б, однако, в данном случае терминальными лигандами в кластерном комплексе являются молекулы PEt_3 , а не PPh_3 . Кроме того, в статье [171] описано соединение $[\{Zn(NO_3)_3\} Re_6Se_8(PEt_3)_4(4,4'-dipyridyl)_2](SbF_6)$, которое, несмотря на аналогичный с вышеописанными соединениями состав, имеет абсолютно другое строение полимерных цепочек: квадратно-пирамидальное лигандное окружение катиона цинка образовано двумя *цис*-4,4'-бипиридил лигандами, угол между которыми составляет $\sim 88^\circ$, и тремя NO_3^- лигандами. Следствием координации пиридилных лигандов кластерных анионов в *цис*-положения катиона Zn^{2+} является зигзагообразное строение полимера (Рис. 50).

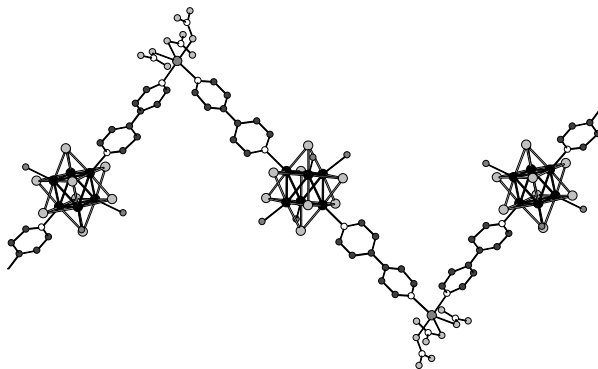


Рис. 50. Фрагмент полимерной цепочки $(\{Zn(NO_3)_3\}Re_6Se_8(PEt_3)_4(4,4'-dipyridyl)_2)^+$ в структуре $[\{Zn(NO_3)_3\}Re_6Se_8(PEt_3)_4(4,4'-dipyridyl)_2](SbF_6)$ (атомы водорода и этильные группы молекул PEt_3 опущены)

1.4. Люминесцентные свойства октаэдрических металлокластерных комплексов

Среди всех известных октаэдрических кластерных комплексов переходных металлов только 24-х электронные галогенидные комплексы молибдена и вольфрама с ядром $\{M_6X_8\}^{4+}$ ($X = Cl, Br$ или I) и халькогенидные комплексы рения с ядром $\{Re_6Q_8\}^{2+}$ ($Q = S, Se$ или Te) проявляют фотолюминесценцию (для рения также описано несколько примеров люминесцентных комплексов с гетеролептическим халькогалогенидным кластерным ядром). Данному свойству в последние годы уделяется особое внимание исследователями, работающими в области кластерной химии молибдена, вольфрама и рения, поскольку в первую очередь именно люминесценция с микросекундными временами жизни (фосфоресценция) является тем функциональным свойством, которое позволяет предлагать применимость таких объектов в качестве сенсоров с люминесцентным откликом, как компонентов люминесцентных материалов, в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии, люминесцентных маркеров в клеточной биовизуализации...

Поскольку, помимо экспериментов, направленных на поиски подходов к синтезу новых халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения, а также на структурную и аналитическую характеристику впервые полученных соединений, детальному изучению люминесцентных свойств октаэдрических кластерных комплексов уделялось большое внимание автором данной диссертационной работы, в данном параграфе будут обзрены публикации, вышедшие в свет до 2005 года для гексарениевых комплексов и до 2011 года для Mo_6 или W_6 , когда были опубликованы наши первые статьи, включающие изучение люминесцентных свойств соответствующих кластерных комплексов [172, 173]. Отметим, что такое ограничение на обозреваемый в этом параграфе материал может быть обосновано еще и тем фактом, что к моменту выхода наших статей не наблюдалось заметной публикационной активности в данном направлении исследований. В тех работах, которые появлялись в научной периодике, зачастую авторы ограничивались демонстрацией спектров люминесценции без определения времен жизни и квантовых выходов эмиссии. Последовавший после 2005-2006 годов для Re_6 комплексов либо после 2011 года для гало-

генидных гексамолибденовых кластеров резкий рост количества публикаций, в которых, кроме описания методик синтеза и особенностей строения, уделялось внимание и люминесцентным свойствам октаэдрических кластерных комплексов, а также различных люминесцентных материалов, допированных такими комплексами в качестве люминофоров, в некоторой степени был инициирован нашими пионерскими работами. Соответствующие публикации по результатам исследований, проводимых параллельно с нашими работами, будут рассмотрены в главе «Результаты и обсуждение».

1.4.1. Люминесцентные свойства галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама

Хлоридный комплекс молибдена $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ является исторически первым из описанных и наиболее изученным октаэдрическим кластерным люминофором. Исследование его люминесцентных и соотносящихся с люминесценцией свойств в различных экспериментальных условиях, а также теоретические модели, выстроенные для объяснения нюансов люминесцентных свойств, были описаны в нескольких публикациях, подготовленных различными научными группами независимо друг от друга.

Впервые люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов переходных металлов были описаны в 1981 году в статье профессора Калифорнийского технологического института Г. Б. Грэя (H. V. Gray) [174]. Было показано, что порошковый образец $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, а также растворы $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ в ацетонитриле и $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ в 6М растворе LiCl в 6М водном HCl люминесцируют в красной области спектра. На Рис. 51 приведены спектры поглощения, записанные с растворов, и нескорректированный спектр люминесценции. Авторы отмечают, что спектры эмиссии обоих растворов и твердотельного образца идентичны друг другу, и максимум эмиссии скорректированного спектра приходится на ~ 760 нм.

Интенсивность люминесценции ацетонитрильного раствора примерно на порядок превышала таковую солянокислого раствора. На спектрах поглощения, записанных для монокристаллов при низкой температуре (30К), наблюдались слабые плечи при 530 и 590 нм, из чего было сделано предположение, что поглощение на 590 нм соответствует переходу электрона в люминесцентное возбужденное состояние. Были определены времена жизни эмиссии при комнатной и пониженной до 80К температурах (табл. 7). Время жизни эмиссии $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в солянокислом растворе, подобно интенсивности эмиссии, оказалось примерно на порядок меньше, чем для ацетонитрильного раствора. Кроме того, авторы показали, что ацетонитрильные растворы комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ также люминесцируют с максимумом для скорректированных спектров на 775 и 825 нм соответственно (спектры не были приведены в статье). Исходя из подобия спектров люминесценции $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ было сделано предположение,

что излучательный электронный переход из возбужденного состояния в основное главным образом локализован на Mo₆ металлокластере кластерного аниона.

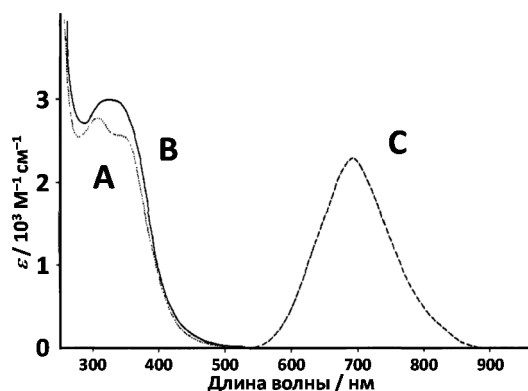


Рис. 51. Электронные спектры поглощения $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ в 6М HCl (A) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ в ацетонитриле (B) и нескорректированный спектр эмиссии (C) (интенсивность эмиссии в произвольных единицах)

Таблица 7

Времена жизни $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ (в микросекундах) при разных температурах (длина волны возбуждения ($\lambda_{\text{возб}}$) = 337 нм) [174]

Образец	Время жизни (мкс) при температуре:	
	300К	80К
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ порошок	120	210
Ацетонитрильный раствор $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$	180	– (не изучали)
Раствор $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ в 6М растворе LiCl в 6М водном HCl	20	80

Спустя два года, та же самая научная группа опубликовала расширенное изучение спектроскопических, электрохимических и фотохимических свойств комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ [175]. В частности, были повторно записаны спектры поглощения ацетонитрильных растворов (Рис. 52) и исследованы люминесцентные свойства порошковых образцов тетрабутиламмониевых солей указанных комплексов при комнатной температуре и 30К, а также ацетонитрильных растворов при комнатной температуре. В табл. 8 приведены определенные количественные характеристики: положение максимума ($\lambda_{\text{эм}}$) и полная ширина на половине высоты (fwhm) спектра люминесценции, время жизни ($\tau_{\text{эм}}$) и относительный квантовый выход ($\Phi_{\text{эм}}$) эмиссии (квантовый выход определялся относительно используемого в качестве стандарта комплекса $[\text{Ru}(4,4'\text{-bpy})_3]^{2+}$). На порошковых образцах авторы показали, что люминесцентные характеристики значительно изменяются с понижением температуры (табл. 8): спектры эмиссии становятся существенно уже для всех трех комплексов, а для молибденовых кластеров спектры сильно смещаются в красную область спектра. Также отмечалось значительное возрастание интенсивности эмиссии при понижении температуры, однако квантовые выходы или времена жизни при 30К определены не были. В спектрах поглощения, записанных с кристаллических образцов при 30К, разрешились ненаблюдаемые при комнатной температуре малоинтенсивные полосы на 550 и 590 нм для $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, 600 нм для

$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ и 490 и 550 нм для $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, которые, как было предположено авторами, соответствуют переходу электрона в люминесцентное возбужденное состояние. Данное предположение подтверждалось тем, что люминесценция комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ наблюдалась и при возбуждении на 532 нм. Отметим, что положения максимумов спектров эмиссии, приведенные в данной публикации, сильно смещены (на 50-55 нм) в длинноволновую область спектра по сравнению с таковыми, указанными в пионерской работе [174], но отличия в положениях максимумов, наблюдаемые для различных комплексов, сохраняются. Вероятно, данные расхождения между приведенными в двух публикациях одной научной группы величинами связаны использованием неодинакового оборудования для записи спектров эмиссии. Основываясь на опубликованных результатах, полученных впоследствии при повторных изучениях люминесцентных свойств $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в различных исследовательских группах, можно с уверенностью констатировать, что положение максимума спектра люминесценции ацетонитрильного раствора $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ приходится на ~ 760 нм.

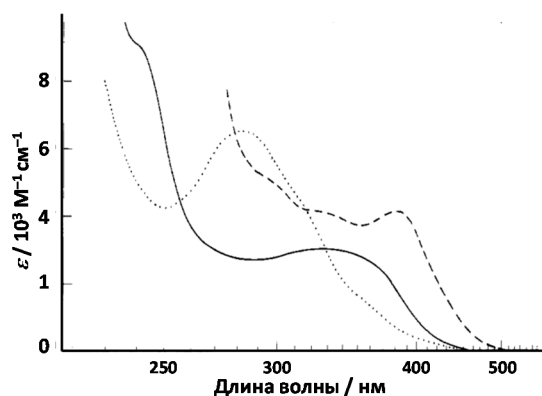


Рис. 52. Электронные спектры ацетонитрильных растворов солей $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ (—), $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ (----) и $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ (····) при комнатной температуре

Таблица 8

Люминесцентные характеристики $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $\text{X} = \text{Cl}$ или Br ; $\text{M} = \text{W}$, $\text{X} = \text{Cl}$) ($\lambda_{\text{возб}} = 436$ нм) [175]

Образец	$\lambda_{\text{эм}}$, нм (fwhm, cm^{-1})			$\tau_{\text{эм}}$, мкс (в MeCN растворе)	$\Phi_{\text{эм}}$ (в MeCN растворе)
	раствор в MeCN	порошок при 300K	порошок при 80K		
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$	805 (4300)	805 (4300)	830 (2700)	180	0,19
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$	825 (4300)	830 (4300)	860 (2600)	130	0,23
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$	880 (3700)	825 (3700)	835 (2500)	2	0,017

В результате вновь проведенных экспериментов по изучению электронных спектров поглощения и люминесцентных свойств всей серии комплексов $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ или W ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br или I) были выявлены некоторые закономерности и сформулированы соответствующие выводы [176, 177]. В частности, для молибденовых комплексов было констатировано: поскольку в спектрах поглощения гексамолибденовых комплексов при переходе от хлоридного комплекса к иодидному наблюдался батохромный сдвиг интенсивной

полосы, расположенной в ближнем УФ диапазоне, то данная полоса была отнесена к переносу заряда с лиганда на металл (LMCT – ligand-to-metal charge transfer). В то же время, подобие спектров люминесценции комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ свидетельствует о том, что эмиссионное возбужденное состояние локализовано на металлокластере Mo_6 . Спектры люминесценции, наблюдаемые для серии молибденовых комплексов, являются широкими и бесструктурными даже при низкой температуре, а большие Стоксовы сдвиги этих кластеров ($\sim 5000 \text{ см}^{-1}$) свидетельствует о сильном искажении молекулярной геометрии в возбужденном состоянии относительно основного состояния. Времена жизни возбужденных состояний чрезвычайно велики для неорганических люминофоров, а рассчитанные константы скорости излучательного (k_r) и безызлучательного (k_{nr}) переходов очень малы для этого типа систем (табл. 9). Малое значение k_r для этих кластеров объясняется тем, что излучательный переход из возбужденного состояния обратно в основное состояние запрещен как симметрией, так и спином, а относительно малые значения констант скорости безызлучательного перехода, вероятно, связаны с общими структурными характеристиками молекулы. В спектрах поглощения анионов $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, $[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ преобладают интенсивные полосы переноса заряда в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазонах, которые смещены в коротковолновую область по сравнению с полосами, наблюдаемыми в спектрах молибденовых комплексов, еще раз указывая на то, что полосы соответствуют переносу заряда с лиганда на металл. Подобно молибденовым, вольфрамовые комплексы проявляют люминесценцию в красной и ближней инфракрасной областях спектра, но, в отличие от молибденовых кластеров, спектры эмиссии комплексов с разными галогенами сильно смещены относительно друг друга, причем энергия излучающего возбужденного состояния возрастает в ряду Cl (1,83 эВ) \sim Br (1,85 эВ) $<$ I (2,05 эВ). Наблюдаемая тенденция противоположна ожидаемой в случае, если в излучательный переход вовлечен перенос заряда, что означает, что вклад переноса заряда на лиганд при люминесценции отсутствует. Времена жизни и квантовые выходы вольфрамовых кластеров в растворе необычны тем, что они, в отличие от определенных для молибденовых, увеличиваются с увеличением размера галогенидного лиганда (табл. 9). Тенденция изменения k_{nr} при переходе от хлоридного комплекса вольфрама к иодидному оказалась также противоположна тенденции, наблюдаемой в молибденовых кластерных комплексах. Близость значений k_r для всех трех кластеров указывает на то, что возбужденное состояние сконфигурировано одинаковым образом в каждом случае. То, что величина k_r , рассчитанная для вольфрамовых кластеров, примерно на порядок больше k_r соответствующего молибденового комплекса, вероятно, является следствием большего спин-орбитального взаимодействия 5d-металлов, поскольку переход из возбужденного триплетного состояния в основное синглетное является запрещенным по

спину. Триpletное спиновое состояние эмиссионного уровня в кластерных комплексах было подтверждено экспериментами по переносу энергии с использованием органических акцепторов: эффективное тушение эмиссии такими триpletными органическими акцепторами, как азулен, антрацен, 9,10-дихлорантрацен, *транс*-стильбен наблюдалось для всех кластеров [176].

Сравнительный анализ межатомных расстояний в кластерных анионах $[\{W_6X_8\}X_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br$ или I) (был проведен рентгеноструктурный анализ солей $(Bu_4N)_2[\{W_6X_8\}X_6]$) [178] и фотофизических параметров, определенных при изучении люминесцентных свойств ацетонитрильных растворов серии комплексов $[\{W_6X_8\}Y_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br$ или I ; $Y = Cl, Br$ или I) [177], позволил выявить следующие закономерности: природа апикальных галогенидов совсем мало влияет на энергию эмиссии, и это влияние уменьшается по мере увеличения галогена в кластерном ядре, что хорошо коррелирует со структурными данными, из которых следует, что атомы иода в $\{W_6I_8\}^{4+}$ более прочно связаны с металлом, чем атомы хлора в $\{W_6Cl_8\}^{4+}$. Однако, во всех кластерах вольфрама природа терминальных галогенидных лигандов заметно влияет на константу безызлучательного перехода.

Таблица 9

Фотофизические характеристики для ацетонитрильных растворов молибденовых и вольфрамовых кластерных комплексов при 300К [176]

Комплекс	$\tau_{эм}, \text{мкс}$	$\Phi_{эм}$	$k_r, \text{с}^{-1}$	$k_{nr}, \text{с}^{-1}$
$[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$	180	0,19	$1,1 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^3$
$[\{Mo_6Br_8\}Br_6]^{2-}$	110	0,23	$2,1 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^3$
$[\{Mo_6I_8\}I_6]^{2-}$	84	0,16	$1,9 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^4$
$[\{W_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$	2	0,02	$1,0 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^5$
$[\{W_6Br_8\}Br_6]^{2-}$	15	0,12	$8,0 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^4$
$[\{W_6I_8\}I_6]^{2-}$	30	0,39	$1,3 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$

В много позже опубликованной статье [179] приведены спектры возбуждения и люминесценции порошковых образцов полимерных хлоридов молибдена и вольфрама, для которых также определены времена жизни эмиссии: 492 и 28 мкс для Mo_6Cl_{12} и W_6Cl_{12} соответственно. Спектры не противоречат таковым, приведенным в других публикациях, посвященных подобным комплексам. Однако стоит отметить, что данные времена жизни несколько сомнительны, поскольку значительно превышают значения, приведенные для хлоридных кластерных комплексов молибдена и вольфрама в других статьях: максимальные опубликованные значения времени жизни эмиссии порошкового образца для производного из Mo_6Cl_{12} комплекса $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ равняются 280 мкс для $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$ [180] и 279 мкс для $Cs_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$ [181]; для $[\{W_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ – 2,2 мкс (раствор в деаэрированном ацетоне [182], $\tau_{эм}$ порошкового образца не определялось).

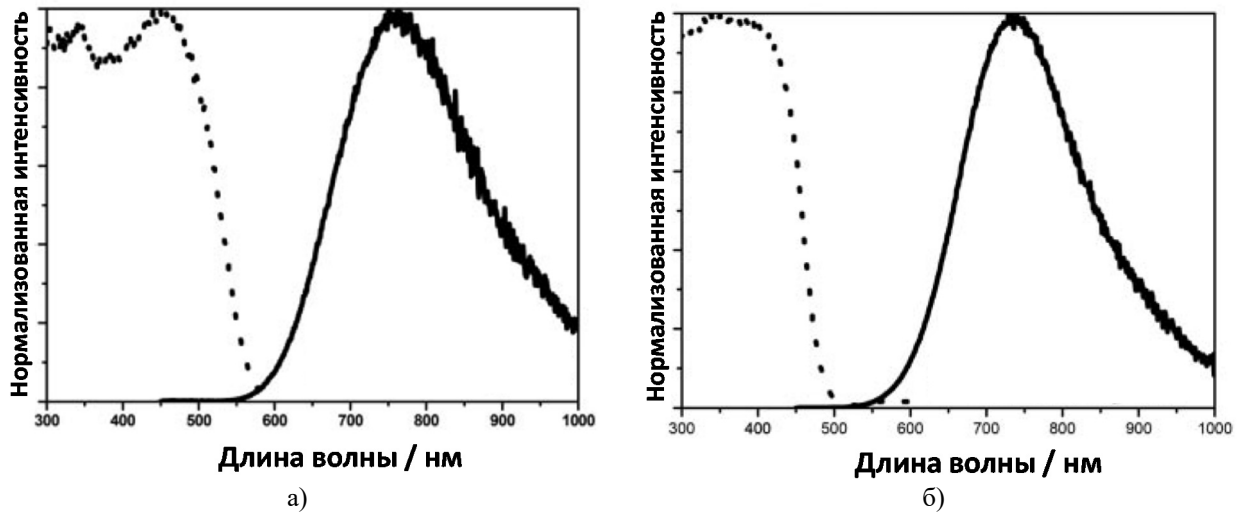


Рис. 53. Спектры возбуждения (пунктирная линия) и эмиссии (сплошная линия) для $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ (а) и W_6Cl_{12} (б) (при записи спектров возбуждения детектировалась интенсивность эмиссии на 700 нм, при записи спектров люминесценции $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм)

Профессор Т. Азуми (Т. Azumi) и соавторы экспериментально изучили температурную зависимость времени жизни эмиссии и, основываясь на результатах экспериментов, предложили теоретическую модель, описывающую особенности триплетного уровня комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$. Температурная зависимость времени жизни фотолюминесценции для соли $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ была изучена в диапазоне от 1,4 до 300К [183]. Было показано, что при увеличении температуры время жизни уменьшается (Рис. 54).

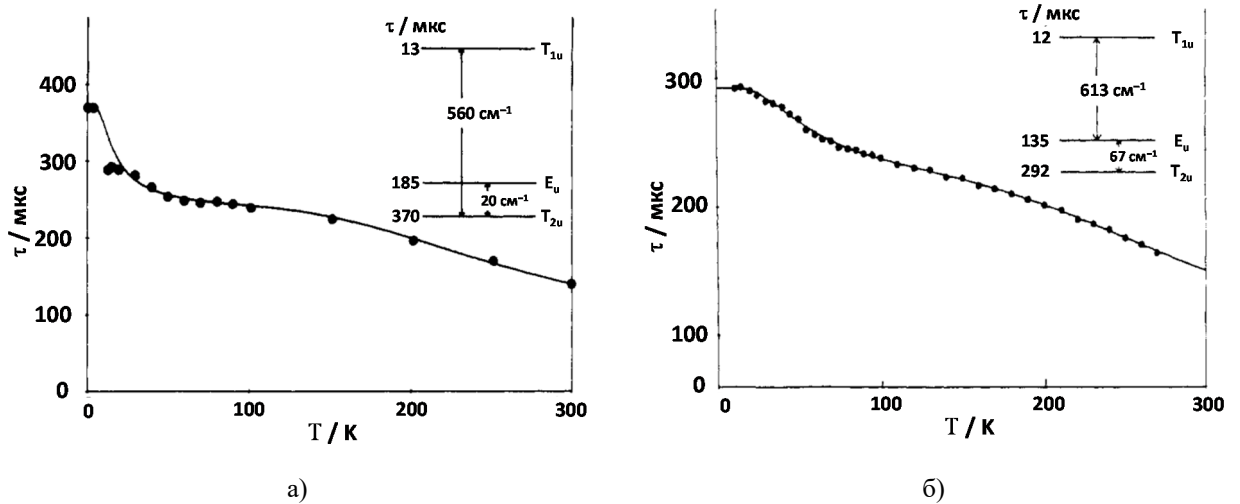


Рис. 54. Температурная зависимость времени жизни фосфоресценции кристаллического $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$. Времена жизни, связанные с отдельными подуровнями, и энергетические щели между подуровнями приведены на представленной на графике схеме.

На рисунке а) показаны результаты первой серии экспериментов [183], на рисунке б) – результаты повторно проведенных экспериментов и уточняющих расчетов [184]

Наблюдаемая температурная зависимость была проанализирована в терминах эмиссии с нескольких заселенных триплетных подуровней Больцмана. Нижнее триплетное состояние, которое было идентифицировано как $^3\text{T}_{1u}$, обусловлено орбитальным возбуждением с t_{2g} на t_{1u} . Были определены времена жизни отдельных спиновых подуровней нижнего триплетного состояния и энергетические щели между ними (Рис. 54а). Траектуя полу-

ченые экспериментальные данные, авторы исходили из следующих теоретических моделей: молекулярные орбитали построены из 4d атомных орбиталей шести атомов молибдена. Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) состоит из атомных орбиталей d_{yz} и d_{xz} и относится к типу t_{2g} . С другой стороны, низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) состоит из атомных орбиталей d_{z^2} и относится к типу t_{1u} . При возбуждении с t_{2g} на t_{1u} возникает четыре триплетных состояний: $^3T_{1u}$, $^3T_{2u}$, 3E_u и $^3A_{2u}$. В соответствии с расчетами энергий возбужденных состояний, $^3T_{1u}$ является самым низким триплетным уровнем. Спин-орбитальное взаимодействие позволяет этому уровню далее расщепляться на четыре спиновых подуровня, которые в порядке возрастания энергии соответствуют T_{2u} , E_u , T_{1u} и A_{1u} . Подуровень T_{1u} значительно удален от расположенных рядом друг с другом подуровней T_{2u} и E_u , и эмиссия с этого подуровня разрешена. Переходы с других подуровней запрещены, и, следовательно, времена жизни люминесценции при переходах электрона с этих подуровней будут длиннее времени жизни люминесценции с подуровня T_{1u} . Время жизни люминесценции с самого высокого подуровня A_{1u} не может быть определено, поскольку данный запрещенный подуровень располагается над разрешенным (T_{1u}). Данная модель была впоследствии уточнена дополнительными экспериментами и расчетами [184] (Рис. 54б), которые подтвердили особую роль подуровня T_{1u} в люминесценции молибденового кластерного комплекса: в соответствии с расчетами, данный подуровень является «наиболее люминесцирующим», а температурная зависимость заселенности этого уровня во многом определяет наблюдаемую температурную зависимость времени жизни фосфоресценции. Кроме того, в результате изучения температурной зависимости спектра эмиссии кристаллического $(Et_4N)_2[Mo_6Cl_8]Cl_6$ было показано, что положение максимума спектра при повышении температуры от 13 до 280К изменяется нелинейно [185]. Поведение температурной зависимости можно разделить на три области температур: по мере увеличения температуры в диапазоне от 13 до 70К спектр смещается в длинноволновую область; в диапазоне температур от 80 до 120К положение максимуму эмиссии изменяется незначительно (смещается сначала немного в красную область спектра, затем в синюю); повышение температуры выше 140К сопровождается смещением спектра в коротковолновую область. Закономерность смещения положения максимума спектра люминесценции с ростом температуры показана на Рис. 55. Проведя дополнительно теоретическое моделирование спектров и расчеты, авторы показали, что спектр люминесценции кластерного комплекса представляет собой, по сути, сумму трех спектров, обусловленных переходами электронов с подуровней T_{2u} , E_u и T_{1u} (Рис. 56), и соотношение интенсивностей этих трех спектров относительно друг друга, положение максимума и профиль которых неизменны, определяет профиль и положение максимума совокупного спектра люминесценции [185].

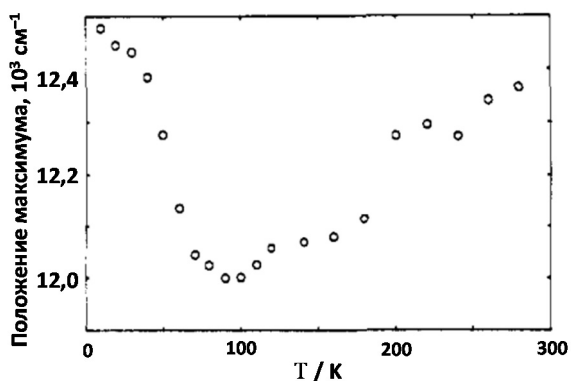


Рис. 55. Температурная зависимость положения максимума спектра люминесценции кристаллического образца $(Et_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$

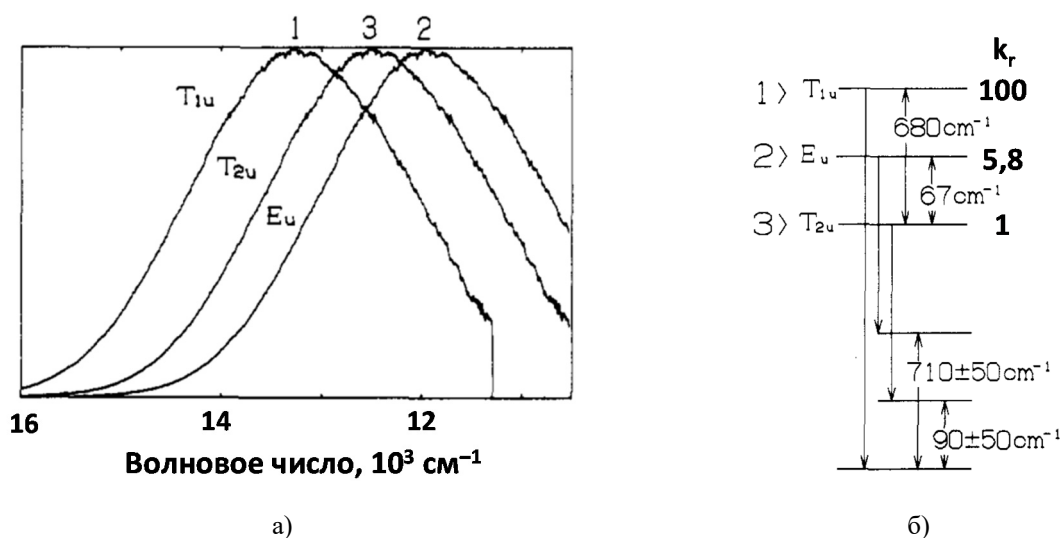


Рис. 56. Смоделированные спектры люминесценции, соответствующие переходам электронов с подуровней T_{2u}, E_u и T_{1u} (а) и схематическое представление энергий подуровней и спектральных сдвигов (б). Объединенные стрелками верхний и нижний уровень на рисунке б) соответствуют начальному и конечному состоянию электрона (k_r – константа скорости соответствующего перехода)

Для серии кластерных комплексов $[\{Mo_6Br_8\}L_6]^{2-}$ ($L = CF_3SO_3, SCN, NCO, Cl, Br$ или I) и $[\{Mo_6Br_8\}(OPPh_3)_6]^{4+}$ были записаны спектры люминесценции в хлористом метиле [186]. Было показано, что спектры всех изученных комплексов имеют профиль, подобный ранее изученным комплексам с ядром $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$, и максимум спектра лишь незначительно смещается при замещении апикальных лигандов.

Для диметилформамидного раствора полученного в реакции $[\{Mo_6Cl_8\}(OCH_3)_6]^{2-}$ с *para*-гидроксибензамидом комплекса $[\{Mo_6Cl_8\}(p-OC_6H_4CONH_2)_6]^{2-}$, а также для порошкового образца его соли $(cryptNa)_2[\{Mo_6Cl_8\}(p-OC_6H_4CONH_2)_6]$ (*crypt* = криптанд 4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-диазабицикло[8.8.8]гексакозан) были записаны спектры люминесценции, положение максимума для которых не было определено [187]. Было лишь отмечено, что профили спектров подобны наблюдаемому для $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$. Однако из приведенного рисунка можно заключить, что спектр люминесценции порошкового образца смещен в коротковолновую область относительно спектра раствора (Рис. 57).

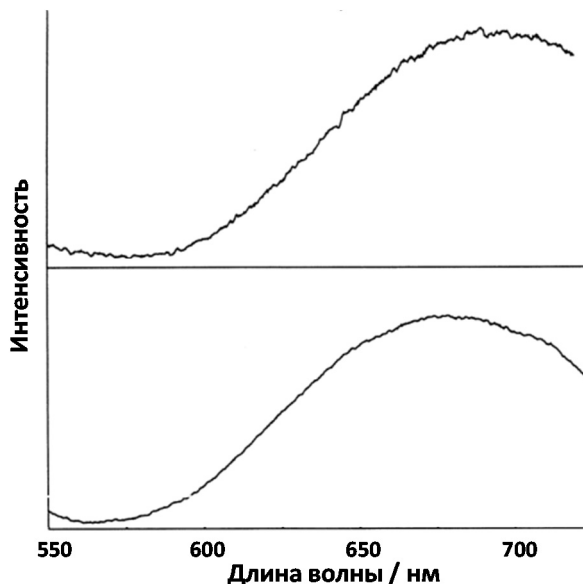


Рис. 57. Спектр люминесценции $(\text{сгруппNa})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(p\text{-O}_6\text{H}_4\text{CONH}_2)_6]$ в твердом теле (снизу) и в ДФМА (сверху) ($\lambda_{\text{возб}} = 385 \text{ нм}$)

Для порошковых образцов соединений $(\text{Bz}_3\text{NH})_3[\{\text{Mo}_6\text{OCl}_7\}\text{Cl}_6]$ и $(\text{Bz}_3\text{NH})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{MeCN}$ (Bz_3NH = трибензиламмоний), полученных в реакциях $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ и $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответственно с расплавом трибензиламина, были записаны спектры люминесценции [188]. Соединение $(\text{Bz}_3\text{NH})_3[\{\text{Mo}_6\text{OCl}_7\}\text{Cl}_6]$ не проявляло фотолюминесцентных свойств, что объяснялось авторами понижением симметрии кластерного комплекса и существенным изменением электронной структуры при замене хлора на кислород в кластерном ядре. В то же время, соединение $(\text{Bz}_3\text{NH})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{MeCN}$ проявляло типичную для $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ люминесценцию. Кроме того, были записаны и сопоставлены спектры эмиссии порошковых образцов кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и полученных из нее соединений с ионными структурами $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ и $[\text{Ca}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, а также соединения с полимерной (1D) структурой $[(\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4)(\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6)]$ [189, 190]. Спектры люминесценции указанных соединений были аналогичны друг другу, но отличались интенсивностью: спектры эмиссии $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, $[\text{Ca}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ и $[(\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4)(\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6)]$ имели соответственно в два, четыре и шесть раз большую интенсивность, чем интенсивность спектра исходного соединения $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ (Рис. 58). Фотофизические характеристики в публикациях приведены не были.

Ацетонитрильный раствор комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SEt})_6]^{2-}$ (SEt = этантиолат), полученного при реакции $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{CH}_3\text{O})_6]^{2-}$ с этантиолом в кипящем тетрагидрофуране, проявляет фотолюминесценцию, спектр которой подобен $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ [191]. Было найдено, что интенсивность эмиссии $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SEt})_6]^{2-}$ зависит от длины волны возбуждения, причем сильное возрастание интенсивности эмиссии наблюдалась при $\lambda_{\text{возб}} > 400 \text{ нм}$. Данный эффект объясняется наличием слабой полосы поглощения в синей области спектра, которая связана с переходом электронов в люминесцентное возбужденное состо-

яние. Время жизни эмиссии ацетонитрильного раствора комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SEt})_6]^{2-}$ (6,2 мкс) существенно (в ~ 30 раз) меньше, чем определенное ранее для раствора $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ (180 мкс), что, вероятно, обусловлено наличием серы в апикальных лигандах кластера. Позже авторы более детально изучили спектроскопические свойства комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SEt})_6]^{2-}$, дополнив свое исследование еще четырьмя комплексами с S-донорными апикальными лигандами: $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SPh})_6]^{2-}$ (SPh = фенилтиолат), $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SBn})_6]^{2-}$ (SBn = бензилтиолат), $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SBu})_6]^{2-}$ (SBu – 1-бутантиолат) и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SNH}_6\text{C}_8)_6]^{2-}$ (SNH₆C₈ – 1-бутантиолат) [192]. Коэффициенты экстинкции ацетонитрильных растворов изученных комплексов на 410 нм значительно отличались друг от друга. Максимальный коэффициент экстинкции имел раствор комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SNH}_6\text{C}_8)_6]^{2-}$, однако данный раствор не проявлял фотолюминесценцию. Растворы других комплексов люминесцировали при фотовозбуждении, и спектры люминесценции были подобны друг другу и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, что является очередным подтверждением того, что граничные молекулярные орбитали локализованы главным образом на кластерном ядре $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$ с, возможно, незначительным вкладом апикальных лигандов. Фотофизические характеристики тиолатных комплексов заметно различаются (табл. 10), но и время жизни, и квантовый выход эмиссии данных комплексов существенно меньше, чем определенные для ацетонитрильного раствора $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$. Данный факт объясняется тем, что переходы электронов из возбужденного состояния в основное в тиолатных комплексах в большей степени сопровождаются безызлучательными релаксационными процессами ($k_{nr} \sim 10^5 \text{ c}^{-1}$), чем излучательной релаксацией ($k_r \sim 10^3 \text{ c}^{-1}$).

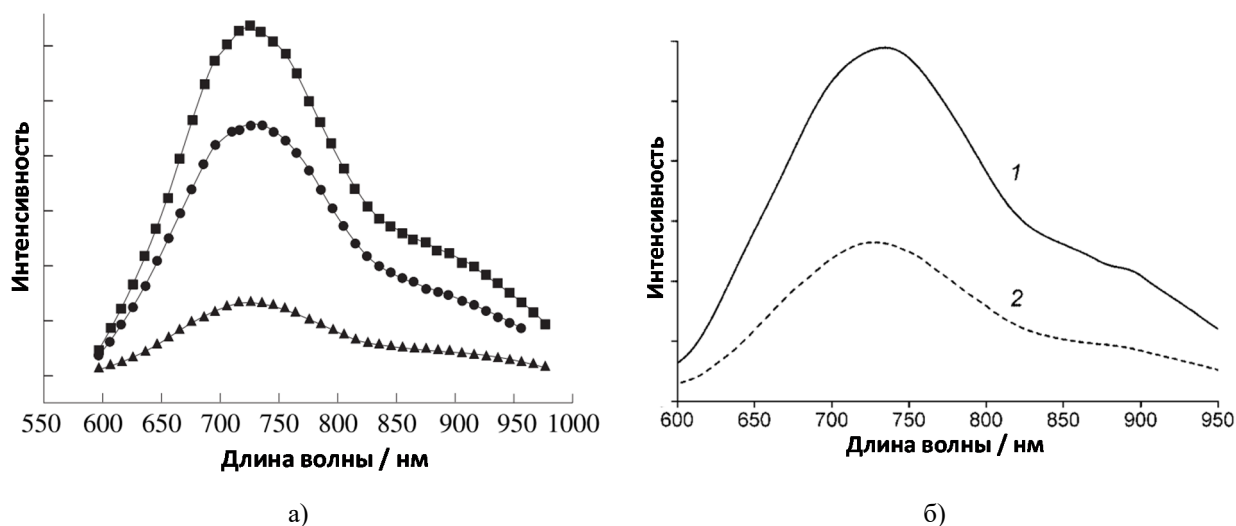


Рис. 58. Спектры люминесценции порошковых образцов: $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (\blacktriangle), $[\text{Ca}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ (\bullet) и $[(\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4)(\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6)]_\infty$ (\blacksquare) (а); $[\text{H}_3\text{O}(\text{OPPh}_3)_3]_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ (1) и $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2) (б)

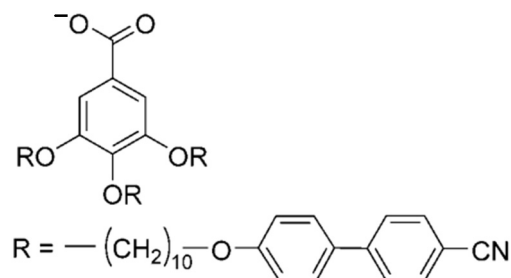
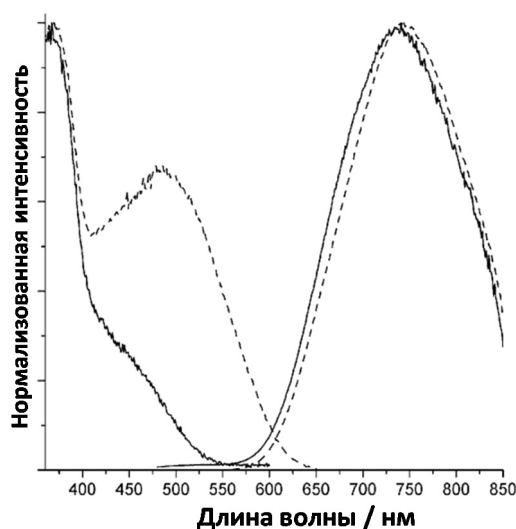
Вывод о том, электронные переходы, обуславливающие люминесценцию, соответствуют главным образом переносу заряда с металла на металл, то есть граничные молекулярные орбитали локализованы в значительной степени на металлокластере, был сделан и авторами статьи [193], которые показали, что спектры люминесценции порошкового образ-

ца $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}F_6]$ и нанесенного в виде пленки на кремниевую подложку соединения $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}L_6]$ подобны друг другу (Рис. 59а), незначительно различаясь положениями максимумов (строение лиганда L в комплексе $[\{Mo_6Br_8\}L_6]^{2-}$ показано на Рис. 59б).

Таблица 10

Фотофизические характеристики ацетонитрильных растворов тиолатных гексамолибденовых кластерных комплексов [192]

Комплекс	$\tau_{эм}, \text{мкс}$	$\Phi_{эм}$	$k_t, 10^3 \text{ c}^{-1}$	$k_{nr}, 10^5 \text{ c}^{-1}$
$[\{Mo_6Cl_8\}(SPh)_6]^{2-}$	$26,51 \pm 2,13$	$0,0635 \pm 0,0012$	$2,40 \pm 0,20$	$0,353 \pm 0,030$
$[\{Mo_6Cl_8\}(SBn)_6]^{2-}$	$7,10 \pm 0,61$	$0,0102 \pm 0,0018$	$1,44 \pm 0,28$	$1,39 \pm 0,12$
$[\{Mo_6Cl_8\}(SBu)_6]^{2-}$	$7,74 \pm 0,93$	$0,0079 \pm 0,0006$	$1,02 \pm 0,14$	$1,28 \pm 0,16$
$[\{Mo_6Cl_8\}(SEt)_6]^{2-}$	$6,25 \pm 1,13$	$0,0022 \pm 0,0008$	$0,352 \pm 0,143$	$1,60 \pm 0,29$



а)

б)

Рис. 59. Спектры возбуждения и люминесценции ($\lambda_{возб} = 450 \text{ нм}$) твердотельных образцов $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}F_6]$ (пунктирная линия) и $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}L_6]$ (а).
Строение лиганда L в комплексе $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}L_6]$ (б)

При изучении окислительно-восстановительных свойств комплексов $[\{M_6X_8\}X_6]^{2-}$ ($M = Mo, X = Cl \text{ или } Br; M = W, X = Cl, Br \text{ или } I$) на примере $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ было показано, что данный комплекс проявляет электрогенерированную хемилюминесценцию [194]. Основываясь на экспериментальной циклической вольтамперограмме (Рис. 60а), были определены стандартные электродные потенциалы для пар $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{-2-}$ и $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-/3-}$ и построена диаграмма Латимера (Рис. 60б), в соответствии с которой было сделано предположение, что выделяемой при сочетании $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{3-}$ с $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{-}$ энергии (3,1 эВ) достаточно, чтобы образовался возбужденный кластерный ион $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-*}$, который переходит в основное состояние с испусканием света. С целью проверки данного предположения к электродам электрохимической ячейки, заполненной ацетонитрильным раствором $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$, прикладывали потенциал, который циклически (с частотой 100 Гц) изменялся от $-1,80$ до $1,80 \text{ В}$. При этом наблюдалась электрогенерированная хемилюминесценция, спектр которой оказался идентичен фотолюминесцентному спектру, наблюдаемому при возбуждении раствора источником света

с длиной волны 436 нм (см. Рис. 51), подтверждая, что реакция аннигиляции между $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$ с $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^-$ приводит к образованию одного иона ($[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$) и одного иона в возбужденном состоянии ($[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-*}$). Впоследствии авторы изучили электрогенерированную хемилюминесценцию $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ с рядом электроактивных органических соединений: в широком диапазоне потенциалов, используя электроактивные органические реагенты с различными восстановительными потенциалами, были определены выходы образования электронно-возбужденного иона $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в реакциях переноса электронов между $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$ и катион-радикалами ароматических аминов, являющимися акцепторами электронов, и между $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^-$ и являющимися донорами электронов нитроароматическими анион-радикалами или пиридиниевыми радикалами [195, 196]. Позже авторы изучили влияние растворителя на электрогенерированную хемилюминесценцию комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ [197] и экспериментально продемонстрировали, что комплексы $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$, $[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$, $[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ также проявляют электрогенерированную хемилюминесценцию [198].

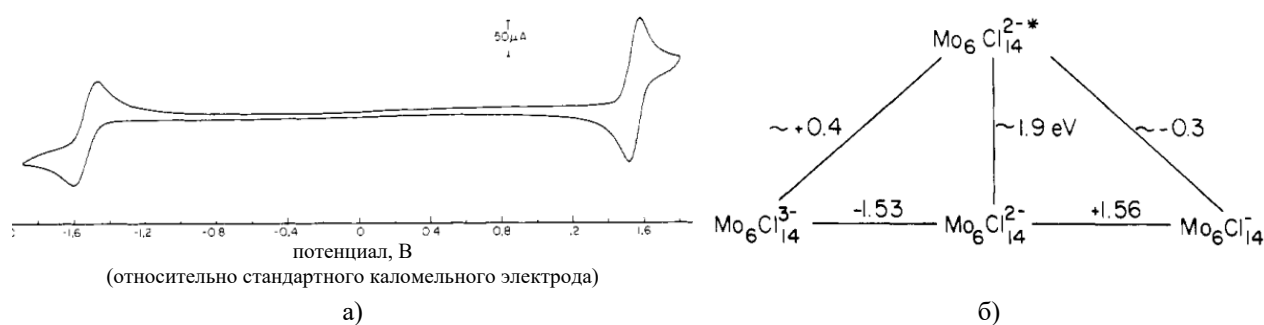


Рис. 60. Циклическая вольтамперограмма $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в ацетонитриле (а) и соответствующая диаграмма Латимера (б)

При исследовании влияния координации поли(4-винилпиридина) на фотофизические свойства кластеров $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4(\text{EtOH})_2]$ [199], было показано, что взаимодействие указанных кластерных комплексов с поли(4-винилпиридином), сопровождаемое замещением апикальных лигандов (SO_3CF_3^- или EtOH) пиридиновыми группами поли(4-винилпиридина), приводит к образованию сшитых полимеров. Наличие шести лабильных лигандов в $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_6]^{2-}$ и только двух в $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4(\text{EtOH})_2]$ позволяет контролировать степень сшивки полимера и, как следствие, растворимость получаемых материалов. Кроме того, варьирование соотношения «кластер: поли(4-винилпиридин)» позволяет получать материалы с различной растворимостью и температурой стеклования. Оказалось, что материал, полученный в реакции $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_6]^{2-}$ с поли(4-винилпиридином), не обладает люминесцентными свойствами, характерными кластерных комплексов с ядром $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$, что, вероятно, объясняется тем, что при замещении шести апикальных лигандов в $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_6]^{2-}$ на пиридиновые группы полимера возникают дополнительные возможности безызлучательного перехода электронов в основное состояние, которые отсутствуют в исходном кластере. Напротив, продукт

реакции полимера с $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4(\text{EtOH})_2]$ проявляет интенсивную люминесценцию (Рис. 61) и сохраняет долгоживущее возбужденное состояние, наблюдаемое для свободных кластеров в растворе. Эмиссия данного материала затухает биэкспоненциально с временами жизни 90 и 8 мкс, тогда как эмиссия комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в CH_2Cl_2 затухает моноэкспоненциально ($\tau = 156$ мкс). Квантовые выходы эмиссии не определялись.

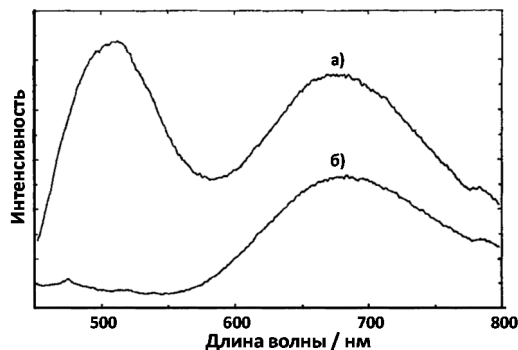


Рис. 61. Спектры люминесценции $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4(\text{VP})_2]$ (VP = пиридиновая группа поли(4-винилпиридина)) в CH_2Cl_2 (а) и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4(\text{MeOH})_2]$ в метаноле (б) ($\lambda_{\text{возб}} = 420$ нм). Полоса испускания с максимумом на ~ 510 нм соответствует пиридиновым группам полимера. Интенсивности спектров не соответствуют квантовым выходам, так как растворы имели разные концентрации

Во взаимодополняющих статьях [180, 200] описаны синтез, строение, электрохимические и спектроскопические свойства соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOC}\text{CF}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOC}\text{CH}=\text{CH}_2)_6]$, а также сополимера $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOC}\text{CF}_3)_6]$ –полиакриловой кислотой. Показано, что при иммобилизации кластерного ядра $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$ в полимерную цепь не происходит значительного изменения его электронного строения и фотофизических свойств, так как полученные сополимеры подобно исходному кластерному комплексу интенсивно фосфоресцируют в видимой и ближней ИК-области. Электронно-возбужденные состояния в этих молекулах и сополимерах локализованы преимущественно на металлокластере Mo_6 , а времена жизни люминесценции одни из самых больших для известных неорганических координационных соединений. Для семейства Mo_6 -кластеров впервые экспериментально продемонстрирован значительный вклад орбиталей апикальных лигандов в высшие занятые молекулярные орбитали кластерного комплекса, что ранее при расчетах электронного строения гексамолибденовых галогенидных комплексов не отмечалось (утверждалось, что ВЗМО состоит главным образом из атомных орбиталей молибдена). Вывод о вкладе апикальных лигандов в ВЗМО был сделан из электрохимических свойств изученных комплексов: было показано, что окислительные потенциалы комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOC}\text{CF}_3)_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOC}\text{CH}=\text{CH}_2)_6]^{2-}$ с сильно электронно-акцепторными лигандами CF_3COO^- (трифторацетат) и $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^-$ (акрилат) на $\sim 0,4$ В больше, чем соответствующий потенциал $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, что свидетельствует о том, что ВЗМО в этих кластерах располагается ниже по энергии.

Были изучены и сопоставлены люминесцентные свойства порошковых образцов солей $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I), а также полученных с использованием низкотемпе-

ратурного микроэмульсионного подхода наночастиц диоксида кремния, допированных указанными кластерными комплексами $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]@\text{SiO}_2$ [181, 201]. Спектры показаны на Рис. 62. Это первая публикация, в которой приводится и обсуждается спектр люминесценции комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$. На спектрах цезиевых солей кластерных комплексов можно выделить два максимума и одно плечо ($\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$: 674, 702, 820 (плечо) нм; $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$: 678, 704, 820 (плечо) нм; $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$: 630, 704, 815 (плечо) нм) (Рис. 62). Эти результаты немного отличаются от предыдущих данных: в спектре люминесценции порошкового образца $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ наблюдался только один максимум полосы [174, 175]. Авторы акцентируют, что подобие спектров $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ и $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ свидетельствует, что электронный переход из возбужденного состояния в основное состояние в основном локализуется в металлокластере Mo_6 кластерного аниона $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$, как это отмечалось и в публикациях других научных групп. Постепенное появление в спектре люминесценции $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ при его облучении плеча на 630 нм свидетельствует о том, что происходит фотоиндуцированное частичное разложение комплекса. Плечо на 704 нм в спектре $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$, по всей видимости, соответствует переходу с возбужденного к основному состоянию кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$. Из-за частичного разложения $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ при облучении было невозможно точно определить время жизни эмиссии для этого образца. Наночастицы $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]@\text{SiO}_2$ проявляют фотолюминесценцию, спектр которой типичен для исходных кластерных комплексов (Рис. 62), что свидетельствует о том, что при включении кластеров внутрь наночастиц их эмиссионные свойства сохраняются с некоторыми изменениями в профилях спектров. Отмечено, что встроенный в матрицу SiO_2 комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ не разлагается при облучении лазером и проявляет более узкий по сравнению с $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ спектр эмиссии с максимумом, расположенным близко к максимуму $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]@\text{SiO}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ или Br). Затухание эмиссии наночастиц $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]@\text{SiO}_2$ описывается биэкспоненциальными функциями. Соответствующие времена жизни эмиссии, наряду с временами жизни эмиссии образцов $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$, приведены в табл. 11. Большее время жизни (которое, однако, меньше, чем время жизни эмиссии соответствующего исходного соединения $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$, по причине взаимодействия кластерных комплексов с кремниевой матрицей) приписывается переходу с возбужденного состояния $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$. Меньшее время жизни можно отнести к переносу энергии между кластерами или между кластерами и матрицей SiO_2 .

Были изучены люминесцентные свойства материала $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]@\text{ZnO}$, который представляет собой кристаллические наночастицы ZnO с адсорбированными на их поверхности кластерными комплексами $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ [201, 202]. Было показано, что спектр люминесценции модулируется длиной волны возбуждения, поскольку при разных

длинах волны возбуждения наблюдается либо люминесценция кластерного комплекса, либо люминесценция нанокристаллов ZnO, либо их обоюдная люминесценция (Рис. 63): возбуждение высокоэнергетическим источником излучения (длины волн ниже 380 нм) приводят к эмиссии наночастиц ZnO, в то время как возбуждение источником с длиной волны выше 440 нм индуцирует красную эмиссию кластера; при возбуждении длиной волны $380 < \lambda_{\text{возб}} < 440$ нм наблюдается люминесценция обоих компонентов.

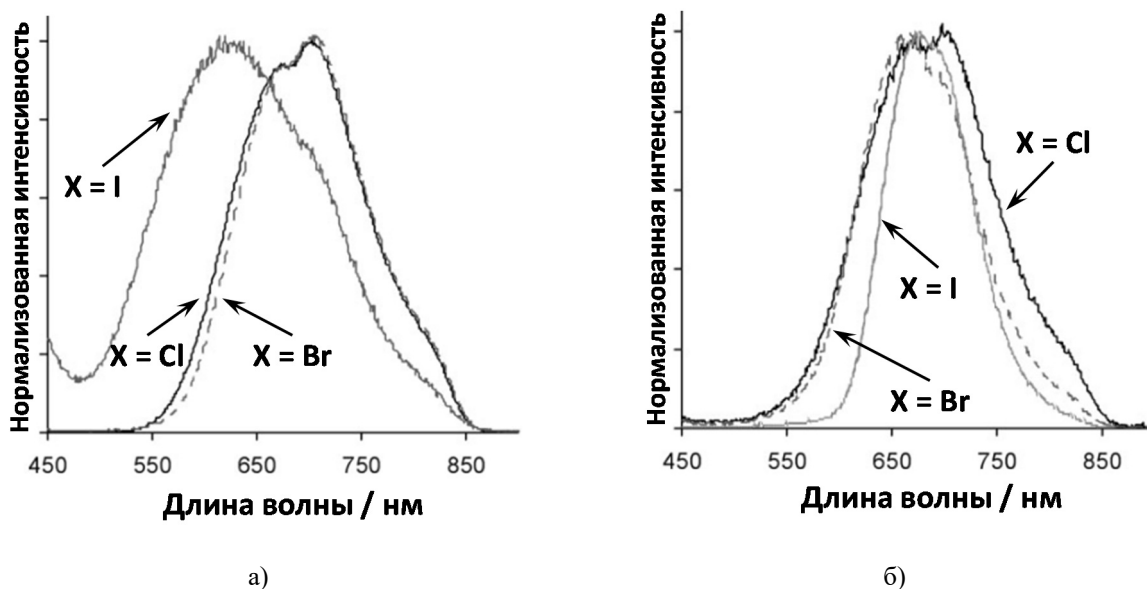


Рис. 62. Спектры эмиссии порошковых образцов $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ (а) и $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]@\text{SiO}_2$ (б)

Таблица 11

Времена жизни ($\tau_{\text{эм}}$) люминесценции порошковых образцов [201]

Образец	$\tau_{\text{эм}}$, мкс (амплитуда)
$\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$	279
$\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$	97
$\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]@\text{SiO}_2$	$\tau_1 = 30$ (0,35) и $\tau_2 = 5,7$ (0,65)
$\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]@\text{SiO}_2$	$\tau_1 = 40$ (0,20) и $\tau_2 = 1,9$ (0,80)
$\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]@\text{SiO}_2$	$\tau_1 = 40$ (0,50) и $\tau_2 = 2$ (0,50)

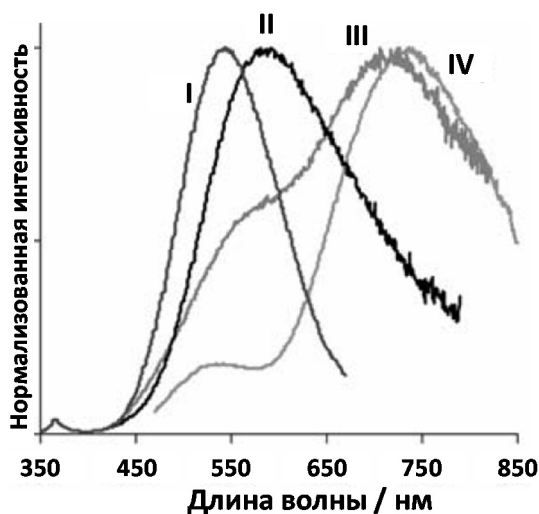


Рис. 63. Спектры люминесценции порошкового образца $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]@\text{ZnO}$ при длине волны возбуждения 340 нм (I), 400 нм (II), 420 нм (III) или 450 нм (IV)

С целью оценки влияния растворителя на люминесцентные свойства кластерного комплекса, для $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в шести различных деаэрированных растворителях были определены время жизни и квантовый выход эмиссии: MeCN (180 мкс, 0,19), ДМФА (81,9 мкс, 0,099), MeOH (30,0 мкс, 0,038), 6М HCl (13,5 мкс, 0,017), 2М HCl (5,0 мкс, 0,0054) и 0,2М HCl (3,7 мкс, 0,0025) [203]. Времена жизни эмиссии, определенные для аэрированных растворов, по сравнению с таковыми для деаэрированных растворов, были значительно меньше для органических растворителей (11,5 вместо 180 мкс в MeCN; 13,1 вместо 81,9 мкс в ДМФА; 7,2 вместо 30,0 мкс в MeOH), но практически не отличались для солянокислых растворов. Рассчитанные для деаэрированных растворов константы скорости излучательного перехода (k_r) в указанных растворителях имеют близкие значения (варьируются от $6,8 \cdot 10^2$ до $1,27 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$), в то время как константы безызлучательного перехода (k_{nr}) значительно различаются (диапазон варьирования: от $4,51 \cdot 10^3$ до $2,70 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$). Спектры люминесценции $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ для всех растворов имели идентичный профиль с максимумом на 765 нм. В солянокислых растворах и в ацетонитриле интенсивность и профиль спектров не менялись при длительном облучении образцов источником возбуждения (340 нм), но наблюдалось уменьшение интенсивности эмиссии при длительном облучении растворов в диметилформамиде и метаноле. Более того, определить время жизни и квантовый выход эмиссии раствора в ДМСО оказалось невозможно, поскольку интенсивность люминесценции немедленно начинала уменьшаться при облучении кюветы с раствором. Снижение интенсивности эмиссии растворов в MeOH, ДМФА и ДМСО сопровождалось изменением в электронных спектрах поглощения данных растворов (хотя спектры поглощения растворов, хранимых в темноте, не изменялись в течение длительного времени), и скорость такого фотоиндуцированного изменения спектра люминесценции увеличивалась в ряду ДМФА < CH₃OH < ДМСО. Таким образом, в указанных растворителях происходило «фотохимическое разложение» кластерного комплекса с образованием нелюминесцентных производных. По мнению авторов работы, растворитель не влияет непосредственно на процессы затухания эмиссии и на уровни энергии основного и излучательного возбужденного состояний, а наиболее вероятной причиной влияния растворителя на фотофизические характеристики является, скорее всего, протекающая с участием молекул растворителя фотодиссоциация апикальных хлоридных лигандов.

В статье [182] описано детальное изучение тушения возбужденного электронного состояния шестиядерных галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ (M = Mo, X = Cl или Br, Y = Cl, Br или I; M = W, X = Cl, Br или I, Y = Cl, Br или I) молекулярным кислородом, в результате которого было показано, что электронно-возбужденные ионы $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-*}$ реагируют с кислородом исключительно путем переноса энергии с образованием синглетного кислорода ($[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-*} + \text{O}_2 \rightarrow$

$[\{M_6X_8\}Y_6]^{2-} + {}^1O_2$), без переноса электрона с кластера на кислород с образованием супероксид-аниона ($[\{M_6X_8\}Y_6]^{2-*} + O_2 \rightarrow [\{M_6X_8\}Y_6]^- + O_2^-$). Были определены константы скорости тушения люминесценции $[\{M_6X_8\}Y_6]^{2-*}$ молекулярным кислородом (табл. 12). Относительно малые, описываемые близкими по значениям константами, скорости тушения ионов $[\{M_6X_8\}Y_6]^{2-*}$ ($M = Mo$ или W ; $X = Cl$ или Br) кислородом объясняются слабым перекрыванием орбиталей акцептора (кислорода) со стерически экранированными граничными орбиталями кластерного ядра. Аномальное поведение $[\{W_6I_8\}Y_6]^{2-}$ кластеров объясняется смешанным характером их граничных орбиталей, вклад в которые вносят и внутренние (μ_3) иодидные лиганды.

Таблица 12

Времена жизни эмиссии кластерных комплексов (τ_m) и константы скорости тушения люминесценции $[\{M_6X_8\}Y_6]^{2-*}$ кислородом (k_q) [182]

$[\{M_6X_8\}Y_6]^{2-}$ ион	τ_m , мкс	k_q , $M^{-1} c^{-1}$ ($\pm 15\%$)
$[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$	180	$3,5 \cdot 10^7$
$[\{Mo_6Cl_8\}Br_6]^{2-}$	140	$3,9 \cdot 10^7$
$[\{Mo_6Cl_8\}I_6]^{2-}$	86	$5,6 \cdot 10^7$
$[\{Mo_6Br_8\}Cl_6]^{2-}$	190	$8,2 \cdot 10^7$
$[\{Mo_6Br_8\}Br_6]^{2-}$	120	$1,2 \cdot 10^8$
$[\{Mo_6I_8\}I_6]^{2-}$	71	$5,0 \cdot 10^7$
$[\{W_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$	2,2	$8,4 \cdot 10^7$
$[\{W_6Cl_8\}Br_6]^{2-}$	4,4	$5,9 \cdot 10^7$
$[\{W_6Cl_8\}I_6]^{2-}$	5,6	$6,6 \cdot 10^7$
$[\{W_6Br_8\}Cl_6]^{2-}$	15	$1,0 \cdot 10^8$
$[\{W_6Br_8\}Br_6]^{2-}$	15	$1,4 \cdot 10^8$
$[\{W_6Br_8\}I_6]^{2-}$	19	$1,4 \cdot 10^8$
$[\{W_6I_8\}Cl_6]^{2-}$	16	$1,9 \cdot 10^9$
$[\{W_6I_8\}Br_6]^{2-}$	27	$1,7 \cdot 10^9$
$[\{W_6I_8\}I_6]^{2-}$	25	$2,7 \cdot 10^9$

Дополнительно были изучены процессы генерации синглетного кислорода при люминесценции полимерной матрицы, содержащей кластерный комплекс в качестве люминофора [204]: кластер Mo_6Cl_{12} был иммобилизован в поли(4-винилпиридине) посредством координации двух пиридиновых фрагментов полимера к атомам молибдена кластерного ядра. Полимерные образцы с различными количествами иммобилизованного кластерного комплекса проявляли люминесценцию, спектр которой был аналогичен Mo_6Cl_{12} . Материалы характеризовались биэкспоненциальным затуханием эмиссии, описываемым временами жизни $\tau_1 = 8$ мкс (39%) и $\tau_2 = 55$ мкс (61%), которое объяснялось сосуществованием *цис*- и *транс*-замещенных кластерных фрагментов в полимере. Величина времени жизни τ_1 , соответствующего *цис*-комплексу, слишком мала для эффективного переноса энергии на молекулярный кислород, приводящего к генерации его синглетной формы. Однако люминесценция долгоживущей *транс*-формы кластера эффективно тушится кислородом, и

полимерные образцы с различными концентрациями в них кластера (изучались помещенные в толуол полимеры с концентрациями от 0,31 до 3,5 ммоль кластера на 1 г полимера) описываются константами скорости тушения в диапазоне от $2 \cdot 10^5$ (для образца с концентрацией кластера 3,5 ммоль/г) до $10 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (для образца с концентрацией кластера 0,31 ммоль/г). Константа скорости тушения для всех образцов при помещении их в метанол увеличивалась до $\sim 50 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ для всех образцов. Полимерным образцам, помещенным в водные растворы (изучались растворы в диапазоне pH от 3 до 6) соответствовало промежуточное значение константы скорости тушения ($\sim 20 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$). Эти результаты коррелируют с особенностями набухания полимера поли(4-винилпиридина) в различных растворителях: большее набухание полимера в метаноле по сравнению с толуолом и водой обеспечивает лучший доступ кислорода к кластерным комплексам в толще полимера и, следовательно, сопровождается увеличением константы скорости тушения.

Эффективное тушение люминесценции молекулярным кислородом подвигло группу исследователей из Университета штата Мичиган и Массачусетского технологического института к созданию прототипа кислородного датчика на основе хлоридного гексамолибденового кластерного комплекса [205]: на конец полутораметрового кварцевого оптоволокну была нанесена пленка путем погружения в тетрагидрофурановый раствор продукта взаимодействия ацетонитрила с $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ (предположительно, $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4(\text{MeCN})_2]$) и газопроницаемого полимера поли-1-триметилсилил-1-пропина, и данная часть волокна была помещена в камеру с контролируемой атмосферой и со встроенным детектором люминесценции. С целью оценки воспроизводимости эксперимента, было подготовлено два оптоволокну с концентрациями кластерного комплекса в пленке $2,95 \cdot 10^{19}$ и $1,31 \cdot 10^{19}$ кластеров на 1 cm^3 пленки. Через противоположный конец оптоволокну пропускалось лазерное излучение (325 нм), которое, пройдя через волокно, возбуждало распределенный в полимерной пленке кластерный комплекс. Было показано, что интенсивность эмиссии, испускаемой распределенным в газопроницаемой полимерной матрице кластерным комплексом, напрямую зависит от содержания кислорода в камере: как и ожидалось, интенсивность люминесценции возрастала с понижением концентрации кислорода в камере (Рис. 64а). Интенсивность спектра эмиссии, записанного с кластер-содержащей полимерной пленки в атмосфере аргона, в $\sim 5,5$ раз превышала таковую спектра, записанного на воздухе (Рис. 64б). Время жизни люминесценции при изменении концентрации кислорода варьировало от 50 до 180 мкс. Были определены погрешности измерения датчика в диапазонах содержания кислорода в газовой смеси: при содержании кислорода 0–1% погрешность определения составляла $\pm 0,1\%$, для диапазона 1–4% – $\pm 0,5\%$, для диапазона 4–10% – $\pm 1\%$.

Кроме того, относительно недавно была продемонстрирована возможность использования $\text{K}_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$, зафиксированного в оптически прозрачной кислородопроницае-

мой полимерной матрице (сополимер (акрилоксипропил)метилсилоксана и диметилсилоксана), в качестве оптического кислородного датчика для водных сред [206]. Мониторинг количества растворенного в воде кислорода осуществлялся путем повторяющихся определений времени жизни эмиссии, испускаемой погруженной в раствор подложкой с нанесенной содержащей $K_2[Mo_6Cl_8]Cl_6$ полимерной пленкой (подложка освещалась диодом с $\lambda = 365$ нм, анализ затухание эмиссии (определения времени жизни) осуществлялся каждые 10 секунд в течение 36,5 часов при содержании растворенного кислорода, варьируемом от 0 до 20,9%) (Рис. 65а). Времена жизни испускаемой подложной эмиссии в полностью деаэрированном и в насыщенном окружающим воздухом (20,9% O_2) растворе равнялись 69,74 и 23,21 мкс соответственно. На Рис. 65б показано полученное путем пересчета данных с Рис. 65а изменение концентрации растворенного кислорода (в мг/л) во времени. Деградации люминесценции подложки не наблюдалось даже после более чем 13000 измерений, что свидетельствует о высокой устойчивости кластерного люминофора.

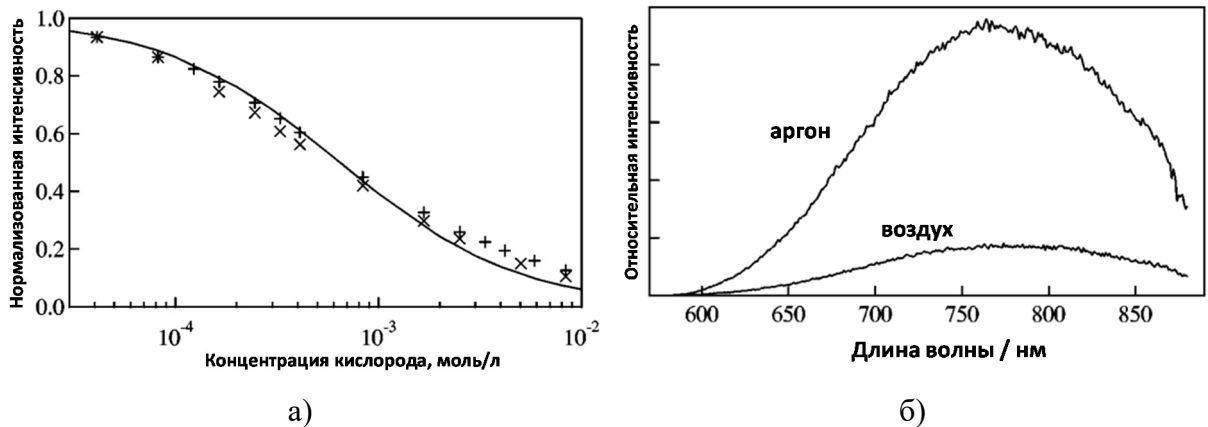


Рис. 64. Изменение интенсивности люминесценции при повышении концентрации кислорода, зафиксированное в двух независимых экспериментах: с оптоволоком, на конце которого была нанесена пленка с концентрацией $2,95 \cdot 10^{19}$ кластеров на 1 см^3 (+ на графике), и с оптоволоком, концентрация кластера на конце которого была $1,31 \cdot 10^{19}$ кластеров на 1 см^3 пленки (x на графике) (а). Спектры люминесценции содержащей молибденовый кластерный комплекс газопроницаемой полимерной пленки на воздухе (~20% кислорода) и в атмосфере аргона (б)

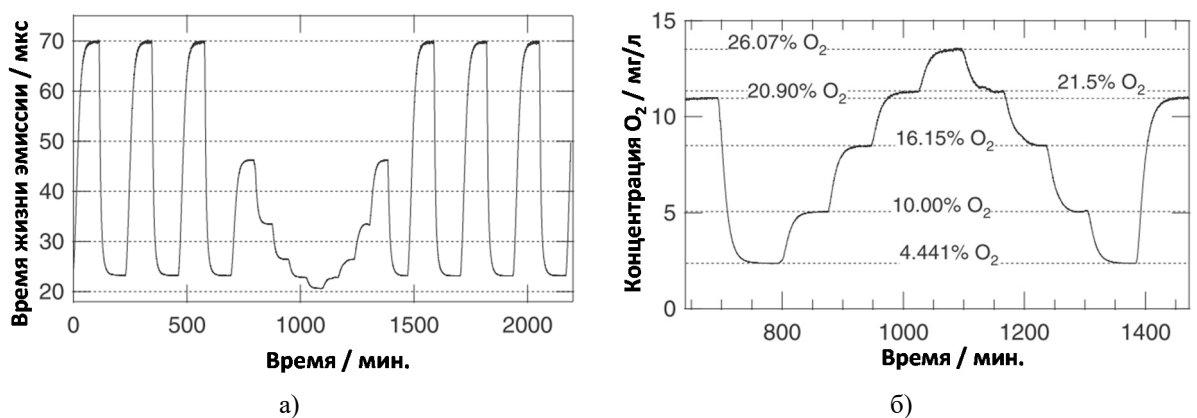


Рис. 65. Изменение времени жизни эмиссии погруженного в воду датчика при переходе от продувки через воду азота ($O_2 < 0,001\%$) к продувке воздухом (20,9% O_2): три полных цикла в начале и в конце периода измерений. В период с 700 до 1400 минут через воду продувался газ с содержанием кислорода 4,4, 10, 16, 21, 26, 21, 16, 10, и 4,4% (а). Концентрация кислорода в воде, полученная пересчетом данных с рисунка а) (б)

В рамках метода функционала плотности были проведены расчеты электронного строения кластерных комплексов $[\{Mo_6X_8\}(NCS)_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br$ или I), направленные на описание их спектроскопических свойств на основе лишь теоретической модели без экспериментального изучения [207]. Вычисленный состав, положение и порядок занятых и незанятых молекулярных орбиталей каждого кластера оказались очень похожи. Множество близко расположенных низших свободных молекулярных орбиталей главным образом локализовано на ядре $\{Mo_6X_8\}^{4+}$, тогда как ВЗМО рассчитанных кластерных ионов в основном (на $\sim 60\%$) локализованы на апикальных лигандах. Отметим, что данное заключение противоречит ранее сделанным на основе экспериментальных данных и расчетов выводам, что отвечающие за люминесценцию граничные орбитали гексамолибденовых галогенидных кластерных комплексов преимущественно локализованы на кластерном ядре. Исходя из расчетов было предположено:

- в спектрах поглощения данных комплексов будут реализовываться электронные переходы типа LMCT, аналогичные наблюдаемым в люминесцентных 24-электронных халькогенидных октаэдрических кластерах рения;
- максимум поглощения во всех растворителях будет смещаться в длинноволновую область при переходе от комплекса с хлором в кластерном ядре к комплексу с иодом, то есть по мере «утяжеления» внутреннего лиганда;
- комплексы $[\{Mo_6X_8\}(NCS)_6]^{2-}$ могут быть люминесцентными, и интенсивность люминесценции будет зависеть от природы внутренних лигандов X .

В данном параграфе приведен фактически исчерпывающий обзор опубликованных до 2011 года статей, в которых было уделено внимание особенностям люминесцентных свойств октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама. Однако не упомянута вышедшая в 2011 году наша статья, описывающая обладающие неординарными люминесцентными свойствами гексамолибденовые кластерные комплексы с перфторбутиратными апикальными лигандами $[\{Mo_6X_8(OOCC_3F_7)_6\}]^{2-}$ ($X = Br$ или I), что будет описано в главе «Результаты и обсуждение».

Отметим, что такие количественные характеристики люминесценции как положение максимума и полная ширина на половине высоты спектра эмиссии, квантовый выход и время жизни эмиссии, а, как следствие, и константы скоростей излучательного и безызлучательного переходов, приведенные для одного и того же комплекса в разных статьях (причем даже в статьях, подготовленных в одной и той же научной группе), зачастую заметно отличаются друг от друга. Данные расхождения обусловлены особенностью метода:

- записываемые с помощью разных детекторов спектры люминесценции одного и того же образца могут быть смещены друг относительно друга и могут иметь несколько различные профили по причине, например, особенностей неодинаковой калибровки (коррекции)

детекторов. Традиционные детекторы имеют нелинейную чувствительность по рабочему спектральному диапазону, которая корректируется с помощью стандартных люминофоров. Однако коррекция на краях рабочего диапазона, где чувствительность детектора значительно ослабевает, является сложной задачей, а длинноволновая часть спектра люминесценции октаэдрических кластерных комплексов приходится, как правило, на край рабочего диапазона в длинноволновой области детектора;

- различия в приведенных для одного и того же комплекса значениях квантовых выходов и времен жизни могут быть обусловлены такими факторами, как: ошибка метода (~5-10% при определении времени жизни, ~10-20% при определении квантового выхода); использование неодинаковых стандартов при определении относительного квантового выхода; недостаточно эффективное деаэрирование раствора (при изучении растворов); полидисперсность или недостаточное высушивание порошкового образца (при изучении люминесценции в твердом теле) и др.

В табл. 13 и 14 сведены спектроскопические и фотофизические характеристики для изученных на предмет люминесценции в обозреваемом в данном параграфе периоде (с 1981 по 2011 годы) гексамолибденовых и гексавольфрамовых кластерных комплексов: положение максимума спектра люминесценции ($\lambda_{эм}$), время жизни ($\tau_{эм}$) и квантовый выход ($\Phi_{эм}$) эмиссии, константа скорости излучательного ($k_{г}$) и безызлучательного ($k_{нр}$) перехода. Для некоторых неоднократно исследованных комплексов приведены несколько значений одного и того же параметра со ссылкой на соответствующую статью.

Таблица 13

Спектроскопические и фотофизические характеристики порошковых образцов октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама на воздухе при комнатной температуре (если не указана иная температура)

Образец	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс
1. Гексамолибденовые кластерные комплексы		
Mo ₆ Cl ₁₂	760 [179]	492 [179]
Cs ₂ [{Mo ₆ Cl ₈ }Cl ₆]	702 [181]	279 [181]
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ Cl ₈ }Cl ₆]	760 [174] 805 [175] 728 [180] 830 (при 30K) [175] 778 (при 77K) [180]	120 [174] 280 [180] 210 (при 80K) [174] 300 (при 77K) [180]
(Bz ₃ NH) ₂ [{Mo ₆ Cl ₈ }Cl ₆]·2MeCN (Bz ₃ NH = трибензиламмоний)	727 [188]	
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ Cl ₈ }(OOCF ₃) ₆]	713 [180] 765 (при 77K) [180]	300 [180] 400 (при 77K) [180]
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ Cl ₈ }(OOCCH=CH ₂) ₆]	706 [180] 760 (при 77K) [180]	260 [180] 400 (при 77K) [180]
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ Br ₈ }F ₆]	745 [193]	
Cs ₂ [{Mo ₆ Br ₈ }Br ₆]	704 [181]	97 [181]
(Bu ₄ N) ₂ [{Mo ₆ Br ₈ }Br ₆]	830 [175] 860 [175]	66,7 [202]

Образец	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс
2. Гексавольфрамовые кластерные комплексы		
W ₆ Cl ₁₂	730 [179]	28 [179]
(Bu ₄ N) ₂ {W ₆ Cl ₈ Cl ₆ }	825 [175] 835 (при 30К) [175]	–

Таблица 14

Спектроскопические и фотофизические характеристики деаэрированных растворов октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама при комнатной температуре

Комплекс	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$	k_r , 10 ³ с ⁻¹	k_{nr} , 10 ³ с ⁻¹
1. Гексамолибденовые кластерные комплексы					
<i>а. комплексы с хлоридным кластерным ядром</i>					
[{Mo ₆ Cl ₈ Cl ₆ }] ²⁻ в 6М растворе LiCl в 6М водном HCl	760 [174] 765 [203]	20 [174] 22,7 [203] 80 (при 80К) [174]	–	–	–
[{Mo ₆ Cl ₈ Cl ₆ }] ²⁻ в MeCN	760 [174] 765 [203] 805 [175] 700 [191]	180 [174-176, 203]	0,19 [175, 176, 203]	1,05 [203] 1,1 [176]	4,51 [203] 4,5 [176]
[{Mo ₆ Cl ₈ Cl ₆ }] ²⁻ в ацетоне	–	180 [182]	–	–	–
[{Mo ₆ Cl ₈ Cl ₆ }] ²⁻ в CH ₂ Cl ₂	685 [199] 766 [198]	156 [199] 160 [198]	0,18 [198]	–	–
[{Mo ₆ Cl ₈ Cl ₆ }] ²⁻ в ДМФА	765 [203]	81,9 [203]	0,099 [203]	1,21 [203]	11,0 [203]
[{Mo ₆ Cl ₈ Cl ₆ }] ²⁻ в MeOH	765 [203]	30,0 [203] 41 [199]	0,038 [203]	1,27 [203]	32,1 [203]
[{Mo ₆ Cl ₈ Cl ₆ }] ²⁻ в 6М HCl	765 [203]	13,5 [203]	0,017 [203]	1,26 [203]	72,8 [203]
[{Mo ₆ Cl ₈ Cl ₆ }] ²⁻ в 2М HCl	765 [203]	5,0 [203]	0,0054 [203]	1,08 [203]	199 [203]
[{Mo ₆ Cl ₈ Cl ₆ }] ²⁻ в 0,6М HCl	765 [203]	3,7 [203]	0,0025 [203]	0,68 [203]	270 [203]
[{Mo ₆ Cl ₈ Br ₆ }] ²⁻ в ацетоне	–	140 [182]	–	–	–
[{Mo ₆ Cl ₈ I ₆ }] ²⁻ в ацетоне	–	86 [182]	–	–	–
[{Mo ₆ Cl ₈ Cl ₄ (MeOH) ₂ }] ²⁻ в MeOH	–	$\tau_1 = 39$, $\tau_2 = 5$ [199]	–	–	–
[{Mo ₆ Cl ₈ (SO ₃ CF ₃) ₆ }] ²⁻ в CH ₂ Cl ₂	675 [199]	110 [199]			
[{Mo ₆ Cl ₈ (SEt) ₆ }] ²⁻ в MeCN (SEt = этантиолат)	700 [191, 192]	6,2 [191, 192]	0,0022 [192]	0,352 [192]	160 [192]
[{Mo ₆ Cl ₈ (SPh) ₆ }] ²⁻ в MeCN (SPh = фенилтиолат)	700 [192]	26,51 [192]	0,0635 [192]	2,40 [192]	35,3 [192]
[{Mo ₆ Cl ₈ (SBn) ₆ }] ²⁻ в MeCN (SBn = бензилтиолат)	700 [192]	7,10 [192]	0,0102 [192]	1,44 [192]	139 [192]
[{Mo ₆ Cl ₈ (SBu) ₆ }] ²⁻ в MeCN (SBu = 1-бутантиолат)	700 [192]	7,74 [192]	0,0079 [192]	1,02 [192]	128 [192]
<i>б. комплексы с бромидным кластерным ядром</i>					
[{Mo ₆ Br ₈ Cl ₆ }] ²⁻ в ацетоне	–	190 [182]	–	–	–
[{Mo ₆ Br ₈ Cl ₆ }] ²⁻ в CH ₂ Cl ₂	683 [186]	–	–	–	–
[{Mo ₆ Br ₈ Br ₆ }] ²⁻ в MeCN	775 [174] 825 [175]	130 [175] 110 [176] 122 [202]	0,23 [175, 176]	2,1 [176]	7,0 [176]
[{Mo ₆ Br ₈ Br ₆ }] ²⁻ в ацетоне		120 [182]	–	–	–
[{Mo ₆ Br ₈ Br ₆ }] ²⁻ в CH ₂ Cl ₂	696 [186]	–	–	–	–
[{Mo ₆ Br ₈ I ₆ }] ²⁻ в ацетоне	–	71 [182]	–	–	–
[{Mo ₆ Br ₈ I ₆ }] ²⁻ в CH ₂ Cl ₂	705 [186]	–	–	–	–

Комплекс	$\lambda_{эм}, \text{нм}$	$\tau_{эм}, \text{мкс}$	$\Phi_{эм}$	$k_r, 10^3 \text{ с}^{-1}$	$k_{nr}, 10^3 \text{ с}^{-1}$
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{NCO})_6]^{2-}$ в CH_2Cl_2	664 [186]	–	–	–	–
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{SCN})_6]^{2-}$ в CH_2Cl_2	682 [186]	–	–	–	–
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_6]^{2-}$ в CH_2Cl_2	668 [186]	–	–	–	–
$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OPPh}_3)_6]^{2+}$ в CH_2Cl_2	655 [186]	–	–	–	–
<i>в. комплекс с иодидным кластерным ядром</i>					
$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ в MeCN	–	84 [176]	0,16 [176]	1,9 [176]	10 [176]
2. Гексавольфрамовые кластерные комплексы					
<i>а. комплексы с хлоридным кластерным ядром</i>					
$[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в MeCN	825 [174] 880 [175] 833 [177]	2 [175, 176] 1,5 [177]	0,017 [175] 0,02 [176, 177]	1,3 [177] 1,0 [176]	65 [177] 49 [176]
$[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в ацетоне	–	2,2 [182]	–	–	–
$[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в CH_2Cl_2	833 [198]	2,2 [198]	0,015 [198]	–	–
$[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ в MeCN	814 [177]	2,3 [177]	0,04 [177]	1,7 [177]	42 [177]
$[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ в ацетоне	–	4,4 [182]	–	–	–
$[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ в CH_2Cl_2	814 [198]	4,4 [198]	0,030 [198]	–	–
$[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ в MeCN	802 [177]	3,0 [177]	0,07 [177]	2,3 [177]	31 [177]
$[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ в ацетоне	–	5,6 [182]	–	–	–
<i>б. комплексы с бромидным кластерным ядром</i>					
$[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в MeCN	766 [177]	9,7 [177]	0,10 [177]	1,0 [177]	9,3 [177]
$[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в ацетоне	–	15 [182]	–	–	–
$[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ в MeCN	758 [177]	15 [176, 177]	0,15 [177] 0,12 [176]	1,0 [177] 0,8 [176]	5,7 [177] 5,9 [176]
$[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ в ацетоне	–	15 [182]	–	–	–
$[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ в CH_2Cl_2	751 [198]	16 [198]	0,13 [198]	–	–
$[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ в MeCN	752 [177]	15 [177]	0,25 [177]	1,7 [177]	5,0 [177]
$[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ в ацетоне	–	19 [182]	–	–	–
<i>в. комплексы с иодидным кластерным ядром</i>					
$[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в MeCN	701 [177]	10 [177]	0,11 [177]	1,1 [177]	8,9 [177]
$[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в ацетоне	–	16 [182]	–	–	–
$[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ в MeCN	698 [177]	22 [177]	0,25 [177]	1,1 [177]	3,4 [177]
$[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ в ацетоне	–	27 [182]	–	–	–
$[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$ в CH_2Cl_2	700 [198]	27 [198]	0,18 [198]	–	–
$[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ в MeCN	698 [177]	30 [176, 177]	0,39 [176, 177]	1,3 [176, 177]	2,0 [176, 177]
$[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ в ацетоне	–	25 [182]	–	–	–
$[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ в CH_2Cl_2	698 [198]	26 [198]	0,30 [198]	–	–

1.4.2. Люминесцентные свойства халькогенидных кластерных комплексов рения

В 1999 году были опубликованы первые статьи, описывающие теоретические расчеты, предсказывающие люминесцентные свойства для гексарениевых халькогенидных кластерных комплексов, а также статьи, в которых на примере серии соединений экспериментально было показано, что такие кластерные комплексы действительно проявляют фотолюминесценцию.

Теоретические расчеты были проведены в группе чилийского профессора Р. Аратья-Перез (R. Arratia-Pérez) для комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) [208] и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ или I) [209]. Из проведенных расчетов следует, что многочисленные близкорасположенные НСМО в основном локализованы на октаэдрическом металлокластере Re_6 с некоторым вкладом $\mu_3\text{-Q}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) лигандов, тогда как ВЗМО преимущественно локализованы на апикальных галогенидных лигандах, из чего следует, что наблюдаемые в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектров поглощения полосы переноса заряда соответствуют переносу заряда с лиганда на металл (LMCT). ВЗМО–НСМО щель при переходе от хлоридного комплекса к иодидному уменьшается: 1,2 эВ (для $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]^{4-}$) > 0,8 эВ (для $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{4-}$) > 0,4 эВ (для $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6]^{4-}$) и 1,37 эВ (для $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]^{4-}$) > 0,78 эВ (для $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]^{4-}$), что объясняется тем, что иодид-ион более сильный π -акцептор по сравнению с хлоридом и бромидом. Поскольку в соответствии с расчетами электронное строение кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) очень схоже с электронным строением ранее изученных люминесцентных галогенидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама, то, по мнению авторов, вполне ожидаемо, что комплексы $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ также будут проявлять люминесценцию.

Экспериментальное подтверждение предсказанного чилийскими учеными наличия фотолюминесцентных свойств у октаэдрических кластерных комплексов рения не заставило себя долго ждать: независимо друг от друга три научные группы из разных стран (Япония, Америка и Франция) опубликовали свои работы. Если ориентироваться на указанные в статьях даты поступления материалов в редакцию журнала, то исторически первой публикацией, описывающей экспериментально изученные люминесцентные свойства гексарениевых кластерных комплексов, является совместная работа, реализованная в группах профессоров Хоккайдского университета Й. Сасаки (Y. Sasaki) и Н. Китамура (N. Kitamura) [210]: было показано, что соли $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) при комнатной температуре в твердом теле и в растворе проявляют сильную люминесценцию в красной области спектра с микросекундными временами жизни. Спектры поглощения и эмиссии ацетонитрильных растворов солей показаны на Рис. 66, спектроскопические и фотофизические характеристики приведены в табл. 15. Максимум эмиссии слегка смещается в длинноволновую область спектра в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. В спектрах поглощения растворов комплексов наблюдается слабый пик в области > 500 нм, который, вероятно, соответствует переходу электрона на излучательный уровень. Микросекундные времена жизни эмиссии означают, что переход электрона из возбужденного состояния в основное сопровождается изменением спиновой мультиплетности. Времена жизни эмиссии порошковых образцов слегка меньше таковых для ацетонитрильных растворов соответствующих комплексов. Время жизни и квантовый выход уменьшаются от хлоридного комплекса к ио-

дидному, показывая, что константа безызлучательного перехода возрастает с «утяжелением» апикального лиганда. Наблюдалась температурная зависимость времени жизни: время жизни эмиссии раствора $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$ в пропиленкарбонате при температуре 290К равнялось 6,0 мкс, а при 80К – 18,5 мкс. Авторы отмечают подобие наблюдаемых в данной работе особенностей люминесцентных свойств с изученными ранее свойствами галогенидных гексамолибденовых и гексавольфрамовых кластерных комплексов, из чего был сделан вывод, что шестиядерные кластерные комплексы имеют сходные эмиссионные возбужденные состояния, которые, как было показано ранее для Mo_6 кластеров, вероятно, локализованы преимущественно на металлокластере M_6 . Также в статье отмечается, что открытие люминесцентных свойств гексарениевых кластеров должно стать толчком к новым фотофизическим и фотохимическим исследованиям, тем более, что предварительные эксперименты подтверждают наличие люминесцентных свойств в различных комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ или Te ; $\text{L} = \text{CN}$, производные пиридина).

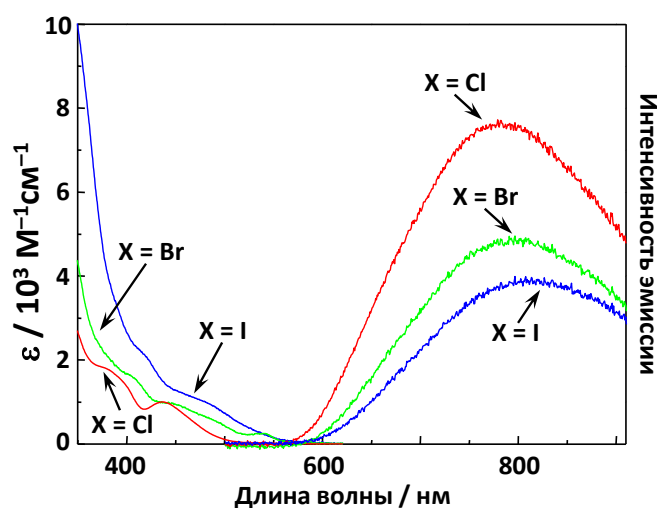


Рис. 66. Спектры поглощения и эмиссии ацетонитрильных растворов солей $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I)

Таблица 15

Спектроскопические и фотофизические характеристики соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) ($\lambda_{\text{возб}} = 355 \text{ нм}$) [210]. В качестве стандарта для определения квантового выхода использовался ацетонитрильный раствор $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ ($\Phi_{\text{эм}} = 0,19$ [175])

Соединение	Деаэрированный ацетонитрильный раствор					$\tau_{\text{эм}}, \text{ мкс}$ (в твердом теле)	$\tau_{\text{эм}}, \text{ мкс}$ (в пропиленкарбонате)	
	$\lambda_{\text{эм}}, \text{ нм}$	$\tau_{\text{эм}}, \text{ мкс}$	$\Phi_{\text{эм}}$	$k_{\text{т}}, 10^3 \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{нр}}, 10^3 \text{ с}^{-1}$		при 290К	при 80К
$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$	770	6,3	0,039	6,2	160	5,6	6,0	18,5
$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]$	780	5,4	0,018	3,3	180	4,4	–	–
$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6]$	800	4,4	0,015	3,4	220	3,4	–	–

В вышедшей несколько месяцев спустя статье японские ученые описали люминесцентные свойства серии цианидных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ или Te) [133] (табл. 16). Показано, что квантовый выход эмиссии ацетонитрильного раствора тиоцианидного комплекса выше, чем выходы растворов тиогалогенидных комплексов (табл. 15),

а раствор селеноцианидного комплекса характеризуется наибольшими значениями времени жизни и квантового выхода в серии $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$. Максимум спектра люминесценции по мере «утяжеления» халькогенидного лиганда в ядре (при переходе от $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ к $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$) смещается в длинноволновую область спектра, но разница между положениями максимумов спектров сульфидного и селенидного комплексов незначительна. Профиль малоинтенсивного спектра люминесценции теллуридного кластерного комплекса существенно уже спектров $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (см. fwhm для $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в табл. 16). Исходя из установленных для эмиссии ацетонитрильных растворов времен жизни и квантовых выходов для цианидных, а также для ранее изученных тиогалогенидных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]$ (X = Cl, Br или I) были рассчитаны константы излучательного и безызлучательного переходов, и выявлено, что величины значений k_{r} всех шести комплексов незначительно отличаются друг от друга (от $3,3 \cdot 10^3$ до $8,4 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$), тогда как значения k_{nr} варьируются в диапазоне двух порядков от $52 \cdot 10^3$ до $1700 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$. Незначительная варибельность значений k_{r} для комплексов с различными внутренними и внешними лигандами поддерживает сложившуюся модель, в которой электронные переходы, связанные с люминесценцией, определяются орбиталями металлокластера Re_6 . Различия между значениями k_{nr} , рассчитанными для ацетонитрильных растворов четырех комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{L}_6]^{4-}$ (L = Cl, Br, I или CN), не так значительны, как различия между k_{nr} для растворов трех цианидных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se или Te), из чего было сделано заключение, что терминальные лиганды не оказывают значительного влияния на кинетику затухания возбужденного состояния. Для различающихся внешним лигандным окружением комплексов с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ выполнялся закон энергетической щели (константа скорости безызлучательных переходов экспоненциально возрастает по мере уменьшения энергетической щели): наблюдалась практически линейная обратная зависимость $\ln(k_{\text{nr}})$ от энергии максимума эмиссии ($\nu_{\text{эм}} = 1/\lambda_{\text{эм}}$) (Рис. 67а). Однако данный закон не выполнялся для комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se или Te). Поскольку закон энергетической щели также выполнялся для различающихся внешним лигандным окружением комплексов $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ (X = Cl, Br или I) (Рис. 67б), но не выполнялся для различающихся внутренними лигандами комплексов $[\{\text{W}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6]^{4-}$ [177], то авторами было сделано заключение, что электронные состояния октаэдрических кластерных комплексов определяются главным образом природой внутренних (μ_3) лигандов. Выраженное влияние растворителя на $\tau_{\text{эм}}$ и $\Phi_{\text{эм}}$ цианидных комплексов (см. табл. 16) объясняется большими различиями в значениях k_{nr} : взаимодействие молекул воды с μ_3 лигандами предположительно обеспечивает более эффективную вибрационную релаксацию при переходе электронов из возбужденного состояния (безызлучательный переход). В то же время идентичность положений максимумов эмис-

сии в ацетонитрильном и водном растворах означает, что определяющие люминесценцию электронные состояния не подвержены влиянию растворителя.

Таблица 16

Спектроскопические и фотофизические характеристики для деаэрированных растворов комплексов $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6\}^{4-}$ ($Q = S, Se$ или Te) ($\lambda_{возб} = 355$ нм) [133]. В качестве стандарта для определения квантового выхода использовался ацетонитрильный раствор $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6\}^{2-}$ ($\Phi_{эм} = 0,19$ [175])

Соединение	$\lambda_{эм},$ нм (fwhm, cm^{-1})	$\tau_{эм},$ мкс	$\Phi_{эм}$	$k_{г}, 10^3 c^{-1}$	$k_{nr}, 10^3 c^{-1}$
Ацетонитрильный раствор					
$[\{Re_6S_8\}(CN)_6\}^{4-}$	720 (4300)	11,2	0,056	5,5	93
$[\{Re_6Se_8\}(CN)_6\}^{4-}$	720	17,1	0,140	8,4	52
$[\{Re_6Te_8\}(CN)_6\}^{4-}$	750 (2400)	0,57	0,004	6,9	1700
Водный раствор					
$[\{Re_6S_8\}(CN)_6\}^{4-}$	720	1,2	0,009	7,5	820
$[\{Re_6Se_8\}(CN)_6\}^{4-}$	720	1,9	0,015	7,9	520
$[\{Re_6Te_8\}(CN)_6\}^{4-}$	750	0,42	0,004	8,3	2400

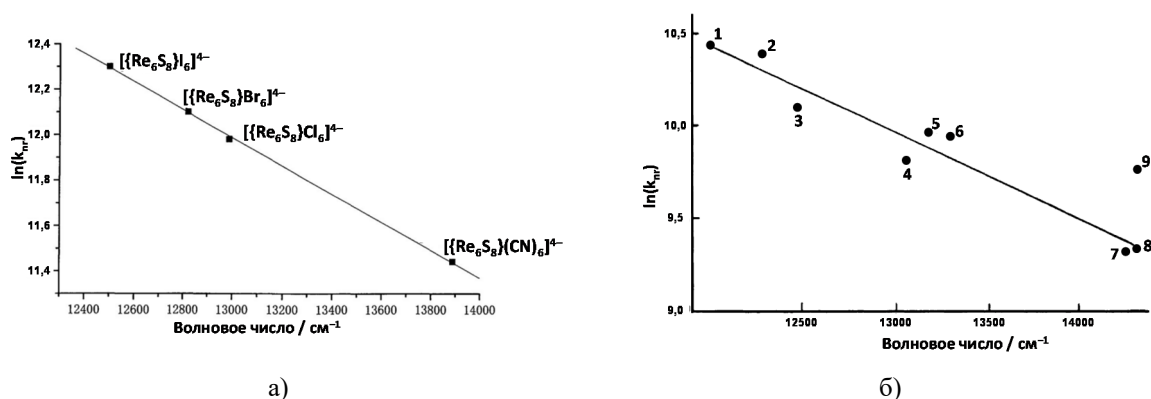


Рис. 67. Линейная корреляция между $\ln(k_{nr})$ и энергией максимума эмиссии для: ацетонитрильных растворов $[\{Re_6S_8\}L_6\}^{4-}$ ($L = Cl, Br, I$ или CN) при комнатной температуре [133] (а); комплексов $[\{W_6X_8\}Y_6\}^{2-}$ ($X, Y: Cl, Cl$ (1); Cl, Br (2); Cl, I (3); Br, Cl (4); Br, Br (5); Br, I (6); I, Cl (7); I, Br (8); I, I (9)) в пропиленкарбонате при 77К [177] (б)

Не будучи осведомленной о вышеописанных результатах работ японских исследователей по изучению люминесцентных свойств тиогалогенидных и халькоцианидных октаэдрических кластерных комплексов рения, руководимая профессором П. Батайлом (P. Batail) группа французских ученых изучила и описала спектроскопические свойства тиохлоридных кластерных комплексов в ацетонитриле [144]. В частности, было показано, что смешаннолигандные комплексы $[\{Re_6S_{4+n}Cl_{4-n}\}Cl_6\}^{n-}$ ($n = 1, 2$ или 3) не люминесцируют. Однако, в соответствии с предсказаниями Р. Арратья-Перез, ион $[\{Re_6S_8\}Cl_6\}^{4-}$ проявляет фотолюминесценцию, спектр которой подобен ранее описанному спектру $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6\}^{2-}$. Более того, авторы показали, что комплекс $[\{Re_6S_8\}Cl_6\}^{3-}$ также проявляет люминесценцию, интенсивность которой выше, чем интенсивность эмиссии $[\{Re_6S_8\}Cl_6\}^{4-}$. Отметим, что описанная авторами данной работы люминесценция 23-х электронного комплекса $[\{Re_6S_8\}Cl_6\}^{3-}$ недостоверна: возбуждая образец (ацетонитрильный раствор $[\{Re_6S_8\}Cl_6\}^{3-}$) длиной волны 255 или 393 нм, авторы наблюдали относительно узкую полосу эмиссии с максимумом на 500 или 796 нм соответственно, которая ошибочно была

трактована как люминесценция кластерного комплекса. Однако данная полоса, максимум которой соответствует удвоенной длине волны возбуждения, очевидно, обусловлена не эмиссией комплекса, а является второй гармоникой. В последующих многочисленных работах разных исследовательских групп было показано, что только 24-х электронные диамагнитные октаэдрические кластерные комплексы проявляют люминесценцию.

В статье американских ученых [211] отражены результаты изучения люминесцентных свойств представительной серии гексарениевых кластерных комплексов: была изучена люминесценция 16 соединений в хлористом метиле либо в растворителе, молекулы которого являются апикулярными лигандами. Четырьмя годами позже эта работа была существенно расширена: были добавлены данные по спектроскопическим и фотофизическим свойствам еще нескольких комплексов в растворе, изучены люминесцентные свойства порошковых образцов при комнатной температуре и при 75К, проведены квантово-химические расчеты и по совокупности данных сделаны принципиальные заключения [212]. В табл. 17 приведены определенные спектроскопические и фотофизические характеристики для растворов и твердотельных образцов. Электронные спектры поглощения всех изученных кластерных комплексов представляют собой широкую, плохо разрешенную полосу, простирающуюся в диапазоне от 210 (нижняя граница диапазона записи спектра) до ~500 нм. Отсутствие выраженных полос в спектрах поглощения обусловлено вкладом в спектр электронных переходов на близко расположенные уровни. То, что спектр поглощения определяется переносом заряда с лиганда на металл (LMCT), подтверждается некоторым понижением энергии первого максимума поглощения для растворов комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ в ряду $\text{X} = \text{Cl} > \text{X} = \text{Br} > \text{X} = \text{I}$ (Рис. 68а). В то же время, незначительное смещение спектра поглощения раствора $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$ в длинноволновую область спектра по сравнению со спектром $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$ (Рис. 68б) свидетельствует о том, что внутренние лиганды также вносят вклад в LMCT (такая же закономерность: батохромный сдвиг спектра раствора селенидного комплекса относительно сульфидного, наблюдалась и для других комплексов с кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ и $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$, имеющих идентичное внешнее лигандное окружение). Было показано, что возбуждение приведенных в табл. 17 соединений любой длиной волны в диапазоне полосы поглощения приводит к проявлению люминесценции, спектр которой для всех изученных в рамках данной работы кластерных комплексов простирается от ~600 до 1200 нм, подобно спектрам растворов тиогалогенидных комплексов (Рис. 68а). Положение максимума эмиссии в некоторой степени зависит от типа терминальных лигандов: например, $\nu_{\text{эм}}$ убывает в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ для комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$. Вместе с тем, при переходе от комплекса с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ к $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ при сохранении внешнего лигандного окружения энергия максимума эмиссии изменяется незначительно (см., например, в табл. 17 пары комплексов под номерами **9/14** (см. также Рис. 68б), **4/10** и **8/13**). Кроме того, наблюдалась

независимость $\nu_{эм}$ от локальной симметрии кластерного комплекса, хотя ширина профиля эмиссии чувствительна к симметрии: на Рис. 68в приведены спектры люминесценции симметричного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$ (O_h симметрия) и асимметричных *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_2(\text{PEt}_3)_4]$ и *ос*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_3(\text{PEt}_3)_3]^-$. На Рис. 68г показана температурная зависимость спектра эмиссии на примере соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$: по всей видимости, при высоких температурах сосуществуют два излучательных состояния, что хорошо видно из спектра, записанного при 290К (нижний спектр), который может быть описан двумя гауссовыми кривыми. При понижении температуры эмиссия из расположенного ниже по энергии излучательного состояния уменьшается, и при температуре $< 240\text{K}$ превалирует эмиссия из выше расположенного энергетического состояния. Широкий профиль спектра эмиссии для всех изученных кластерных комплексов сохранялся вплоть до температуры 10К; с повышением температуры наблюдался выраженный сдвиг спектра в длинноволновую область, сопровождаемый уширением всего профиля.

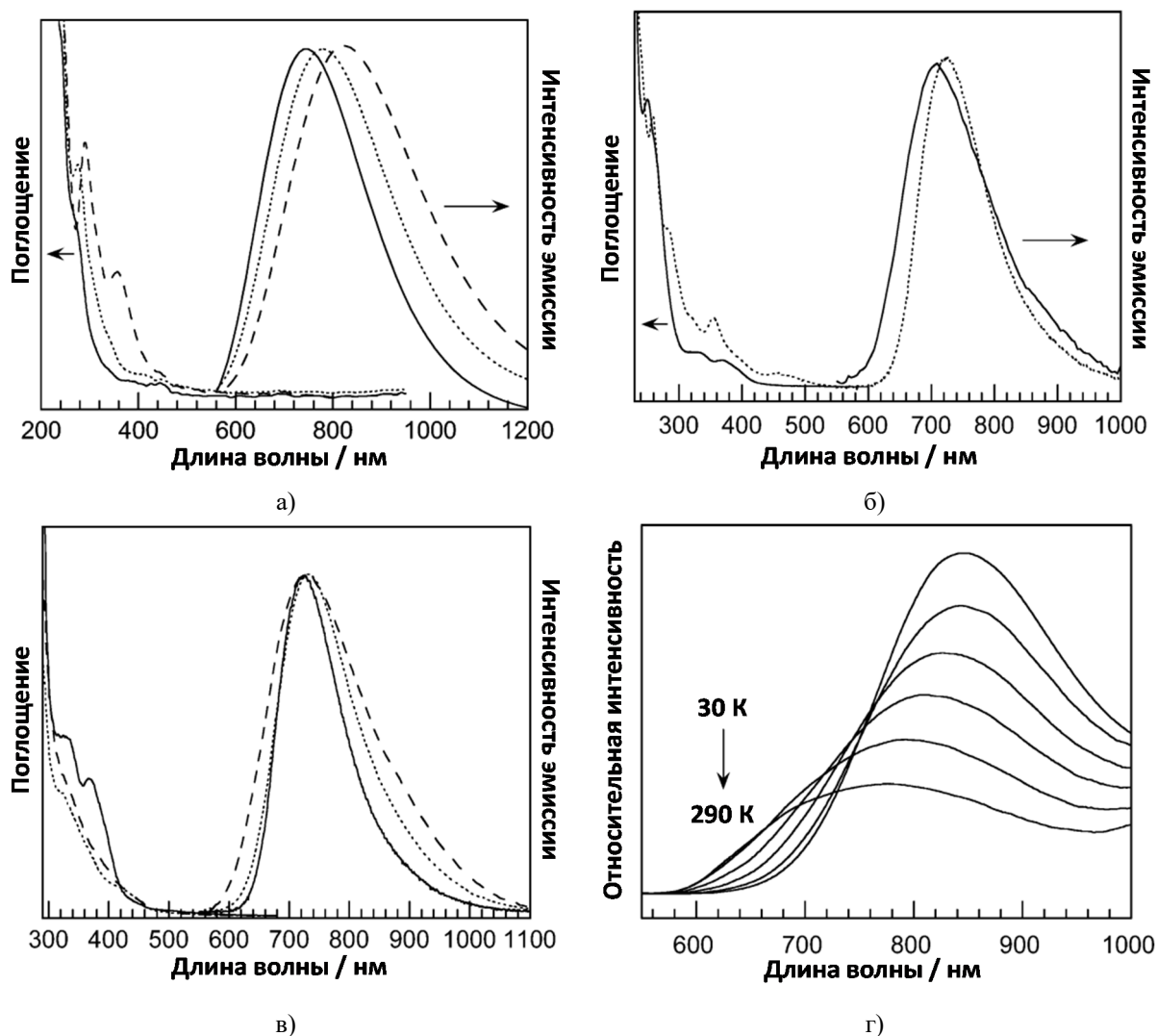


Рис. 68. Нормализованные спектры поглощения и эмиссии хлористометиленовых растворов комплексов: $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4+}$, где X = Cl (—), Br (····) или I (---) (а); $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$, где Q = S (—) или Se (····) (б); $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_{6-n}\text{Br}_n]^{(2-n)+}$, где n = 0 (—), 2-*транс* (····) или 3-*ос* (---) (в). Спектры эмиссии порошка $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$ при температурах 30, 70, 120, 170, 230 и 290К (г)

Как это уже указывалось в ранних публикациях, относительно длительные времена жизни эмиссии означают, что люминесценция определяется электронными переходами, запрещенными по симметрии и спину, что подтверждается наблюдаемым тушением эмиссии молекулярным кислородом. Отмечается, что константы излучательного перехода для всех комплексов ($k_r \approx 10^3 \text{ с}^{-1}$, табл. 17) близки по значениям константам k_r , которые были описаны ранее для гексамолибденовых и гексавольфрамовых галогенидных комплексов. В то же время, значения констант безызлучательного перехода для гексарениевых комплексов ($k_{nr} \approx 10^5 \text{ с}^{-1}$, табл. 17) больше, чем для Mo_6 ($k_{nr} \approx 10^3 \text{ с}^{-1}$) и W_6 кластеров ($k_{nr} \approx 10^4 \text{ с}^{-1}$).

Таблица 17

Фотофизические характеристики халькогенидных гексарениевых кластерных комплексов в растворах и в твердом теле ($\lambda_{возб} = 436$) [212]. В качестве стандарта для определения квантовых выходов эмиссии растворов использовался ацетонитрильный раствор $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ ($\Phi_m = 0,19$ [175]). Квантовые выходы эмиссии порошковых образцов определялись по методике, описанной в [213], с использованием MgO в качестве непоглощающего свет стандарта

№ пп.	Образец	$\nu_{эм}, 10^3 \text{ см}^{-1}$	$\tau_{эм}, \text{ нс}$	$\Phi_{эм}$	$k_r, 10^3 \text{ с}^{-1}$	$k_{nr}, 10^3 \text{ с}^{-1}$	$\ln(k_{nr})$
Деаэрированные растворы комплексов в CH_2Cl_2 (если не указано иное) при комнатной температуре							
1	$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$	13,27	5,1	0,031	6,1	190	12,15
2	$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]$	12,85	3,9	0,012	3,1	253	12,44
3	$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6]$	12,50	2,6	0,011	4,2	380	12,85
4	$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$	13,53	8,8	0,039	4,4	110	11,60
5	$(\text{Bu}_4\text{N})\text{-}oc\text{-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_3\text{Br}_3]$	13,04	4,2	0,019	4,6	235	12,37
6	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{Br}_2]$	13,48	5,7	0,008	1,4	174	12,07
7	<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{Br}_2]$	13,33	4,8	0,010	2,0	205	12,23
8	$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{Br}]\text{Br}$	13,53	7,0	0,043	6,1	136	11,81
9	$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6]\text{Br}_2$	13,90	10,0	0,044	4,4	96	11,46
10	$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$	13,79	11,6	0,115	9,9	112	11,24
11	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$	13,40	5,4	0,037	6,9	180	12,09
12	<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2]$	13,30	6,0	0,029	4,8	162	11,99
13	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{I}]\text{I}$	13,50	6,5	0,085	13,1	141	11,85
14	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_6]\text{I}_2$	13,70	10,8	0,068	6,3	86	11,36
15	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{py})_6](\text{SbF}_6)_2$ в пиридине (py = пиридин)	14,50	14,0	0,163	12,3	63	11,05
16	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{MeCN})_6](\text{SbF}_6)_2$ в MeCN	14,40	14,8	0,100	6,8	61	11,01
17	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{DMF})_6](\text{SbF}_6)_2$ в ДМФА	14,70	18,9	0,203	107	42	10,64
18	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{DMSO})_6](\text{SbF}_6)_2$ в ДМСО	15,10	22,4	0,238	106	34	10,43
19	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{CN})_2]$	13,65	11,6	0,093	8,0	80	11,27
20	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5\text{CN}]\text{BPh}$	13,64	13,0	0,022	1,8	78	11,26
21	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})]\text{SbF}_6$ в MeCN	13,77	11,6	0,041	3,5	83	11,32
22	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2](\text{SbF}_6)_2$ в MeCN	13,90	12,0	0,035	2,9	80	11,30
23	<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{DMSO})_2]$ в ДМСО	13,87	12,7	0,069	5,4	73	11,20
24	$[\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}(\text{PEt}_3)_{10}(4,4'\text{-bpy})](\text{SbF}_6)_4$	13,70	6,1	0,051	8,4	156	11,95

№ пп.	Образец	$\nu_{эм}, 10^3 \text{ см}^{-1}$	$\tau_{эм}, \text{ нс}$	$\Phi_{эм}$	$k_r, 10^3 \text{ с}^{-1}$	$k_{nr}, 10^3 \text{ с}^{-1}$	$\ln(k_{nr})$
Порошковые образцы на воздухе при комнатной температуре и при 75K							
1	(Bu ₄ N) ₄ [{Re ₆ S ₈ }Cl ₆]	13,03; 11,90 ^a	6,90; 12,9 ^a	0,027; 0,051 ^a	3,96; 3,97 ^a	141; 73 ^a	–
2	(Bu ₄ N) ₄ [{Re ₆ S ₈ }Br ₆]	12,83; 11,63 ^a	9,52; 3,86 ^a	0,007; 0,014 ^a	1,70; 1,60 ^a	257; 100 ^a	–
3	(Bu ₄ N) ₄ [{Re ₆ S ₈ }I ₆]	12,20; 11,00 ^a	2,51; 8,26 ^a	0,003; 0,008 ^a	1,23; 0,95 ^a	397; 120 ^a	–
4	(Bu ₄ N) ₄ [{Re ₆ S ₈ }(CN) ₆]	13,40; 12,71 ^a	5,85; 16,9 ^a	0,021; 0,034 ^a	3,68; 2,02 ^a	168; 57 ^a	–
5	(Bu ₄ N)- <i>ос</i> -[{Re ₆ S ₈ }(PEt ₃) ₃ Br ₃]	12,70; 12,00 ^a	6,90; 3,37 ^a	0,012; 0,020 ^a	3,50; 2,88 ^a	293; 142 ^a	–
6	<i>транс</i> -[{Re ₆ S ₈ }(PEt ₃) ₄ Br ₂]	13,50; 12,90 ^a	6,94; 25,0 ^a	0,008; 0,201 ^a	1,09; 0,81 ^a	143; 40 ^a	–
7	<i>цис</i> -[{Re ₆ S ₈ }(PEt ₃) ₄ Br ₂]	13,10; 12,17 ^a	5,65; 13,9 ^a	0,013; 0,030 ^a	2,27; 2,13 ^a	175; 70 ^a	–
8	[{Re ₆ S ₈ }(PEt ₃) ₅ Br]Br	13,30; 12,17 ^a	6,94; 18,2 ^a	0,013; 0,038 ^a	1,34; 1,60 ^a	102; 40 ^a	–
9	[{Re ₆ S ₈ }(PEt ₃) ₆]Br ₂	13,77; 13,50 ^a	8,93; 35,7 ^a	0,038; 0,085 ^a	4,35; 1,72 ^a	111; 19 ^a	–
10	(Bu ₄ N) ₄ [{Re ₆ Se ₈ }(CN) ₆]	13,57; 12,40 ^a	14,1; 18,8 ^a	0,049; 0,098 ^a	3,48; 5,19 ^a	67; 48 ^a	–
11	<i>транс</i> -[{Re ₆ Se ₈ }(PEt ₃) ₄ I ₂]	13,40; 12,50 ^a	6,25; 14,1 ^a	0,018; 0,044 ^a	2,88; 3,14 ^a	157; 68 ^a	–
12	<i>цис</i> -[{Re ₆ Se ₈ }(PEt ₃) ₄ I ₂]	13,20; 12,20 ^a	4,69; 9,71 ^a	0,008; 0,016 ^a	1,64; 1,63 ^a	212; 101 ^a	–
13	[{Re ₆ Se ₈ }(PEt ₃) ₅ I]I	13,30; 12,90 ^a	7,58; 16,7 ^a	0,031; 0,126 ^a	4,10; 7,59 ^a	128; 53 ^a	–
14	[{Re ₆ Se ₈ }(PEt ₃) ₆]I ₂	13,43; 13,40 ^a	9,71; 23,7 ^a	0,046; 0,124 ^a	4,78; 5,23 ^a	98; 37 ^a	–

Примечание: ^a Характеристики определены при 75K

На Рис. 69 приведено показанное в работе [212] соответствие приведенных в табл. 17 люминесцентных характеристик растворов кластерных комплексов **1–18** закону энергетической щели. Для комплексов с кластерными ядрами {Re₆S₈}²⁺ и {Re₆Se₈}²⁺ наблюдается аналогичная зависимость $\ln(k_{nr})$ от $\nu_{эм}$, то есть положение точек относительно приведенной на Рис. 69 прямой не зависит от природы внутреннего лиганда комплекса. Симметрия комплекса также не оказывает сильного влияния на положение соответствующей точки на графике: характеристики комплексов с гетеролептическим внешним лигандным окружением вписываются в линейную зависимость. Однако для некоторых комплексов наблюдается отклонение от зависимости. В случае трииодидного комплекса (**3** в табл. 17), если измерения проводить для чистой соли (Bu₄N)₄[{Re₆S₈}I₆] в хлористом метиле, эмиссионные характеристики очень сильно отклоняются от закономерности (см. квадрат под номером **3** на Рис. 69). Данное отклонение обусловлено малым значением времени жизни. Если же раствор (Bu₄N)₄[{Re₆S₈}I₆] содержит избыток иодид-иона, то происходит смещение максимума эмиссии на 890 см⁻¹ в длинноволновую область спектра, время жизни увеличивается, следствием чего является соответствие люминесцентных характеристик данного раствора закону энергетической щели. Такое поведение трииодидного комплекса объясняется лабильностью апикальных лигандов. Люминесцентные свойства комплексов, в которых апикальными лигандами являются молекулы растворителя (**15–18** в табл. 17), в значительной степени зависят от растворителя, используемого для приготовления образца при изучении спектроскопических свойств: если люминесцентные свойства изучаются в растворителе, молекулы которого являются апикальными лигандами, то раствор соответствующего комплекса согласуется с законом энергетической щели; в то же время раство-

ры комплексов **15–18** в хлористом метиле характеризуются малоинтенсивной эмиссией с более короткими временами жизни. Комплексы с наибольшими значениями энергий максимумов ($\nu_{эм}$), времен жизни ($\tau_{эм}$) и квантовых выходов ($\Phi_{эм}$) эмиссии сосредоточены в нижнем правом углу приведенной на Рис. 69 системы координат. Это соединения **15–18** с гомолептическим внешним лигандным окружением, состоящим из N- (пиридин в **15**, ацетонитрил в **16**) или O-донорных органических молекул (ДМФА в **17**, ДМСО в **18**). Из чего был сделан вывод, что при координации к кластерному ядру $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ небольших «жестких» лигандов будут образовываться комплексы с высокими значениями энергии максимума и квантового выхода эмиссии с микросекундными временами жизни. Введение фосфиновых лигандов во внешнюю координационную сферу кластера (комплекс $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$ в **14**) приводит к уменьшению квантового выхода примерно в 3 раза по сравнению с **18**, а фотофизические характеристики гетеролептических комплексов **5–8** и **11–13** имеют близкие значения с соответствующими гексафосфиновыми комплексами **9** и **14**. Исходя из хорошего соответствия фотофизических характеристик изученной серии комплексов закону энергетической щели было сделано заключение, что влияние внешних и внутренних лигандов на электронное строение возбужденного состояния незначительно.

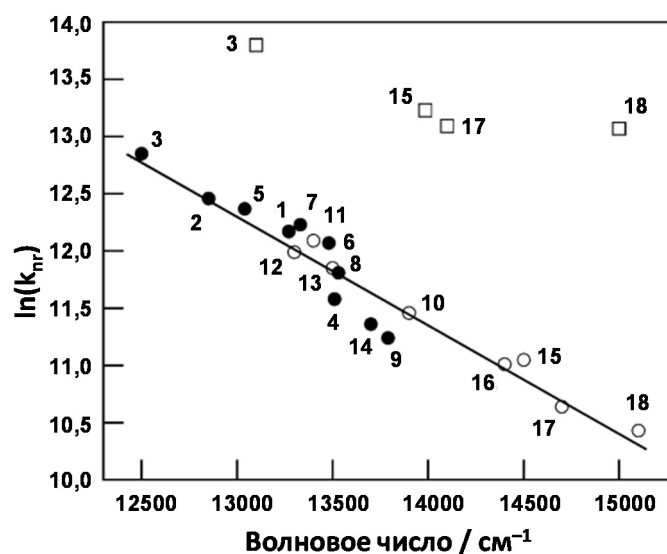


Рис. 69. Соответствие закону энергетической щели приведенных в табл. 17 фотофизических характеристик растворов гексарениевых кластерных комплексов **1–18**. Закрашенные и пустые кружки относятся к комплексам с ядрами $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ к $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ соответственно. Квадраты соответствуют растворам комплексов **3** и **15–18**, люминесцентные свойства которых изучались в хлористом метиле в отсутствие избытка лиганда. Значения фотофизических параметров для комплексов **3** и **15–18**, коррелирующие с приведенной на рисунке закономерностью, были определены для растворов комплексов **15–18** в растворителях, соответствующих апикальным лигандам, а для комплекса **3** – в хлористом метиле, содержащем избыток иодид-ионов. Приведенная на рисунке прямая была аппроксимирована через кружки (без учета квадратов)

Для симметричных (точечная группа O_h) комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) и $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) были проведены расчеты электронного строения [212]. В соответствии с расчетами, ВЗМО состоят из атомных орбиталей рения (65-73%), внут-

ренных лигандов (27-35%) и апикальных лигандов (1-3%), тогда как НСМО сформированы исключительно орбиталями рения. Молекулярные орбитали в диапазоне энергии 1 эВ от граничных орбиталей имеют переменный вклад рения, варьирующийся от 6 до 84%. Занятые орбитали, расположенные рядом с ВЗМО (но не сами ВЗМО), характеризуются существенным вкладом апикальных лигандов. Если исходить из того, что экспериментально определенная энергия максимума эмиссии соответствует разнице энергий между ВЗМО и НСМО, то, согласно расчетам, энергия эмиссии при замещении одних апикальных галогенидных лигандов на другие должна изменяться в пределах 7% (по экспериментальным данным изменяется на $\sim 800 \text{ см}^{-1}$, что соответствует $\sim 6\%$).

В статье [92] описаны методики синтеза, строение, окислительно-восстановительные и спектроскопические свойства серии комплексов, описываемых общей формулой $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4\text{L}_2]^{2-}$. В частности, были изучены люминесцентные свойства для ацетонитрильных растворов *цис*- и *транс*-комплексов с $\text{L} =$ пиридин (py), 4-метилпиридин (mpy), 4,4'-бипиридин (4,4'-bpy) и пиразин (pz), а также для комплекса *ос*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_3(\text{py})_3]^-$. Экспериментально определенные спектроскопические и фотофизические характеристики указанных комплексов приведены в табл. 18. Кластеры с 4,4'-бипиридином и пиразином в качестве апикальных лигандов характеризуются существенно меньшими значениями $\tau_{\text{эм}}$ (0,013–0,029 мкс) и $\Phi_{\text{эм}}$ (0,0010–0,0017), но большими значениями $\lambda_{\text{эм}}$ (765–785 нм) по сравнению с соответствующими значениями пиридиновых и метилпиридиновых комплексов (4,2–6,2 мкс; 0,031–0,057; 740–750 нм). В обозначенных группах кластеров наблюдаются противоположные тенденции в изменениях спектроскопических и фотофизических характеристик при переходе от *цис*-изомера к *транс*: для py и mpy комплексов значения $\tau_{\text{эм}}$ и $\Phi_{\text{эм}}$ меньше, а $\lambda_{\text{эм}}$ больше у *транс*-изомеров, в то время как для pz и 4,4'-bpy комплексов наблюдается противоположная картина. Исходя из особенностей циклических вольтамперограмм и низких значений квантовых выходов и времен жизни эмиссии пиразиновых и 4,4'-бипиридиновых комплексов авторами было сделано заключение, что НСМО в данных комплексах центрированы на апикальных лигандах; эмиссионное возбужденное состояние, определяемое кластерным ядром, перекрывается с лигандно-центрированными π^* -орбиталями, что влечет за собой тушение эмиссии вследствие инттеркомбинационной конверсии на нелюминесцентные π^* -орбитали лигандов. Близость значений $\tau_{\text{эм}}$ и $\Phi_{\text{эм}}$, определенных для py и mpy комплексов, к значениям времени жизни и квантового выхода эмиссии изученного ранее комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]^{4-}$ означает, что электронное строение возбужденных состояний этих комплексов подобны друг другу, то есть НСМО локализованы главным образом в кластерном ядре без заметного перекрывания с апикальными лигандами.

Спектроскопические и фотофизические характеристики для деаэрированных ацетонитрильных растворов комплексов *цис/транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4\text{L}_2]^{2-}$ и *ос*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_3(\text{py})_3]^-$; $\lambda_{\text{возб}} = 355 \text{ нм}$ [92]. В качестве стандарта для определения квантового выхода использовался ацетонитрильный раствор $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ ($\Phi_{\text{эм}} = 0,19$ [175])

Комплекс	$\lambda_{\text{эм}}, \text{нм}$	$\Phi_{\text{эм}}$	$\tau_{\text{эм}}, \text{мкс}$
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(\text{pz})_2]^{2-}$	782	0,0017	$\tau_1 = 0,029, \tau_2 = 0,013$
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(\text{pz})_2]^{2-}$	785	0,0010	0,021
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(4,4'\text{-bpy})_2]^{2-}$	763	0,0013	0,019
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(4,4'\text{-bpy})_2]^{2-}$	768	0,0011	0,013
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(\text{mpy})_2]^{2-}$	749	0,031	4,2
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(\text{mpy})_2]^{2-}$	745	0,057	6,2
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(\text{py})_2]^{2-}$	750	0,033	4,52
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(\text{py})_2]^{2-}$	745	0,042	5,1
<i>ос</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_3(\text{py})_3]^-$	740	0,045	5,9

На примере растворов комплексов, описываемых формулами $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_{6-m}(\eta^1\text{-L})_m]^{m-4}$ ($m = 3-6$; L = дифосфин $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2$ или дифосфинмонооксиды $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{POPh}_2$, где $n = 2-5$) и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_{6-2m}(\mu\text{-dpph})_m]^{2m-4}$ ($m = 1-3$; dpph = 1,6-*бис*(дифенилфосфино)гексан), в деаэрированном хлороформе было показано, что продукты замещения всех терминальных иодид-лигандов на фосфор-донорные лиганды ($[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\eta^1\text{-L})_6]^{2+}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\mu\text{-dpph})_3]^{2+}$) характеризуются существенно большими значениями времен жизни и квантовых выходов эмиссии по сравнению с комплексами, внешнее лигандное окружение которых образовано и иодидными, и фосфиновыми лигандами одновременно [93, 94] (табл. 19). Среди комплексов, в кластерных ядрах которых атомы рения координированы исключительно фосфором, комплексы с шестью монодентатно координированными дифосфинмонооксидными лигандами $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\eta^1\text{-L})_6]^{2+}$ (**5**, **8**, **14**, **16** в табл. 19: $\Phi_{\text{эм}} = 0,048-0,061$; $\tau_{\text{эм}} = 10,6-15,4$ мкс) имеют несколько большие значения $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$, чем комплекс с тремя бидентатно-мостиковыми дифосфиновыми лигандами во внешней сфере $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\mu\text{-dpph})_3]^{2+}$ (**20** в табл. 19: $\Phi_{\text{эм}} = 0,031$; $\tau_{\text{эм}} = 6,5$ мкс). В то же время, спектроскопические и фотофизические характеристики разнозамещенных иод-содержащих комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_{6-m}(\eta^1\text{-L})_m]^{m-4}$ ($m = 3-5$) различаются несущественно (см., например, **12-15** в табл. 19). Также мало различаются характеристики в парах геометрических изомеров (**1** и **2**, **3** и **4**, **6** и **7**, **9** и **10**, **13** и **14**, **18** и **19** в табл. 19).

В статье [79] описаны методики синтеза и установленное посредством рентгеноструктурного анализа строение солей $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{NCS})_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{NCS})_6]$, а также окислительно-восстановительные и спектроскопические свойства изотиоцианатных комплексов. Констатируется, что комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{NCS})_6]^{4+}$ (Q = S или Se) ярко люминесцируют в растворе (в ацетонитриле) и в твердом теле. Для комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{NCS})_6]^{4+}$ было показано, что положение максимума эмиссии не зависит от растворителя: $\lambda_{\text{эм}}$ совпадает для растворов в ацетонитриле, ацетоне и хлористом метиле. Экспериментально опреде-

ленные фотофизические характеристики ($\Phi_{эм} = 0,091$ и $0,15$, $\tau_{эм} = 10,4$ и $11,8$ мкс для $Q = S$ и Se соответственно) имели одни из самых больших значений среди известных на момент публикации для гексарениевых халькогенидных кластерных комплексов. Более того, квантовый выход эмиссии раствора тиокомплекса $[\{Re_6S_8\}(NCS)_6]^{4-}$ являлся максимальным в ряду всех изученных на тот момент кластеров с ядром $\{Re_6S_8\}^{2+}$. Квантовый выход эмиссии раствора $[\{Re_6Se_8\}(NCS)_6]^{4-}$ несколько уступает ранее определенным величинам для растворов комплексов $\{Re_6Se_8\}^{2+}$ с такими нейтральными органическими апикальными лигандами, как ДМФА ($\Phi_{эм} = 0,203$) и ДМСО ($\Phi_{эм} = 0,238$), но является самым большим среди гексарениевых комплексов с неорганическим внешним лигандным окружением.

Таблица 19

Спектроскопические и фотофизические характеристики для деаэрированных растворов комплексов $\{Re_6Se_8\}I_{6-m}(\eta^1-L)_m]^{m-4}$ и $[\{Re_6Se_8\}I_{6-2m}(\mu-dpph)_m]^{2m-4}$ в хлороформе; $\lambda_{возб} = 355$ нм. В качестве стандарта для определения квантового выхода использовался ацетонитрильный раствор $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ ($\Phi_{эм} = 0,19$ [175])

№ пп.	Комплекс	$\lambda_{эм}$, нм	$\Phi_{эм}$	$\tau_{эм}$, мкс	Ссылка
1	<i>транс</i> - $[\{Re_6Se_8\}I_2(\eta^1-dppm)_4]$ (<i>dppm</i> = бис(дифенилфосфино)метан)	774	0,010	2,7	[94]
2	<i>цис</i> - $[\{Re_6Se_8\}I_2(\eta^1-dppm)_4]$	771	0,0085	3,1	[94]
3	<i>транс</i> - $[\{Re_6Se_8\}I_2(\eta^1-dppeO)_4]$ (<i>dppeO</i> = оксид 1,2-бис(дифенилфосфино)этана)	777	0,011	4,3	[94]
4	<i>цис</i> - $[\{Re_6Se_8\}I_2(\eta^1-dppeO)_4]$	777	0,015	3,6	[94]
5	$[\{Re_6Se_8\}(\eta^1-dppeO)_6]^{2+}$	761	0,061	15,4	[94]
6	<i>транс</i> - $[\{Re_6Se_8\}I_2(\eta^1-dpppO)_4]$ (<i>dpppO</i> = оксид 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана)	775	0,008	2,3	[94]
7	<i>цис</i> - $[\{Re_6Se_8\}I_2(\eta^1-dpppO)_4]$	784	0,011	2,8	[94]
8	$[\{Re_6Se_8\}(\eta^1-dpppO)_6]^{2+}$	758	0,053	14,6	[94]
9	<i>транс</i> - $[\{Re_6Se_8\}I_2(\eta^1-dppbO)_4]$ (<i>dppbO</i> = оксид 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана)	771	0,0094	2,8	[94]
10	<i>цис</i> - $[\{Re_6Se_8\}I_2(\eta^1-dppbO)_4]$	778	0,014	3,5	[94]
11	$[\{Re_6Se_8\}(\eta^1-dppbO)_6]^{2+}$	764	0,054	14,7	[94]
12	<i>ос</i> - $[\{Re_6Se_8\}I_3(\eta^1-dpppenO)_3]^-$ (<i>dpppenO</i> = оксид 1,5-бис(дифенилфосфино)пентана)	788	0,013	2,6	[94]
13	<i>транс</i> - $[\{Re_6Se_8\}I_2(\eta^1-dpppenO)_4]$	802	0,008	3,8	[94]
14	<i>цис</i> - $[\{Re_6Se_8\}I_2(\eta^1-dpppenO)_4]$	801	0,013	2,5	[94]
15	$[\{Re_6Se_8\}I(\eta^1-dpppenO)_5]^+$	778	0,024	5,3	[94]
16	$[\{Re_6Se_8\}(\eta^1-dpppenO)_6]^{2+}$	761	0,048	10,6	[94]
17	$[\{Re_6Se_8\}I_4(\mu-dpph)]^{2-}$ (<i>dpph</i> = 1,6-бис(дифенилфосфино)гексан)	787	0,007	2,4	[93]
18	<i>транс</i> - $[\{Re_6Se_8\}I_2(\mu-dpph)_2]^{2-}$	777	0,008	2,1	[93]
19	<i>цис</i> - $[\{Re_6Se_8\}I_2(\mu-dpph)_2]^{2-}$	790	0,012	3,2	[93]
20	$[\{Re_6Se_8\}(\mu-dpph)_3]^{2-}$	779	0,031	6,5	[93]

В работе [76] были приведены спектры люминесценции порошковых образцов $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ и $K_4[\{Re_6Se_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$, максимумы которых приходятся на 618 и 635 нм. Было отмечено, что спектры эмиссии водных растворов данных калиевых

солей подобны спектрам порошков. Однако ни квантовые выходы, ни время жизни эмиссии определены не были.

Для порошковых образцов $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) была изучена зависимость спектра и времени жизни эмиссии от температуры [214]. Было показано, что, независимо от внешнего лигандного окружения, при повышении температуры с 30 до 70К происходит смещение спектра эмиссии $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ в длинноволновую область, в то время как повышение температуры выше 70К приводит к постепенному смещению спектра в коротковолновую область (подобная зависимость $\lambda_{\text{эм}}$ от температуры наблюдалась ранее для $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ [183-185]). Время жизни эмиссии $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ резко уменьшалось с 30–40 мкс до 13–20 мкс при подъеме температуры от 30 к 60К и затем постепенно убывало при дальнейшем повышении температуры до 5–6 мкс при 290К. Кроме того, при повышении температуры наблюдалось непрерывное уширение спектра и уменьшение интенсивности эмиссии. Результаты были проанализированы на основе модели, предполагающей, что эмиссия происходит с низших подуровней возбужденного триплетного состояния, в результате чего было сделано заключение, что наблюдаемые температурные зависимости обусловлены вкладом в люминесценцию переходов с четырех возбужденных триплетных подуровней.

В данном параграфе представлены работы, описывающие люминесцентные свойства гексарениевых халькогенидных кластерных комплексов, за период с 1999 года, когда вышли первые статьи, предсказывающие на основании теоретических расчетов потенциальную возможность наличия люминесцентных свойств в комплексах с ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$, а также были опубликованы первые записанные спектры эмиссии и экспериментально определенные спектроскопические и фотофизические характеристики таких комплексов, по 2005 год. Публикации, вышедшие в свет после 2005 года будут рассмотрены в главе «Результаты и обсуждение».

В табл. 20 и 21 сведены спектроскопические и фотофизические характеристики, приведенные в научной литературе в обозреваемом в данном параграфе периоде (с 1999 по 2005 годы) для гексарениевых кластерных комплексов.

Таблица 20

Спектроскопические и фотофизические характеристики деаэрированных растворов октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения при комнатной температуре

Образец	$\lambda_{\text{эм}}, \text{нм}$	$\tau_{\text{эм}}, \text{мкс}$	$\Phi_{\text{эм}}$	$k_{\text{т}}, 10^3 \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{нг}}, 10^3 \text{ с}^{-1}$
1. Комплексы с сульфидным кластерным ядром					
<i>а. комплексы с неорганическими апикальными лигандами</i>					
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в MeCN	720 [133]	11,2 [133]	0,056 [133]	5,5 [133]	93 [133]
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в CH_2Cl_2	739 [212]	8,8 [212]	0,039 [212]	4,4 [212]	110 [212]
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в H_2O	720 [133]	1,2 [133]	0,009 [133]	7,5 [133]	820 [133]
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{NCS})_6]^{4-}$ в MeCN	745 [79]	10,4 [79]	0,091 [79]	8,8 [79]	86 [79]

Образец	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$	k_f , 10^3 с^{-1}	k_{nr} , 10^3 с^{-1}
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]^{4-}$ в MeCN	770 [210] 660 [144]	6,3 [210]	0,039 [210]	6,2 [133]	160 [133]
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]^{4-}$ в CH_2Cl_2	754 [211, 212]	5,1 [211, 212]	0,031 [211, 212]	6,1 [212]	190 [212]
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{4-}$ в MeCN	780 [210]	5,4 [210]	0,018 [210]	3,3 [133]	180 [133]
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{4-}$ в CH_2Cl_2	778 [211, 212]	3,9 [211, 212]	0,012 [211, 212]	3,1 [212]	253 [212]
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6]^{4-}$ в MeCN	800 [210]	4,4 [210]	0,015 [210]	3,4 [133]	220 [133]
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6]^{4-}$ в CH_2Cl_2	800 [211, 212]	2,6 [211, 212]	0,011 [211, 212]	4,2 [212]	380 [212]
<i>б. комплексы с пиридином и его производными</i>					
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(\text{py})_2]^{2-}$ в MeCN (py = пиридин)	750 [92]	4,52 [92]	0,033 [92]		
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(\text{py})_2]^{2-}$ в MeCN	745 [92]	5,1 [92]	0,042 [92]		
<i>ос</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_3(\text{py})_3]^{2-}$ в MeCN	740 [92]	5,9 [92]	0,045 [92]		
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(\text{mpy})_2]^{2-}$ в MeCN (mpy = 4-метилпиридин)	749 [92]	4,2 [92]	0,031 [92]		
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(\text{mpy})_2]^{2-}$ в MeCN	745 [92]	6,2 [92]	0,057 [92]		
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(4,4'\text{-bpy})_2]^{2-}$ в MeCN (4,4'-bpy = 4,4'-бипиридин)	763 [92]	0,019 [92]	0,0013 [92]		
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(4,4'\text{-bpy})_2]^{2-}$ в MeCN	768 [92]	0,013 [92]	0,0011 [92]		
<i>в. комплексы с пиразином</i>					
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(\text{pz})_2]^{2-}$ в MeCN (pz = пиразин)	782 [92]	$\tau_1 = 0,029$, $\tau_2 = 0,013$ [92]	0,0017 [92]		
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4(\text{pz})_2]^{2-}$ в MeCN	785 [92]	0,021 [92]	0,0010 [92]		
<i>г. комплексы с триэтилфосфином</i>					
<i>ос</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_3(\text{PET}_3)_3]^-$ в CH_2Cl_2	767 [211, 212]	4,2 [211, 212]	0,019 [211, 212]	4,6 [212]	235 [212]
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_2(\text{PET}_3)_4]$ в CH_2Cl_2	742 [211, 212]	5,7 [211, 212]	0,008 [211, 212]	1,4 [212]	174 [212]
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_2(\text{PET}_3)_4]$ в CH_2Cl_2	750 [211, 212]	4,8 [211, 212]	0,010 [211, 212]	2,0 [212]	205 [212]
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}(\text{PET}_3)_5]^+$ в CH_2Cl_2	739 [211, 212]	7,0 [211, 212]	0,043 [211, 212]	6,1 [212]	136 [212]
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PET}_3)_6]^{2+}$ в CH_2Cl_2	719 [211, 212]	10,0 [211, 212]	0,044 [211, 212]	4,4 [212]	96 [212]
2. Комплексы с селенидным кластерным ядром					
<i>а. комплексы с неорганическими апикальными лигандами</i>					
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в MeCN	720 [133]	17,1 [133]	0,140 [133]	8,4 [133]	52 [133]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в CH_2Cl_2	725 [212]	11,6 [212]	0,115 [212]	9,9 [212]	112 [212]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в H_2O	720 [133]	1,9 [133]	0,015 [133]	7,9 [133]	520 [133]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{NCS})_6]^{4-}$ в MeCN	~730 [79]	11,8 [79]	0,150 [79]	13,1 [79]	72 [79]
<i>б. комплексы с фосфиновыми лигандами</i>					
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_2(\text{PET}_3)_4]$ в CH_2Cl_2	733 [212]	11,6 [212]	0,093 [212]	8,0 [212]	80 [212]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{CN}(\text{PET}_3)_5]^+$ в CH_2Cl_2	733 [212]	13,0 [212]	0,022 [212]	1,8 [212]	78 [212]
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\text{PET}_3)_4]$ в CH_2Cl_2	746 [211, 212]	5,4 [211, 212]	0,037 [211, 212]	6,9 [212]	180 [212]
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\text{PET}_3)_4]$ в CH_2Cl_2	752 [211, 212]	6,0 [211, 212]	0,029 [211, 212]	4,8 [212]	162 [212]

Образец	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$	k_r , 10^3 с^{-1}	k_{nr} , 10^3 с^{-1}
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}(\text{PEt}_3)_5]^+$ в CH_2Cl_2	741 [211, 212]	6,5 [211, 212]	0,085 [211, 212]	13,1 [212]	141 [212]
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{DMSO})_2]$ в ДМСО	721 [212]	12,7 [212]	0,069 [212]	5,4 [212]	73 [212]
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2]$ в MeCN	719 [212]	12,0 [212]	0,035 [212]	2,9 [212]	80 [212]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})]^{2+}$ в MeCN	726 [212]	11,6 [212]	0,041 [212]	3,5 [212]	83 [212]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$ в CH_2Cl_2	730 [211, 212]	10,8 [211, 212]	0,068 [211, 212]	6,3 [212]	86 [212]
$[\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}(\text{PEt}_3)_{10}(4,4'\text{-bpy})]^{4+}$ в CH_2Cl_2	730 [212]	6,1 [212]	0,051 [212]	8,4 [212]	156 [212]
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\eta^1\text{-dppm})_4]$ в CHCl_3 (dppm = бис(дифенилфосфино)метан)	774 [94]	2,7 [94]	0,010 [94]		
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\eta^1\text{-dppm})_4]$ в CHCl_3	771 [94]	3,1 [94]	0,0085 [94]		
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\eta^1\text{-dppo})_4]$ в CHCl_3 (dppo = оксид 1,2-бис(дифенилфосфино)этана)	777 [94]	4,3 [94]	0,011 [94]		
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\eta^1\text{-dppo})_4]$ в CHCl_3	777 [94]	3,6 [94]	0,015 [94]		
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\eta^1\text{-dppo})_6]^{2+}$ в CHCl_3	761 [94]	15,4 [94]	0,061 [94]		
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\eta^1\text{-dppo})_4]$ в CHCl_3 (dppo = оксид 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана)	775 [94]	2,3 [94]	0,008 [94]		
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\eta^1\text{-dppo})_4]$ в CHCl_3	784 [94]	2,8 [94]	0,011 [94]		
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\eta^1\text{-dppo})_6]^{2+}$ в CHCl_3	758 [94]	14,6 [94]	0,053 [94]		
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\eta^1\text{-dppo})_4]$ (dppo = оксид 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана)	771 [94]	2,8 [94]	0,0094 [94]		
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\eta^1\text{-dppo})_4]$ в CHCl_3	778 [94]	3,5 [94]	0,014 [94]		
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\eta^1\text{-dppo})_6]^{2+}$ в CHCl_3	764 [94]	14,7 [94]	0,054 [94]		
<i>ос</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_3(\eta^1\text{-dppo})_3]^-$ в CHCl_3 (dppo = оксид 1,5-бис(дифенилфосфино)пентана)	788 [94]	2,6 [94]	0,013 [94]		
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\eta^1\text{-dppo})_4]$ в CHCl_3	802 [94]	3,8 [94]	0,008 [94]		
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\eta^1\text{-dppo})_4]$ в CHCl_3	801 [94]	2,5 [94]	0,013 [94]		
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}(\eta^1\text{-dppo})_5]^+$ в CHCl_3	778 [94]	5,3 [94]	0,024 [94]		
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\eta^1\text{-dppo})_6]^{2+}$ в CHCl_3	761 [94]	10,6 [94]	0,048 [94]		
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_4(\mu\text{-dpph})]^{2-}$ в CHCl_3 (dpph = 1,6-бис(дифенилфосфино)гексан)	787 [93]	2,4 [93]	0,007 [93]		
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\mu\text{-dpph})_2]^{2-}$ в CHCl_3	777 [93]	2,1 [93]	0,008 [93]		
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\mu\text{-dpph})_2]^{2-}$ в CHCl_3	790 [93]	3,2 [93]	0,012 [93]		
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\mu\text{-dpph})_3]^{2-}$ в CHCl_3	779 [93]	6,5 [93]	0,031 [93]		
<i>в. комплексы с другими органическими лигандами</i>					
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{py})_6]^{2+}$ в пиридине (py = пиридин)	690 [211, 212]	14,0 [211, 212]	0,163 [211, 212]	12,3 [212]	63 [212]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{MeCN})_6]^{2+}$ в MeCN	694 [211, 212]	14,8 [211, 212]	0,100 [211, 212]	6,8 [212]	61 [212]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{DMF})_6]^{2+}$ в ДМФА	680 [211, 212]	18,9 [211, 212]	0,203 [211, 212]	107 [212]	42 [212]
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ в ДМСО	662 [211, 212]	22,4 [211, 212]	0,238 [211, 212]	106 [212]	34 [212]
3. Комплексы с теллуридным кластерным ядром					
$[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в MeCN	750 [133]	0,57 [133]	0,004 [133]	6,7 [133]	1700 [133]
$[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в H_2O	750 [133]	0,42 [133]	0,004 [133]	8,3 [133]	2400 [133]

Спектроскопические и фотофизические характеристики порошковых образцов октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения на воздухе при комнатной температуре (если не указана иная температура)

Образец	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$	k_t , 10^3 c^{-1}	k_{nr} , 10^5 c^{-1}
1. Комплексы с сульфидным кластерным ядром					
$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [76]	618	–	–	–	–
$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$ [212]	746 787 (при 75К)	5,85 16,9 (при 75К)	0,021 0,034 (при 75К)	3,68 2,02 (при 75К)	1,68 0,57 (при 75К)
$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$	768 [212] 840 (при 75К) [212]	5,6 [210] 6,90 [212] 12,9 (при 75К) [212]	0,027 [212] 0,051 (при 75К) [212]	3,96 [212] 3,97 (при 75К) [212]	1,41 [212] 0,73 (при 75К) [212]
$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]$	779 [212] 860 (при 75К) [212]	4,4 [210] 9,52 [212] 3,86 (при 75К) [212]	0,007 [212] 0,014 (при 75К) [212]	1,70 [212] 1,60 (при 75К) [212]	2,57 [212] 1,00 (при 75К) [212]
$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6]$	820 909 (при 75К) [212]	3,4 [210] 2,51 [212] 8,26 (при 75К) [212]	0,003 [212] 0,008 (при 75К) [212]	1,23 [212] 0,95 (при 75К) [212]	3,97 [212] 1,20 (при 75К) [212]
$(\text{Bu}_4\text{N})\text{-}oc\text{-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_3(\text{PEt}_3)_3]$ [212]	787 833 (при 75К)	6,90 3,37 (при 75К)	0,012 0,020 (при 75К)	3,50 2,88 (при 75К)	2,93 1,42 (при 75К)
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_2(\text{PEt}_3)_4]$ [212]	741 775 (при 75К)	6,94 25,0 (при 75К)	0,008 0,201 (при 75К)	1,09 0,81 (при 75К)	1,43 0,40 (при 75К)
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_2(\text{PEt}_3)_4]$ [212]	763 822 (при 75К)	5,65 13,9 (при 75К)	0,013 0,030 (при 75К)	2,27 2,13 (при 75К)	1,75 0,70 (при 75К)
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}(\text{PEt}_3)_5\text{Br}]$ [212]	752 822 (при 75К)	6,94 18,2 (при 75К)	0,013 0,038 (при 75К)	1,34 1,60 (при 75К)	1,02 0,40 (при 75К)
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_6\text{Br}_2]$ [212]	726 741 (при 75К)	8,93 35,7 (при 75К)	0,038 0,085 (при 75К)	4,35 1,72 (при 75К)	1,11 0,19 (при 75К)
2. Комплексы с селенидным кластерным ядром					
$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	635 [76]	–	–	–	–
$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ [212]	737 807 (при 75К)	14,1 18,8 (при 75К)	0,049 0,098 (при 75К)	3,48 5,19 (при 75К)	0,67 0,48 (при 75К)
<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\text{PEt}_3)_4]$ [212]	746 800 (при 75К)	6,25 14,1 (при 75К)	0,018 0,044 (при 75К)	2,88 3,14 (при 75К)	1,57 0,68 (при 75К)
<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\text{PEt}_3)_4]$ [212]	758 820 (при 75К)	4,69 9,71 (при 75К)	0,008 0,016 (при 75К)	1,64 1,63 (при 75К)	2,12 1,01 (при 75К)
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}(\text{PEt}_3)_5\text{I}]$ [212]	752 775 (при 75К)	7,58 16,7 (при 75К)	0,031 0,126 (при 75К)	4,10 7,59 (при 75К)	1,28 0,53 (при 75К)
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_6\text{I}_2]$ [212]	745 746 (при 75К)	9,71 23,7 (при 75К)	0,046 0,124 (при 75К)	4,78 5,23 (при 75К)	0,98 0,37 (при 75К)

1.5. Ожидаемые области применения октаэдрических кластерных люминофоров

К 2005 году, к началу легших в основу данной диссертационной работы исследований, были предсказаны некоторые возможные области применения люминесцентных свойств кластерных комплексов. Уже в первой публикации (1981 год), описывающей люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов, в частности, хлоридного молибдена $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, была высказана мысль, что устойчивость этого неорганиче-

ского иона в растворе и его способность к эффективному поглощению видимого света делают его очень привлекательным объектом для экспериментов по хранению солнечной энергии [174] (однако реально созданная модель фотоэлектрического преобразователя энергии на основе октаэдрического кластерного комплекса была описана много позже, в 2013 году [215], и эта работа до сих пор не получила развития). Неоднократно отмечалась потенциальная применимость кластерных люминофоров в качестве оптических сенсоров кислорода и фотосенсибилизаторов для генерации синглетного кислорода, поскольку проявляемая кластерами фосфоресценция эффективно тушится молекулярным кислородом, спиновое состояние которого при этом меняется с триплетного в синглетное [204, 205]. И действительно, как было показано в параграфе 1.4.1, исследователями из Университета штата Мичиган и Массачусетского технологического института был создан прототип кислородного датчика на основе хлоридного гексамолибденового кластерного комплекса [205]. Кроме того, поскольку синглетный кислород является эффективным окислителем для некоторых органических соединений, то, как это наглядно было продемонстрировано в работах [182, 204], люминесцентные кластерные комплексы могут быть использованы в качестве фотокатализаторов в процессах фотосенсибилизированного окисления. В свою очередь, проявляемая галогенидными гексамолибденовыми и гексавольфрамовыми кластерными комплексами электрогенерированная хемилюминесценция [195-198] позволила сделать предположение о возможности их использования для создания систем, конвертирующих электрическую энергию в световую [212].

1.6. Заключение

На разных этапах осуществления научных исследований, результаты которых являются предметом настоящей диссертационной работы, при постановке задачи мы исходили из следующих соображений:

- 1) 2004-2005 годы: модификация внешнего лигандного окружения кластерного комплекса является наиболее простым, с точки зрения экспериментальной реализации, способом получения новых октаэдрических кластерных комплексов рения. И действительно, за несколько лет, предшествующих указанному периоду, главным образом американскими и японскими учеными была получена представительная серия новых соединений путем замещения терминальных галогенидных лигандов в халькогалогенидных комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{X}_6]^{3-}$ (Q = S или Se; X = Cl, Br или I) на различные органические лиганды (см. параграф 1.2.4). Однако эксплуатируемый зарубежными исследователями подход имел ряд ограничений и недостатков. В частности, с целью осуществления реакций лигандного обмена требовалось предварительно окислить исходно 24-х электронные кластерные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{X}_6]^{4+}$, которые оказались инертными к лигандному обмену, до 23-х электронного состояния; реакции осуществлялись исклю-

чительно в органических растворителях, иногда с небольшими выходами, и зачастую приводили к смеси разнозамещенных и изомерных комплексов, что требовало разделения продуктов методом колоночной хроматографии; получаемые комплексы были растворимы исключительно в органических растворителях и нерастворимы в воде. Таким образом, были поставлены цели: разработка альтернативных методов модификации лигандного окружения $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ и получение новых водорастворимых октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения;

- 2) В 1999 году независимо друг от друга несколько научных групп опубликовали первые статьи, посвященные люминесцентным свойствам Re_6 кластерных комплексов. К 2004 году вышли еще несколько публикаций, описывающих особенности люминесцентных свойств комплексов с разными лигандами, включая теоретические работы (см. параграф 1.4.2). Однако к 2005 году новые статьи, посвященные фотолюминесценции Re_6 комплексов, стали появляться в печати заметно реже, что, вероятно, было связано с заметным спадом частоты публикаций, описывающих новые гексарениевые кластерные комплексы. В связи с этим, мы были нацелены не только на синтез новых растворимых кластерных комплексов, но и на детальное изучение их люминесцентных свойств;
- 3) к 2010-2011 годам, начиная с 1981 года, были описаны люминесцентные свойства множества различных октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена (см. параграф 1.4.1) и было показано, что некоторые из этих комплексов характеризуются значительно большими величинами квантовых выходов и времен жизни эмиссии, чем гексарениевые комплексы. Однако были некоторые пробелы в опубликованных данных: несмотря на обилие данных по люминесцентным свойствам растворов различных комплексов с ядрами $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$ и $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ в различных органических растворителях, для ядра $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ были определены квантовый выход и время жизни эмиссии только для одного комплекса: $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ в ацетонитриле [176], причем спектр люминесценции приведен не был. Люминесцентные свойства каких-либо других кластерных комплексов с ядром $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ изучены не были. Кроме того, до 2011 года квантовый выход эмиссии порошкового образца не был описан ни для одного из гексамолибденовых кластерных комплексов. Таким образом, наблюдался дефицит данных по люминесцентным свойствам кластерных комплексов с ядром $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$, а также по квантовым выходам эмиссии порошковых образцов Mo_6 кластеров, устранение которого стало одной из наших задач. Наш интерес к изучению люминесцентных свойств $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ комплексов был также стимулирован проводимыми в ИНХ СО РАН синтетическими работами, в результате которых были получены новые растворимые комплексы $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$;

- 4) в различных публикациях высказывались предположения о возможных областях применения люминесцентных свойств кластерных комплексов (см., например, параграф 1.5). Но в большинстве случаев авторы ограничивались лишь предсказанием исходя из общих соображений. Таким образом, перед нами стояла цель не просто предложить возможную альтернативную область применения изучаемых объектов, но и подтвердить обоснованность данного предложения, продемонстрировав совокупность требуемых для указанной сферы применения свойств.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные реагенты и материалы, оборудование и методы исследования

Исходные реагенты. Порошок металлического рения освобождали от примесей оксидов прокаливанием в токе водорода при 1000°C. KCN сушили прокаливанием в вакууме масляного насоса при температуре 200°C в течение 4 часов. Сера, селен и бром имели квалификацию ос.ч., гидроксид калия – ч.д.а. Использованные соли переходных металлов имели квалификацию х.ч. или ч.д.а. Органические реактивы 3,5-диметилпиразол (чистота 99%), трифенилфосфин (99%), трифениларсин (97%), трифенилстибин (99%), пиразин (99%), 1*H*-бензотриазол (97%), трифенилфосфин оксид (98%), 4,4-бипиридин (98%), 4-аминопиридин (98%), муравьиная кислота (95%), уксусная кислота (99%), метакриловая кислота (99%), 4-винилбензойная кислота (97%), метилметакрилат (99%), стирол (99%), *N*-винилкарбазол (98%), азобисизобутиронитрил (99%), а также растворители использовались в продажной форме.

$\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) получали из простых веществ (Re , S или Se и Br_2) в эвакуированной запаянной кварцевой ампуле по методике, описанной в статье [37]. $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) получали исходя из соответствующего полимерного соединения $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ посредством реакции с расплавом KOH при температурах 280°C ($\text{Q} = \text{S}$) или 200°C ($\text{Q} = \text{Se}$) с последующими отмывкой избытка KOH изопропанолом, растворением продукта реакции в воде, отфильтровыванием нерастворимых примесей и кристаллизацией указанных калиевых солей из сконцентрированного упариванием водного раствора по методике, описанной в статье [76]. $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получали в реакциях соответственно $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с CsBr или CsCl в горячей концентрированной бромистоводородной или соляной кислоте по методике, описанной в статье [76]; аналогичным образом из $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получали $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}\text{Br}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали в реакции Re с Se и Br_2 в расплаве CsBr в эвакуированной запаянной кварцевой ампуле с последующей перекристаллизацией из воды по методике, описанной в статье [58]; $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}\}\text{Br}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали аналогичным образом исходя из Re , S , Br_2 и CsBr . $\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$ получали по ранее описанной методике посредством высокотемпературного ампульного синтеза из стехиометрических количеств Re , S , Br_2 и KBr [56]. Цезиевые соли $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]$ синтезировали в запаянных кварцевых ампулах при 875°C из стехиометрических количеств Re , Os , Se , ReCl_5 и CsCl с последующей отмывкой и перекристаллизацией растворимого продукта реакции [50]. Полимерное соединение $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$ получали посредством высокотемпературного ампульного синтеза из ReS_2 , KCN и CsCl по методике, описанной в [46]. Соль $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}$

транс-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ была получена деполимеризацией соединения $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$ в кипящем водном растворе KOH [80]. Комплексы *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2$] (Q = S или Se) получали посредством реакции [$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6$]⁴⁺ с 4-(*трет*-бутил)пиридином (TBP) по методике, описанной в [216]. Модифицированные мальтозой полипропиленаминовые дендримеры четвертой и пятой генераций получали восстановительным аминированием по методике, описанной в [217].

Рентгеноструктурные исследования. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили на автоматических дифрактометрах: Bruker SMART CCD, Bruker Nonius X8ApeX CCD, Bruker SMART APEX CCD, APEX-II Bruker-AXS или Bruker APEX DUO. Во всех случаях использовалось излучение Mo-K α ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$) с графитовым монохроматором.

Первичные данные, включающие в себя параметры ячейки, индексы Миллера и интенсивности измеренных отражений, обрабатывали с использованием программного обеспечения, поставляемого с дифрактометром, на котором производилась съёмка монокристалла. Поглощение было учтено эмпирически исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов (SADABS) [218].

Все структуры решены прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении с использованием пакета программ SHELX [219]. Атомы водорода координированных и кристаллизационных молекул воды и гидроксо-лигандов не были локализованы. Атомы водорода органических ионов и молекул были локализованы геометрически.

Условия съёмки и кристаллографические параметры, полученные в результате рентгеноструктурного анализа, приведены в описании методик синтеза соответствующих соединений.

Элементный анализ. Содержание легких элементов (C, H, N, S, O) определяли автоматически на приборе Carlo Erba 110, Carlo Erba 1106, Carlo Erba 1108, LECO CHNS-932, MICRO CORDER JM10, Dionex DX-500, EuroVector EA3000 или Thermo Electron Flash EA1112.

Полуколичественный элементный анализ на тяжелые элементы проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью анализатора JEOL EX-23000BU на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6700F или на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000, оснащённом анализатором Bruker Nano.

Содержание рения в дендримерах ППАМ–Г4 и ППАМ–Г5 и в растворах определяли посредством масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer ELAN 9000.

Электронные спектры поглощения. Электронные спектры поглощения записывали на спектрометре Hitachi U-3300, Perkin Elmer Lambda 35, Specord 210, Varian Cary 5000

или Varian Cary 5G. Обозначение «пл» в описаниях электронных спектров поглощения обозначает «плечо».

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры в диапазоне 4000–400 см⁻¹ записывали для образцов в виде таблеток с бромидом калия на Фурье-спектрометре Bruker IFS-85, Bruker Equinox 55, Bruker Vertex 80, Scimitar IFS2000 или Varian 800. Обозначение «пл» в описаниях колебательных спектров поглощения обозначает «плечо»; обозначения «сл», «ср» и «с» – слабый, средний и сильный соответственно.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. ЯМР-спектры растворов регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Bruker CXP-300, Bruker DPX-250, Bruker Avance 300P или JEOL JME-EX270. Обозначения «с», «д», «м» и «ш» в описаниях ЯМР-спектров означают «синглет», «дублет», «мультиплет» и «широкий» соответственно.

Масс-спектрометрия. Масс-спектры с ионизацией распылением в электрическом поле (electrospray ionization mass spectrometry) были записаны на спектрометре WATERS Micromass LCT.

Термический анализ. Термический анализ осуществляли в вакууме или в токе инертного газа (гелий или азот) на термоанализаторе Thermoanalyser TA-7000, Setaram Labsys 1600 ATD-DSC, Mettler Toledo DSC 1, Perkin Elmer Pyris 1 или Netzsch TG 209 F1 Iris при линейном нагревании образца со скоростью 10 °С/мин. Навеска составляла ~10–15 мг.

Порошковая дифрактометрия. Порошковые дифрактограммы регистрировали на автоматическом дифрактометре Philips PW 1830/1820/1710 или Shimadzu XRD 7000S с использованием медного излучения (Cu K_{α1;2} 1,54060; 1,54439Å). Для регистрации дифрактограмм обычно использовался следующий режим съемки: шаг 0,05°; накопление 2 с, диапазон съемки 5 – 60°. Теоретические дифрактограммы рассчитывали с помощью программы Powder Cell for Windows (PCW), версия 2.4.

Изучение люминесцентных свойств. Люминесцентные свойства комплексов V–VIII были изучены посредством усиленной CCD камере Roper Scientific. Были записаны нескорректированные спектры. В качестве источника возбуждения использовался Nd:YAG лазер с генерацией четвертой гармоники (266 нм) (Inlite, Continuum Corp. USA).

Нескорректированные спектры люминесценции комплексов XV–XX были записаны на спектрофлуориметре Hitachi F-4500.

pH-индуцируемые изменения спектра люминесценции водного раствора K₄[{Re₆S₈}(OH)₆]·8H₂O при ферментативном гидролизе ацетилхолина фиксировались при помощи спектрофлуориметра Cary Eclipse (Agilent Technologies).

Люминесцентные свойства кластерсодержащих дендримеров ППАМ–Г4 и ППАМ–Г5 изучались с помощью CCD-камеры Horiba Jobin Yvon. Источник возбуждения: Nd:YAG лазер Minilight (Continuum Corp.) с длиной волны 266 нм.

Люминесцентные свойства порошковых образцов и/или растворов остальных соединений, а также допированных кластерными комплексами полимерных материалов изучались следующим образом: для изучения люминесцентных свойств чистое кристаллическое вещество измельчали в агатовой ступке и полученный порошок помещали между двумя нефлюоресцирующими стеклянными пластинками. Растворы комплексов были приготовлены с концентрацией, при которой поглощение на длине волны возбуждения (355 нм) составляло ~0,05. С целью удаления растворенного кислорода через раствор кластерного комплекса в кювете пропускался аргон в течение 30 мин, после чего стеклянный отвод кюветы был запаян. Образцы возбуждались при комнатной температуре (298К) импульсным Nd:YAG лазером LOTIS ТП LS-2137/3 (длительность импульса 6 нс) с длиной волны 355 нм. Скорректированные спектры люминесценции были записаны при комнатной температуре с помощью многоканального фотодетектора Hamamatsu Photonics PMA-11 или Hamamatsu Photonics PMA-12. Затухание эмиссии с целью определения времен жизни ($\tau_{эм}$) было проанализировано посредством электронно-оптической камеры (streak camera) Hamamatsu Photonics C4334/C5094. Абсолютные квантовые выходы люминесценции порошковых образцов и растворов некоторых кластерных комплексов оценивали с помощью комплексной установки для определения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции Hamamatsu Photonics C9920-03, которая состоит из ксеноновой лампы как источника возбуждения (использовали длину волны возбуждения, равную 400 нм), фотометрической интегрирующей сферы и многоканального фотодетектора Hamamatsu Photonics PMA-12. Относительные квантовые выходы эмиссии ($\Phi_{эм}$) растворов комплексов были рассчитаны по формуле $\Phi_X = \Phi_S \times \frac{S_X}{S_S} \times \frac{A_S}{A_X} \times \frac{n_X^2}{n_S^2}$, где Φ_X и Φ_S – квантовые выходы эмиссии растворов изучаемого образца и стандарта соответственно; S_X и S_S – площади (интегральная интенсивность) под спектрами эмиссии растворов изучаемого образца и стандарта соответственно; A_X и A_S – поглощение на длине волны возбуждения растворов изучаемого образца и стандарта соответственно; n_X и n_S – показатели преломления растворителей, использованных для приготовления растворов изучаемого образца и стандарта соответственно. В качестве стандарта использовался деаэрированный ацетонитрильный раствор $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{PF}_6$ ($\Phi_{эм} = 0,062$) [220], $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$ ($\Phi_{эм} = 0,039$) [210] или $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ ($\Phi_{эм} = 0,19$) [175] или водный раствор $\text{Cs}_3\text{K}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$

($\Phi_{эм} = 0,009$) [133]. Константы излучательного и безызлучательного переходов (k_r и k_{nr} соответственно) были рассчитаны исходя из равенства:
$$\Phi_{эм} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau_{эм}.$$

Информация по типу изученных образцов (порошок или раствор с указанием растворителя) конкретизирована в разделах 3.3 и 3.4 при обсуждении деталей люминесцентных свойств изученных комплексных соединений и содержащих их полимерных материалов.

Приготовление водных растворов кластерных комплексов растворов с заданными значениями рН. При изучении зависимости люминесцентных свойств водных растворов от рН для приготовления растворов использовалась дистиллированная и деионизированная вода (Advantec Toyo, GSR-200). Значения рН водных растворов изменялись путем добавления 1М растворов HCl или KOH и контролировались электронным рН-метром Horiba D-12. рН-метр был откалиброван с помощью стандартных буферных растворов.

Кислотно-основное титрование. Cs_{1,68}K_{2,32}[{Re₆S₈}(CN)₄(OH)₂]·2H₂O растворяли в 25 мл деаэрированной воды. 0,1М водный раствор HCl готовили из коммерческого титранта. Прямое и обратное титрование проводились с использованием рН-метра Hanna HI 9024. Были сделаны три независимых измерения. Чтобы избежать возможного окисления кластерного комплекса, все используемые растворы деаэрировали путем продувки газообразным азотом.

Соединение [{Re₆S₈}(1*H*-BTA)₄(BTA)₂] (**LVII**) (130 мг, 0,0625 ммоль) или [{Re₆Se₈}(1*H*-BTA)₄(BTA)₂] (**LVIII**) (154 мг, 0,0625 ммоль) засыпали в 30,0 мл деаэрированной воды. Титрование проводили 0,1М водным раствором KOH с использованием рН-метра Hanna HI 9024.

Калибровку рН-метра производили с использованием стандартных титрантов на значениях рН 9,18 (стандартный титрант – Na₂B₄O₇·10H₂O), 6,86 (стандартный титрант – KH₂PO₄) и 4,01 (стандартный титрант – KHC₈H₄O₄

Циклическая вольтамперометрия. Циклические вольтамперограммы серии гексамолибденовых кластерных комплексов с карбоксилатными апикальными лигандами регистрировались в ацетонитрильных растворах с помощью устройства BAS ALS-701D. В качестве электрода сравнения использовался серебряный электрод, рабочий электрод – платиновая проволока. Перед экспериментами растворы деаэрировались путем пропускания аргона в течение 15 минут.

Квантово-химические расчеты. Квантово-химические расчеты для некоторых комплексов были выполнены в рамках метода функционала плотности (DFT) совместно с д.ф.м.н. Козловой С.Г. (Лаборатория физической химии конденсированных сред ИНХ СО РАН). Так, расчеты для молекулярных систем с общими формулами

[$\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_{8-n}(\mu_3\text{-Br})_n\}\text{Br}_{n+2}$] и [$\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_{8-n}(\mu_3\text{-Br})_n\}(\text{PPh}_3)_{4-n}\text{Br}_{n+2}$] ($\text{Q} = \text{S}$, $n = 0, 1$ или 2 ; $\text{Q} = \text{Se}$, $n = 0$ или 1) были проведены, используя квантово-химические методы, реализованные в программном пакете ADF2003 [221]. Для упрощения расчетов лиганды PPh_3 были заменены на PH_3 , то есть расчеты проводились на формулу [$\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_{8-n}(\mu_3\text{-Br})_n\}(\text{PH}_3)_{4-n}\text{Br}_{n+2}$]. Была использована процедура полной оптимизации. Для приближения локальной плотности (LDA – local density approximation) использовался обменно-корреляционный потенциал VWN (VWN – аббревиатура, состоящая из первых букв фамилий исследователей S. H. Vosko, L. Wilk и M. Nusair) [222], также были добавлены нелокальные поправки к обменной энергии по методу Бекке и нелокальные поправки к корреляционной энергии по методу Пердю [223, 224]. Для учета скалярных релятивистских эффектов использовался метод релятивистских приближений нулевого порядка (ZORA – zeroth-order relativistic approximation) [225]. Для всех атомов использовался атомный базис STO (STO – Slater type orbital – орбитали слэйтеровского типа) без основных потенциалов (ZORA/TZ2P, где TZ2P – triple zeta with 2 polarization functions – тройная дзета с двумя поляризационными функциями). Заряды атомов для нескольких моделей [$\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_{8-n}(\mu_3\text{-Br})_n\}\text{Br}_{n+2}$] и [$\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_{8-n}(\mu_3\text{-Br})_n\}(\text{PH}_3)_{4-n}\text{Br}_{n+2}$] были получены с использованием метода Хиршфельда [226].

Электронная структура кластерных комплексов [$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6\text{]}^{4-}$, [$\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6\text{]}^{3-}$ и двух геометрических изомеров [$\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6\text{]}^{2-}$ были рассчитаны методом DFT с использованием программного пакета ADF2010 [227]. Для локализации правильных положений атомов водорода в исследуемых кластерных комплексах во всех расчетах использовалась симметрия C_1 . Для учета скалярных релятивистских эффектов использовался метод ZORA [225].

Расчеты электронной структуры модельного комплекса [$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6\text{]}^{4-}$ проводились с использованием программного пакета ADF2006 [228]. Модельными гамильтонианами функционала плотности являются сумма локального обменно-корреляционного функционала VWN [222] и функционала, учитывающего градиентные поправки к обменной и корреляционной энергии GGA (GGA – generalized gradient approximation – обобщенная градиентная аппроксимация) [223, 224]. В качестве атомных базисных волновых функций использовались орбитали слейтеровского типа без основных потенциалов (ADF/TZP, где TZP – triple zeta with 1 polarization function – тройная дзета с 1 функцией поляризации). Оптимизация геометрии выполнялась с помощью квази-Ньютонова метода [229]. Для учета скалярных релятивистских эффектов использовался метод ZORA [225]. Энергия связей комплекса [$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6\text{]}^{4-}$ определялась методами, описанными в литературе [230, 231].

Мониторинг ферментативного гидролиза ацетилхолина. Исходный раствор АСhЕ ($C = 10^{-3}$ мМ) был получен растворением лиофилизированного фермента в 100 мМ водном растворе NaCl и хранился при температуре 8°C не более 3 дней до использования. Смесь $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ (0,0075 мМ), NaCl (1 мМ) и АСhЕ (рН = 8,4) инкубировалась в течение 5 минут при 25°C, после чего добавляли АСh, и его гидролиз немедленно контролировался через кластер-центрированную люминесценцию. Концентрация АСhЕ изменялась в диапазоне от 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-5}$ мМ. Концентрация АСh варьировалась от 0,06 до 0,9 мМ. Спектр люминесценции регистрировали каждую минуту в течение 10 мин. рН растворов контролировали с помощью микропроцессорного рН-метра «рН 212» (Hanna Instruments). рН-метр был откалиброван с помощью стандартных буферных растворов.

2.2. Синтез октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения по известным методикам с целью изучения люминесцентных свойств

Комплексы $[\{Re_6Q_8\}(ary)_6]Br_2$ ($Q = S$ или Se) были синтезированы аспирантом лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИХ СО РАН А. А. Ивановым путем взаимодействия соответственно $Cs_4[\{Re_6S_8\}Br_6] \cdot 2H_2O$ или $Cs_3[\{Re_6Se_8\}Br_6] \cdot 2H_2O$ с расплавом избытка 4-аминопиридина [232] (реакции проводились в запаянных стеклянных ампулах при 200°C).

Соединение $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$ синтезировали по описанной методике в 3 стадии: сначала посредством высокотемпературной реакции (4 дня при 700°C) между стехиометрическими количествами молибдена и иода в запаянной кварцевой ампуле получали полимерный иодид молибдена MoI_2 (Mo_6I_{12}); затем проводили реакцию деполимеризации Mo_6I_{12} в расплаве CsI при 700°C, получив в итоге $Cs_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$; соль $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$ была экстрагирована в хлористый метилен из водного раствора $Cs_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$ и Bu_4NI , выделена посредством упаривания растворителя на ротационном испарителе, промыта от избытка Bu_4NI горячей водой и высушена [233].

Тетрабутиламмониевые соли кластерных комплексов $[\{Mo_6I_8\}(OOCCH_3)_6]^{2-}$, $[\{Mo_6I_8\}(OOC(CH_3)_3)_6]^{2-}$, $[\{Mo_6I_8\}(\alpha-OOC_4H_7O)_6]^{2-}$, $[\{Mo_6I_8\}(OOC_6H_5)_6]^{2-}$, $[\{Mo_6I_8\}(\alpha-OOC_{10}H_7)_6]^{2-}$, $[\{Mo_6I_8\}(OOC_2F_5)_6]^{2-}$, $[\{Mo_6X_8\}(OOC_3F_7)_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br$ или I) и $[\{Mo_6I_8\}(SC_6F_4H)_6]^{2-}$ синтезировали посредством осуществляемых в хлористом метиле или хлороформе реакций соединений $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}X_6]$ с соответствующими серебряными солями, а именно с ацетатом, пивалатом (триметилацетатом), α -фуранкарбоксилатом, бензоатом, α -нафтолятом, перфторпропионатом, перфторбутиратом, *m*-нитрофенолятом или 2,4-динитрофенолятом серебра [173, 234, 235]. Методики синтеза всех вышеперечисленных гексамолибденовых кластерных комплексов с органическими апикулярными лигандами были разработаны сотрудником лаборатории синтеза комплексных соединений ИХ СО РАН к.х.н. М. А. Михайловым.

Тетрабутиламмониевая соль кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOCFF}_3)_6]^{2-}$ была синтезирована посредством реакции $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ с трифторацетатом серебра в хлористом метиле по методике, описанной в [236].

Тетрабутиламмониевые соли кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) были синтезированы к. х. н. О. А. Ефремовой посредством реакций соответствующих солей $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ с *n*-толуолсульфонатом или бензолсульфонатом серебра (AgOTs или AgPhSO_3) в ацетоне при комнатной температуре [237].

Соединение состава $(d\text{MDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$, где $d\text{MDAEMA}^+$ – полимеризуемый органический катион [2-(метакрилоилокси)этил]диметил-додециламмоний, было получено к. х. н. О. А. Ефремовой в 3 стадии: иодид $d\text{MDAEMA}^+$ получали посредством реакции 2,2-диметиламиноэтилметакрилата с 1-иодододеканом в хлороформе при температуре 50°C; соль $(d\text{MDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ синтезировали путем взаимодействия $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ с $d\text{MDAEMA}\text{I}$ в ацетоне, после чего вовлекали ее в реакцию лигандного обмена с *n*-толуолсульфонатом серебра (AgOTs) в хлористом метиле [238].

2.3. Изучение поведения гексарениевых кластерных комплексов в биологических системах

Независимо друг от друга на клеточных линиях были проведены две серии экспериментов по изучению поведения следующих групп кластерных комплексов:

- (1) $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) и комплекс с диблок-сополимером $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5(\text{OOC}-\text{LeuPheGlyLeuPheGly}-\text{NH}-\text{OCCH}_2-\text{MPEG550})]^{4+}$ (раствор соединения **LXX**);
- (2) $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]^{4+}$ (раствор соединения **LV** для $\text{Q} = \text{S}$ и раствор соединения **LVI** для $\text{Q} = \text{Se}$).

Клеточные линии. Группу (1) изучали на человеческих клетках аденокарциномы шейки матки HeLa, клетках остеосаркомы человека HOS и клетках эпителиальной карциномы A549. Данные клетки были приобретены в корейском банке клеточных линий и культивировались при 37°C во влажной атмосфере, содержащей 95% воздуха и 5% CO_2 , в среде RPMI 1640 с добавлением 10% термо-инактивированной эмбриональной сыворотки крупного рогатого скота, пенициллина (100 единиц/мл) и стрептомицина (100 мкг/мл). Клетки аденокарциномы гортани человека Her2 для изучения группы комплексов (2) были приобретены в Государственном научном центре вирусологии и биотехнологии «Вектор» и культивировались при 37°C во влажной атмосфере, содержащей 95% воздуха и 5% CO_2 , в среде EMEM с добавлением 10% эмбриональной сыворотки крупного рогатого скота.

Конфокальная микроскопия. Клетки HeLa, HOS и A549 были посеяны в планшеты по $1,0 \cdot 10^4$ (1) или $1,5 \cdot 10^5$ (2) клеток на лунку и инкубировались в течение 12 часов при 37°C в атмосфере, содержащей 5% CO_2 , после чего питательная среда в лунках была

замещена свежей средой, содержащей изучаемый кластерный комплекс с концентрацией 50 мкМ для группы (1) или 12,5, 25 или 50 мкМ для группы (2). Планшеты с клетками дополнительно инкубировались в течение 2 или 5 часов (серия экспериментов (1)) или 24 часов (2). Затем клетки промывали натрий-фосфатным буфером (PBS), фиксировали в 4%-ном параформальдегиде и визуализировали посредством конфокального микроскопа Zeiss LSM 510 (Carl Zeiss Inc., Германия), оборудованного в качестве источников возбуждения лазерами Argon (488 нм) и HeNe (543 нм) (1) или диодным лазером с длиной волны 405 нм (2). Фиксация и анализ изображений осуществлялись с помощью программного обеспечения LSM 510 (1) или ZEN 2009 (2). Каждый эксперимент по конфокальной визуализации клеточных линий повторяли три раза в разные дни.

Проточная цитометрия. Поглощение и накопление кластерных комплексов изучалось на линиях клеток с концентрацией $2,5 \cdot 10^5$ (1) или $1,0 \cdot 10^6$ (2) клеток/мл, инкубированных с растворами кластерных комплексов различной концентрации в течение 2 (1) или 24 (2) часов. После инкубации клетки дважды промывали PBS, а затем суспендировали в PBS, содержащем 0,1% сывороточного альбумина крупного рогатого скота. Полученные таким образом клетки изучались с помощью производимого компанией Becton Dickinson клеточного сортера с активацией флуоресценции (fluorescence-activated cell sorter) FACS Calibur (1) или FACS Canto II (2). В качестве контрольного эксперимента были изучены клетки, инкубированные в аналогичных условиях, но в отсутствие кластерного комплекса. Результатом являются усредненные данные, полученные с 10000 клеток. Каждый эксперимент повторяли три раза в разные дни.

Изучение жизнеспособности и пролиферации клеток. Клетки были посеяны в планшеты по $2 \cdot 10^3$ (1) или $5 \cdot 10^4$ (2) клеток на лунку в средах, содержащих кластерные комплексы с концентрациями в диапазоне 0,78-400 мкМ (1) или 3,125-400 мкМ (2). Планшеты инкубировались в течение 72 часов при 37°C в атмосфере, содержащей 5% CO₂. Жизнеспособность и пролиферацию клеток после взаимодействия с кластерными комплексами определяли, используя МТТ (бромид 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия): 10 мкл раствора МТТ с концентрацией 5 мг/мл добавляли в каждую лунку, после чего планшеты инкубировали в течение 4 часов. После инкубации содержимое каждой лунки смешивалось с одинаковым объемом 10%-ного раствора додецилсульфата натрия (SDS) в 0,01 М соляной кислоте (1) или с диметилсульфоксидом (2). Оптическая плотность полученных растворов в лунках планшетов определялась с помощью планшетного спектрофотометра Tecan Sunrise на длине волны 570 нм (1) или 620 нм (2). Каждый эксперимент повторяли три раза в разные дни.

2.4. Методики синтеза новых соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов и получения органических полимерных материалов, содержащих люминесцентные октаэдрические кластерные комплексы

2.4.1. Реакции халькогалогенидных гексарениевых кластерных комплексов с расплавами органических лигандов

Синтез $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{3,5-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 2(\text{3,5-Me}_2\text{PzH})$ (I) [239]. Смесь из 200 мг (0,083 ммоль) $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 200 мг (2,08 ммоль) 3,5-диметилпиразола (3,5-Me₂PzH) нагревали до температуры 200°C в стеклянной запаянной ампуле и выдерживали при этой температуре 48 часов, после чего ампулу медленно остужали со скоростью 20°C/ч. Затем ампула была вскрыта. Образовавшийся продукт был отмыт диэтиловым эфиром от избытка 3,5-Me₂PzH и водой от CsBr, образовавшегося в результате реакции, и непрореагировавшего $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, после чего продукт был перенесен на фильтр и высушен на воздухе. Выход: 186 мг (98%). Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был отобран из застывшего плава до отмывания избытка лиганда, остатков исходного комплекса и образовавшегося CsCl. Для $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{N}_{16}\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено: С 20,87; Н 2,80; N 9,73; S 11,14%; найдено: С 20,31; Н 2,78; N 9,34 S 11,06%. ИК (cm^{-1}): 417 (ν_{ReS}), наблюдается набор пиков, относящихся к колебаниям 3,5-Me₂PzH. РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{N}_{16}\text{Re}_6\text{S}_8$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; $T = 293$ К; $a = 11,917(3)\text{Å}$, $b = 18,089(5)\text{Å}$, $c = 13,807(4)\text{Å}$, $\beta = 93,622(5)^\circ$, $V = 2970,3(14)\text{Å}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,575$ г/см³; $R_1 = 0,0541$.

Синтез $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{3,5-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 2(\text{3,5-Me}_2\text{PzH})$ (II) [239]. Соединение II было получено аналогично соединению I из 200 мг (0,076 ммоль) $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 200 мг (2,08 ммоль) 3,5-Me₂PzH. Выход: 193 мг (96%). Для $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{N}_{16}\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено: С 17,94; Н 2,41; N 8,37%; найдено: С 16,94; Н 2,39; N 7,72%. В ИК-спектре присутствует серия пиков, относящихся к колебаниям 3,5-Me₂PzH. РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{N}_{16}\text{Re}_6\text{Se}_8$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; $T = 293$ К; $a = 12,011(7)\text{Å}$, $b = 18,385(10)\text{Å}$, $c = 13,583(8)\text{Å}$, $\beta = 92,378(11)^\circ$, $V = 2995(3)\text{Å}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,969$ г/см³; $R_1 = 0,0589$.

Синтез $[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{O}\}(\text{3,5-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 3,5\text{-Me}_2\text{PzH}$ (III) [172]. Соединение III было получено подобно соединению I из 200 мг (0,086 ммоль) $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}\}\text{Br}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 200 мг (2,08 ммоль) 3,5-Me₂PzH. Выход: 180 мг (95%). Для $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{Br}_2\text{N}_{14}\text{ORe}_6\text{S}_7$ вычислено: С 19,2; Н 2,6; N 9,0; S 10,2%; найдено: С 19,0; Н 2,6; N 8,9; S 10,1%. ЭСП (нм, MeOH): 321, 294, 272, 247, 221. ИК (cm^{-1}): 415 (ν_{ReS}), наблюдается набор пиков, относящихся к 3,5-Me₂PzH. РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{Br}_2\text{N}_{14}\text{ORe}_6\text{S}_7$, ромбическая сингония, пр. гр. $P2_12_12_1$;

$T = 293\text{K}$; $a = 11,4967(7)\text{\AA}$, $b = 14,7903(9)\text{\AA}$, $c = 32,109(2)\text{\AA}$, $V = 5459,8(6)\text{\AA}^3$, $Z = 4$;
 $\rho_{\text{выч.}} = 2,664\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0332$.

Синтез $[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{O}\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 3,5\text{-Me}_2\text{PzH}$ (IV) [172]. Соединение IV было получено аналогично соединению III из 200 мг (0,076 ммоль) $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}\text{Br}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 200 мг (2,08 ммоль) 3,5-Me₂PzH. Выход: 177 мг (93%). Для $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{Br}_2\text{N}_{14}\text{ORe}_6\text{Se}_7$ вычислено: С 16,7; Н 2,2; N 7,8%; найдено: С 16,8; Н 2,1; N 7,7%. ЭСП (нм, MeOH): 338, 294, 277, 260, 241, 211. В ИК-спектре присутствует серия пиков, относящихся к колебаниям 3,5-Me₂PzH. РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{Br}_2\text{N}_{14}\text{ORe}_6\text{Se}_7$, ромбическая сингония, пр. гр. $P2_12_12_1$; $T = 293\text{K}$; $a = 11,473(4)\text{\AA}$, $b = 14,885(5)\text{\AA}$, $c = 32,902(12)\text{\AA}$, $V = 5619(3)\text{\AA}^3$, $Z = 4$;
 $\rho_{\text{выч.}} = 2,977\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0669$.

Синтез *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$ (V) [240]. 100 мг (0,041 ммоль) $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 100 мг (0,38 ммоль) трифенилфосфина (PPh₃) нагревали до 200°C в стеклянной запаянной ампуле и выдерживали при этой температуре 48 часов, после чего ампулу медленно остужали со скоростью 20°C/ч. Ампулу вскрывали, отмывали образовавшийся продукт диэтиловым эфиром от избытка PPh₃ и водой от CsBr, образовавшегося в результате реакции, и непрореагировавшего $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Промытый продукт реакции был перенесен на фильтр и высушен на воздухе. Выход: 103 мг (98%). Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был отобран из плава. Для $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Br}_2\text{P}_4\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено: С 33,48; Н 2,34; S 9,93%; найдено: С 33,25; Н 2,26; S 9,87%. ЭДС: Re:S:Br:P = 6:7,7:1,9:4,2. ³¹P ЯМР (57,2 МГц, CD₂Cl₂): $\delta = -25,4$ м.д. ИК (см⁻¹): 416 (ν_{ReS}), наблюдается набор пиков, относящихся к колебаниям PPh₃. РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Br}_2\text{P}_4\text{Re}_6\text{S}_8$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; $T = 293\text{K}$; $a = 12,4001(3)\text{\AA}$, $b = 16,1927(4)\text{\AA}$, $c = 19,1937(5)\text{\AA}$, $\beta = 101,780(1)^\circ$, $V = 3772,75(16)\text{\AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,273\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0303$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, соответствовала рассчитанной из данных РСА.

Синтез *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$ (VI) [240]. Соединение VI было получено аналогично соединению V из 100 мг (0,038 ммоль) $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 100 мг (0,38 ммоль) PPh₃. Выход: 108 мг (95%). Для $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Br}_2\text{P}_4\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено: С 29,24; Н 2,04%; найдено: С 28,99; Н 2,08%. ЭДС: Re:Se:Br:P = 6:8,1:1,8:4,3. ³¹P ЯМР (57,2 МГц, CD₂Cl₂): $\delta = -22,5$ м.д. В ИК-спектре присутствует серия пиков, относящихся к колебаниям PPh₃. РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Br}_2\text{P}_4\text{Re}_6\text{Se}_8$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; $T = 293\text{K}$; $a = 12,3444(2)\text{\AA}$, $b = 16,2377(4)\text{\AA}$, $c = 19,5427(4)\text{\AA}$, $\beta = 102,103(1)^\circ$, $V = 3830,16(14)\text{\AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,565\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0321$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, соответствовала рассчитанной из данных РСА.

Синтез *гран*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}\}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3$] (VII) [240]. Соединение VII было получено подобно соединению V из 100 мг (0,043 ммоль) $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и 100 мг (0,38 ммоль) PPh_3 . Выход: 102 мг (93%). Для $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{Br}_4\text{P}_3\text{Re}_6\text{S}_7$ вычислено: С 26,49; Н 1,85; S 9,17%; найдено: С 26,21; Н 2,08; S 9,12%. ЭДС: Re:S:Br:P = 6:6,8:4,1:3,3. ^{31}P ЯМР (57,2 МГц, CD_2Cl_2): $\delta = -10,4$ м.д. ИК (cm^{-1}): 420 (ν_{ReS}), наблюдается набор пиков, относящихся к колебаниям PPh_3 . РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{Br}_4\text{P}_3\text{Re}_6\text{S}_7$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 293\text{K}$; $a = 11,6455(3)\text{\AA}$, $b = 14,8271(4)\text{\AA}$, $c = 20,1655(5)\text{\AA}$, $\alpha = 76,738(1)^\circ$, $\beta = 74,951(1)^\circ$, $\gamma = 67,853(1)^\circ$, $V = 3080,6(2)\text{\AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,639$ г/см³; $R_1 = 0,0313$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, соответствовала рассчитанной из данных РСА.

Синтез *гран*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3$] (VIII) [240]. Соединение VIII было получено подобно соединению V из 100 мг (0,038 ммоль) $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и 100 мг (0,38 ммоль) PPh_3 . Выход: 104 мг (97%). Для $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{Br}_4\text{P}_3\text{Re}_6\text{Se}_7$ вычислено: С 23,36; Н 1,63%; найдено: С 23,07; Н 1,52%. ЭДС: Re:Se:Br:P = 6:7,1:4,2:2,9. ^{31}P ЯМР (57,2 МГц, CD_2Cl_2): $\delta = -18,2$ м.д. В ИК-спектре присутствует серия пиков, относящихся к колебаниям PPh_3 . РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{Br}_4\text{P}_3\text{Re}_6\text{Se}_7$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 293\text{K}$; $a = 11,664(2)\text{\AA}$, $b = 14,880(2)\text{\AA}$, $c = 20,446(4)\text{\AA}$, $\alpha = 77,159(5)^\circ$, $\beta = 75,012(4)^\circ$, $\gamma = 67,931(5)^\circ$, $V = 3145,7(8)\text{\AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,931$ г/см³; $R_1 = 0,0341$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, соответствовала рассчитанной из данных РСА.

Синтез *цис*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4$] (IX) и *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4$] $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (X) [240]. 200 мг (0,099 ммоль) $\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$ и 200 мг (0,76 ммоль) PPh_3 нагревали до температуры 200°C в стеклянной запаянной ампуле и выдерживали при этой температуре 48 часов. Ампулу вскрывали, и растворяли образовавшийся продукт в 30 мл CH_2Cl_2 . Полученный раствор хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем.

Фракция 1 (CH_2Cl_2 , $R_f = 0,97$), оранжевая полоса: соединение IX. Раствор упаривали на воздухе до образования красных кристаллов. Выход: 56 мг (25%). Для $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Br}_6\text{P}_2\text{Re}_6\text{S}_6$ вычислено: С 18,69; Н 1,31; S 8,32%; найдено: С 18,37; Н 1,78; S 8,31%. ЭДС: Re:S:Br:P = 6:5,8:5,9:2. ^{31}P ЯМР (57,2 МГц, CD_2Cl_2): $\delta = -11,0$ м.д. ИК (cm^{-1}): 418 (ν_{ReS}), наблюдаются группа пиков, относящихся к колебаниям PPh_3 . РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Br}_6\text{P}_2\text{Re}_6\text{S}_6$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/m$; $T = 293\text{K}$; $a = 10,302(2)\text{\AA}$, $b = 20,292(4)\text{\AA}$, $c = 12,108(2)\text{\AA}$, $\beta = 105,38(3)^\circ$, $V = 2440,5(9)\text{\AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 3,148$ г/см³; $R_1 = 0,0700$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, совпадала с рассчитанной по данным РСА.

Фракция 2 (CH_2Cl_2 , $R_f = 0,82$), оранжевая полоса: соединение VII. Выход: 24 мг (10%).

Фракция 3 (CH_2Cl_2 , $R_f = 0,51$), оранжевая полоса: соединение **X**. Раствор упаривали на воздухе до образования красных кристаллов. Выход: 120 мг (52%). Для $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Br}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Re}_6\text{S}_6$ вычислено: С 18,12; Н 1,60; S 8,07%; найдено: С 18,41; Н 1,56; S 8,16%. ЭДС: Re:S:Br:P = 6:5,8:6,1:2,1. ^{31}P ЯМР (57,2 МГц, CD_2Cl_2): $\delta = -6,4$ м.д. ИК (cm^{-1}): 417 (ν_{ReS}), наблюдается набор пиков, относящихся к колебаниям PPh_3 . РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Br}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Re}_6\text{S}_6$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 293\text{K}$; $a = 10,2225(6)\text{\AA}$, $b = 11,5987(7)\text{\AA}$, $c = 12,5588(6)\text{\AA}$, $\alpha = 83,651(2)^\circ$, $\beta = 74,953(2)^\circ$, $\gamma = 75,664(2)^\circ$, $V = 1391,53(13)\text{\AA}^3$, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,847$ г/см³; $R_1 = 0,0537$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, совпадала с рассчитанной по данным РСА.

Фракция 4 (Me_2CO), коричневая полоса: неизвестная примесь.

Синтез *транс*- $\{[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2\}$ (XI) [241]. 200 мг (0,093 ммоль) $\text{Cs}_4\{[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{Cl}_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 200 мг (0,76 ммоль) трифенилфосфина (PPh_3) нагревали до 200°C в стеклянной запаянной ампуле и выдерживали при этой температуре 24 часа, после чего ампулу медленно остужали со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{ч}$. Ампулу вскрывали, отмывали образовавшийся продукт диэтиловым эфиром от избытка PPh_3 и водой от CsCl , образовавшегося в результате реакции, и непрореагировавшего $\text{Cs}_4\{[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{Cl}_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Промытый продукт реакции был перенесен на фильтр и высушен на воздухе. Выход: 75 мг (32%). Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был отобран из плава. Для $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено: С 34,7; Н 2,4; S 10,3%; найдено: С 34,4; Н 2,4; S 10,1%. ЭДС: Re:S:Cl:P = 6:8,0:1,8:4,1. В ИК спектре наблюдается набор пиков, относящихся к колебаниям PPh_3 . РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Re}_6\text{S}_8$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; $T = 293\text{K}$; $a = 12,2879(3)\text{\AA}$, $b = 16,0623(4)\text{\AA}$, $c = 19,1531(4)\text{\AA}$, $\beta = 101,445(1)^\circ$, $V = 3705,1(2)\text{\AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,235$ г/см³; $R_1 = 0,0174$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, соответствовала рассчитанной из данных РСА.

Синтез *транс*- $\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2\}$ (XII) [241]. Соединение **XII** было получено аналогично соединению **XI** из 200 мг (0,083 ммоль) $\text{Cs}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8]\text{Cl}_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 200 мг (0,76 ммоль) PPh_3 . Выход: 170 мг (71%). Для $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено: С 30,1; Н 2,1%; найдено: С 30,4; Н 2,2%. ЭДС: Re:Se:Cl:P = 6:8,2:2,0:4,2. В ИК-спектре присутствует серия пиков, относящихся к колебаниям PPh_3 . РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Re}_6\text{Se}_8$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; $T = 293\text{K}$; $a = 12,267(1)\text{\AA}$, $b = 16,120(1)\text{\AA}$, $c = 19,518(2)\text{\AA}$, $\beta = 102,104(3)^\circ$, $V = 3773,8(6)\text{\AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,525$ г/см³; $R_1 = 0,0451$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, соответствовала рассчитанной из данных РСА.

Синтез *транс*- $\{[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{PPh}_3)_4\text{I}_2\}$ (XIII) [241]. Соединение **XIII** было получено аналогично соединению **XI** из 200 мг (0,074 ммоль) $\text{Cs}_4\{[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{I}_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 200 мг (0,76 ммоль)

PPh₃. Выход: 115 мг (58%). Для C₇₂H₆₀I₂P₄Re₆S₈ вычислено: С 32,3; Н 2,3; S 9,6%; найдено: С 32,1; Н 2,3; S 9,2%. ЭДС: Re:S:I:P = 6:7,8:1,9:4,1. В ИК-спектре присутствует серия пиков, относящихся к колебаниям PPh₃. РСА: эмпирическая формула C₇₂H₆₀I₂P₄Re₆S₈, моноклинная сингония, пр. гр. P2₁/c; T = 293К; a = 12,6149(8)Å, b = 16,507(1)Å, c = 19,402(1)Å, β = 102,251(3)°, V = 3948,2(5)Å³, Z = 2; ρ_{выч.} = 2,251 г/см³; R₁ = 0,0209. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, соответствовала рассчитанной из данных РСА.

Синтез *транс*-[Re₆Se₈](PPh₃)₄I₂] (XIV) [241]. Соединение XIV было получено аналогично соединению XI из 200 мг (0,068 ммоль) Cs₃[Re₆Se₈]₆·2H₂O и 200 мг (0,76 ммоль) PPh₃. Выход: 170 мг (71%). Для C₇₂H₆₀I₂P₄Re₆Se₈ вычислено: С 28,3; Н 2,0%; найдено: С 28,0; Н 2,1%. ЭДС: Re:Se:I:P = 6:7,9:1,7:3,9. В ИК-спектре присутствует серия пиков, относящихся к колебаниям PPh₃. РСА: эмпирическая формула C₇₂H₆₀I₂P₄Re₆Se₈, моноклинная сингония, пр. гр. P2₁/c; T = 293К; a = 12,4800(6)Å, b = 16,4311(6)Å, c = 19,610(1)Å, β = 102,413(2)°, V = 3927,3(3)Å³, Z = 2; ρ_{выч.} = 2,581 г/см³; R₁ = 0,0345. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, соответствовала рассчитанной из данных РСА.

Синтез *транс*-[Re₆S₈](AsPh₃)₄Br₂] (XV) [242]. Соединение XV было получено подобно соединению V из 100 мг (0,041 ммоль) Cs₄[Re₆S₈]₆Br₆·2H₂O и 100 мг (0,33 ммоль) трифениларсина (AsPh₃). Выход: 54 мг (47%). Для C₇₂H₆₀Br₂As₄Re₆S₈ вычислено: С 31,35; Н 2,19; S 9,30%; найдено: С 31,04; Н 2,32; S 9,27%. ЭДС: Re:S:Br:As = 6:7,7:2,1:4,2. ИК (см⁻¹): 416 (ν_{ReS}), наблюдается набор пиков, относящихся к колебаниям AsPh₃. РСА: эмпирическая формула C₇₂H₆₀As₄Br₂Re₆S₈, моноклинная сингония, пр. гр. P2₁/c; T = 293К; a = 12,4453(3)Å, b = 16,4323(4)Å, c = 19,3363(5)Å, β = 100,716(1)°, V = 3885,4(2)Å³, Z = 2; ρ_{выч.} = 2,358 г/см³; R₁ = 0,0222.

Синтез *транс*-[Re₆Se₈](AsPh₃)₄Br₂] (XVI) [242]. Соединение XVI было получено подобно соединению V из 100 мг (0,038 ммоль) Cs₃[Re₆Se₈]₆Br₆·2H₂O и 100 мг (0,33 ммоль) AsPh₃. Выход: 113 мг (96%). Для C₇₂H₆₀Br₂As₄Re₆Se₈ вычислено: С 27,60; Н 1,93%; найдено: С 27,64; Н 1,86%. ЭДС: Re:Se:Br:As = 6:8,1:2:3,9. В ИК-спектре присутствует серия пиков, относящихся к колебаниям AsPh₃. РСА: эмпирическая формула C₇₂H₆₀As₄Br₂Re₆Se₈, моноклинная сингония, пр. гр. P2₁/c; T = 293К; a = 12,4314(5)Å, b = 16,4658(11)Å, c = 19,6441(13)Å, β = 100,983(2)°, V = 3947,4(4)Å³, Z = 2; ρ_{выч.} = 2,636 г/см³; R₁ = 0,0510.

Синтез *гран*-[Re₆S₇Br](AsPh₃)₃Br₃] (XVII) [242]. Соединение XVII было получено аналогично соединению V из 100 мг (0,043 ммоль) Cs₃[Re₆S₇Br]₆Br₆·H₂O и 100 мг (0,33 ммоль) AsPh₃. Выход: 30 мг (28%). Для C₅₄H₄₅As₃Br₄Re₆S₇ вычислено: С 25,14; Н

1,76; S 8,70%; найдено: C 25,64; H 1,72; S 8,55%. ЭДС: Re:Se:Br:As = 6:6,9:4,3:2,8. ИК (см^{-1}): 419 (ν_{ReS}), наблюдается совокупность пиков, относящихся к колебаниям AsPh_3 . РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{As}_3\text{Br}_4\text{Re}_6\text{S}_7$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 293\text{K}$; $a = 11,8167(5)\text{Å}$, $b = 14,8575(7)\text{Å}$, $c = 20,2311(9)\text{Å}$, $\alpha = 77,081(1)^\circ$, $\beta = 76,129(2)^\circ$, $\gamma = 67,721(1)^\circ$, $V = 3155,9(2)\text{Å}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,715 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0478$.

Синтез *гран*- $\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}(\text{AsPh}_3)_3\text{Br}_3$ (XVIII) [242]. Соединение XVIII, подобно соединению V, было получено из 100 мг (0,038 ммоль) $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и 100 мг (0,33 ммоль) AsPh_3 . Выход: 100 мг (94%). Для $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{As}_3\text{Br}_4\text{Re}_6\text{Se}_7$ вычислено: C 22,30; H 1,56%; найдено: C 22,22; H 1,53%. ЭДС: Re:Se:Br:As = 6:7,1:3,8:2,9. В ИК-спектре присутствует серия пиков, относящихся к колебаниям AsPh_3 . РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{As}_3\text{Br}_4\text{Re}_6\text{Se}_7$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 293\text{K}$; $a = 11,8123(7)\text{Å}$, $b = 15,0302(8)\text{Å}$, $c = 20,4986(9)\text{Å}$, $\alpha = 77,449(2)^\circ$, $\beta = 75,319(2)^\circ$, $\gamma = 67,930(2)^\circ$, $V = 3232,2(3)\text{Å}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,988 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0378$.

Синтез *транс*- $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{SbPh}_3)_4\text{Br}_2$ (XIX) [242]. Соединение XIX было получено подобно соединению V из 100 мг (0,041 ммоль) $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 100 мг (0,28 ммоль) трифенилстибина (SbPh_3). Выход: 60 мг (43%). Для $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Br}_2\text{Sb}_4\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено: C 29,36; H 2,05; S 8,71%; найдено: C 29,41; H 2,00; S 8,70%. ЭДС: Re:S:Br:Sb = 6:7,8:2,3:3,7. ИК (см^{-1}): 415 (ν_{ReS}), наблюдается набор пиков, относящихся к колебаниям SbPh_3 . РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Sb}_4\text{Br}_2\text{Re}_6\text{S}_8$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; $T = 293\text{K}$; $a = 12,5680(13)\text{Å}$, $b = 17,9594(16)\text{Å}$, $c = 18,4964(12)\text{Å}$, $\beta = 95,970(4)^\circ$, $V = 4152,2(6)\text{Å}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,356 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0497$.

Синтез *транс*- $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{SbPh}_3)_4\text{Br}_2$ (XX) [242]. Соединение XX было получено подобно соединению V из 100 мг (0,038 ммоль) $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 100 мг (0,28 ммоль) SbPh_3 . Выход: 93 мг (74%). Для $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Br}_2\text{Sb}_4\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено: C 26,04; H 1,82%; найдено: C 25,99; H 1,91%. ЭДС: Re:Se:Br:Sb = 6:8,2:1,8:3,8. В ИК-спектре присутствует серия пиков, относящихся к колебаниям SbPh_3 . РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Sb}_4\text{Br}_2\text{Re}_6\text{S}_8$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; $T = 293\text{K}$; $a = 12,543(2)\text{Å}$, $b = 17,821(3)\text{Å}$, $c = 18,772(3)\text{Å}$, $\beta = 96,749(7)^\circ$, $V = 4166(1)\text{Å}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,647 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0523$.

2.4.2. Синтез октаэдрических кластерных гидроксокомплексов рения и их производных

Синтез $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XXI) [243]. 1 г (0,652 ммоль) $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ смешали с 1,5 г (0,027 моль) KOH в стеклоуглеродном стакане. Накрытый керамической крышкой стакан выдержан в течение 30 минут в печи при 280°C , после чего остужен на воздухе. Продукт реакции был растворен в 50 мл воды, и полученный темно-оранжевый раствор был отфильтрован от нерастворимых примесей. Раствор медленно упаривался при нагре-

вании до начала образования оранжевого кристаллического осадка. Кристалл для РСА был отобран непосредственно из выделившегося осадка. ЭДС: К:Re:S = 3,8:6:7,7. РСА: эмпирическая формула $\text{H}_{14}\text{K}_4\text{O}_{10}\text{Re}_6\text{S}_8$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 293\text{K}$; $a = 8,408(2)\text{Å}$, $b = 9,096(2)\text{Å}$, $c = 9,222(2)\text{Å}$, $\alpha = 95,110(4)^\circ$, $\beta = 107,085(4)^\circ$, $\gamma = 113,026(4)^\circ$, $V = 603,5(3)\text{Å}^3$, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч.}} = 4,689\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0413$.

Синтез $\text{K}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (XXII) [243]. 1 г (0,524 ммоль) $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ был смешан с 1,5 г КОН (0,027 моль) в стеклоуглеродном стакане. Накрытый керамической крышкой стакан был выдержан в течение 30 минут в печи при 200°C , после чего остужен на воздухе. Продукт реакции был растворен в 50 мл воды, и полученный темно-оранжевый раствор был отфильтрован от нерастворимых примесей. Раствор медленно упаривался при нагревании до начала образования оранжевого кристаллического осадка. Кристалл для РСА был отобран непосредственно из выделившегося осадка. ЭДС: К:Re:Se = 3,7:6:8,1. РСА: эмпирическая формула $\text{H}_{16}\text{K}_4\text{O}_{11}\text{Re}_6\text{Se}_8$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 293\text{K}$; $a = 8,782(3)\text{Å}$, $b = 9,155(4)\text{Å}$, $c = 9,325(4)\text{Å}$, $\alpha = 105,481(7)^\circ$, $\beta = 109,266(6)^\circ$, $\gamma = 99,104(6)^\circ$, $V = 656,6(4)\text{Å}^3$, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч.}} = 5,305\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0593$.

Синтез $\text{Cs}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XXIII) [244]. 1 г (0,652 ммоль) $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ был смешан с 1,5 г (0,010 моль) CsOH в стеклоуглеродном стакане. Накрытый керамической крышкой стакан был выдержан в течение 30 минут в печи при 280°C , после чего остужен на воздухе. Избыток CsOH был отмыт смесью этанол/вода, после чего остаток был растворен в 50 мл воды. Полученный оранжевый раствор отфильтровывался от нерастворимых продуктов реакции и медленно упаривался до начала образования кристаллического осадка. Кристалл для РСА был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Количественно цезиевая соль кластерного комплекса может быть выделена из водного раствора в виде желтого хлопьевидного осадка добавлением этанола. ЭДС: Cs:Re:S = 3,8:6,3:8. РСА: эмпирическая формула $\text{H}_{18}\text{Cs}_4\text{O}_{12}\text{Re}_6\text{S}_8$, ромбическая сингония, пр. гр. $Pbca$; $T = 170\text{K}$; $a = 14,175(2)\text{Å}$, $b = 11,321(2)\text{Å}$, $c = 17,503(2)\text{Å}$, $V = 2808,5(7)\text{Å}^3$, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч.}} = 5,003\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0333$.

Синтез $\text{Cs}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (XXIV) [244]. Методика синтеза и выделения соединения аналогична описанной для XXIII, однако реакция между 1 г (0,524 ммоль) $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ и 1,5 г (0,010 моль) CsOH проводилась при температуре 250°C . ЭДС: Cs:Re:Se = 3,9:6,9:8. РСА: эмпирическая формула $\text{H}_{22}\text{Cs}_4\text{O}_{14}\text{Re}_6\text{Se}_8$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 170\text{K}$; $a = 9,020(4)\text{Å}$, $b = 9,127(4)\text{Å}$, $c = 10,289(4)\text{Å}$, $\alpha = 79,589(7)^\circ$, $\beta = 75,829(7)^\circ$, $\gamma = 72,186(7)^\circ$, $V = 776,8(6)\text{Å}^3$, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч.}} = 5,402\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0537$.

Синтез $\text{K}_2\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XXV) [245]. 355 мг (0,200 ммоль) $\text{K}_4\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ были растворены в 5 мл воды. Полученный прозрачный желтый

раствор был оставлен в плотно закрытой емкости. В течение 1 месяца на дне и стенках стакана образовался кристаллический осадок, который был отделен от раствора фильтрованием, промыт водой и высушен на воздухе. Выход: 235 мг (73%). Кристалл для РСА был отобран непосредственно из массы вещества. Для $\text{H}_{12}\text{K}_2\text{O}_8\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено: Н 0,76; О 8,04; S 16,11%; найдено: Н 1,08; О 7,79; S 16,56%. ЭДС: К:Re:S = 1,6:6:7,5. ИК (см^{-1}): 413 с, 750пл сл, 876 ср, 1028 ср, 1607 с, 3443 с, 3500пл ср, 3545пл ср. РСА: эмпирическая формула $\text{H}_{12}\text{K}_2\text{O}_8\text{Re}_6\text{S}_8$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 298\text{K}$; $a = 7,957(2)\text{\AA}$, $b = 8,790(2)\text{\AA}$, $c = 9,186(2)\text{\AA}$, $\alpha = 78,827(4)^\circ$, $\beta = 64,727(4)^\circ$, $\gamma = 67,085(4)^\circ$, $V = 534,9(2)\text{\AA}^3$, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч.}} = 4,942 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0286$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, совпала с рассчитанной по данным РСА.

Синтез $\{[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (XXVI) [245]. 180 мг (0,101 ммоль) $\text{K}_4\{[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{OH})_6\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ были растворены в 20 мл воды. Полученный прозрачный желтый раствор был оставлен на воздухе при комнатной температуре в открытом стакане. В течение 2 недель на дне и стенках стакана образовался кристаллический осадок, который был отделен от раствора фильтрованием, промыт водой и высушен на воздухе. Выход: 58 мг (34%). Кристалл для РСА был отобран непосредственно из массы вещества. Данное мало-растворимое соединение может быть количественно выделено из раствора в виде желтого хлопьевидного осадка путем нейтрализации исходно слабощелочного раствора какой-либо кислотой. Для $\text{H}_{34}\text{O}_{18}\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено: Н 2,02; О 16,98; S 15,13%; найдено: Н 1,93; О 16,59; S 15,27%. ЭДС: Re:S = 6:7,2. ИК (см^{-1}): 407 с, 745 сл, 876 ср, 1040 ср, 1609 с, 2924 сл, 3420 с, 3509 с, 3545пл ср. РСА: эмпирическая формула $\text{H}_{34}\text{O}_{18}\text{Re}_6\text{S}_8$, тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}m$; $T = 173\text{K}$; $a = 14,9959(13)\text{\AA}$, $c = 10,9403(19)\text{\AA}$, $V = 2130,6(5)\text{\AA}^3$, $Z = 3$; $\rho_{\text{выч.}} = 3,965 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0204$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, совпала с рассчитанной по данным РСА.

Синтез $\{[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{H}_2\text{O})_6\}[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (XXVII) [245]. 90 мг (0,051 ммоль) $\text{K}_4\{[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{OH})_6\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ были растворены в 10 мл воды, и в прозрачный желтый раствор при перемешивании по каплям добавлялся 1М водный раствор серной кислоты до полного растворения образующегося на начальной стадии подкисления желтого хлопьевидного осадка. Полученный таким образом раствор был смешан с 10 мл водного раствора $\text{K}_2\{[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2]\text{Br}_6\}$ (103 мг, 0,051 ммоль) и оставлен при комнатной температуре в закрытом флаконе. В течение 12 часов образовался желтый кристаллический осадок, который был отделен фильтрованием, промыт на фильтре водой и высушен на воздухе. Выход: 120 мг (67%). Кристалл для РСА был отобран непосредственно из массы вещества. Для $\text{H}_{32}\text{Br}_8\text{O}_{16}\text{Re}_{12}\text{S}_{14}$ вычислено: Н 0,89; О 7,09; S 12,43%; найдено: Н 0,71; О 6,64; S 12,49%. ЭДС: Re:S:Br = 6:6,8:3,9. ИК (см^{-1}): 413 с, 467 ср, 718 с, 1603 с, 2925 с, 3180 с, 3365 ср, 3449 ср, 3532 ср. РСА: эмпирическая формула $\text{H}_{32}\text{Br}_8\text{O}_{16}\text{Re}_{12}\text{S}_{14}$, триклинная сингония,

пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 153\text{K}$; $a = 9,1109(8)\text{\AA}$, $b = 9,2467(8)\text{\AA}$, $c = 15,8877(15)\text{\AA}$, $\alpha = 99,966(2)^\circ$, $\beta = 90,343(3)^\circ$, $\gamma = 115,183(2)^\circ$, $V = 1188,2(2)\text{\AA}^3$, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч.}} = 5,046\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0463$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, совпала с рассчитанной по данным РСА.

Синтез $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ (XXVIII) [245]. 200 мг (0,984 ммоль) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 89 мг (0,988 ммоль) 1,3,5-тироксана были растворены в 5 мл воды и смешаны с 5 мл водного раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (200 мг, 0,093 ммоль). Полученный раствор оставили при комнатной температуре в закрытом флаконе. В течение 1 недели образовались красные октаэдрические кристаллы, которые были отделены от раствора фильтрованием и высушены на воздухе. Выход: 15 мг (9%). Кристалл для РСА был отобран непосредственно из массы вещества. Для $\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено: Н 0,54; О 5,18%; найдено: Н 0,61; О 5,09; S 15,27%. ЭДС: Re:Se = 6:7,8. ИК (см^{-1}): 721 ср, 879 ср, 1038 с, 1605 с, 2924 ср, 3400 ср, 3512 ср, 3543 ср. РСА: эмпирическая формула $\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Re}_6\text{Se}_8$, кубическая сингония, пр. гр. $P\bar{a}3$; $T = 173\text{K}$; $a = 12,084(4)\text{\AA}$, $V = 1764,7(10)\text{\AA}^3$, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч.}} = 6,982\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0389$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, совпала с рассчитанной по данным РСА.

Синтез $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2][\{\text{Ni}(\text{en})_2\}\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (XXIX) [246]. Раствор $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ (20 мг, 0,080 ммоль) в 3 мл воды наслаивали на раствор $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (20 мг, 0,011 ммоль) в 3 мл воды в тонкой стеклянной трубке. Через неделю образовавшиеся в результате реакции оранжевые кристаллы были извлечены из трубки и высушены на бумажном фильтре. Выход: 5 мг (23%). Для $\text{C}_8\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_{15}\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено: С 4,8; Н 2,8; N 5,6; S 12,9%; найдено: С 4,6; Н 2,9; N 5,4; S 13,1%. ЭДС: Ni:Re:S = 1,9:6:8,2. РСА: эмпирическая формула $\text{C}_8\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_{15}\text{Re}_6\text{S}_8$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 173\text{K}$; $a = 8,982(5)\text{\AA}$, $b = 9,135(5)\text{\AA}$, $c = 11,841(6)\text{\AA}$, $\alpha = 89,836(9)^\circ$, $\beta = 82,771(9)^\circ$, $\gamma = 78,140(9)^\circ$, $V = 943,0(8)\text{\AA}^3$, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч.}} = 3,514\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0382$.

Синтез $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XXX) [246]. Подобно XXIX кристаллы комплекса XXX были получены наслаиванием 3 мл водного раствора $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ (20 мг, 0,080) на раствор $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (20 мг, 0,011 ммоль) в 3 мл воды. Хорошо ограниченные зеленовато-желтые кристаллы были выделены через 1 неделю с момента наслаивания растворов. Выход: 6 мг (31%). Для $\text{C}_4\text{H}_{32}\text{CuN}_4\text{O}_{10}\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено: С 2,8; Н 1,9; N 3,2; S 14,8%; найдено: С 3,0; Н 2,0; N 3,3; S 15,2%. ЭДС: Cu:Re:S = 1,0:6:8,1. РСА: эмпирическая формула $\text{C}_4\text{H}_{32}\text{CuN}_4\text{O}_{10}\text{Re}_6\text{S}_8$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$; $T = 173\text{K}$; $a = 9,241(2)\text{\AA}$, $b = 13,663(3)\text{\AA}$, $c = 11,630(2)\text{\AA}$, $\beta = 111,345(4)^\circ$, $V = 1367,6(5)\text{\AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 4,210\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0437$.

Синтез $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]_{0,5}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (XXXI) [246]. Раствор $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2 \cdot (20 \text{ мг}, 0,080 \text{ ммоль})$ в 3 мл воды наслаивали на раствор $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (20 мг, 0,009 ммоль) в 3 мл воды в тонкой стеклянной трубке. На границе раздела растворов сразу же образовался мелкодисперсный хлопьевидный желтый осадок. Через 3 недели на стенках трубки над хлопьевидным осадком образовались оранжевые кристаллы. Кристаллы были отобраны пипеткой из раствора и высушены на бумажном фильтре. Выход: 3 мг (16%). Для $\text{C}_2\text{H}_{37}\text{N}_2\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{16}\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено: С 1,1; Н 1,8; N 1,3%; найдено: С 1,0; Н 1,6; N 1,0%. ЭДС: Ni:Re:Se = 0,5:6:7,9. PCA: эмпирическая формула $\text{C}_2\text{H}_{37}\text{N}_2\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{16}\text{Re}_6\text{Se}_8$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 173\text{K}$; $a = 9,375(2)\text{Å}$, $b = 9,577(2)\text{Å}$, $c = 18,269(4)\text{Å}$, $\alpha = 104,491(4)^\circ$, $\beta = 93,868(4)^\circ$, $\gamma = 104,863(3)^\circ$, $V = 1519,6(6)\text{Å}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 4,641 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0474$.

Синтез $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (XXXII) [247]. Избыток CsOH (1 г, 6,67 ммоль) добавляли к 25 мл красного водного раствора $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (200 мг, 0,083 ммоль). Раствор в плотно закрытом флаконе выдерживали при 100°C в течение 60 часов, затем медленно упаривали при нагревании до начала образования кристаллического осадка, после чего остужали до комнатной температуры. В результате был получен слой темно-красного кристаллического осадка в ~ 2 мл светло-желтого прозрачного раствора. Кристалл для PCA был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Осадок был отделен фильтрованием, промыт холодной водой и высушен на воздухе. Выход: 157 мг (77%). Данное соединение может быть количественно выделено из водного раствора в виде коричневого хлопьевидного осадка путем добавления этанола. ЭДС: Cs:Re:Os:Se = 2,9:5:1,1:6,9. ЭСП (нм, H_2O): 450пл, 345пл, 290пл, 270пл, 252. PCA: эмпирическая формула $\text{H}_{28}\text{Cs}_3\text{O}_{17}\text{OsRe}_5\text{Se}_8$, тетрагональная сингония, пр. гр. $P4_2/n$; $T = 173\text{K}$; $a = 18,675(3)\text{Å}$, $c = 9,483(4)\text{Å}$, $V = 3307,3(15)\text{Å}^3$, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч.}} = 4,924 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0531$.

Синтез $\text{K}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (XXXIII) [247]. Соединение XXXIII было получено аналогично XXXII, но путем проведения реакции $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с избытком KOH (400 мг, 7,13 ммоль). Выход: 108 мг (61%). Данное соединение может быть количественно выделено из водного раствора в виде коричневого хлопьевидного осадка путем добавления этанола. ЭДС: K:Re:Os:Se = 3,4:5:1,2:7,2. PCA: эмпирическая формула $\text{H}_{20}\text{K}_3\text{O}_{13}\text{OsRe}_5\text{Se}_8$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 173\text{K}$; $a = 8,715(2)\text{Å}$, $b = 12,332(2)\text{Å}$, $c = 14,422(3)\text{Å}$, $\alpha = 66,361(3)^\circ$, $\beta = 87,260(3)^\circ$, $\gamma = 84,785(3)^\circ$, $V = 1413,9(5)\text{Å}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 4,929 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0662$.

Синтез $\text{K}_2[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (XXXIV) [247]. Избыток KOH (200 мг, 3,57 ммоль) добавляли к 15 мл водного раствора $\text{Cs}_2[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]$ (100 мг, 0,045 ммоль). Раствор в плотно закрытом флаконе выдерживали при 100°C в течение 60 часов. Полученный

оранжевый раствор отфильтровывали от образовавшегося при нагревании аморфного коричневого осадка, затем медленно упаривали при нагревании до начала образования кристаллического осадка, после чего остужали до комнатной температуры. В результате был получен слой темно-оранжевого кристаллического осадка. Осадок был отделен фильтрованием, промыт холодной водой и высушен на воздухе. Выход: 26 мг (29%). Кристалл для РСА был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Данное соединение может быть количественно выделено из водного раствора в виде оранжевого хлопьевидного осадка путем добавления этанола. ЭДС: К:Re:Os:Se = 1,6:4:1,9:7,9. ЭСП (нм, H₂O): 490пл, 345пл, 290пл, 270пл, 252. РСА: эмпирическая формула H₁₂K₂O₉Os₂Re₄Se₈, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 173\text{K}$; $a = 8,227(2)\text{Å}$, $b = 8,325(2)\text{Å}$, $c = 18,209(6)\text{Å}$, $\alpha = 93,019(5)^\circ$, $\beta = 96,153(6)^\circ$, $\gamma = 118,509(4)^\circ$, $V = 1081,9(6)\text{Å}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 6,112\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0598$.

Синтез [Re₅OsSe₈](H₂O)₃(OH)₃·12H₂O (XXXV) [247]. 50 мг (0,020 ммоль) Cs₃[Re₅OsSe₈](OH)₆·11H₂O (XXXII) растворяли в 5 мл воды, полученный раствор оставляли на 10 дней при комнатной температуре в открытом флаконе. Образовавшийся при стоянии раствора оранжевый кристаллический осадок был отделен фильтрованием, промыт водой и высушен на воздухе. Выход: 18 мг (43%). Данное соединение может быть выделено количественно в виде коричневого хлопьевидного осадка путем нейтрализации щелочного водного раствора Cs₃[Re₅OsSe₈](OH)₆·11H₂O (XXXII) или K₃[Re₅OsSe₈](OH)₆·9H₂O (XXXIII). ЭДС: Re:Os:Se = 5:0,9:6,7. РСА: эмпирическая формула H₃₃O₁₈OsRe₅Se₈, тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}m$; $T = 173\text{K}$; $a = 15,089(2)\text{Å}$, $c = 15,089(2)\text{Å}$, $V = 2201,5(6)\text{Å}^3$, $Z = 3$; $\rho_{\text{выч.}} = 4,693\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0303$.

Синтез K₄[Re₆Se₈](N₃)₆·4H₂O (XXXVI) [248]. 500 мг (0,232 ммоль) K₄[Re₆Se₈](OH)₆·8H₂O растворяли в 10 мл воды. К раствору кластерного комплекса приливали 10 мл водного раствора NaN₃ (500 мг, 7,692 ммоль), и полученную смесь оставляли перемешиваться при комнатной температуре на 24 часа. Раствор упаривали до суха в вытяжном шкафу без нагревания, в результате чего образовалось оранжевое твердое вещество. Полученный кластерный комплекс был отделен от твердого образования, которое включало в себя NaOH и избыток NaN₃, посредством трех последовательных экстракций в ацетон. Соединение K₄[Re₆Se₈](N₃)₆·4H₂O было выделено в виде оранжевого кристаллического вещества медленным упариванием полученного при экстракции ацетонового раствора. Кристалл для РСА был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Выход: 504 мг (97%). ЭДС: К:Re:Se = 3,2:6:6,6. ЭСП (нм, H₂O) (ϵ , л моль⁻¹ см⁻¹): 267пл (40116), 246пл (66152), 214пл (99484). ИК (см⁻¹): 2060 (асимм. $\nu_{\text{N}_3^-}$). РСА: эмпирическая формула H₈K₄N₁₈O₄Re₆Se₈, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; $T = 150\text{K}$; $a = 9,0595(3)\text{Å}$, $b = 13,2457(4)\text{Å}$, $c = 13,2040(5)\text{Å}$, $\beta = 94,472(1)^\circ$, $V = 1579,65(9)\text{Å}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 4,67\text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0348$.

Синтез $K_4\{Re_6S_8\}(OOCN)_6$ (XXXVII) [249]. 500 мг (0,28 ммоль) $K_4\{Re_6S_8\}(OH)_6 \cdot 8H_2O$ растворяли в 50 мл воды. К полученному желтому прозрачному раствору с pH ~8 добавляли 10 мл концентрированной муравьиной кислоты, что привело к легкому помутнению раствора. Раствор перемешивали в течение 12 часов при комнатной температуре, при этом наблюдавшаяся после добавления кислоты взвесь растворилась с образованием желтого прозрачного раствора. Раствор был сконцентрирован на ротационном испарителе до ~5 мл и оставлен упариваться при комнатной температуре в открытом флаконе. В течение 10 дней на дне образовались желтые кубические кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Кристаллический осадок был отделен фильтрованием и высушен на воздухе. Выход: 325 мг (65%). Для $C_6H_6K_4O_{12}Re_6S_8$ вычислено: С 4,00; Н 0,34; S 14,25%; найдено: С 3,89; Н 0,12; S 13,98%. ЭДС: К:Re:S = 4,1:6:7,8. ЭСП (нм, H_2O) (ϵ , л моль⁻¹ см⁻¹): 407пл (841), 360пл (1691), 258пл (19027), 233пл (35454), 220 (72659). ИК (см⁻¹): 1616 (асимм. ν_{COO^-}), 1275 (симм. ν_{COO^-}), 404 (ν_{ReS}). ¹Н ЯМР (250 МГц, D_2O): δ = 8,64; 8,62; 8,60; 8,58; 8,41 (с, СН) м.д. РСА: эмпирическая формула $C_6H_6K_4O_{12}Re_6S_8$, кубическая сингония, пр. гр. $Pa\bar{3}$; $T = 298K$; $a = 17,6324(3)\text{Å}$, $V = 5481,94(16)\text{Å}^3$, $Z = 8$; $\rho_{\text{выч.}} = 4,362 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0208$.

Синтез $Cs_4\{Re_6S_8\}(OOCN)_6$ (XXXVIII) [249]. Цезиевая соль XXXVIII была получена аналогично калиевой соли XXXVII исходя из 100 мг (0,047 ммоль) $Cs_4\{Re_6S_8\}(OH)_6 \cdot 6H_2O$ (XXIII). Выход: 53 мг (51%). Для $C_6H_6Cs_4O_{12}Re_6S_8$ вычислено: С 3,31; Н 0,28; S 11,79%; найдено: С 3,30; Н 0,21; S 11,92%. ЭДС: Cs:Re:S = 3,8:6:7,9. ИК (см⁻¹): 1614 (асимм. ν_{COO^-}), 1242 (симм. ν_{COO^-}), 403 (ν_{ReS}). РСА: эмпирическая формула $C_6H_6Cs_4O_{12}Re_6S_8$, моноклиная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; $T = 293K$; $a = 9,523(4)\text{Å}$, $b = 14,625(6)\text{Å}$, $c = 11,240(5)\text{Å}$, $\beta = 107,620(7)^\circ$, $V = 1492,0(11)\text{Å}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 4,842 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0255$.

Синтез $K_4\{Re_6S_8\}(OOCCH_3)_6 \cdot 8H_2O$ (XXXIX) [250]. 500 мг (0,28 ммоль) $K_4\{Re_6S_8\}(OH)_6 \cdot 8H_2O$ растворяли в 50 мл воды. К полученному желтому прозрачному раствору добавляли 10 мл концентрированной уксусной кислоты, что привело к помутнению раствора. Раствор перемешивали в течение 12 часов при комнатной температуре, после чего отфильтровывали от нерастворившейся взвеси и упаривали до ~10 мл на ротационном испарителе. Полученный таким образом раствор оставляли упариваться при комнатной температуре в открытом флаконе. В течение 3 недель образовался оранжевый кристаллический осадок, который был отделен от раствора фильтрованием и высушен на воздухе. Кристалл для РСА был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Выход: 239 мг (42%). Для $C_{12}H_{34}K_4O_{20}Re_6S_8$ вычислено: С 7,11; Н 1,69; S 12,65%; найдено: С 6,96; Н 1,61; S 16,47%. ЭДС: К:Re:S = 4,1:6:7,7. ЭСП (нм, H_2O) (ϵ , л моль⁻¹ см⁻¹): 412пл (818),

360пл (1856), 261пл (18141), 235пл (32760), 221 (58415). ИК (cm^{-1}): 1585 и 1618 (асимм. ν_{COO^-}), 1306 (симм. ν_{COO^-}), 1369 (δ_{CH_3}), 409 (ν_{ReS}). ^1H ЯМР (250 МГц, D_2O): $\delta = 2,07$ и $1,93$ (с, CH_3) м.д. РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{K}_4\text{O}_{20}\text{Re}_6\text{Se}_8$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$; $T = 170\text{K}$; $a = 10,953(2)\text{\AA}$, $b = 16,663(3)\text{\AA}$, $c = 11,024(2)\text{\AA}$, $\beta = 94,285(3)^\circ$, $V = 2006,2(6)\text{\AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 3,358 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0412$.

Синтез $\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}\text{-транс-}\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_4(\text{OH})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XL) [251]. К раствору 1 г (0,47 ммоль) $\text{K}_4\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{OH})_6\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды добавляли 1 г (15,4 ммоль) KCN. Полученный оранжевый раствор кипятили в течение 2 часов, после чего добавили 1 г (6,7 ммоль) CsOH. Раствор упаривали при нагревании до объема ~ 2 мл. При остывании в растворе образовался кристаллический осадок. Кристаллы отделяли от раствора фильтрованием и высушивали на воздухе. Кристалл для РСА был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Выход: 0,8 г (73%). Для $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}\text{N}_4\text{O}_3\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено: С 2,07; Н 0,17; N 2,42%; найдено: С 2,12; Н 0,31; N 2,21%. ЭДС: Cs:K:Re:Se = 2,9:1,2:6:7,8. ЭСП (нм, H_2O) (ϵ , л моль $^{-1}$ см $^{-1}$): 450пл (662), 355пл (3074), 290пл (9772), 260пл (21193), 233пл (44688), 222 (45800). ЭСП (нм, 1М водный раствор KOH) (ϵ , л моль $^{-1}$ см $^{-1}$): 450пл (610), 360пл (3194), 290пл (11341), 260пл (23103), 235пл (45140). ИК (cm^{-1}): 2098 (ν_{CN}). РСА: эмпирическая формула $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}\text{N}_4\text{O}_3\text{Re}_6\text{Se}_8$, тетрагональная сингония, пр. гр. $I4/m$; $T = 103\text{K}$; $a = 17,4823(14)\text{\AA}$, $b = 19,430(2)\text{\AA}$, $V = 5938,3(10)\text{\AA}^3$, $Z = 8$; $\rho_{\text{выч.}} = 5,189 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0506$.

Синтез $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]_2\text{-транс-}\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_4(\text{OH})_2\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (XLI) [251]. Раствор 20 мг (0,009 ммоль) $\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_4(\text{OH})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XL) в 5 мл воды смешивали с раствором 20 мг (0,12 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл концентрированного водного раствора аммиака (25%). Полученный раствор оставили в закрытом флаконе. Через 1 неделю образовавшиеся в результате реакции черные кристаллы были отфильтрованы и высушены на фильтре. Кристалл для РСА был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Выход: 15 мг (72%). Для $\text{C}_4\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{N}_{14}\text{O}_{10}\text{Re}_6\text{Se}_8$ вычислено: С 2,06; Н 2,08; N 8,42%; найдено: С 2,02; Н 2,12; N 8,38%. ЭДС: Cu:Re:Se = 1,9:6:8,2. ИК (cm^{-1}): 2095 (ν_{CN}). РСА: эмпирическая формула $\text{C}_4\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{N}_{14}\text{O}_{10}\text{Re}_6\text{Se}_8$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$; $T = 103\text{K}$; $a = 12,1845(13)\text{\AA}$, $b = 8,6554(9)\text{\AA}$, $c = 19,2568(19)\text{\AA}$, $\beta = 91,081(2)^\circ$, $V = 2030,5(4)\text{\AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 3,809 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0433$.

Синтез $[(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4)_2\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_4(\text{OH})_2\}]$ (XLII) [251]. Раствор 20 мг (0,009 ммоль) $\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_4(\text{OH})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XL) в 5 мл воды смешивали с раствором 20 мг (0,12 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл 40% водного раствора метиламина. Полученный раствор оставили в закрытом флаконе. Через 1 неделю образовавшиеся в результате реакции черные кристаллы были отфильтрованы и высушены на фильтре. Кристалл для РСА был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Выход: 5 мг (25%). Для

$C_{12}H_{42}Cu_2N_{12}O_2Re_6S_8$ вычислено: С 6,37; Н 1,87; N 7,43%; найдено: С 6,32; Н 1,94; N 7,36%. ЭДС: Cu:Re:Se = 1,9:6:7,8. ИК (cm^{-1}): 2106 (ν_{CN}). PCA: эмпирическая формула $C_{12}H_{42}Cu_2N_{12}O_2Re_6S_8$, ромбическая сингония, пр. гр. $Cmcm$; $T = 103K$; $a = 19,816(4)\text{\AA}$, $b = 14,611(3)\text{\AA}$, $c = 13,751(3)\text{\AA}$, $V = 3981,2(13)\text{\AA}^3$, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч.}} = 3,775 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0743$.

Синтез $Cs_{2,67}K_{1,33}\text{-транс-}\{Re_6S_8\}(CN)_2(OH)_4\cdot 4H_2O$ (XLIII) [252]. К раствору 1 г (0,563 ммоль) $K_4\{Re_6S_8\}(OH)_6\cdot 8H_2O$ в 20 мл воды добавляли 1 г (15,357 ммоль) KCN. Полученный оранжевый раствор кипятили в течение 2 часов, после чего добавили 1 г (6,670 ммоль) CsOH. Раствор упаривали при нагревании до объема ~ 5 мл. При остывании в растворе образовался кристаллический осадок красного цвета. Кристаллы отделяли от раствора фильтрованием и высушивали на воздухе. Кристалл для PCA был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Выход: 0,7 г (63%). Для $C_2H_{12}N_2O_8Cs_{2,67}K_{1,33}Re_6S_8$ вычислено: С 1,2; Н 0,6; N 1,4; S 13,0%; найдено: С 1,0; Н 0,7; N 1,1; S 12,5%. ЭДС: Cs:K:Re:S = 3,3:1,6:6:7,2. ЭСП (нм, 1М водный раствор H_2SO_4) (ϵ , л моль $^{-1}$ см $^{-1}$): 360пл (1664), 266пл (10177), 238пл (20570). ЭСП (нм, 1М водный раствор KOH) (ϵ , л моль $^{-1}$ см $^{-1}$): 428пл (455), 352пл (2801), 238пл (34502). ИК (cm^{-1}): 3490сл, 3411сл ($\nu_{OH_{aq}}$), 3239ср, 2107с (ν_{CN}), 1730сл, 1625ср ($\delta_{\text{нон}}$), 1590ср ($\delta_{\text{нон}}$), 1396ср, 1301ср, 1011сл, 833сл, 743сл, 684сл, 415ср (ν_{ReS}). PCA: эмпирическая формула $C_2H_{12}N_2O_8Cs_{2,67}K_{1,33}Re_6S_8$, кубическая сингония, пр. гр. $Pm\bar{3}m$; $T = 120K$; $a = 13,5676(13)\text{\AA}$, $V = 2497,5(4)\text{\AA}^3$, $Z = 3$; $\rho_{\text{выч.}} = 3,934 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0433$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма, записанная с массы вещества, совпадала с рассчитанной по данным PCA.

Синтез $[Cu(NH_3)_4]_2\text{-транс-}\{Re_6S_8\}(CN)_2(OH)_4\cdot 2H_2O$ (XLIV) [252]. Раствор 20 мг (0,011 ммоль) $Cs_{2,67}K_{1,33}\{Re_6S_8\}(CN)_2(OH)_4\cdot 4H_2O$ (XLIII) в 5 мл воды смешивали с раствором 20 мг (0,117 ммоль) $CuCl_2\cdot 2H_2O$ в 5 мл концентрированного водного раствора аммиака (25%). Полученный раствор оставили в закрытом флаконе. Через 1 неделю образовавшиеся в результате реакции черные кристаллы были отфильтрованы и высушены на фильтре. Кристалл для PCA был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Выход: 13 мг (66%). Для $C_2H_{32}N_{10}O_6Cu_2Re_6S_8$ вычислено: С 1,3; Н 1,8; N 7,8; S 14,3%; найдено: С 1,2; Н 2,0; N 7,6; S 13,8%. ЭДС: Cu:Re:S = 2,2:6:7,8. ИК (cm^{-1}): 3536ср, 3437сл ($\nu_{OH_{aq}}$), 3307сл (ν_{NH}), 3152сл (ν_{NH}), 2924ср, 2856сл, 2112с (ν_{CN}), 1730с, 1600с ($\delta_{\text{нон}}$), 1467ср, 1402ср, 1234с, 1076сл, 845ср (δ_{CH_2}), 703ср, 466ср, 407ср (ν_{ReS}). PCA: эмпирическая формула $C_2H_{32}N_{10}O_6Cu_2Re_6S_8$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 173K$; $a = 8,5493(6)\text{\AA}$, $b = 9,3230(6)\text{\AA}$, $c = 11,1684(7)\text{\AA}$, $\alpha = 92,188(5)^\circ$, $\beta = 111,206(6)^\circ$, $\gamma = 101,782(6)^\circ$, $V = 806,27(9)\text{\AA}^3$, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч.}} = 3,693 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0455$.

Синтез $\text{транс-}\{Re_6S_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(CN)_2\cdot 2H_2O$ (XLV) [252]. К раствору 240 мг (0,122 ммоль) $Cs_{2,67}K_{1,33}\{Re_6S_8\}(CN)_2(OH)_4\cdot 4H_2O$ (XLIII) в 5 мл воды добавляли 0,5 мл

1M H₂SO₄. В результате образовался желтый осадок, который отделяли центрифугированием, промывали водой и высушивали на фильтре на воздухе. В результате было получено 200 мг желтого рассыпчатого вещества. Для выделенного малорастворимого в воде вещества была предположена формула « $\{Re_6S_8\}(CN)_2(H_2O)_4$ », что подтвердилось элементным анализом: для C₂H₈N₂O₄Re₆S₈ вычислено: С 1,6; Н 0,5; N 1,9; S 17,1%; найдено: С 1,5; Н 0,7; N 1,8; S 16,8%; ЭДС показал отсутствие калия и цезия в образце. Соединение **XLV** синтезировали посредством взаимодействия 200 мг (~0,133 ммоль) полученного желтого порошка « $\{Re_6S_8\}(CN)_2(H_2O)_4$ » с расплавом 320 мг 3,5-Ме₂PzH (3,328 ммоль) в запаянной стеклянной ампуле при 180°C в течение 48 часов, после чего ампулу охлаждали до комнатной температуры со скоростью 20°C/ч. Образовавшиеся на стенках ампулы красные кристаллы отмывали диэтиловым эфиром от избытка 3,5-Ме₂PzH и 0,1 М водным раствором КОН от непрореагировавшего $\{Re_6S_8\}(CN)_2(H_2O)_4$. Выход: 140 мг (62% в пересчете на Cs_{2,67}K_{1,33}[\mathit{Re}_6S_8\}(CN)_2(OH)_4\cdot 4H_2O). Для C₂₂H₃₆N₁₀O₂Re₆S₈ вычислено: С 14,3; Н 2,0; N 7,5; S 13,9%; найдено: С 14,4; Н 2,0; N 7,6; S 13,8%. ЭСП (нм, ДМФ) (ϵ , л моль⁻¹ см⁻¹): 430пл (623), 325пл (11096). ИК (см⁻¹): 3382ср ($\nu_{OH(aq)}$), 3289сл, 3132сл, 2921сл, 2852сл, 2105с (ν_{CN}), 1598с (δ_{NOH}), 1570с (δ_{NOH}), 1518сл, 1268ср, 1150ср, 1023сл, 807ср, 723сл, 618сл, 413ср (ν_{ReS}). РСА: эмпирическая формула C₂₂H₃₆N₁₀O₂Re₆S₈, моноклинная сингония, пр. гр. P2₁/n; T = 150K; a = 11,0552(10)Å, b = 12,0620(12)Å, c = 14,0743(15)Å, β = 97,116(3)°, V = 1862,3(3)Å³, Z = 2; $\rho_{выч.}$ = 3,292 г/см³; R₁ = 0,0255.

Синтез (Bu₄N)₄-транс-[\mathit{Re}_6S_8\}(CN)_4(OH)_2\cdot Bu_4NOH (XLVI) [253]. К 7 мл водного раствора 100 мг (0,053 ммоль) Cs_{1,68}K_{2,32}[\mathit{Re}_6S_8\}(CN)_4(OH)_2\cdot 2H_2O добавляли 2 мл водного раствора 71 мг (0,209 ммоль) Bu₄NHSO₄. Полученный раствор доводили до pH ~ 13 с помощью 2M водного раствора КОН и затем упаривали при комнатной температуре досуха. Полученное желтое твердое вещество растворяли в хлористом метиле, получив мутный оранжевый раствор. Нерастворившийся в хлористом метиле избыток MOH и M₂SO₄ (M = Cs, K) отфильтровывали, и фильтрат упаривали на воздухе. В результате было получено оранжевое мелкокристаллическое вещество. Выход: 129 мг (92% в пересчете на (Bu₄N)₄-транс-[\mathit{Re}_6S_8\}(CN)_4(OH)_2\cdot Bu_4NOH). Для C₈₄H₁₈₃N₉O₃Re₆S₈ вычислено: С 36,81; Н 6,73; N 4,60; S 9,36%; найдено: С 36,79; Н 6,78; N 4,60; S 9,20%. ИК (см⁻¹): 407 (ν_{ReS}), 2116 (ν_{CN}), 3669 (ν_{OH}), колебания Bu₄N⁺: 739, 798, 883, 1027, 1066, 1150, 1275, 1382, 1482, 2873, 2962, 3435.

Синтез (Ph₄P)₃-транс-[\mathit{Re}_6S_8\}(CN)_4(OH)(H_2O)]\cdot 3,5H_2O (XLVII) [253]. 2 мл водного раствора 79 мг (0,211 ммоль) Ph₄PCl добавляли к 8 мл водного раствора 100 мг (0,053 ммоль) Cs_{1,68}K_{2,32}[\mathit{Re}_6S_8\}(CN)_4(OH)_2], который был предварительно доведен до pH ~ 7 с помощью 0,1M водного раствора серной кислоты. В результате незамедлительно образовался желтый осадок, который был отделен фильтрованием, промыт 3 раза водой и высушен на воздухе. Выход: 130 мг (98%). Для C₇₆H₇₀N₄O_{5,5}P₃Re₆S₈ вычислено: С 35,08; Н 2,71;

N 2,15; S 9,86; найдено: C 34,99; H 2,65; N 2,19; S 9,58. ЭДС: P:Re:S = 3,1:6:7,8. ИК (cm^{-1}): 413 (ν_{ReS}), 2118 (ν_{CN}), 1612 ($\delta_{\text{НОН}}$), 3450 ($\nu_{\text{ОН}}$), колебания Ph_4P^+ : 526, 617, 687, 722, 753, 995, 1025, 1164, 1187, 1270, 1314, 1436, 1482, 1586. Кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, получали медленным упариванием доведенного до pH ~ 7 раствора Ph_4PCl и $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$ в смеси вода-ацетонитрил (1: 1). РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{76}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_{5,5}\text{P}_3\text{Re}_6\text{S}_8$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 173\text{K}$; $a = 14,6712(13)\text{\AA}$, $b = 23,582(2)\text{\AA}$, $c = 24,251(2)\text{\AA}$, $\alpha = 106,188(2)^\circ$, $\beta = 93,211(2)^\circ$, $\gamma = 95,361(2)^\circ$, $V = 7992,6(12)\text{\AA}^3$, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,137 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0847$.

Синтез $(\text{Bu}_4\text{N})_3$ -транс- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XLVIII) [253]. 2 мл водного раствора 53 мг (0,165 ммоль) Bu_4NHSO_4 добавляли к 8 мл водного раствора 100 мг (0,053 ммоль) $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$, который был предварительно доведен до pH ~ 7 с помощью 0,1М водного раствора серной кислоты. В результате незамедлительно образовался желтый осадок, который был отделен фильтрованием, промыт 3 раза водой и высушен на воздухе. Выход: 105 мг (90%). Для $\text{C}_{52}\text{H}_{115}\text{N}_7\text{O}_4\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено: C 27,44; H 5,09; N 4,31; S 11,27; найдено: C 27,50; H 5,01; N 4,39; S 11,35. ИК (cm^{-1}): 413 (ν_{ReS}), 2113 (ν_{CN}), 1627 ($\delta_{\text{НОН}}$), 3411 ($\nu_{\text{ОН}}$), 3675 ($\nu_{\text{ОН-}}$), колебания Bu_4N^+ : 739, 800, 884, 926, 1029, 1062, 1108, 1152, 1277, 1382, 1483, 2874, 2937, 2961. Кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, получали медленным упариванием доведенного до pH ~ 7 раствора Bu_4NHSO_4 и $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$ в смеси вода-ацетонитрил (1: 1). РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{52}\text{H}_{115}\text{N}_7\text{O}_4\text{Re}_6\text{S}_8$, тетрагональная сингония, пр. гр. $P4/ncc$; $T = 293\text{K}$; $a = 27,2165(6)\text{\AA}$, $c = 39,1045(14)\text{\AA}$, $V = 28966,2(14)\text{\AA}^3$, $Z = 16$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,088 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0679$.

Синтез $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{K}$ -транс- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XLIX) [253]. Несколько кристаллов соединения XLIX были получены на стенках тонкой стеклянной трубки путем наслаивания 2 мл 0,01М водного раствора Bu_4NHSO_4 на 3 мл 0,001М водного раствора $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$, который был предварительно доведен до pH ~ 7 с помощью 0,1М водного раствора серной кислоты. ЭДС: K:Re:S = 0,9:6:8,1. РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{36}\text{H}_{87}\text{KN}_6\text{O}_8\text{Re}_6\text{S}_8$, ромбическая сингония, пр. гр. $Cmca$; $T = 150\text{K}$; $a = 19,3630(6)\text{\AA}$, $b = 16,7715(5)\text{\AA}$, $c = 18,9412(5)\text{\AA}$, $V = 6151,1(3)\text{\AA}^3$, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,316 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0572$.

Синтез $(\text{Bu}_4\text{N})_2$ -транс- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (L) [253]. 2 мл водного раствора 53 мг (0,165 ммоль) Bu_4NHSO_4 добавляли к 10 мл раствора 100 мг (0,053 ммоль) $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$ в 0,1М серной кислоте. В результате незамедлительно образовался желтый осадок, который был отделен фильтрованием, промыт 3 раза водой и высушен на воздухе. Выход: 101 мг (95% в пересчете на $(\text{Bu}_4\text{N})_2$ -транс- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$). Для $\text{C}_{36}\text{H}_{76}\text{N}_6\text{O}_2\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено: C 21,63; H 3,83; N 4,20; S 12,83; найдено: C 21,65; H 3,92;

N 4,21; S 12,69. ИК (cm^{-1}): 414 (ν_{ReS}), 2116 (ν_{CN}), 1625 ($\delta_{\text{НОН}}$), 3430 ($\nu_{\text{ОН}}$), колебания $\text{Вu}_4\text{N}^+$: 737, 795, 880, 1028, 1063, 1108, 1150, 1279, 1379, 1465, 2871, 2932, 2959.

Синтез $\text{Na}_{10}\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{SO}_3)_6 \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ (LI). 2 г (1,18 ммоль) $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (данное малорастворимое соединение было получено нейтрализацией водного раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [245]) добавляли к раствору 3,5 г (27,78 моль) Na_2SO_3 в 25 мл воды, далее раствор кипятили в течение 2 часов. Полученный в результате ярко оранжевый раствор упаривали до ~5 мл и медленно остужали до комнатной температуры. При остывании на дне стакана количественно образовался красный кристаллический осадок, который был отфильтрован, промыт 2 раза малыми порциями холодной воды и высушен на фильтре. Кристалл для РСА был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Выход: 2,65 г (82%). ЭДС: Na:Re:S = 9,6:6:14,1. ЭСП (нм, H_2O) (ϵ , л моль $^{-1}$ cm^{-1}): 365пл (2243), 253 (40032), 220 (84501). ИК (cm^{-1}): 3410с ($\nu_{\text{ОНaq}}$), 1637ср ($\delta_{\text{НОН}}$), 417сл (ν_{ReS}), колебания лиганда SO_3^{2-} : 1051с ($\nu_3(\text{E})$), 969с ($\nu_1(\text{A}_1)$), 642ср ($\nu_2(\text{A}_1)$), 502сл ($\nu_4(\text{E})$). ТГА: образец начинает терять массу сразу же при помещении его в ток гелия; потеря массы прекращается около 220°C и составляет 23,2%, что соответствует ~35 молекулам воды на формульную единицу. РСА: эмпирическая формула $\text{H}_{74}\text{Na}_{10}\text{O}_{55}\text{Re}_6\text{S}_{14}$, гексагональная сингония, пр. гр. $P6_322$; $T = 173\text{K}$; $a = 12,9846(10)\text{\AA}$, $c = 22,787(4)\text{\AA}$, $V = 3327,1(7)\text{\AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,746 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0411$.

Синтез $\text{Na}_{10}\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{SO}_3)_6 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (LII). 2,44 г (1,18 ммоль) $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (данное малорастворимое соединение было получено нейтрализацией водного раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [245]) добавляли к раствору 3,5 г (27,78 моль) Na_2SO_3 в 25 мл воды, далее раствор кипятили в течение 2 часов. Полученный ярко оранжевый раствор упаривали до ~5 мл и медленно остужали до комнатной температуры. При остывании на дне стакана количественно образовался красный кристаллический осадок, который был отфильтрован, промыт 2 раза малыми порциями холодной воды и высушен на фильтре. Кристалл для РСА был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Выход: 3,09 г (84%). ЭДС: Na:Re:Se:S = 9,4:6:7,6:6,1. ЭСП (нм, H_2O) (ϵ , л моль $^{-1}$ cm^{-1}): 391пл (2261), 350пл (3462), 230 (83262). ИК (cm^{-1}): 3395с ($\nu_{\text{ОНaq}}$), 1647ср ($\delta_{\text{НОН}}$), колебания лиганда SO_3^{2-} : 1048с ($\nu_3(\text{E})$), 962с ($\nu_1(\text{A}_1)$), 635ср ($\nu_2(\text{A}_1)$), 496сл ($\nu_4(\text{E})$). ТГА: образец начинает терять массу сразу же при помещении его в ток гелия; потеря массы прекращается около 220°C и составляет 20,2%, что соответствует ~35 молекулам воды на формульную единицу. РСА: эмпирическая формула $\text{H}_{72}\text{Na}_{10}\text{O}_{54}\text{Re}_6\text{S}_6\text{Se}_8$, гексагональная сингония, пр. гр. $P6_322$; $T = 173\text{K}$; $a = 13,0121(12)\text{\AA}$, $c = 22,814(4)\text{\AA}$, $V = 3345,2(9)\text{\AA}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 3,085 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0387$.

Синтез *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{bpy})_4\} \cdot \text{bpy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XLIII) [254]. Смесь 8,45 г (54,1 моль) 4,4-бипиридина, 120 мг (0,068 ммоль) $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и 12 мл воды помещали во фторопластовый контейнер, который закрывали крышкой и выдерживали при 95°C в течение 7 дней. Образовавшийся в результате кристаллический осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и этанолом и высушивали на воздухе. Кристалл для РСА был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Выход: 79 мг (51%). ЭДС: Re:S = 6:7,7. РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Re}_6\text{S}_8$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 150\text{K}$; $a = 8,7523(2)\text{Å}$, $b = 9,2522(2)\text{Å}$, $c = 18,1328(4)\text{Å}$, $\alpha = 76,6786(9)^\circ$, $\beta = 80,8282(10)^\circ$, $\gamma = 82,2296(9)^\circ$, $V = 1403,15(5)\text{Å}^3$, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,666 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,040$.

Синтез *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{apy})_4\} \cdot 2\text{apy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (LIV) [254]. Смесь 7,68 г (81,6 ммоль) 4-аминопиридина, 120 мг (0,068 ммоль) $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и 12 мл воды помещали во фторопластовый контейнер, который закрывали крышкой и выдерживали при 95°C в течение 7 дней. Образовавшийся в результате кристаллический осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и этанолом и высушивали на воздухе. Кристалл для РСА был отобран непосредственно из выделившегося осадка. Выходы: 49 мг (37%). ЭДС: Re:Se = 6:7,5. РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Re}_6\text{S}_8$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$; $T = 150\text{K}$; $a = 9,795(3)\text{Å}$, $b = 14,5236(4)\text{Å}$, $c = 15,9768(5)\text{Å}$, $\beta = 99,598(2)^\circ$, $V = 2241,0(7)\text{Å}^3$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,950 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,051$.

Синтез $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3,5\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (LV) [255]. 200 мг (0,113 ммоль) $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и 200 мг (1,679 моль) 1*H*-бензотриазола (1*H*-BTA) загружали в стеклянную ампулу, которую затем запаивали и выдерживали в печи при 150°C в течение 48 часов, после чего остужали с печью до комнатной температуры. Застывший плав растворяли в 100 мл горячего этанола, и полученный оранжевый раствор отфильтровывали от нерастворимых примесей. Раствор упаривали при нагревании до начала образования оранжевого кристаллического осадка и остужали. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выходы: 253 мг (91%). Кристалл для РСА был отобран непосредственно из образовавшегося при упаривании этанольного раствора осадка. Для $\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{K}_4\text{N}_{18}\text{O}_{7,5}\text{Re}_6\text{S}_8$ вычислено: C 20,9; H 2,2; N 10,2; S 10,4%; найдено: C 20,2; H 1,8; N 10,5; S 10,6%. ЭДС: K:Re:S = 4,2:6:8,1. ЭСП (нм, MeCN) (ϵ , л моль⁻¹ см⁻¹): 330пл (27850), 297пл (44800), 279пл (59150), 273пл (62700), 250пл (66600), 211 (205000). ЭСП (нм, 0,1 М водный раствор KOH) (ϵ , л моль⁻¹ см⁻¹): 330пл (25450), 297пл (42500), 279пл (60100), 274 (61950). В ИК-спектре наблюдается набор пиков, относящихся к бензотриазолат лиганду. РСА: эмпирическая формула $\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{K}_4\text{N}_{18}\text{O}_{7,5}\text{Re}_6\text{S}_8$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; $T = 150\text{K}$; $a = 11,8923(4)\text{Å}$, $b = 13,1430(4)\text{Å}$, $c = 13,7070(4)\text{Å}$, $\alpha = 64,751(1)^\circ$, $\beta = 66,522(1)^\circ$, $\gamma = 75,384(1)^\circ$, $V = 1768,52(10)\text{Å}^3$, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,321 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0307$.

Синтез $K_{2,75}H_{1,25}\{Re_6Se_8\}(BTA)_6 \cdot 3EtOH \cdot 7H_2O$ (LVI) [255]. 200 мг (0,093 ммоль) $K_4\{Re_6Se_8\}(OH)_6 \cdot 8H_2O$ и 200 мг (1,679 моль) 1*H*-бензотриазола (1*H*-BTA) загружали в стеклянную ампулу, которую затем запаивали и выдерживали в печи при 150°C в течение 48 часов, после чего остужали с печью до комнатной температуры. Застывший плав растворяли в 100 мл горячего этанола, и полученный оранжевый раствор отфильтровывали от нерастворимых примесей. Раствор упаривали при нагревании до начала образования оранжевого кристаллического осадка и остужали. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выходы: 230 мг (88%). Кристалл для РСА был отобран непосредственно из образовавшегося при упаривании этанольного раствора осадка. Для $C_{42}H_{57,25}K_{2,75}N_{18}O_{10}Re_6Se_8$ вычислено: С 17,8; Н 2,0; N 8,9%; найдено: С 17,9; Н 1,9; N 8,8%. ЭДС: К:Re:Se = 2,6:6:7,9. ЭСП (нм, MeCN) (ϵ , л моль⁻¹ см⁻¹): 340пл (15750), 310пл (28150), 282пл (63250), 276 (64500), 258пл (72700), 251 (74950), 211пл (200550). ЭСП (нм, 0,1 М водный раствор KOH) (ϵ , л моль⁻¹ см⁻¹): 340пл (13050), 310пл (24950), 282пл (66050), 274 (70950). В ИК-спектре наблюдается набор пиков, относящихся к бензотриазолат лиганду. РСА: эмпирическая формула $C_{42}H_{57,25}K_{2,75}N_{18}O_{10}Re_6Se_8$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; $T = 150K$; $a = 15,3922(4)\text{\AA}$, $b = 21,7391(5)\text{\AA}$, $c = 23,2431(6)\text{\AA}$, $\beta = 92,9350(10)^\circ$, $V = 7767,2(3)\text{\AA}^3$, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч.}} = 2,421 \text{ г/см}^3$; $R_1 = 0,0387$.

Синтез $\{Re_6S_8\}(1H-BTA)_4(BTA)_2$ (LVII) и $\{Re_6Se_8\}(1H-BTA)_4(BTA)_2$ (LVIII) [255]. Малорастворимые в воде соединения LVII и LVIII были получены с количественным выходом в виде оранжевых мелкодисперсных порошков путем подкисления водных растворов калиевых солей LV и LVI соответственно 0,1 М раствором соляной кислоты до pH ~ 2. Осадок был отделен от раствора центрифугированием и высушен в сушильном шкафу при 120°C в течение 1 часа. Для $C_{36}H_{28}N_{18}Re_6S_8$ (LVII) вычислено: С 20,7; Н 1,4; N 12,1; S 12,3%; найдено: С 21,1; Н 1,6; N 12,5; S 11,8%. Для $C_{36}H_{28}N_{18}Re_6Se_8$ (LVIII) вычислено: С 17,6; Н 1,1; N 10,2%; найдено: С 18,0; Н 1,4; N 10,5%. ЭДС показал отсутствие калия и хлора в образцах соединений LVII и LVIII.

Синтез $\{Re_6Se_8\}(TBP)_4(MAC)_2$ (LIX) [256]. 150 мг (0,065 ммоль) *транс*- $\{Re_6Se_8\}(TBP)_4(OH)_2$ и 111 мкл (1,31 ммоль) метакриловой кислоты (HMAC) загружали в круглодонную колбу с 25 мл хлорбензола, нагревали с обратным холодильником в атмосфере аргона до кипения растворителя и выдерживали при этих условиях в течение 48 часов. После реакции выделившийся при остывании в осадок оранжевый продукт реакции был отфильтрован и промыт пятью порциями воды по 20 мл. Выход: 133 мг (60%). Для $C_{44}H_{70}N_4O_8Re_6Se_8$ вычислено: С 20,87; Н 2,79; N 2,21%; найдено: С 20,91; Н 2,85; N 2,18%. ИК (см⁻¹): 1650сл (симм. $\nu_{C=C}$), 1614с (асим. $\nu_{C=O}$), 1335с (симм. $\nu_{C=O}$); наблюдается набор пиков, относящихся к ТВР-лиганду. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): $\delta = 9,64$ (д, $J = 6,7$ Гц, 8H; 4 × H^{орто} пиридин); 7,09 (д, $J = 6,7$ Гц, 8H; 4 × H^{мета} пиридин); 5,99 (с, 2H; 2 × CH₂); 5,29

(с, 2H; 2 × CH₂); 2,00 (с, 6H; 2 × CH₃); 1,26 (с, 36H; 12 × –CH₃) м.д. ¹³C ЯМР (125,76 МГц, CDCl₃): δ = 18,10; 19,78; 30,18; 35,27; 121,72; 135,42; 140,78; 160,79; 164,58; 174,55 м.д.

Синтез [{Re₆S₈}(TBP)₄(VB)₂] (LX) [257]. В круглодонной колбе в 30 мл хлорбензола растворили 390 мг (0,200 ммоль) *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2$]. К полученному раствору добавили 400 мг (2,70 ммоль) 4-винилбензойной кислоты (HVB). Колбу нагревали до 90°C и выдерживали при данной температуре в течение 48 часов, после чего растворитель удаляли на ротационном испарителе, оставшееся в колбе твердое вещество было трижды промыто диэтиловым эфиром (порциями по 30 мл) с воздействием ультразвуком, отделено в виде оранжевого порошка центрифугированием и высушено в эксикаторе. Выход: 424 мг (96%). Для C₅₄H₆₆N₄O₄Re₆S₈ вычислено: С 29,4; Н 3,0; N 2,5%; найдено: С 29,0; Н 3,1; N 2,5%. ЭСИ-МС (+) (m/z, MeOH с добавлением NaI): 2061,6 (рассчитано для [$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})$]⁺ 2061,7); 2095,6 (рассчитано для Na[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_3(\text{VB})_2$]⁺ 2096,7); 2231,6 (рассчитано для Na[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2$]⁺ 2231,8). ЭСП (нм, CH₂Cl₂) (ε, л моль⁻¹ см⁻¹): 268 (5,7·10⁴), 239пл (5,4·10⁴). ИК (см⁻¹): 2962с, 2926ср, 2867сл, 1637с, 1616с, 1560сл, 1496ср, 1458сл, 1417ср, 1383сл, 1365ср, 1314с, 1299с, 1227ср, 1174ср, 1129ср, 1065ср, 1025ср, 911сл, 862сл, 843сл, 830ср, 786сл, 767сл, 748сл, 716сл. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 9,39 (д, J = 6,5 Гц, 8H; 4 × H^{орто} пиридин); 8,12 (д, J = 8,2 Гц, 4H; 2 × H² винилбензоат); 7,39 (д, J = 8,2 Гц, 4H; 2 × H³ винилбензоат); 7,21 (д, J = 6,5 Гц, 8H; 4 × H^{мета} пиридин); 6,75 (дд, J = 10,6 и 7,0 Гц, 2H; 2 × CH); 5,79 (д, J = 17,5 Гц, 2H; 2 × CHH); 5,26 (д, J = 11,1 Гц, 2H; 2 × CHH); 1,27 (с, 36H; 12 × CH₃) м.д. ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 30,22; 35,28; 114,5; 121,8; 126,1; 130,3; 134,1; 136,9; 139,4; 160,9; 164,4; 174,2 м.д.

Синтез [{Re₆Se₈}(TBP)₄(VB)₂] (LXI) [257]. В круглодонной колбе в 30 мл хлорбензола растворили 460 мг (0,200 ммоль) *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2$]. К полученному раствору добавили 400 мг (2,70 ммоль) 4-винилбензойной кислоты. Колбу нагревали до 90°C и выдерживали при данной температуре в течение 48 часов, после чего растворитель отделяли на ротационном испарителе, оставшееся в колбе твердое вещество было трижды промыто диэтиловым эфиром (порциями по 30 мл) с воздействием ультразвуком, отделено в виде оранжевого порошка центрифугированием и высушено в эксикаторе. Выход: 475 мг (92%). Для C₅₄H₆₆N₄O₄Re₆Se₈ вычислено: С 25,1; Н 2,6; N 2,2%; найдено: С 25,4; Н 2,7; N 2,2%. ЭСИ-МС (+) (m/z, MeOH с добавлением NaI): 2437,1 (рассчитано для [$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})$]⁺ 2436,9); 2471,6 (рассчитано для Na[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_3(\text{VB})_2$]⁺ 2471,8); 2607,2 (рассчитано для Na[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2$]⁺ 2607,0). ЭСП (нм, CH₂Cl₂) (ε, л моль⁻¹ см⁻¹): 268 (2,9·10⁵), 236 (2,4·10⁵). ИК (см⁻¹): 2963с, 2926ср, 2868сл, 1636с, 1615с, 1560сл, 1496ср, 1459сл, 1417ср, 1383сл, 1365ср, 1314с, 1298с, 1227ср, 1174ср, 1129ср, 1065ср, 1025ср, 1016сл, 909сл, 862сл, 843сл, 830ср, 787сл, 766сл, 748сл, 715сл.

¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 9,65 (д, J = 6,6 Гц, 8H; 4 × Н^{орто} пиридин); 8,09 (д, J = 8,3 Гц, 4H; 2 × Н² винилбензоат); 7,49 (д, J = 8,3 Гц, 4H; 2 × Н³ винилбензоат); 7,09 (д, J = 6,6 Гц, 8H; 4 × Н^{мета} пиридин); 6,75 (дд, J = 10,7 и 6,6 Гц, 2H; 2 × СН); 5,79 (д, J = 17,4 Гц, 2H; 2 × СНН); 5,26 (д, J = 10,6 Гц, 2H; 2 × СНН); 1,26 (с, 36H; 12 × СН₃) м.д. ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 30,26; 35,26; 114,3; 122,0; 125,5; 130,1; 135,0; 137,0; 139,2; 160,9; 164,4; 172,8 м.д.

2.4.3. Получение органических полимерных материалов, содержащих люминесцентные октаэдрические кластерные комплексы

Получение сополимера метилметакрилата с [{Re₆Se₈}(TBP)₄(MAC)₂] (LXII) [256].

Полимерные образцы [{Re₆Se₈}(TBP)₄(MAC)₂]@PMMA получали, используя две альтернативные методики:

1. Растворный метод: смесь 50 г метилметакрилата (ММА), 250 мг (0,5 мас.% в пересчете на ММА) азобисизобутиронитрила (AIBN) и 100 мл CH₂Cl₂ загружали в автоклав, продували аргоном, закрытый автоклав нагревали до 80°C и выдерживали в течение 5 часов. После остывания в автоклав добавляли 500 мг (1 мас.%) соединения [{Re₆Se₈}(TBP)₄(MAC)₂] (LIX) и, с целью сополимеризации кластерного комплекса с образовавшимся на первой стадии цепями полиметилметакрилата, выдерживали закрытый автоклав при 80°C в течение 15 часов. Образовавшийся полимер в виде порошка был осажден из раствора метанолом. Полученный порошок LXII отфильтрован и промыт на фильтре от избытка ММА несколькими порциями метанола. Также по аналогичной методике (выдерживание в автоклаве при 80°C смеси 50 г ММА, 250 мг AIBN и 100 мл CH₂Cl₂ в течение 18 часов с последующим выделением в осадок продукта реакции добавлением метанола) был получен порошковый образец полиметилметакрилата, не содержащий кластерный комплекс.

2. Прямой метод: в 4 пробирки загружали по 1,5 г ММА. В три пробирки добавляли 0,375, 0,75 и 1,5 мг соединения LIX, что соответствует 0,025, 0,05 и 0,1 мас.%. Пробирки выдерживали в ультразвуковой бане при температуре 60°C в течение 2 часов. В каждую пробирку добавляли по 7,5 мг (0,5 мас.%) AIBN, выдерживали в ультразвуковой бане при температуре 60°C в течение 4 часов и затем дополнительно 24 часа в печи, нагретой до 60°C. В результате были получены твердые полимерные образцы в форме таблеток. Таким образом были получены 3 таблетированных образца, представляющие собой сополимеры метилметакрилата с кластерным комплексом LIX, а также один образец полиметилметакрилата без кластерного комплекса.

Получение сополимера ММА с [{Re₆Q₈}(TBP)₄(VB)₂] (Q = S в LXIII или Q = Se в LXIV) [257]. В 8 пробирок заливали по 10 мл хлорбензола и по 1 мл ММА, затем в одну из пробирок отставляли в сторону, а в семь других добавляли 10 мг LX, 10, 12,5, 20, 30, 40

и 100 мг **LXI**. Пробирки обрабатывали ультразвуком до полного растворения кластерных комплексов, после чего в каждую пробирку добавляли 15 мг (1 мол.% в пересчете на MMA) AIBN. Каждая пробирка закрывалась резиновой пробкой, и, для удаления растворенного кислорода, через иглу в раствор продувался азот в течение 30 минут. Затем с целью полимеризации пробирки выдерживались при 70°C в течение 18 часов. Хлорбензол был удален на ротационном испарителе, оставшийся после удаления растворителя полимер был растворен в 10 мл толуола и осажден в виде порошка добавлением метанола. Таким образом были получены 7 порошковых образцов, представляющие собой сополимеры метилметакрилата с кластерными комплексами **LX** и **LXI**, а также один образец полиметилметакрилата без кластерного комплекса.

Получение сополимера стирола с $\{[Re_6Q_8](TBP)_4(VB)_2\}$ (Q = S в LXV или Q = Se в LXVI) [257]. В 9 пробирок заливали по 10 мл хлорбензола и по 1 мл стирола, затем в одну из пробирок отставляли в сторону, а в восемь других добавляли 5, 10, 25 и 100 мг **LX** или **LXI**. Пробирки обрабатывали ультразвуком до полного растворения кластерных комплексов, после чего в каждую пробирку добавляли 14 мг (1 мол.% в пересчете на стирол) AIBN. Каждая пробирка закрывалась резиновой пробкой, и, для удаления растворенного кислорода, через иглу в раствор продувался азот в течение 30 минут. Затем, с целью полимеризации, пробирки выдерживались при 70°C в течение 24 часов. Хлорбензол был удален на ротационном испарителе, оставшийся после удаления растворителя полимер был растворен в 10 мл толуола и осажден в виде порошка добавлением метанола. Таким образом были получены 8 порошковых образцов, представляющие собой сополимеры стирола с кластерными комплексами **LX** и **LXI**, а также один образец полистирола без кластерного комплекса.

Получение сополимера N-винилкарбазола с $\{[Re_6Q_8](TBP)_4(VB)_2\}$ (Q = S в LXVII или Q = Se в LXVIII) [257]. В 15 пробирок заливали по 10 мл хлорбензола, добавляли по 1 г N-винилкарбазола, затем в одну из пробирок отставляли в сторону, а в четырнадцать других добавляли 0,5, 1, 2, 5, 10, 20 и 100 мг **LX** или **LXI**. Пробирки обрабатывали ультразвуком до полного растворения кластерных комплексов, после чего в каждую пробирку добавляли 9 мг (1 мол.% в пересчете на N-винилкарбазол) AIBN. Каждая пробирка закрывалась резиновой пробкой, и, с целью удаления растворенного кислорода, через иглу в раствор продувался азот в течение 30 минут. Затем пробирки выдерживались при 70°C в течение 72 часов. Хлорбензол был удален на ротационном испарителе, оставшийся после удаления растворителя полимер был растворен в 10 мл толуола и осажден в виде порошка добавлением метанола. Таким образом были получены 14 порошковых образцов, представляющие собой сополимеры N-винилкарбазола с кластерными комплексами **LX** и **LXI**, а также один образец поли-N-винилкарбазола без кластерного комплекса.

Получение сополимера MMA с $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ (LXIX) [238]. Полимерные образцы получали, используя две альтернативные методики:

1. Растворный метод: в 4 пробирки заливали по 5 мл предварительно деаэрированного хлорбензола, добавляли 5, 10, 50 и 100 мг $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$, после чего пробирки закрывали и выдерживали в ультразвуковой бане до полного растворения соли кластерного комплекса. В каждую пробирку добавляли по 1 мл деаэрированного метилметакрилата, 15 мг AIBN, после чего пробирки закрывались резиновыми пробками, и через раствор продувался азот в течение 10 минут. Пробирки нагревали до 70°C и выдерживали в течение 18 часов. Образовавшиеся полимеры в виде порошков были осаждены из растворов гексаном, отфильтрованы и высушены под вакуумом. Также по аналогичной методике был получен порошковый образец полиметилметакрилата, не содержащий кластерный комплекс.

2. Прямой метод: были приготовлены и деаэрированы пять растворов $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ в метилметакрилате с концентрациями 0,1, 0,25, 1, 2 и 4 мг кластерного комплекса в 1 мл MMA. В 6 пробирок заливали по 1 мл полученных растворов и 1 мл чистого MMA, добавляли 15 мг AIBN, после чего пробирки закрывали резиновыми пробками, дополнительно аэрировали, продувая азот, нагревали до 70°C и выдерживали в течение 18 часов. В результате были получены твердые полимерные образцы в форме таблеток. Таким образом были получены 5 содержащих комплекс $\{Mo_6I_8\}(OTs)_6\}^{2-}$ таблетированных образцов, представляющие собой сополимеры метилметакрилата с $dMDAEMA^+$ кластерным комплексом, а также один образец полиметилметакрилата без кластерного комплекса.

2.4.4. Синтез комплекса Re_6 с амфифильным диблок-сополимером

Синтез $K_4\{Re_6S_8\}(OH)_5(OOC-LeuPheGlyLeuPheGly-NH-OCCH_2-MPEG550)$ (LXX) [258]. С целью синтеза кислоты анионного диблок-сополимера раствор 100 мг (1,79 ммоль) KOH в 1 мл воды добавляли к раствору в 10 мл метанола 1 г (0,79 ммоль) этилового эфира полиэтиленгликолизированного (пегилированного) гексапептида, $MPEG550-CH_2CONH-GlyPheLeuGlyPheLeu-Et$, полученного по ранее описанной методике [259]. Полученная смесь перемешивалась в течение ночи при комнатной температуре, после чего метанол был удален из реакционной смеси на ротационном испарителе. Оставшийся водный раствор подкисляли 1M раствором HCl до pH = 1 ~ 2. Кислотная форма пегилированного гексапептида была экстрагирована в хлористый метилен, высушена над безводным сульфатом натрия и затем выделена посредством удаления растворителя. Выход: 850 мг (87% в пересчете на $MPEG550-CH_2CONH-GlyPheLeuGlyPheLeu-COOH$). Для $C_{61}H_{100}N_6O_{21}$ вычислено: C 58,4; H 8,0; N 6,7%; найдено: C 58,2; H 8,2; N 7,1%. ИК (cm^{-1}): 1733с (ν_{COOH}), 1655с (ν_{CONH}). 1H ЯМР (250 МГц, MeOD): δ = 0,75–0,89 (м, 12H, Leu-(CH₃)₂); 1,4–1,55 (м, 6H, Leu-CHCH₂); 3,0 (м, 2H, Phe-CH₂); 3,2 (м, 2H, Phe-CH₂); 3,4 (с, 3H,

MPE550–OCH₃); 3,55–3,68 (м, 48H, MPE550–OCH₂CH₂); 3,96 (ш, 4H, Gly–CH₂); 4,33 (ш, 2H, Leu–CH); 4,67 (ш, 2H, Phe–CH); 7,29 (м, 10H, Phe–arom) м.д.

С целью получения кластерного комплекса с диблок-сополимером раствор 500 мг (0,403 ммоль) MPEG550–CH₂CONH–GlyPheLeuGlyPheLeu–COOH в 10 мл метанола по каплям добавляли при комнатной температуре в интенсивно перемешиваемый раствор 710 г (0,400 моль) K₄[{Re₆S₈}(OH)₆]·8H₂O в 10 мл воды. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 12 часов, после чего лиофилизировали, получив в итоге желтое рассыпчатое вещество. Выход 1,1 г (96% в пересчете на K₄[{Re₆S₈}(OH)₅(OOC–LeuPheGlyLeuPheGly–NH–OCCH₂(CH₂CH₂O)₁₂OCH₃)]). Для C₆₁H₁₀₄N₆O₂₆K₄Re₆S₈ вычислено: С 25,6; Н 3,7; N 2,9%; найдено: С 25,6; Н 4,0; N 2,9%. ИК (см⁻¹): 1641с (ν_{CONH}). ¹Н ЯМР (250 МГц, MeOD): δ = 0,75–0,89 (м, 12H, Leu–(CH₃)₂), 1,4–1,55 (м, 6H, Leu–CHCH₂), 3,0 (м, 2H, Phe–CH₂), 3,2 (м, 2H, Phe–CH₂), 3,4 (с, 3H, MPE₅₅₀–OCH₃), 3,55–3,68 (м, 48H, MPE550–OCH₂CH₂), 3,96 (ш, 4H, Gly–CH₂), 4,33 (ш, 2H, Leu–CH), 4,67 (ш, 2H, Phe–CH), 7,29 (м, 10H, Phe–arom) м.д.

Глава 3. Результаты и обсуждение

В рамках данной работы были синтезированы и охарактеризованы новые соединения и полимерные материалы, содержащие халькогенидные октаэдрические кластерные ядра в своем составе. В табл. 22 приведен список всех полученных веществ с соответствующими порядковыми номерами, которые будут использованы при обсуждении их строения и свойств, и указаны примененные методы характеристики.

Таблица 22

Список полученных соединений и материалов

№ пп.	Формула	Методы характеристики*
Продукты реакций расплавов органических веществ с галогенидными кластерными комплексами		
I.	$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})$	РСА, ЭА, ЭСП, ИК, ТГА, ЛС
II.	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})$	РСА, ЭА, ЭСП, ИК, ТГА, ЛС
III.	$[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{O}\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 3,5\text{-Me}_2\text{PzH}$	РСА, ЭА, ЭСП, ИК, ТГА, ЛС
IV.	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{O}\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 3,5\text{-Me}_2\text{PzH}$	РСА, ЭА, ЭСП, ИК, ТГА, ЛС
V.	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, ЯМР, РФА, ЛС
VI.	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, ЯМР, РФА, ЛС
VII.	<i>гран</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}\}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, ЯМР, РФА, ЛС
VIII.	<i>гран</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, ЯМР, РФА, ЛС
IX.	<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, ЯМР, РФА
X.	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, ЯМР, РФА
XI.	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, РФА, ЛС
XII.	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, РФА, ЛС
XIII.	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, РФА, ЛС
XIV.	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, РФА, ЛС
XV.	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{AsPh}_3)_4\text{Br}_2]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, ЛС
XVI.	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{AsPh}_3)_4\text{Br}_2]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, ЛС
XVII.	<i>гран</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}\}(\text{AsPh}_3)_3\text{Br}_3]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, ЛС
XVIII.	<i>гран</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}(\text{AsPh}_3)_3\text{Br}_3]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, ЛС
XIX.	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{SbPh}_3)_4\text{Br}_2]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, ЛС
XX.	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{SbPh}_3)_4\text{Br}_2]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, ЛС
Октаэдрические кластерные гидроксокомплексы рения и их производные		
XXI.	$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС
XXII.	$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС
XXIII.	$\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС
XXIV.	$\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС
XXV.	$\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, РФА
XXVI.	$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, РФА
XXVII.	$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6][\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, РФА
XXVIII.	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК, РФА
XXIX.	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2][\{\text{Ni}(\text{en})_2\}\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС
XXX.	$[(\text{Cu}(\text{en})_2)\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС
XXXI.	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]_{0,5}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС
XXXII.	$\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС, ЭСП, ЛС
XXXIII.	$\text{K}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС
XXXIV.	$\text{K}_2[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС, ЭСП, ЛС

№ пп.	Формула	Методы характеристики*
XXXV.	$[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС
XXXVI.	$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{N}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС, ЭСП, ИК, ЛС
XXXVII.	$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]$	РСА, ЭА, ЭДС, ЭСП, ИК, ЯМР, ЛС
XXXVIII.	$\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК
XXXIX.	$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС, ЭСП, ИК, ЯМР, ЛС
XL.	$\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}\text{-транс-}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС, ЭСП, ИК, ЛС
XLI.	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]_2\text{-транс-}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК
XLII.	$[(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4)_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК
XLIII.	$\text{Cs}_{2,67}\text{K}_{1,33}\text{-транс-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС, ЭСП, ИК, РФА, ЛС
XLIV.	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2\text{-транс-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК
XLV.	$\text{транс-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС, ЭСП, ИК, ЛС
XLVI.	$(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{-транс-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{Bu}_4\text{NOH}$	ЭА, ИК
XLVII.	$(\text{Ph}_4\text{P})_3\text{-транс-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС, ИК
XLVIII.	$(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{-транс-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК
XLIX.	$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{K-транс-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС
L.	$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{-транс-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	ЭА, ИК
LI.	$\text{Na}_{10}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{SO}_3)_6] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС, ЭСП, ИК, ТГА, ЛС
LII.	$\text{Na}_{10}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{SO}_3)_6] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС, ЭСП, ИК, ТГА, ЛС
LIII.	$\text{транс-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(4,4'\text{-bpy})_4] \cdot 4,4'\text{-bpy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС, ЛС
LIV.	$\text{транс-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{apy})_4] \cdot 2\text{apy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭДС, ЛС
LV.	$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3,5\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС, ЭСП, ИК, ЛС
LVI.	$\text{K}_{2,75}\text{H}_{1,25}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ЭДС, ЭСП, ИК, ЛС
LVII.	$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(1\text{H-BTA})_4(\text{BTA})_2]$	ЭА, ЭДС
LVIII.	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(1\text{H-BTA})_4(\text{BTA})_2]$	ЭА, ЭДС
LIX.	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$	ЭА, ЭСП, ИК, ЯМР, ЛС
LX.	$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$	ЭА, ЭСИ-МС, ЭСП, ИК, ЯМР, ЛС
LXI.	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$	ЭА, ЭСИ-МС, ЭСП, ИК, ЯМР, ЛС
Полимерные материалы, содержащие люминесцентные кластерные комплексы		
LXII.	Сополимер ММА с $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$	ИК, ЯМР, ТГА, ДСК, ГПХ, ЛС
LXIII.	Сополимер ММА с $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$	ИК, ЯМР, ТГА, ДСК, ГПХ, ЛС
LXIV.	Сополимер ММА с $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$	ИК, ЯМР, ТГА, ДСК, ГПХ, ЛС
LXV.	Сополимер стирола с $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$	ИК, ЯМР, ТГА, ДСК, ГПХ, ЛС
LXVI.	Сополимер стирола с $\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$	ИК, ЯМР, ТГА, ДСК, ГПХ, ЛС
LXVII.	Сополимер N-винилкарбазола с $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$	ИК, ЯМР, ТГА, ДСК, ГПХ, ЛС
LXVIII.	Сополимер N-винилкарбазола с $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$	ИК, ЯМР, ТГА, ДСК, ГПХ, ЛС
LXIX.	Сополимер ММА с $(\text{DMAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$	ЭСП, ИК, ЯМР, ТГА, ДСК, ЛС
Комплекс с амфифильным диблок-сополимером		
LXX.	$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5(\text{OOC-LeuPheGlyLeuPheGly-NH-OCCCH}_2\text{-MPEG550})]$	ЭА, ИК, ЯМР

* Методы, которыми были охарактеризованы полученные вещества: РСА – рентгеноструктурный анализ; РФА – рентгенофазовый анализ; ЭА – элементный анализ на С, Н, N, S; ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; ИК – колебательная спектроскопия; ЭСП – электронная спектроскопия поглощения; ТГА – термогравиметрический анализ; ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия; ЭСИ-МС – электроспрей масс-спектрометрия; ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса; ГПХ – гель-проникающая хроматография; ЛС – люминесцентная спектроскопия.

3.1. Синтез, особенности строения и некоторые свойства продуктов реакций халькогалогенидных гексарениевых кластерных комплексов с расплавами органических лигандов

Как уже отмечалось в обзоре литературы, с 1997 по 2005 годы американскими (группы профессора Р. Х. Холма (R. H. Holm) и выходца из его лаборатории Ж. Женга (Z. Zheng)) и японскими (группа профессора Й. Сасаки (Y. Sasaki)) учеными была опубликована представительная серия статей, в которых были описаны методы синтеза, строение и свойства гексарениевых халькогалогенидных кластерных комплексов с различными апикулярными органическими лигандами. С целью получения новых комплексов в указанных коллективах в реакции лигандного обмена, проводимые в органических растворителях, вовлекались предварительно окисленные халькогалогенидные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{X}_6]^{3-}$ (Q = S или Se; X = Cl, Br или I). Комплексы с такими сильными лигандами, как фосфины, пиразин, пиридин и его производные получались в реакциях между $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{X}_6]^{3-}$ и соответствующими лигандами в кипящих органических растворителях (например, ацетонитрил или ДМФА) [89-94]. В результате, зачастую получались смеси разноразмещенных и изомерных комплексов, что требовало разделения продуктов методом колоночной хроматографии, выход многих реакций был незначителен. Кроме того, ряд новых соединений с различными органическими лигандами был получен исходя из $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6]^{3-}$ или предварительно синтезированных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_{6-n}\text{Y}_n]^{(2-n)}$ (Q = S или Se; PEt₃ – триэтилфосфин; Y = Cl, Br или I; n = 1–5), путем их взаимодействия с лигандом в растворе (в некоторых случаях в качестве лигандов выступали молекулы растворителя), содержащем ионы Ag⁺ (см., например, табл. 1) [89, 99, 100, 103, 107]. Данный подход позволял получать кластерные комплексы со слабокоординирующими лигандами, которые в отличие от фосфинов, производных пиридина и пиразина, не способны напрямую замещать галогенидные лиганды Y в $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{I}_6]^{3-}$ или $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_{6-n}\text{Y}_n]^{(2-n)}$. Получаемые в реакциях $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_{6-n}\text{Y}_n]^{(2-n)}$ (Q = S или Se, n = 1–6) с Ag⁺ комплексы с таким «легкоуходящим» лигандом, как ацетонитрил, оказались удобными прекурсорами для синтеза кластерных соединений с другими органическими апикулярными лигандами: ввиду своей слабой координирующей способности молекулы ацетонитрила в $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_n(\text{MeCN})_{6-n}]^{2+}$ могут быть достаточно легко замещены на другие лиганды, при этом лиганды PEt₃ остаются незатронутыми [103, 107-116].

Начиная с 2005 года, нами были опубликованы несколько работ, в которых был описан альтернативный эффективный подход к замещению апикулярных лигандов в октаэдрических халькогалогенидных кластерных комплексах рения на органические лиганды, заключающийся в использовании в качестве реакционной среды расплавов органических веществ. Преимуществами данного подхода относительно известных методик являются

высокие выходы, образование исключительно одного продукта (без примесей изомерных и разноразмещенных форм) и отсутствие необходимости предварительного окисления исходных кластерных комплексов: реакции одинаково эффективно проходят как 23-х, так и с 24-х электронными кластерными комплексами.

3.1.1. Комплексы с 3,5-диметилпиразолом

В реакциях солей $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с расплавом взятого в избытке 3,5-диметилпиразола (3,5- Me_2PzH) при температуре 200°C с количественным выходом были получены комплексы состава $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{3,5-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 2(\text{3,5-Me}_2\text{PzH})$ ($\text{Q} = \text{S}$ (I) или Se (II)) [239]. В ходе реакций в исходных анионных комплексах $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6]^{3-}$ произошло замещение всех шести апикальных бромидных лигандов на молекулы 3,5-диметилпиразола с образованием катионных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{3,5-Me}_2\text{PzH})_6]^{2+}$. Кроме того, в реакции с селенобромидным комплексом произошло одноэлектронное восстановление кластерного ядра из $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{3+}$ в $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$. Если же в реакцию с расплавом 3,5-диметилпиразола вовлечь соли $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}\text{Br}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se), то образуются комплексы состава $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-O})\}(\text{3,5-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 3,5\text{-Me}_2\text{PzH}$ ($\text{Q} = \text{S}$ (III) или Se (IV)), которые являются продуктами замещения всех апикальных бромидных лигандов на молекулы 3,5- Me_2PzH и, кроме того, замещения $\mu_3\text{-Br}$ лиганда в кластерном ядре на кислород [172], то есть реакция сопровождается изменением как внешнего, так и внутреннего лигандного окружения металлокластера. В литературе известно несколько примеров октаэдрических кластерных комплексов рения с кластерным ядром, содержащим атомы кислорода, а именно: $\beta\text{-(Pr}_4\text{N)}_2[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-Cl})_2\}\text{Cl}_6]$ [81], $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_5(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})_2\}\text{Cl}_6]$ [86], $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_5(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})_2\}\text{Cl}_5\}_2\text{O}]$ [62] и $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-O})_2\}(\text{PPr}_3)_6][\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Cl})_2\}\text{Cl}_6]$ [88], однако комплексы с кластерным ядром $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-O})\}^{2+}$ впервые получены в настоящей работе.

Соединения I и II являются изоструктурными друг другу (пр. гр. $P2_1/c$) [239]. Все атомы находятся в общих позициях, в то время как центр кластерного катиона $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}(\text{3,5-Me}_2\text{PzH})_6]^{2+}$ совпадает с частной позицией в центре инверсии (1/2, 0, 1/2). Кластерное ядро имеет три кристаллографически независимых атома рения и четыре атома халькогена. Строение катионного кластерного комплекса на примере соединения I показано на Рис. 70а. Это типичные 24-х электронные кластерные комплексы типа $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^n$, имеющие 12 двухэлектронных связей метал-метал в октаэдрическом металлокластере Re_6 . Металлокластер Re_6 координирован восемью μ_3 -атомами халькогена; каждый атом рения дополнительно координирован атомом азота молекулы 3,5- Me_2PzH с образованием катионного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{3,5-Me}_2\text{PzH})_6]^{2+}$. Кристаллическая структура данных соединений включает в себя объединенные наряду с кулоновскими взаимодействиями системой водородных связей катион $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{3,5-Me}_2\text{PzH})_6]^{2+}$, два аниона Br^- и

дополнительно две кристаллизационные молекулы 3,5-Ме₂РzН. Система водородных связей включает в себя: N_{коорд}-Н···N_{некоорд} связи между координированными и некоординированными молекулами 3,5-Ме₂РzН (2,86Å в **I**; 2,95Å в **II**); N_{коорд}-Н···Br связи между координированными молекулами 3,5-Ме₂РzН и анионами Br⁻ (3,30 и 3,35Å в **I**; 3,11 и 3,23Å в **II**); N_{некоорд}-Н···Br связи, между некоординированными молекулами 3,5-Ме₂РzН и анионами Br⁻ (3,56Å в **I**; 3,50Å в **II**) (Рис. 70б). Основные межатомные расстояния в кластерных комплексах в соединениях **I** и **II** приведены в табл. 23.

Таблица 23

Длины связей в кластерных комплексах в структурах **I-IV**

Соединение	$d(\text{Re-Re}), \text{Å}$	$d(\text{Re}-(\mu_3\text{-Q})), \text{Å}$	$d(\text{Re}-(\mu_3\text{-O})), \text{Å}$	$d(\text{Re-N}), \text{Å}$
I	2,5921(7)–2,6036(7)	2,396(2)–2,417(2)	–	2,164(7)–2,195(7)
II	2,620(1)–2,635(1)	2,510(2)–2,532(2)	–	2,175(9)–2,198(9)
III	2,5107(7)–2,5995(7)	2,392(3)–2,417(3)	2,114(8)–2,129(8)	2,13(1)–2,16(1)
IV	2,547(1)–2,639(1)	2,509(2)–2,544(2)	2,022(8)–2,036(8)	2,16(2)–2,21(1)

Соединения **III** и **IV** изоструктурны друг другу (пр.гр. $P2_12_12_1$) [172]. Все атомы находятся в общих позициях. Кластерное ядро имеет шесть кристаллографически независимых атомов рения, семь атомов халькогена и один атом кислорода. Структура катионного кластерного комплекса на примере соединения **III** показана на Рис. 71а. Это также 24-х электронные кластерные комплексы типа $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-X})\}\text{L}_6]$, имеющие 12 двух-электронных связей метал-метал в октаэдрическом металлокластере, грани которого координированы семью μ_3 -атомами халькогена и одним μ_3 -атомом кислорода. Каждый атом рения дополнительно координирован одной молекулой 3,5-Ме₂РzН. Кристаллическая структура соединений включает в себя катионный кластерный комплекс $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-O})\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]^{2+}$, два аниона Br⁻ и одну кристаллизационную молекулу 3,5-Ме₂РzН. В кристаллической структуре присутствует два типа атомов брома (Рис. 71б): атомы брома (Br1), связанные водородными связями только с одним кластерным катионом (расстояния N–Н···Br1 3,25 и 3,31Å в **III**; 3,24 и 3,28 в **IV**) и атомы брома (Br2), связывающие между собой посредством водородных связей соседние кластерные катионы (расстояния N–Н···Br2 3,41 – 3,68Å в **III**; 3,43 – 3,66Å в **IV**) с образованием бесконечных цепочек. Основные межатомные расстояния в кластерных комплексах в соединениях **III** и **IV** приведены в табл. 23.

В соответствии с термогравиметрическим анализом, разложение соединений **I** и **II** начинается при температуре около 200°C и заканчивается при температуре ~330°C. При этом происходит отщепление всех молекул 3,5-Ме₂РzН с образованием полимерных соединений Re₆Q₈Br₂ (Q = S для **I** или Se для **II**), что было подтверждено методом РФА. Соединения **III** и **IV** разлагаются в том же интервале температур с отщеплением всех молекул 3,5-Ме₂РzН.

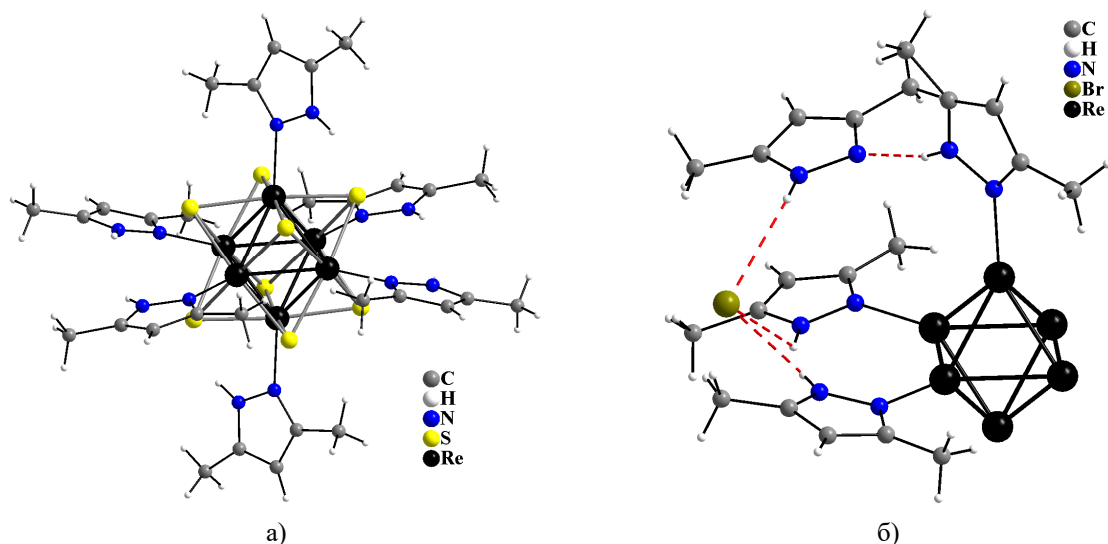


Рис. 70. Строение катионного кластерного комплекса $[\{Re_6S_8\}(3,5-Me_2PzH)_6]^{2+}$ в **I** (а). Водородные связи между некоординированной молекулой 3,5- Me_2PzH , катионным кластерным комплексом и анионом Br^- , реализуемые в соединениях **I** и **II** (атомы халькогена в кластерном ядре опущены; водородные связи показаны пунктирными линиями) (б)

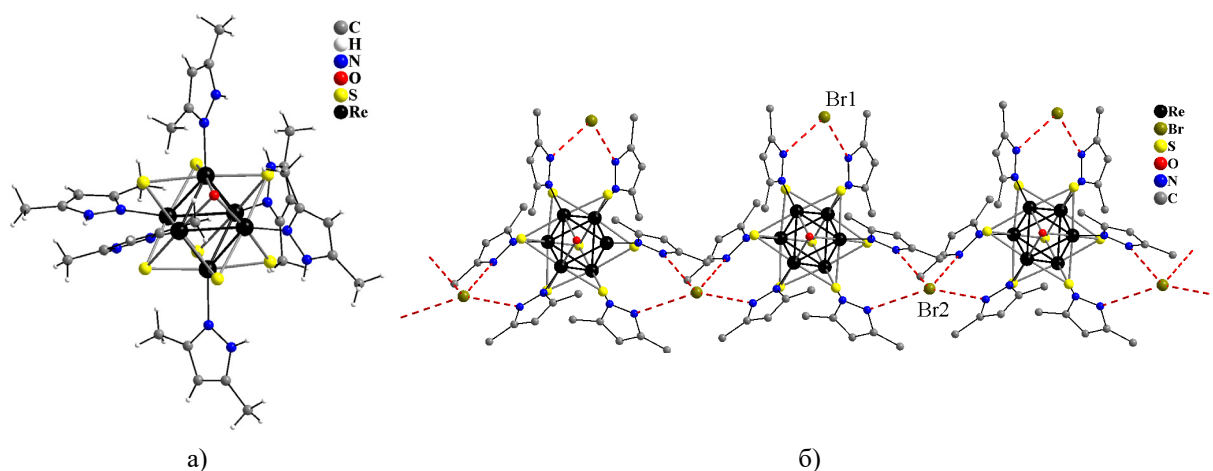


Рис. 71. Строение катионного кластерного комплекса $[\{Re_6(\mu_3-S)_7(\mu_3-O)\}(3,5-Me_2PzH)_6]^{2+}$ в **III** (а). Водородные связи между катионными кластерными комплексами и анионами Br^- , реализуемые в соединениях **III** и **IV** (водородные связи показаны пунктирными линиями) (б)

Таким образом, было найдено, что в реакциях солей $Cs_4[\{Re_6S_8\}Br_6] \cdot 2H_2O$, $Cs_3[\{Re_6S_8\}Br_6] \cdot 2H_2O$ и $Cs_3[\{Re_6(\mu_3-Q)_7(\mu_3-Br)\}Br_6] \cdot H_2O$ ($Q = S$ или Se) с расплавом взятого в избытке 3,5-диметилпиразола при температуре $200^\circ C$ все апикальные бромидные лиганды замещаются на молекулы 3,5- Me_2PzH , внутренний лиганд μ_3-Br замещается на кислород, а в реакции между комплексом $[\{Re_6Se_8\}Br_6]^{3-}$ 3,5- Me_2PzH наряду с замещением апикальных лигандов также произошло одноэлектронное восстановление кластерного ядра из $\{Re_6Se_8\}^{3+}$ в $\{Re_6Se_8\}^{2+}$. Продукты реакций кристаллизуются в виде соединений состава $[\{Re_6Q_8\}(3,5-Me_2PzH)_6]Br_2 \cdot 2(3,5-Me_2PzH)$ и $[\{Re_6(\mu_3-Q)_7(\mu_3-O)\}(3,5-Me_2PzH)_6]Br_2 \cdot 3,5-Me_2PzH$ ($Q = S$ или Se).

3.1.2. Комплексы с трифенилфосфином

В реакциях комплексов $Cs_4[\{Re_6S_8\}Br_6] \cdot 2H_2O$, $Cs_3[\{Re_6Se_8\}Br_6] \cdot 2H_2O$, $Cs_3[\{Re_6(\mu_3-Q)_7(\mu_3-Br)\}Br_6] \cdot H_2O$ и $K_2[\{Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2\}Br_6]$ с расплавом трифенилфос-

фина (PPh₃) при температуре 200°C было получено шесть новых кластерных комплексов, описываемых общей формулой [$\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_{8-n}(\mu_3\text{-Br})_n\}(\text{PPh}_3)_{4-n}\text{Br}_{2+n}$] (Q = S, n = 0 (V), 1 (VII), 2 (IX и X); Q = Se, n = 0 (VI), 1 (VIII)). В условиях проведения реакции происходит замещение апикальных бромидных лигандов на молекулы PPh₃ с образованием нейтральных кластерных комплексов, и, соответственно, число замещаемых бромидных лигандов определяется зарядом кластерного ядра в исходном комплексе: в комплексах с ядром $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ на молекулы PPh₃ замещаются 4 апикальных бромидов, с ядром $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}^{3+}$ – три лиганда, с ядром $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}^{4+}$ – два лиганда. Образование исключительно нейтральных комплексов в реакциях халькогалогенидных гексарениевых кластерных комплексов с расплавом трифенилфосфина принципиально отличает данные реакции от реакций с расплавом 3,5-Ме₂PzH (I-IV), где происходит замещение всех шести апикальных бромидных лигандов с образованием катионных кластерных комплексов [$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6\}^{2+}$ и [$\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-O})\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6\}^{2+}$].

Интересной особенностью данных реакций является то, что, помимо замещения определенного числа апикальных атомов брома на трифенилфосфин с образованием нейтральных комплексов, в реакциях с комплексами с кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ и $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}^{3+}$ происходит образование исключительно одного определенного изомера в зависимости от состава кластерного ядра: *транс*-изомер образуется в реакциях комплексов с кластерным ядром $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ (V, VI), и *гран*-изомер образуется в реакциях комплексов с ядром $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}^{3+}$ (VII, VIII).

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

- атомы брома находятся на ребре куба [S₆Br₂] (Рис. 72а);
- атомы брома находятся на диагонали грани куба [S₆Br₂] (Рис. 72б);
- атомы брома находятся на телесной диагонали куба [S₆Br₂] (Рис. 72в).

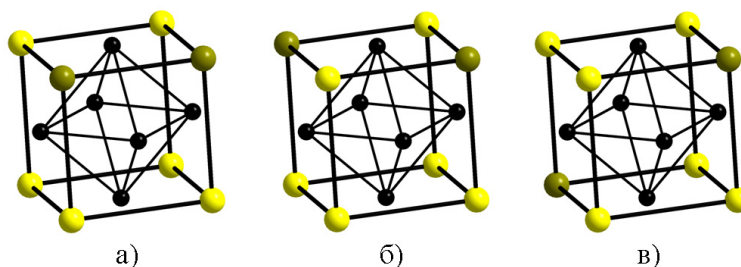


Рис. 72. Три изомера кластерного ядра $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}^{4+}$: атомы брома находятся на ребре куба [S₆Br₂] (*изомерная форма а*) (а); атомы брома находятся на диагонали грани куба [S₆Br₂] (*изомерная форма б*) (б); атомы брома находятся на телесной диагонали куба [S₆Br₂] (*изомерная форма в*) (в)

Из продукта реакции $\text{K}_2[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]$ с расплавом PPh₃ нам удалось выделить только две изомерные формы кластерного ядра $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}^{4+}$: комплекс *цис*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4]$ (IX) с кластерным ядром, строение которого соответствует изомерной форме **а**, и *транс*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4]$ (X), строение кластер-

ного ядра в котором соответствует изомерной форме **в**. Отметим, что комплекс **IX**, имеет строение, подобное ранее описанному комплексу *цис*-[$\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Te})_6(\mu_3\text{-Cl})_2\}(\text{TeCl}_2)_2\text{Cl}_4$] [63]. Однако нам не удалось зафиксировать соединение, содержащее кластерное ядро, соответствующее Рис. 72б. В статье [260] описывается комплекс $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]^{2-}$, представляющий собой смесь комплексов с различными изомерными формами кластерного ядра, в которой содержится и изомерная форма **б**. Авторы исследовали данный комплекс методом ЯМР на ядре ^{77}Se , в результате чего было получено соотношение изомерных форм **а:б:в** = 27:12:61. Для изомерных форм комплекса $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]^{2-}$ нами были рассчитаны значения энергий образования всех трех изомеров: $-116,18$ эВ для **а**, $-116,03$ эВ для **б** и $-116,26$ эВ для **в** [240]. При расчете энергий образования изомеров комплекса $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]^{2-}$ нами были получены подобные результаты: $-120,57$ эВ для **а**, $-120,40$ эВ для **б** и $-120,65$ эВ для **в**.

Исходя из данных ^{77}Se ЯМР для $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]^{2-}$ и значений энергий образования для различных изомеров $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]^{2-}$ (Q = S или Se) можно заключить, что соотношение изомерных форм в комплексе $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]^{2-}$ подобно определенному на основании ^{77}Se ЯМР соотношению изомеров в $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]^{2-}$. Данная гипотеза хорошо согласуется с выходами соединений **X** (25%) и **X** (52%). Низкое содержание изомера **б** не позволило нам выделить соответствующий комплекс из реакционной смеси.

Соединения **V** и **VI** [240] являются изоструктурными друг другу (пр. гр. $P2_1/c$). Все атомы находятся в общих позициях, в то время как центр кластерного комплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$ находится в частной позиции в центре инверсии (1/2, 0, 0). Кластерное ядро содержит три кристаллографически независимых атомов рения и четыре атома халькогена. Строение комплексов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$ на примере *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$ в соединении **V** показано на Рис. 73а. Грани металлокластера Re_6 координированы восемью μ_3 -атомами халькогена. Каждый атом рения, находящийся в экваториальной плоскости октаэдра Re_6 , дополнительно координирован атомом фосфора молекулы PPh_3 , а два оставшихся атома рения, находящиеся в *транс*-положениях относительно друг друга, координированы бромид-ионами. В кристаллической структуре соединения не наблюдается каких-либо значимых межмолекулярных взаимодействий. Основные межатомные расстояния в кластерных комплексах в соединениях **V** и **VI** приведены в табл. 24.

Соединения **VII** и **VIII** являются изоструктурными друг другу (пр. гр. $P\bar{1}$) [240]. Все атомы находятся в общих позициях. Кластерное ядро имеет шесть кристаллографически независимых атомов рения, семь атомов халькогена и один атом брома. Строение комплексов *гран*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3]$ на примере *гран*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_7(\mu_3\text{-Br})\}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3]$ в **VII** показано на Рис. 73б. Грани металлокластера Re_6 координированы семью μ_3 -атомами

халькогена и одним μ_3 -атомом брома. Кроме того, три атома рения, связанные μ_3 -Br мостиковым лигандом, дополнительно координированы тремя апикальными бромидными лигандами, а три оставшиеся атома рения дополнительно координированы атомами фосфора молекул PPh_3 , образуя *гран*-изомер. В кристаллической структуре данных соединений нет каких-либо значимых межмолекулярных взаимодействий. Основные межатомные расстояния в кластерных комплексах в соединениях VII и VIII приведены в табл. 24.

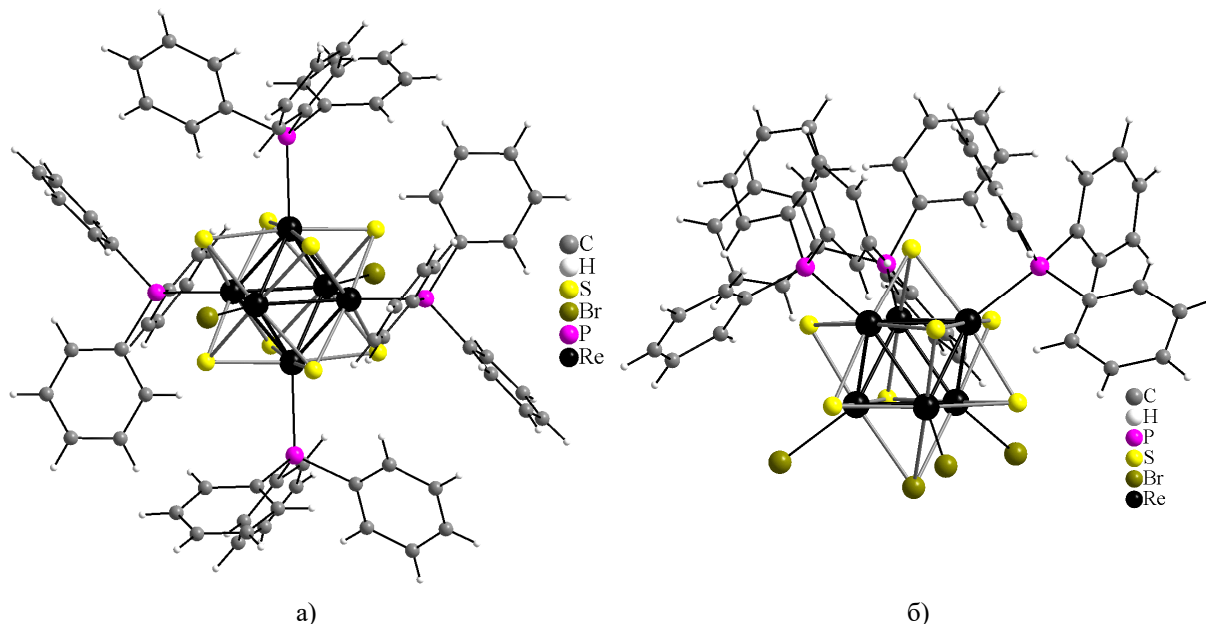


Рис. 73. Структура кластерных комплексов *транс*- $\{Re_6S_8\}(PPh_3)_4Br_2$ в V (а) и *гран*- $\{Re_6(\mu_3-S)_7(\mu_3-Br)\}(PPh_3)_3Br_3$ в VII (б)

Таблица 24

Длины связей в кластерных комплексах в соединениях V–XX

Соединение	$d(Re-Re)$, Å	$d(Re-(\mu_3-Q))$, Å	$d(Re-(\mu_3-Br))$, Å	$d(Re-Pn)$, Å	$d(Re-Br)$, Å
V	2,5884(3)–2,5972(3)	2,381(2)–2,413(2)	–	2,517(2)–2,522(2)	2,5471(7)
VI	2,6284(4)–2,6542(4)	2,5013(7)–2,5267(7)	–	2,515(2)–2,522(2)	2,5672(7)
VII	2,5823(4)–2,6268(4)	2,383(2)–2,469(2)	2,5867(9)–2,595(1)	2,497(2)–2,515(2)	2,5191(9)–2,5445(9)
VIII	2,6122(6)–2,6577(6)	2,4888(9)–2,5282(9)	2,6105(9)–2,619(1)	2,504(2)–2,525(2)	2,538(1)–2,564(1)
IX	2,595(2)–2,658(3)	2,410(7)–2,487(6)	2,615(5)–2,637(4)	2,509(7)	2,507(3)–2,535(4)
X	2,5844(9)–2,6302(9)	2,430(4)–2,459(4)	2,578(2)–2,594(4)	2,511(4)	2,511(2)–2,516(2)
XI	2,6030(2)–2,6135(2)	2,3909(9)–2,4124(9)	–	2,5168(9)–2,5203(9)	2,4093(9)
XII	2,6294(6)–2,6574(6)	2,507(1)–2,538(1)	–	2,522(3)–2,526(3)	2,426(3)
XIII	2,6071(3)–2,6188(3)	2,396(1)–2,418(1)	–	2,509(1)–2,526(1)	2,7371(3)
XIV	2,6306(4)–2,6554(4)	2,4990(8)–2,5287(9)	–	2,508(2)–2,516(2)	2,7488(6)
XV	2,5963(2)–2,6065(2)	2,3964(9)–2,415(1)	–	2,5876(4)–2,5898(4)	2,5466(4)
XVI	2,6255(6)–2,6390(6)	2,509(1)–2,530(1)	–	2,591(1)–2,593(1)	2,565(1)
XVII	2,5808(5)–2,6297(5)	2,376(2)–2,433(2)	2,610(1)–2,618(1)	2,568(1)–2,588(1)	2,515(1)–2,539(1)
XVIII	2,6118(5)–2,6485(4)	2,5032(9)–2,5313(9)	2,6132(9)–2,6197(9)	2,5750(9)–2,5925(9)	2,535(1)–2,560(1)
XIX	2,5828(6)–2,5978(6)	2,382(3)–2,422(3)	–	2,7315(9)–2,7344(9)	2,543(1)
XX	2,5934(7)–2,6161(6)	2,486(2)–2,520(1)	–	2,7034(9)–2,7051(9)	2,545(1)

В соединении IX (пр. гр. $P2_1/m$) [240] входящие в состав кластерного ядра $\{Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2\}^{4+}$ два атома рения, два атома серы (μ_3-S) и два атома брома (μ_3-Br), а также два бромидных апикальных лиганда лежат на плоскости зеркального отражения (x , $1/4$, z), делящей молекулу *цис*- $\{Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2\}(PPh_3)_2Br_4$ пополам. Остальные атомы

находятся в общих позициях. Кластерное ядро имеет четыре кристаллографически независимых атома рения, четыре атома серы и два атома брома. Структура комплекса показана на Рис. 74а. Грани металлокластера Re_6 координированы шестью μ_3 -атомами серы и двумя μ_3 -атомами брома так, что атомы брома находятся на ребре куба $[\text{S}_6\text{Br}_2]$ (Рис. 72а). Кроме того, четыре атома рения, связанные с μ_3 -Br мостиковыми лигандами, дополнительно координированы апикальными бромидными лигандами, а два оставшиеся атома рения, находящиеся в *цис*-положениях друг относительно друга и не имеющие связи с μ_3 -Br, дополнительно координированы молекулами PPh_3 , образуя *цис*-изомер. В кристаллической структуре соединения нет каких-либо значимых межатомных взаимодействий. Основные межатомные расстояния в соединении **IX** приведены в табл. 24.

В соединении **X** (пр. гр. $P\bar{1}$) [240] все атомы находятся в общих позициях, в то время как центр кластерного комплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4]$ находится в частной позиции, совпадающей с центром инверсии $(1/2, 0, 1/2)$. Кластерное ядро имеет три кристаллографически независимых атома рения, три атома серы и один атом брома. Строение комплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4]$ показано на Рис. 74б. Гране металлокластера Re_6 координированы шестью μ_3 -S и двумя μ_3 -Br лигандами так, что атомы брома находятся на телесной диагонали куба $[\text{S}_6\text{Br}_2]$ (Рис. 72в). Кроме того, два атома рения, расположенные в *транс*-положениях друг относительно друга, дополнительно координированы атомами фосфора молекул PPh_3 , а четыре оставшиеся атома рения дополнительно координированы апикальными бромидными лигандами. В кристаллической структуре соединения присутствуют четыре молекулы воды, связанные в пары водородными связями (расстояния $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ 2,87Å). Каждая пара связана с μ_3 -мостиковым атомом брома кластерного комплекса слабой водородной связью $\text{O}\cdots\text{H}\cdots(\mu_3\text{-Br})$ (3,45Å). Какие-либо значимые взаимодействия между кластерными комплексами отсутствуют. Основные межатомные расстояния в соединении **X** приведены в табл. 24.

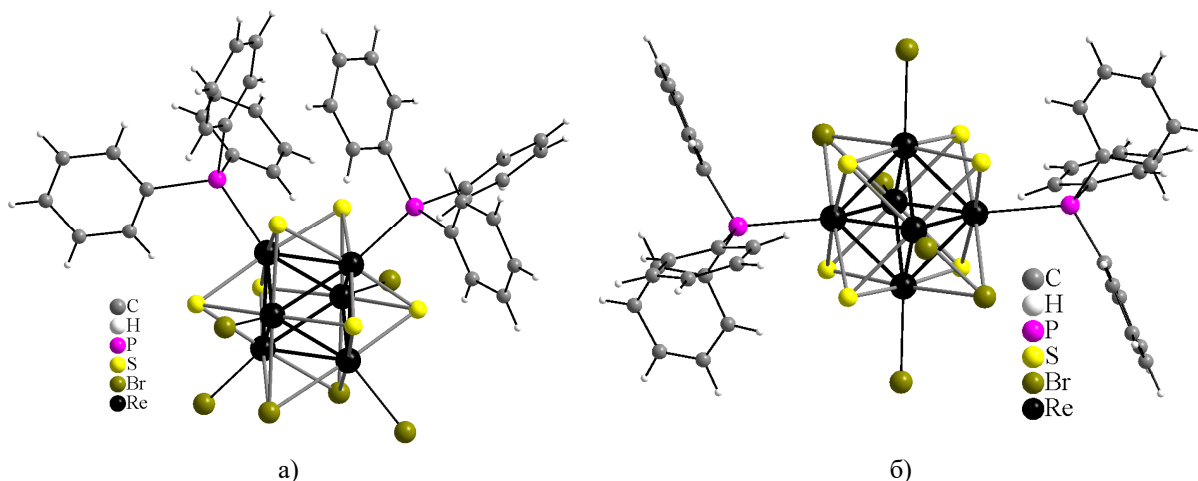
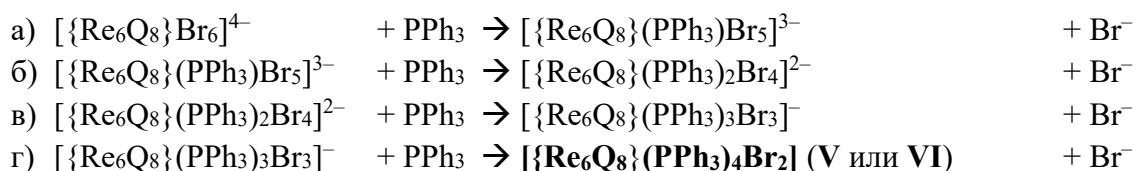


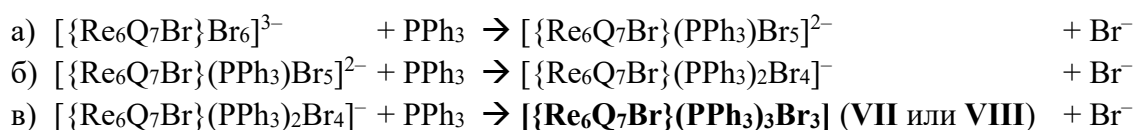
Рис. 74. Строение кластерных комплексов *цис*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4]$ в **IX** (а) и *транс*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4]$ в **X** (б)

Интересной особенностью комплексов с PPh₃ является то, что молекулы трифенилфосфина предпочтительно координируются к тем атомам рения, которые связаны только с μ_3 -Q атомами (Q = S или Se). Однако это не объясняет образование только *транс*-изомеров в случае соединений V, VI и X, так как в исходных соединениях для данных комплексов все атомы рения идентичны. Образование определенных изомеров выделенных фосфиновых комплексов, предположительно, может быть представлено следующими совокупностями последовательных реакций:

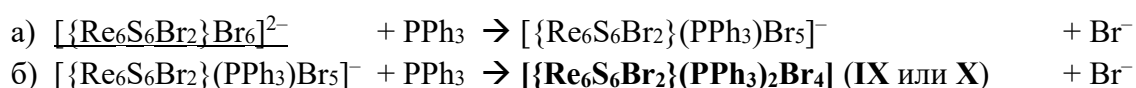
1) для реакции $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{Br}_6]^{4-} + \text{PPh}_3$



2) для реакции $[\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}\}\text{Br}_6]^{3-} + \text{PPh}_3$



3) для реакции $[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]^{2-} + \text{PPh}_3$



Рассмотрим подробнее первую часть данной схемы на примере тиосодержащего кластера. Так как в исходном комплексе $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{4-}$ все атомы рения идентичны (симметрия O_h), любой атом брома равновероятно может быть замещен на молекулу трифенилфосфина с образованием промежуточного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)\text{Br}_5]^{3-}$. Для промежуточного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)\text{Br}_5]^{3-}$ были рассчитаны заряды (q) на атомах рения (симметрия C_{4v} без учета фенильных колец молекулы PPh₃). В данном соединении сосуществуют три типа атомов рения: один атом, к которому координирован трифенилфосфин ($q = 0,739$), атом, находящийся в *транс*-положении к нему ($q = 0,866$), и четыре атома рения в экваториальной плоскости ($q = 0,861$). На стадии б), вторая молекула трифенилфосфина, являясь нуклеофилом, координируется к наиболее положительно заряженному атому рения, а именно к атому, находящемуся в *транс*-положении к уже координированному трифенилфосфином. Образовавшийся промежуточный комплекс *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4]^{2-}$ (D_{4h}) имеет два типа атомов рения: два атома, координированные трифенилфосфином ($q = 0,762$), и четыре атома, координированные бромом ($q = 0,870$). Координация следующей молекулы PPh₃ к одному из четырех атомов рения приводит к образованию комплекса *ос*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3]^-$ (C_{2v}) с четырьмя типами атомов рения. При координации еще одной молекулы трифенилфосфина к наиболее положительно атому рения образуется нейтральный *транс*-комплекс (V) (см. схему на Рис. 75).

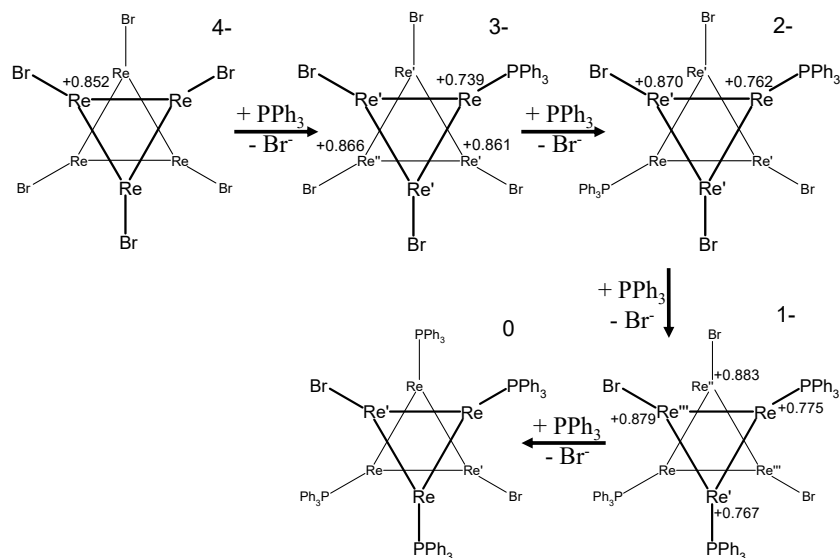
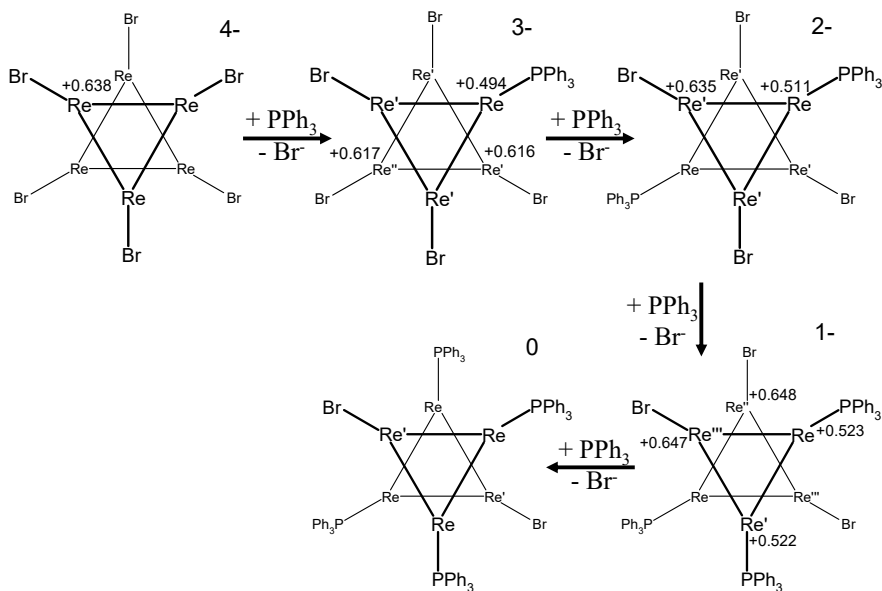


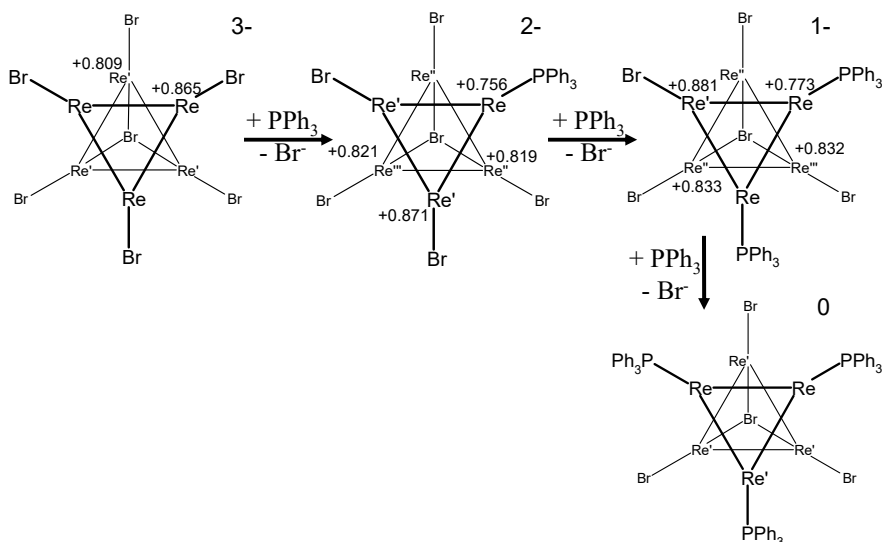
Рис. 75. Схема ступенчатого образования комплекса V

(показана проекция кластерного комплекса вдоль телесной диагонали куба $[Q_8]$; μ_3 -лиганды не показаны)

Подобным образом можно объяснить образование конкретных изомеров для комплексов VI, VII, VIII, IX и X (схемы на Рис. 76).



a)



б)

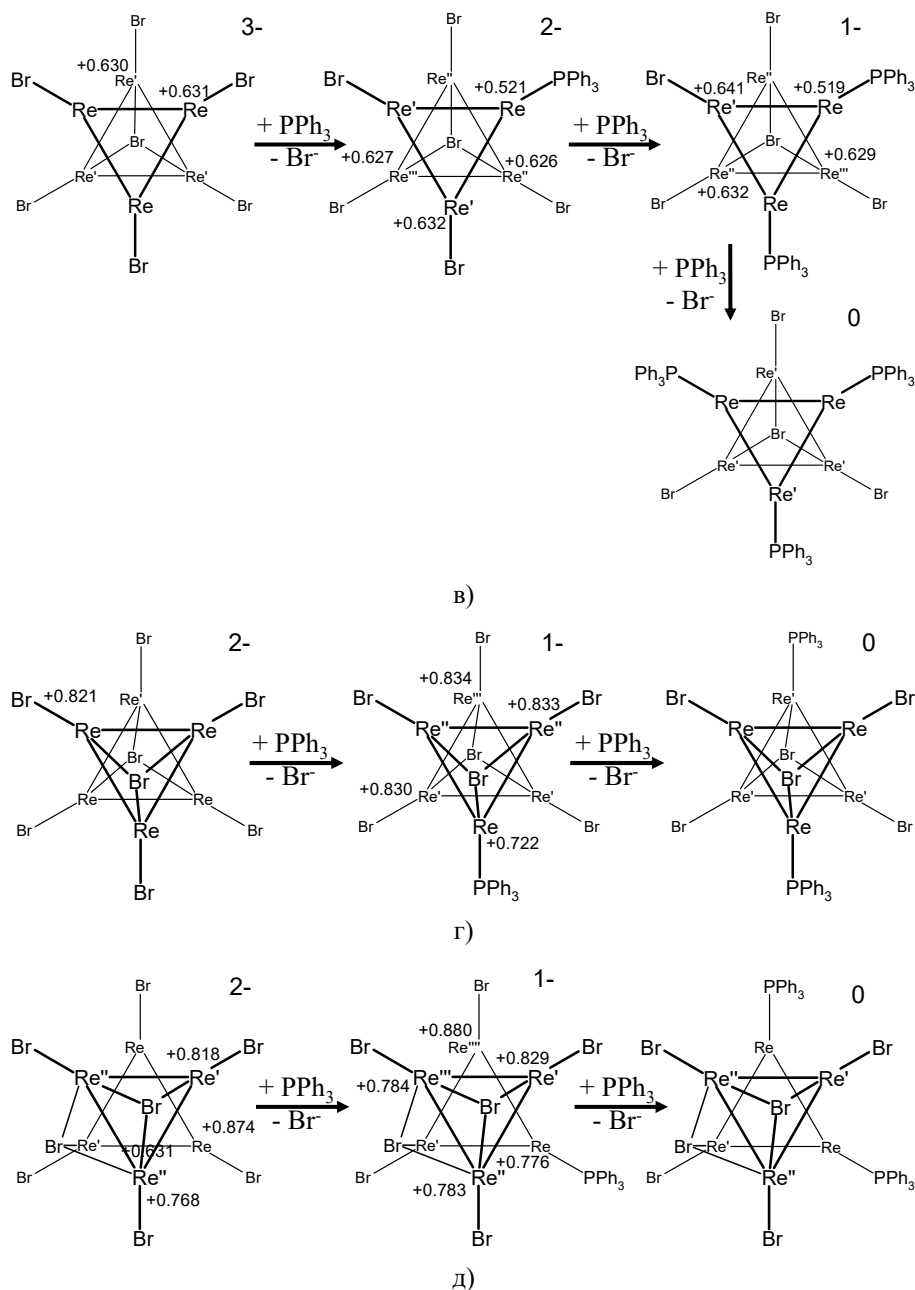


Рис. 76. Схемы ступенчатого образования комплексов VI (а), VII (б), VIII (в), IX (г) и X (д) (показана проекция кластера вдоль телесной диагонали куба $[Q_{8-x}Br_x]$; μ_3 -лиганды опущены)

Для синтезированных соединений были записаны ^{31}P ЯМР-спектры. В каждом спектре наблюдается только один синглет, что хорошо согласуется с данными, полученными методом рентгеноструктурного анализа: один сигнал соответствует лишь одной изомерной форме, а именно *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$ (для V и VI), *гран*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3]$ (для VII и VIII), *цис*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4]$ (для IX) или *транс*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4]$ (для X). 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 электронов с 5d-орбиталей атома рения на 3d-орбиталь атома фосфора при уменьшении расстояния Re–P. Значения химического сдвига уменьшается в ряду: VII ($\delta = -10,4$ м.д.) < IX ($-11,0$ м.д.) < VIII ($-18,2$ м.д.) < VI ($-22,5$

м.д.) < V (-25,4 м.д.), что согласуется с возрастающим в той же последовательности средним значением длины связи Re–P (2,507Å (VII) < 2,509Å (IX) < 2,513Å (VIII) < 2,518Å (VI) < 2,520Å (V)). Только комплекс *транс*-[$\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_4$] (X) не подходит под данную закономерность ($\delta = -6,4$ м.д.; $d(\text{Re-P}_{\text{среднее}}) = 2,511\text{Å}$).

В литературе на момент осуществления данного исследования было описано несколько молекулярных кластерных комплексов рения с такими фосфиновыми лигандами, как $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2$ (dpph), $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppm), $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (dppeO), $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (dppbO) и PEt_3 . Строение кластерных комплексов в соединениях *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\mu_2\text{-dpph})_2\text{I}_2$]; *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\eta^1\text{-dppm})_4$], *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\eta^1\text{-dppeO})_4$], *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_2(\eta^1\text{-dppbO})_4$], *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{Br}_2$] и *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4\text{I}_2$] [89, 90, 93, 94] подобно полученным в данной работе комплексам V и VI. Каждый dpph лиганд в комплексе *транс*-[$\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}(\mu\text{-dpph})_2\text{I}_2$] координирован к двум соседним атомам рения одного кластерного ядра, в то время как dppm, dppeO, dppbO и PEt_3 в соответствующих комплексах координированы монодентатно. Органические P-донорные лиганды в этих комплексах координированы к четырем атомам рения в экваториальной плоскости, а два других атома рения связаны с галогенидными лигандами.

Также нами было показано, что реакции цезиевых солей халькохлоридных и халькоидидных гексарениевых комплексов [$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6$]⁴⁺, [$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_6$]³⁻, [$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6$]⁴⁻ и [$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6$]³⁻ с расплавом трифенилфосфина при 200°C также приводит к замещению четырех апикальных галогенидных лигандов на молекулы PPh_3 с образованием соответствующих нейтральных комплексов *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2$] (XI), *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2$] (XII), *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2$] (XIII) и *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2$] (XIV), изоструктурных вышеописанным соединениям V и VI [241]. Основные межатомные расстояния в соединениях XI–XIV приведены в табл. 24.

Таким образом, взаимодействие анионных халькогалогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения с расплавом трифенилфосфина приводит к образованию нейтральных комплексов, геометрия расположения апикальных лигандов и число фосфиновых лигандов в которых определяется составом и строением кластерного ядра $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_{8-x}(\mu_3\text{-X})_x\}^{2+x}$ в исходных комплексах.

3.1.3. Комплексы с трифениларсином

Взаимодействием цезиевых солей $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с расплавом трифениларсина (AsPh_3) при температуре 200°C с количественным выходом были получены соединения *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{AsPh}_3)_4\text{Br}_2$] (Q = S в XV или Se в XVI), изоструктурные вышеописанным комплексам V и VI [242]. В свою очередь, в результате реакции солей $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}\text{Br}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Q = S или Se) с расплавом AsPh_3 при 200°C были синтезированы соединения *гран*-[$\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}(\text{AsPh}_3)_3\text{Br}_3$] (Q = S в

XVII или **Se** в **XVIII**), изоструктурные трифенилфосфиновым аналогам **VII** и **VIII** [242]. То есть взаимодействие анионных халькобромидных гексарениевых комплексов с расплавом трифениларсина, подобно реакциям с расплавом трифенилфосфина, приводит к образованию нейтральных кластеров. Основные межатомные расстояния в кластерных комплексах в соединениях **XV–XVIII** приведены в табл. 24.

На момент публикации, в литературе был известен пример октаэдрического кластерного комплекса рения, в котором атом **As** выступает в роли μ_3 -мостикового лиганда, а терминальными лигандами являются молекулы трипропилфосфина: $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-As})_2\}(\text{PPr}_3)_6]\cdot\text{MeCN}$ [88]. Других примеров октаэдрических кластерных комплексов рения с **Re–As** связью описано не было. Однако было описано несколько примеров биядерных кластерных комплексов рения с **As**-донорными лигандами, а именно: $[\text{Re}_2(\mu\text{-dpae})_2\text{Cl}_4]$ ($\text{dpae} = \text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$) [261], $[\text{Re}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-X})\text{X}_3(\text{CS})(\mu\text{-dpam})_2]$ и $[\text{Re}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-X})\text{X}_2(\text{CS})(\mu\text{-dpam})_2(\text{NCR})]\text{PF}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}$ или Br ; $\text{dpam} = \text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2$; $\text{R} = \text{Me}$, Et , $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me}$ или $\text{C}_6\text{H}_4\text{-3,5-Me}_2$) [262, 263].

3.1.4. Комплексы с трифенилстибином

Взаимодействием солей $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с расплавом трифенилстибина (SbPh_3) при температуре 200°C было получено два соединения с общей формулой *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{SbPh}_3)_4\text{Br}_2]$ ($\text{Q} = \text{S}$ в **XIX** или Se в **XX**) [242]. Данные соединения дополняют ряд ранее полученных нейтральных тетразамещенных комплексов с гомолептическим кластерным ядром $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ с трифенилфосфином (**V** и **VI**) и трифениларсином (**XV** и **XVI**), являясь изоструктурными им. Основные межатомные расстояния в кластерных комплексах в соединениях **XIX–XX** приведены в табл. 24. Это первые примеры октаэдрических кластерных комплексов рения со связью **Re–Sb**. Однако известно несколько примеров биядерных кластерных комплексов рения с **Sb**-донорными лигандами, а именно: $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})_3\text{H}_3(\text{SbPh}_3)_5]$ [264], $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SbPh}_2)(\text{CO})_8]$, $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SbPh}_2)(\text{CO})_7(\text{SbPh}_3)]$ [265] и $[\text{Re}_2\text{Pt}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SbPh}_2)(\text{CO})_8(\text{P}(t\text{-Bu})_3)]$ [266].

3.1.5. Другие примеры гексарениевых комплексов с органическими апикальными лигандами, полученных путем замещения галогенидных лигандов в расплавах соответствующих органических веществ

Наряду с синтезированными нами вышеописанными комплексами с 3,5-диметилпиразолом, трифенилфосфином, трифениларсином и трифенилстибином, исходя из халькогалогенидных гексарениевых кластерных комплексов, в реакциях с расплавами органических лигандов были также получены комплексы с пиразином и 4-аминопиридином.

В частности, в результате реакции цезиевых солей $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}\text{Br}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) с расплавом пиразина (pz) при 140°C были получены соединения, представляющие собой упаковку нейтральных комплексов *гран*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}(\text{pz})_3\text{Br}_3]$ и сольватных молекул воды [146]. В кристаллической упаковке данных соединений каждый кластерный комплекс связан с тремя соседними через π - π стэкинг взаимодействия и слабые водородные связи между пиразиновыми кольцами, образуя гексагональные зигзагообразные слои, которые упаковываются по типу AA'A за счет: (а) Ван дер Ваальсовых контактов между $\mu_3\text{-Q}$ и $\mu_3\text{-Br}$ лигандами смежных кластерных комплексов; (б) Ван дер Ваальсовых контактов между $\mu_3\text{-Q}$ и $\mu_3\text{-Q}$, а также $\mu_3\text{-Br}$ и $\mu_3\text{-Br}$ между тремя соседними кластерами, принадлежащими двум разным слоям; и (в) $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots(\mu_3\text{-Br})$ водородных связей. При этом слои упаковываются таким образом, что в кристаллической структуре можно выделить каналы, параллельные кристаллографической оси c , что приводит к образованию “сотовой” структуры, общий свободный объем элементарной ячейки в которой за счет каналов составляет $\sim 43\%$, а свободный объем, доступный для сольватных молекул, составляет $\sim 29\%$.

Соединение состава *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{pz})_4\text{I}_2]\cdot 2\text{pz}$ было получено при взаимодействии $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6]$ с расплавом пиразина при 150°C [267]. Таким образом, реакции анионных халькогалогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения с расплавом пиразина, подобно реакциям с трифенилфосфином, трифениларсином и трифенилстибином, приводят к образованию изомерно чистых нейтральных комплексов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_4\text{X}_2]$ (продукт реакции $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{X}_6]^{n-}$ с расплавом органического лиганда L) или *гран*- $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}\text{L}_3\text{Br}_3]$ (продукт реакции $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}\text{Br}_6]^{3-}$ с расплавом L).

В свою очередь, в реакциях $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с расплавом 4-аминопиридина (apy) при 200°C , подобно реакциям с 3,5-диметилпиразолом, были получены гексамещенные катионные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{apy})_6]^{2+}$, которые были выделены в виде соединений $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{apy})_6]\text{Br}_2$ [232].

Основываясь на совокупности приведенных выше данных, можно констатировать, что образование смешаннолигандных нейтральных комплексов происходит, как правило, в реакциях анионных халькогалогенидных гексарениевых кластеров с расплавами апротонных лигандов, каковыми, в частности, являются и трифенилфосфин, и трифениларсин, и трифенилстибин, и пиразин. Напротив, реакции с расплавами протонных лигандов (в частности, с 3,5-диметилпиразолом и 4-аминопиридином), независимо от состава кластерного ядра, приводят к замещению всех шести апикальных галогенидных лигандов с образованием апикально-гомолептических катионных комплексов.

3.2. Синтез и некоторые физико-химические свойства октаэдрических кластерных гидроксокомплексов рения

Вплоть до 2005 года в качестве первоначальных прекурсоров для осуществления реакций лигандного обмена в растворах органических растворителей или расплавах органических веществ использовались исключительно халькогалогенидные гексарениевые кластерные комплексы, что отражено в обзоре литературы (параграф 1.2.4.2), а также в параграфе 3.1. На следующей стадии, полученные из халькогалогенидов комплексы с легкоходящими органическими лигандами использовались в качестве исходных в реакциях модификации внешнего лигандного окружения в органических растворителях. В 2005 году был описан разработанный в нашей лаборатории синтез калиевых солей халькогидроксидных кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se) [76], что открыло новые перспективы в развитии химии октаэдрических кластерных комплексов рения. Комплексы были получены путем «вырезания» кластерного ядра из полимерных соединений $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ в расплаве гидроксида калия (реакция осуществлялась в стеклоуглеродном тигле). Продукт реакции отмывался от избытка щелочи изопропанолом, растворялся в воде, полученный раствор после отделения от нерастворимых примесей упаривался до малого объема, в результате чего при остывании образовывался кристаллический осадок состава $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Авторами был наглядно продемонстрирован потенциал данных комплексов быть использованными в качестве исходных для реакций лигандного обмена: было показано, что кипячение подкисленной бромоводородной кислотой водного раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с избытком CsBr в течение 10 минут приводит к замещению гидроксо-лигандов на бромид-ионы. Из раствора была закристаллизована и охарактеризована соль $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Подобным образом, из подкисленной соляной кислотой водного раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с избытком CsCl, который кипятили в течение 10 минут, была закристаллизована соль $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [76]. Таким образом, было продемонстрировано, что халькогидроксиды $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ могли бы стать хорошей альтернативой халькогалогенидным кластерам для использования в качестве прекурсоров для получения новых комплексов.

3.2.1. Синтез и строение новых солей щелочных металлов гексагидроксокомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$

Общеизвестно, что при выделении водорастворимых солей из растворов в различных экспериментальных условиях могут кристаллизоваться гидраты, содержащие большее либо меньшее количество сольватных молекул воды в пересчете на формульную единицу и, как следствие, отличающиеся друг от друга типами кристаллической структуры. Как было отмечено выше, при упаривании водных растворов продуктов реакции $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ (Q = S, Se) с расплавом KOH, которые предварительно были отмыты от избытка щелочи,

кристаллизуются изоструктурные калиевые соли состава $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ [76]. По- средством рентгеноструктурного анализа нами было показано, что при перекристаллизации продуктов вышеупомянутой реакции деполимеризации халькобромидов рения в расплаве гидроксида калия из сильно щелочных водных растворов выделяются калиевые соли, содержащие меньшее количество сольватных молекул воды в пересчете на кластер ($K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 4H_2O$ (XXI) и $K_4[\{Re_6Se_8\}(OH)_6] \cdot 5H_2O$ (XXII)) и имеющие кристаллические структуры, отличающиеся друг от друга и от известных структур $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ [243]. Анионы $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4-}$ в описываемых соединениях имеют строение, типичное для октаэдрических кластерных комплексов $[\{Re_6Q_8\}L_6]^n$: октаэдр Re_6 вписан в куб, образованный восемью атомами халькогена (Q), координированными по μ_3 -типу; дополнительно каждый атом рения связан с атомом кислорода терминального OH лиганда. Основные длины связей в кластерных анионах (табл. 25) не отличаются в заметной степени от таковых, найденных в солях $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ (Q = S, Se) [76] (сопоставлять следует длины связей в комплексах с идентичными халькогенидными лигандами в кластерном ядре).

Таблица 25

Длины связей в октаэдрических кластерных гексагидроксо-, аквагидроксо- и гексааквакомплексах рения в синтезированных и охарактеризованных в рамках данной работы соединениях XXI–XXXI, а также в родственных соединениях $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ и $[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_4(OH)_2] \cdot 12H_2O$

Соединение	$d(Re-Re), \text{Å}$	$d(Re-Q), \text{Å}$	$d(Re-O), \text{Å}$
$K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 4H_2O$ (XXI)	2,5833(9)–2,5880(9)	2,405(3)–2,435(4)	2,049(8)–2,079(9)
$K_4[\{Re_6Se_8\}(OH)_6] \cdot 5H_2O$ (XXII)	2,6068(10)–2,6166(12)	2,531(2)–2,550(2)	2,053(13)–2,103(12)
$Cs_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 6H_2O$ (XXIII)	2,5873(5)–2,5995(5)	2,401(2)–2,440(2)	2,063(5)–2,086(5)
$Cs_4[\{Re_6Se_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ (XXIV)	2,6103(11)–2,6210(12)	2,522(2)–2,560(2)	2,059(9)–2,092(9)
$K_2[\{Re_6S_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 2H_2O$ (XXV)	2,5769(7)–2,5953(7)	2,394(2)–2,424(2)	2,095(7)–2,114(6)
$[\{Re_6S_8\}(H_2O)_4(OH)_2] \cdot 12H_2O$ (XXVI)	2,5813(5), 2,5856(6)	2,403(2)–2,411(2)	2,116(5)
$[\{Re_6S_8\}(H_2O)_6][\{Re_6S_6Br_2\}Br_6] \cdot 10H_2O$ (XXVII)	2,5728(10)–2,5821(9)	2,398(4)–2,419(4)	2,132(13)–2,145(12)
$[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_4(OH)_2]$ (XXVIII)	2,6056(14), 2,6062(14)	2,510(2)–2,526(3)	2,165(10)
$[Ni(H_2O)_2(en)_2][\{Ni(en)_2\}\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (XXIX)	2,5855(13)–2,5988(12)	2,397(3)–2,429(3)	2,076(7)–2,129(7)
$[\{Cu(en)_2\}\{Re_6S_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ (XXX)	2,5767(9)–2,5886(8)	2,399(4)–2,423(4)	2,054(8)–2,126(9)
$[Ni(H_2O)_2(en)_2]_{0,5}[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_3(OH)_3] \cdot 10H_2O$ (XXXI)	2,6013(9)–2,6191(10)	2,508(2)–2,536(2)	2,102(10)–2,156(11)
$K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ [76]	2,5846(8)–2,5906(9)	2,407(4)–2,420(3)	2,07(1)–2,09(1)
$K_4[\{Re_6Se_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ [76]	2,6085(6)–2,6155(6)	2,527(1)–2,545(1)	2,081(6)–2,088(6)
$[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_4(OH)_2] \cdot 12H_2O$ [96]	2,6000(6), 2,6074(6)	2,519(1)–2,531(2)	2,146(7)

Все атомы в структуре XXI располагаются в общих позициях. Кластерные анионы $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$ (Рис. 77а), образованные тремя независимыми атомами рения и кислорода и четырьмя атомами серы, занимают центросимметричную частную позицию

$1d (\frac{1}{2}, 0, 0)$. Фрагмент упаковки в структуре **XXI** показан на Рис. 78. Между ОН-группами кластерных комплексов и молекулами кристаллизационной воды реализуются водородные связи: расстояния между атомами кислорода ОН-лигандов и H_2O молекул колеблются в диапазоне 2,78–2,80Å.

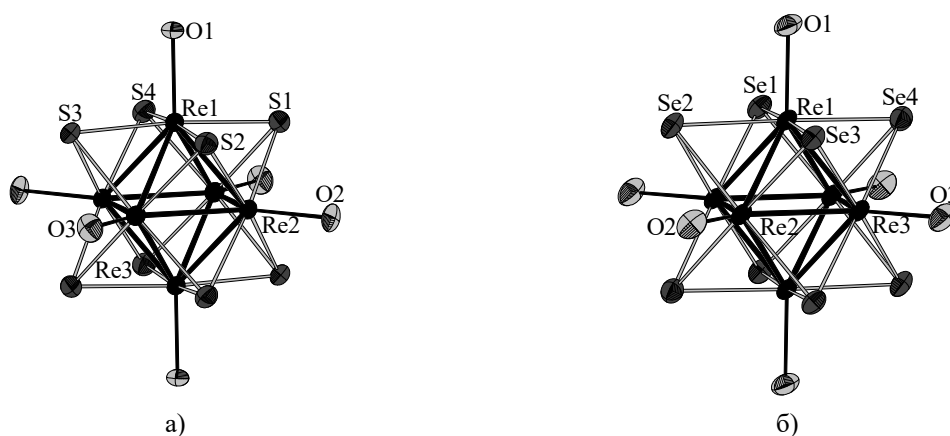


Рис. 77. Структура кластерных комплексов $[Re_6S_8](OH)_6^{4-}$ в **XXI** (а) и $[Re_6Se_8](OH)_6^{4-}$ в **XXII** (б)

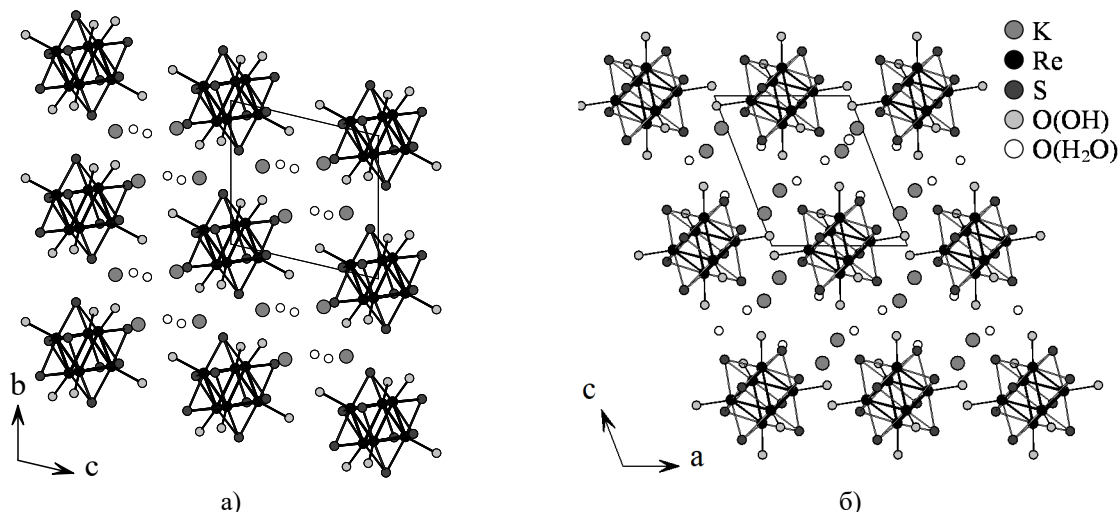


Рис. 78. Фрагмент упаковки в структуре **XXI**: вид вдоль осей a (а) и b (б)
(атомы водорода не показаны)

Как и в **XXI**, в структуре **XXII** все атомы занимают общие позиции. Центр кластерного аниона $[Re_6Se_8](OH)_6^{4-}$ (Рис. 77б) совпадает с центросимметричной частной позицией $1a (0, 0, 0)$. На Рис. 79 показан фрагмент упаковки в структуре **XXII**. Гидроксо-группы кластерных анионов и кристаллизационные молекулы воды образуют систему водородных связей (расстояния между соответствующими атомами кислорода колеблются от 2,80 до 2,86Å).

В результате реакций полимерных соединений $Re_6Q_8Br_2$ ($Q = S, Se$) с расплавом $CsOH$, проведенных на воздухе в стеклоглеродном тигле при $280^\circ C$ для реакции с $Re_6S_8Br_2$ и $250^\circ C$ в реакции с $Re_6Se_8Br_2$, нами были получены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа соли состава $Cs_4[Re_6S_8](OH)_6 \cdot 6H_2O$ (**XXIII**) и $Cs_4[Re_6Se_8](OH)_6 \cdot 8H_2O$ (**XXIV**) [244]. Реакция $Re_6S_8Br_2$ с расплавом гидроксида цезия проводилась при температуре, аналогичной использованной ранее в реакции данного кластерного полимера с расплавом гидроксида калия, в то время как реакция $Re_6Se_8Br_2$ с

CsOH проводилась при температуре на 50°C выше, чем используемая для KOH (250°C для CsOH против 200°C для KOH), что обусловлено тем, что смешанный с $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ гидроксид цезия в отличие от KOH не расплавлялся при 200°C; переход CsOH в расплавленное состояние наблюдался только при повышении температуры до 250°C.

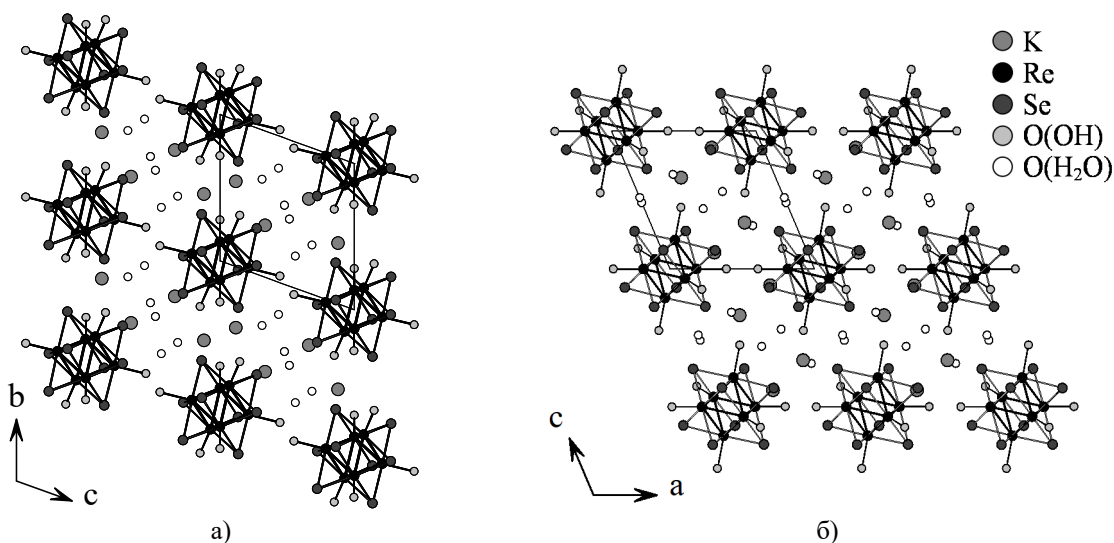


Рис. 79. Фрагмент упаковки в структуре XXII: вид вдоль осей a (а) и b (б) (атомы водорода не показаны)

Анионы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в цезиевых солях XXIII и XXIV имеют строение, аналогичное приведенному на Рис. 77 для их калиевых солей. Длины связей в кластерных анионах (табл. 25) не отличаются от таковых, найденных в солях $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) [76], $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XXI) и $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (XXII) [243]. Хотя расстояния $\text{Re}-\text{Re}$ и $\text{Re}-\text{Q}$ заметно короче в тиокластере по сравнению с селеновым, расстояния $\text{Re}-\text{O}$ в обоих комплексах фактически одинаковы. В отличие от изоструктурных друг другу калиевых солей $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, но подобно выделенным из сильно щелочных водных растворов калиевым солям XXI и XXII цезиевые соли тио- и селенового кластеров содержат различное количество кристаллизационных молекул воды, в результате $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XXIII) кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Pbca$ с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке, а $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (XXIV) кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$, и элементарная ячейка содержит одну формульную единицу.

Все атомы в структуре XXIII имеют полную заселенность и располагаются в общих позициях. Кластерные анионы $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$, образованные тремя независимыми атомами рения и кислорода и четырьмя атомами серы, занимают centrosymmetricкую позицию $4b$ ($0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Помимо кулоновского взаимодействия между катионами Cs^+ и анионами $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в структуре XXIII реализуется трехмерная система водородных связей между кластерными комплексами и молекулами кристаллизационной воды (Рис. 80), где расстояния между атомами кислорода OH-лигандов и H_2O молекул колеблются в диапазоне 2,73–2,85Å.

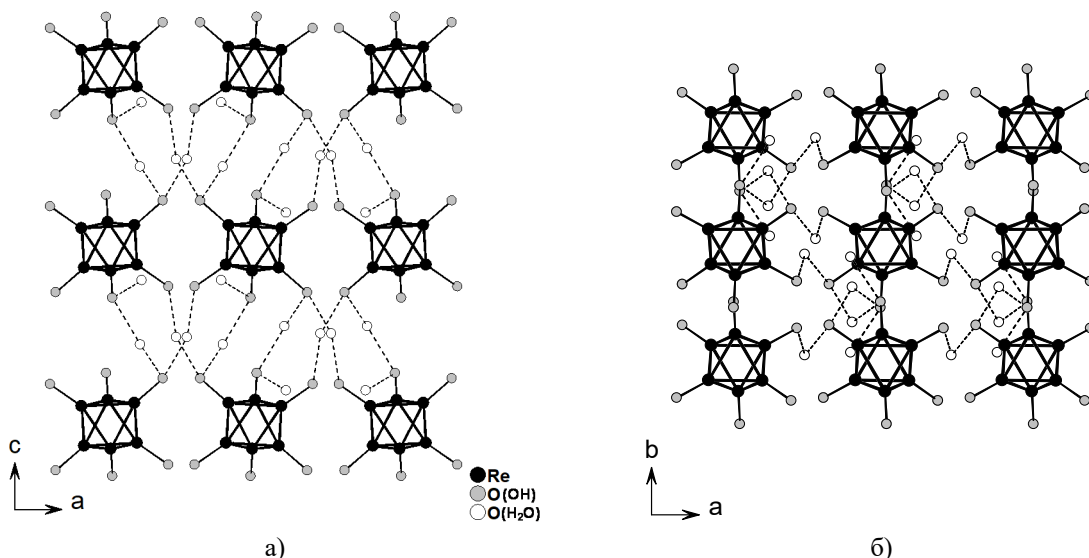


Рис. 80. Схема образования системы водородных связей (показаны пунктиром) между терминальными ОН-лигандами кластерных анионов и кристаллизационными молекулами воды в структуре XXIII: вид вдоль осей *b* (а) и *c* (б) (атомы водорода, серы и катионы цезия не показаны)

Как и в XXIII, в структуре XXIV все атомы имеют полную заселенность и занимают общие позиции. Центр кластерного аниона $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ совпадает с центросимметричной частной позицией $1g (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Гидроксогруппы кластерных анионов и кристаллизационные молекулы воды образуют систему водородных связей (расстояния между соответствующими атомами кислорода колеблются от 2,74 до 2,85Å), образуя слои, параллельные плоскости *ac* (Рис. 81). Кратчайшее расстояние между атомами кислорода молекул воды, лежащими в соседних “слоях”, составляет 2,99Å.

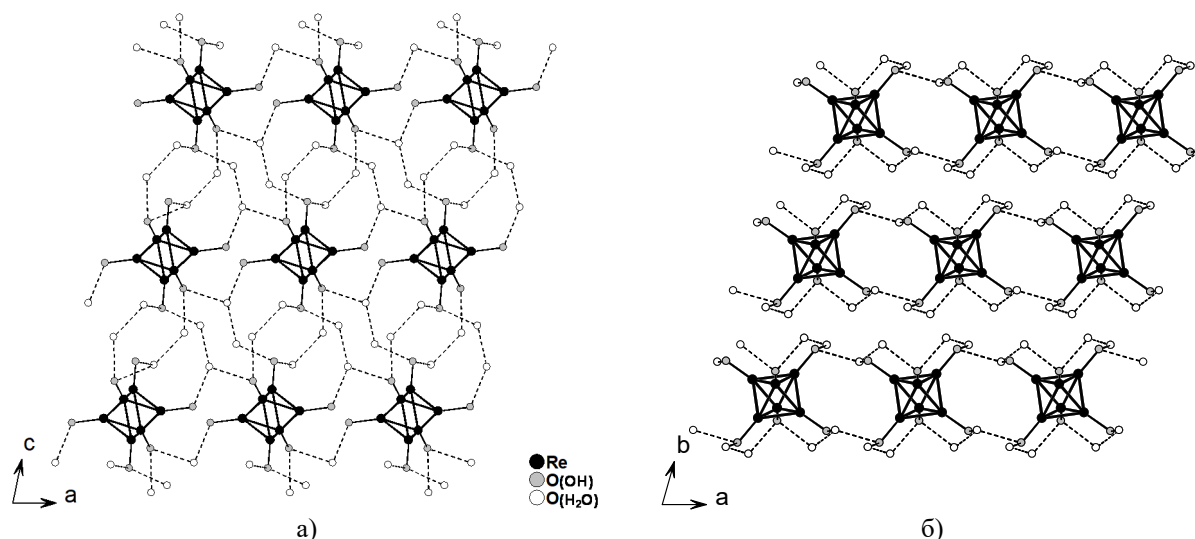


Рис. 81. Схема образования системы водородных связей (показаны пунктиром) между терминальными ОН-лигандами кластерных анионов и кристаллизационными молекулами воды в структуре XXIV: вид вдоль осей *b* (а) и *c* (б) (атомы водорода, селена и катионы цезия не показаны)

Таким образом концентрирование сильно щелочных водных растворов $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) приводит к кристаллизации солей $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ соответственно, кристаллические структуры которых отличаются друг от друга и от известных структур $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В результате реакций полимерных соединений $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ ($\text{Q} = \text{S}$

или Se) с расплавом CsOH с последующей кристаллизацией продуктов реакций из водных растворов были получены и охарактеризованы соли состава $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

3.2.2. Протонирование OH-лигандов в комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$

Нами были изучены превращения гексагидроксикомплексов рения $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se) в водных растворах [245]. Было установлено, что взаимодействие гексагидроксикомплексов с водой приводит к образованию малорастворимых аквагидроксикомплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ (Q = S или Se), которые можно рассматривать как продукты реакций ступенчатого протонирования OH-лигандов в соответствующих гексагидроксикомплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$. Получены и охарактеризованы методом PCA новые кластерные соединения состава: $\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$. Установлено, что при добавлении к водному раствору гексагидроксикомплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ сильной кислоты (например, азотной или серной) до pH ~ 1 происходит протонирование всех шести апикальных лигандов, и образуется катионный комплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

При изучении поведения гидроксикомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в водных растворах, было обнаружено, что, в зависимости от условий эксперимента, из раствора могут выкристаллизовываться два различных малорастворимых соединения:

- 1) соль $\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XXV**) кристаллизуют из относительно концентрированного водного раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ без его испарения (в плотно закрытой емкости) и в отсутствие дополнительного количества щелочи, поскольку подщелачивание раствора стабилизирует гексагидроксикомплекс, предотвращая протонирование апикальных лигандов. Низкую растворимость **XXV** в воде можно объяснить наличием сильных водородных связей в структуре;
- 2) нейтральный аквагидроксикомплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**XXVI**) кристаллизуется из разбавленного водного раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при стоянии на воздухе в открытой посуде. По всей видимости, свободный доступ воздуха в водный раствор, содержащий $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ является важным фактором, определяющим образование кристаллического осадка соединения **XXVI**, поскольку содержащийся в воздухе углекислый газ, растворяясь в воде, способствует медленному понижению pH исходного раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, что вызывает протонирование гидрокси-лигандов.

Малорастворимые в воде соединения **XXV** и **XXVI** легко растворяются в щелочном и в сильно кислом водных растворах с образованием гексагидроксикомплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и гексааквакомплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ соответственно.

В анионном кластерном комплексе $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$ в структуре **XXV** длины связей Re–O (2,095(7), 2,105(6) и 2,114 (6)Å), несмотря на различие в природе апикальных лигандов, практически идентичны и, как и длины связей Re–Re и Re–S, близки к таковым в $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (см. табл. 25). Подобие длин связей Re–O в аквагидроксикомплексе обусловлено разупорядоченностью апикальных лигандов OH^- и H_2O . Из-за разупорядоченности лигандов не представляется возможным отличить атомы рения, координированные с гидроксо-лигандами, от атомов рения, которые координированы молекулами воды. Хотя соединение **XXV** является ионным по своей природе, в структуре можно выделить слои, параллельные плоскости *ab*, состоящие из кластерных анионов, соединенных через сильные водородные связи с расстояниями $\text{O}\cdots\text{O}$, равными 2,60 и 2,69Å (Рис. 82а). Эти слои также связаны друг с другом очень сильными водородными связями (расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ между апикальными лигандами кластерных анионов соседних слоев равны 2,49Å), образуя протяженную трехмерную систему водородных связей (Рис. 82б). Пространство между слоями заполнено катионами калия и молекулами кристаллизационной воды. Молекулы кристаллизационной воды также образуют водородные связи, однако расстояния между ними и апикальными лигандами кластерных комплексов имеют большие значения (самое короткое расстояние $\text{O}\cdots\text{O}$ составляет 2,82Å), чем расстояния между лигандами соседних кластерных комплексов.

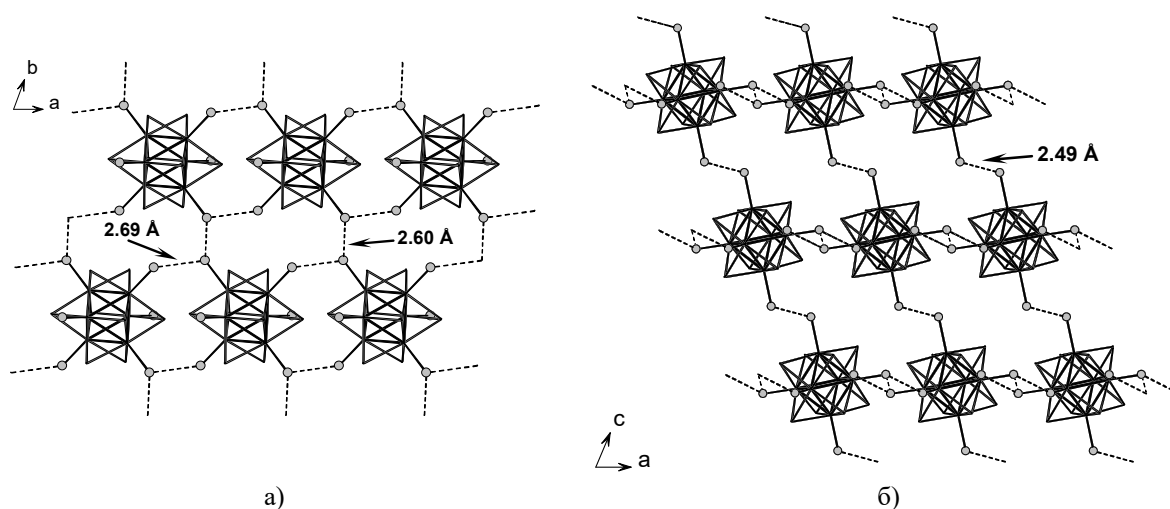


Рис. 82. Сильные водородные связи в структуре **XXV**: связывание кластерных анионов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$ в полимерные слои (а) и схема образования трехмерной системы водородных связей (б) (пунктирные линии показывают водородные связи, атомы водорода не показаны)

Соединение $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**XXVI**) изоструктурно ранее описанному селенсодержащему аналогу $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [96]. Структура представляет собой упаковку нейтральных кластерных аквагидроксикомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$, длины связей которых приведены в табл. 25, и молекул кристаллизационной воды, связанных протяженной системой сильных водородных связей. Самые короткие контакты $\text{O}\cdots\text{O}$ включают водородные связи между апикальными лигандами кластерных комплексов (2,51Å), водородные связи между атомами кислорода апикальных лигандов и молеку-

лами кристаллизационной воды (2,73Å) и водородными связями между соседними молекулами кристаллизационной воды (2,69Å). Для сравнения, в соединении $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ соответствующие расстояния равны 2,56, 2,76 и 2,72Å. Фрагмент кристаллической структуры **XXVI** с обозначением системы водородных связей показан на Рис. 83.

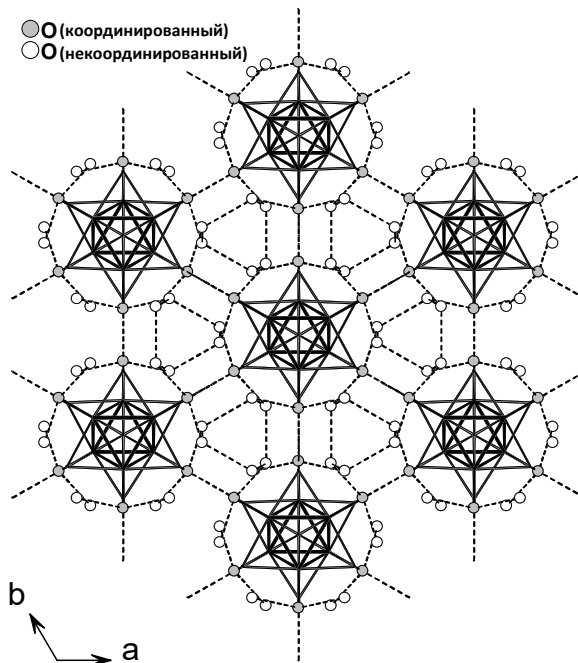


Рис. 83. Система водородных связей (показаны пунктирными линиями) между молекулами кристаллизационной воды и апикальными лигандами кластерных комплексов в структуре **XXVI** (атомы H не показаны)

Подобные очень короткие межмолекулярные водородные связи были также обнаружены в октаэдрических кластерных аквагидрокомплексах $\text{Et}_4\text{N}[\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [268] и *транс*- $[\{\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [269], в которых сильные водородные связи реализуются между аква-лигандом одного кластерного комплекса и гидроксо-лигандом соседнего кластера с расстояниями $\text{O} \cdots \text{O}$, равными $\sim 2,54\text{Å}$, что очень близко к длинам межкластерных водородных связей, в структурах **XXV** и **XXVI**. Такие расстояния соответствуют чрезвычайно коротким межмолекулярным водородным связям, обычно возникающим между гидроксо-лигандом, координированным к одному атому металла, и лигандом H_2O , координированным к другому атому металла, с образованием мостикового лиганда H_3O_2^- [270-272].

Ранее, основываясь на данных элементного анализа, было показано, что гексааквакомплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ может быть получен в сильном кислом растворе [40], однако данный катионный кластерный комплекс не был структурно охарактеризован. В настоящей работе, используя анионный кластерный комплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_8]^{2-}$, мы впервые закристаллизовали соединение, содержащее катион $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, и изучили его кристаллическую структуру. Прежде было продемонстрировано, что выбор для реакций с большими ионными кластерными комплексами равнозаряженных противоионов близкого

размера способствует кристаллизации ионных соединений с соотношением «катион: анион», равным 1:1 [130, 273, 274], что согласуется с полученным нами результатом. Структура соединения $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6][\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**XXVII**) представляет собой упаковку кристаллографически независимых кластерных ионов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]^{2-}$ и молекул кристаллизационной воды. Длины связей в катионе $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ приведены в табл. 25. В кластерном анионе $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]^{2-}$ (Рис. 84а) октаэдр Re_6 вписан в псевдокуб $[\text{S}_6\text{Br}_2]$, каждый атом рения дополнительно координирован бромидным апикальным лигандом. Два $\mu_3\text{-Br}$ лиганда разупорядочены по восьми позициям внутреннего лигандного окружения кластерного комплекса. Таким образом, присутствующие в структуре четыре кристаллографически независимых внутренних лиганда, лежащие в общих позициях, имеют смешанный состав сера + бром, и вклад серы в заселенность данных позиций составляет 0,813(12), 0,688(12), 0,627(12) и 0,875(11) для S(5), S(6), S(7) и S(8) атомов соответственно. Общее соотношение S/Br (для восьми позиций куба) составляет 6,01/1,99, что близко к ожидаемому соотношению (6/2). Межатомные расстояния в анионе $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]^{2-}$ не отличаются в заметной степени от расстояний в исходном соединении: расстояния Re–Re варьируются от 2,5934(9) до 2,6030(9)Å, расстояния Re–($\mu_3\text{-L}$) (где $\mu_3\text{-L}$ – смешаннозаселенные внутренние лиганды) находятся в диапазоне от 2,409(4) до 2,533(3)Å, расстояния Re–Br_{апикальный} варьируются от 2,526(2) до 2,537(2)Å. Кластерные противоионы в структуре **XXVII** связаны друг с другом посредством водородных связей между апикальными лигандами H_2O и Br (расстояния $\text{O} \cdots \text{Br}$ составляют 3,24 и 3,53Å), образуя слои, параллельные кристаллографической плоскости *bc* (Рис. 84б). Молекулы кристаллизационной воды также участвуют в образовании протяженной системы водородных связей: кратчайшие $\text{O} \cdots \text{O}$ расстояния включают в себя водородные связи между молекулами кристаллизационной воды и апикальными H_2O -лигандами кластерных катионов (2,58Å) и между рядом расположенными молекулами кристаллизационной воды (2,71Å). Кроме того, также наличествуют водородные связи $\text{O} \cdots \text{Br}$ между молекулами кристаллизационной воды и апикальными Br-лигандами кластерных анионов (3,23Å).

Образование соединения $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ (**XXVIII**) является довольно неожиданным результатом. Целью эксперимента был синтез магниевой соли кластерного аниона $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6\}]^{4-}$ по аналогии с ранее описанными солями [275] в присутствии 1,3,5-триоксана. Малорастворимое соединение **XXVIII** закристаллизовалось из реакционной смеси с низким выходом. Его образование, вероятно, связано с водно-органической средой, используемой в данном эксперименте. В дополнение к известному соединению $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [96], **XXVIII** является еще одним примером соединения, построенного из нейтрального кластерного аквагидроксикомплекса

$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$. Однако важно подчеркнуть, что, в отличие от $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, соединение **XXVIII** не содержит молекул кристаллизационной воды. Длины связей в **XXVIII** приведены в табл. 25. Кристаллическая упаковка **XXVIII** показана на Рис. 85. Кластерные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ связаны друг с другом водородными связями между атомами кислорода апиальных лигандов с образованием шестичленного цикла O_6 с расстояниями $\text{O} \cdots \text{O}$, равными 2,73 Å.

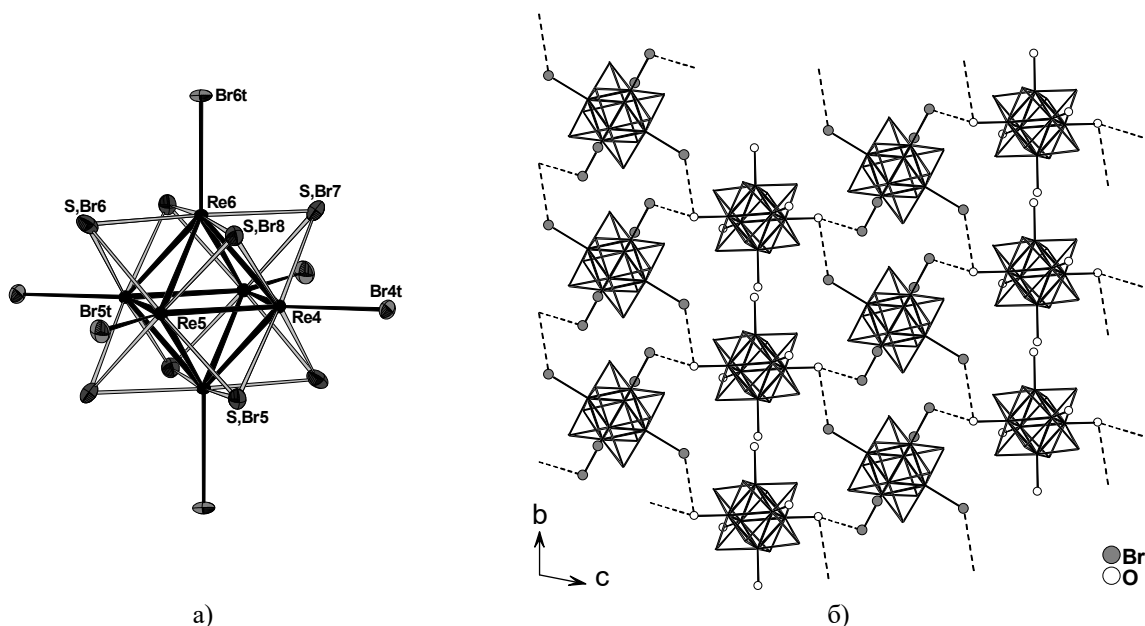


Рис. 84. Строение кластерного аниона $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Br})_2\}\text{Br}_6]^{2-}$ (а) и система водородных связей (показаны пунктирными линиями) между апиальными лигандами кластерных ионов (б) в структуре **XXVII** (атомы H не показаны)

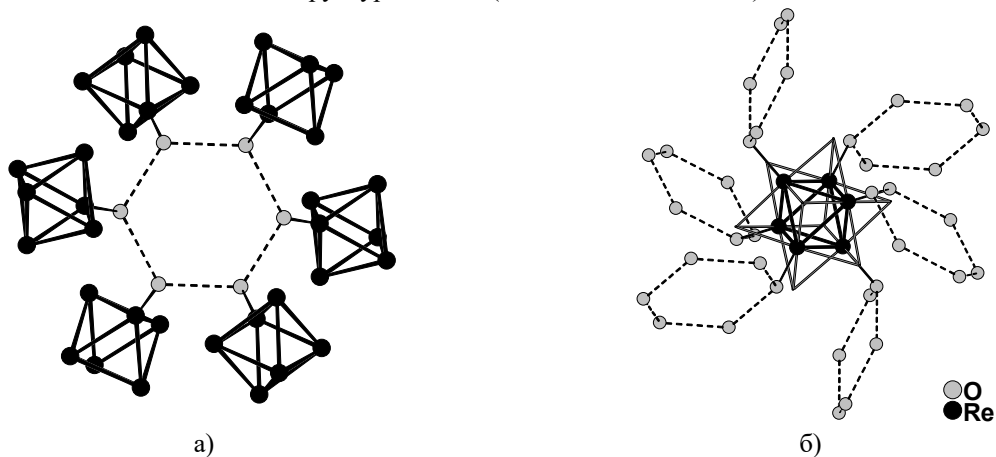


Рис. 85. Схема образования системы водородных связей в **XXVIII**: связывание кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ через апиальные лиганды (а) и окружение кластерного комплекса (б) (пунктирные линии показывают водородные связи, атомы водорода не показаны)

Таким образом, было установлено, что в водных растворах в отсутствии избытка щелочи апиальные OH -лиганды гексагидрокомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) склонны к протонированию с образованием малорастворимых соединений аквагидрокомплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se). Получены и охарактеризованы методом РСА новые кластерные соединения состава: $\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$. На примере $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ было показано, что при принудительном подкислении водного раствора до $\text{pH} \sim 1$ происходит протонирование всех шести апикальных лигандов, и образуется катионный комплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, который был закристаллизован с $[\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]^{2-}$ в качестве противоиона в виде соединения $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6][\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

3.2.3. Взаимодействие гексагидроксикомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ с катионными комплексами переходных металлов

Как было показано ранее, комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) могут выступать в качестве мостиковых в реакциях с солями щелочно-земельных металлов, образуя молекулярные или полимерные соединения [275]. Нами было исследовано взаимодействие анионных гидроксикомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ с катионами 3d-переходных металлов M^{2+} [246]. Ранее подобные реакции всесторонне изучались применительно к кластерным цианокомплексам $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}$, Se или Te) [10, 153, 154]. Были получены и охарактеризованы соединения со всевозможными структурами, как ионными, в которых кластерный комплекс не взаимодействует непосредственно с катионами M^{2+} , так и молекулярными либо полимерными, в которых $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ионы выступают в качестве строительных блоков, координируясь через атомы азота апикальных CN-лигандов к катионам металлов. В настоящей работе использовались комплексы $\text{M}(\text{en})_2\text{Cl}_2$, в которых у катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} четыре координационных места заблокированы этилендиамином. В реакциях $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) с $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ с $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ были получены кристаллические продукты. Однако в системе « $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-} + \text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ » кристаллов получить не удалось, образовывался лишь мелкодисперсный рентгеноаморфный осадок.

В качестве анионов в структурах $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2][(\text{Ni}(\text{en})_2)\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**XXIX**), $[(\text{Cu}(\text{en})_2)\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**XXX**) и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]_{0,5}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**XXXI**) выступают комплексы $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^-$ соответственно. В табл. 25 приведены межатомные расстояния в кластерных комплексах в описываемых соединениях.

В структуре **XXIX** присутствуют два кристаллографически независимых атома никеля. Оба атома никеля имеют в своем лигандном окружении две молекулы этилендиамина, которые лежат в экваториальной плоскости и занимают четыре координационных места. Расстояния $\text{Ni}-\text{N}(\text{NH}_2)$ лежат в диапазоне 2,052(10)–2,102(9)Å. В *транс*-положениях Ni1 через атомы кислорода координированы OH-группы (Рис. 86а), принадлежащие кластерным комплексам, в результате чего образуются анионные полимерные цепочки $\{\dots\text{OH}-\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_4-\text{OH}-[\text{Ni}(\text{en})_2]-\text{OH}-[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_4]-\text{OH}\dots\}$ (Рис. 87), простирающиеся вдоль направления $[-110]$. Расстояния $\text{Ni1}-\text{O}(\text{OH})$ равны 2,146(7)Å. Координационная

сфера Ni2 достраивается молекулами воды (расстояния Ni2–O(H₂O) равны 2,140(8)Å), и образованные таким образом катионные комплексы [Ni(H₂O)₂(en)₂]²⁺ (Рис. 86б) компенсируют заряд отрицательно заряженных полимерных цепочек {(Ni(en)₂}{Re₆S₈}(OH)₆}²⁻_∞. Анионные цепочки, катионные комплексы и сольватные молекулы воды объединяет протяженная система O–H···O водородных связей между молекулами воды и OH-лигандами кластеров и между расположенными рядом друг с другом сольватными молекулами воды (кратчайшие O···O расстояния как между молекулами воды, так и между молекулами воды и OH-лигандами равны 2,71Å). Фрагмент упаковки структуры показан на Рис. 88.

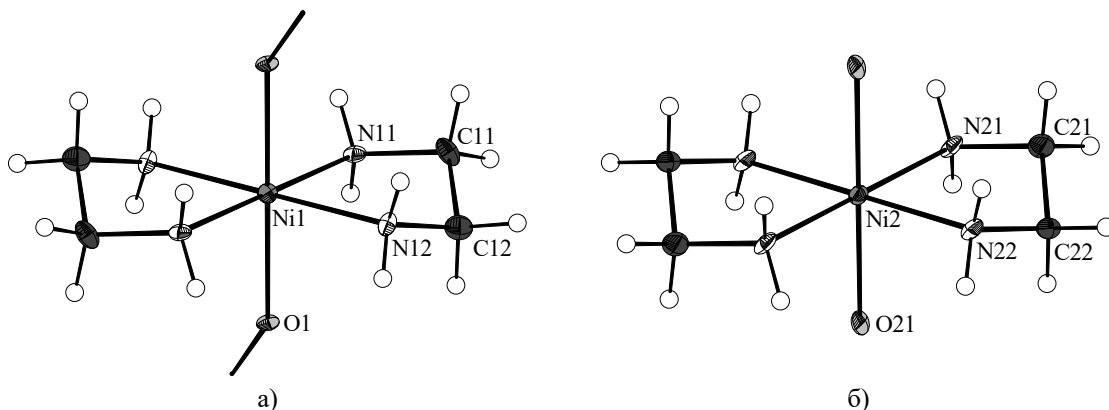


Рис. 86. Лигандное окружение атомов Ni1 (а) и Ni2 (б) в структуре XXIX

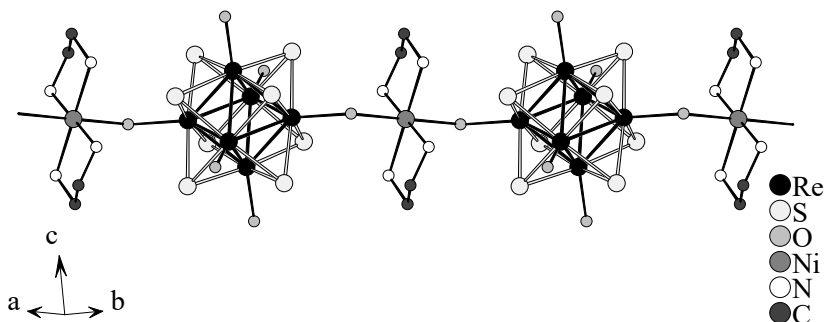


Рис. 87. Фрагмент полимерной цепочки {(Ni(en)₂}{Re₆S₈}(OH)₆}²⁻_∞ в структуре XXIX (атомы водорода опущены)

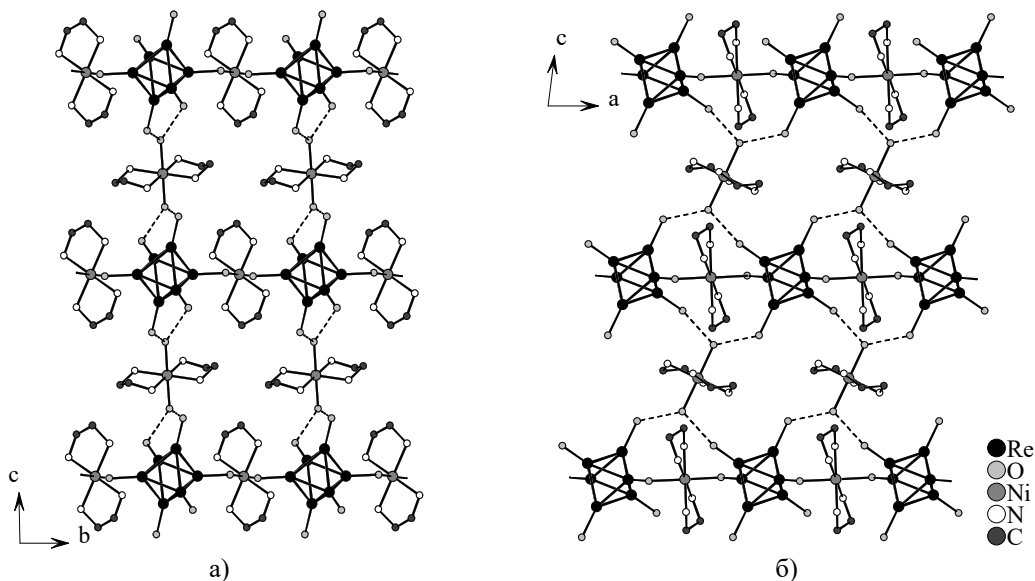


Рис. 88. Фрагмент упаковки в структуре XXIX: вид вдоль осей *a* (а) и *b* (б) (атомы водорода и сольватные молекулы воды опущены; водородные связи показаны пунктиром)

В структуре **XXX** присутствует один кристаллографически независимый атом меди, имеющий типичное для Cu^{2+} искаженное октаэдрическое лигандное окружение (4+2): экваториальная плоскость октаэдра образована атомами азота молекул этилендиамина; достраивают координационную сферу до октаэдра два атома серы, входящие в состав кластерных комплексов (Рис. 89а). Отметим, что такой тип связывания катиона переходного металла с кластерным анионом в подобных соединениях наблюдается впервые. Расстояния $\text{Cu}-\text{N}(\text{NH}_2)$ равны 2,010(13) и 2,022(11)Å, $\text{Cu}-\text{S}(\mu_3\text{-S}) - 2,962(4)$ Å. Следствием координации кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$ через серу к атомам меди является образование нейтральных полимерных цепочек $\{(\text{Cu}(\text{en})_2)\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4\}_\infty$ (Рис. 89б), вытянутых параллельно оси *c*. Посредством сильных водородных связей между апикальными OH - и H_2O -лигандами кластерных комплексов ($\text{O}\cdots\text{O}$ расстояние равно 2,49Å) цепочки связываются в направлении кристаллографических осей *a* и *b* (Рис. 90). Сольватные молекулы воды образуют водородные связи друг с другом и с апикальными лигандами кластерных комплексов, и соответствующие кратчайшие расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ равны 2,81 и 2,61Å.

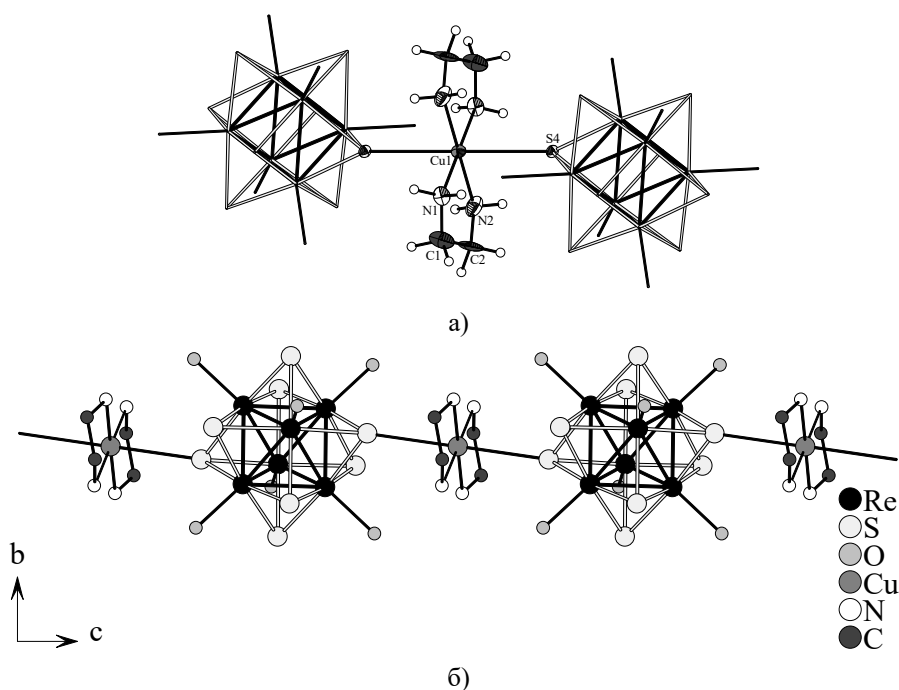


Рис. 89. Лигандное окружение атома Cu1 (кластерные комплексы показаны схематично) (а) и фрагмент полимерной цепочки $\{(\text{Cu}(\text{en})_2)\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4\}_\infty$ (атомы водорода опущены) (б) в структуре **XXX**

Соединение **XXXI** имеет ионную структуру, представляющую собой упаковку кластерных анионов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^-$, катионных комплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$ и сольватных молекул воды. Более детальное рассмотрение строения этого соединения показывает, что структуру **XXXI** можно представить как трехмерный каркас, образованный за счет сильных водородных между OH - и H_2O -лигандами соседних кластерных анионов, причем все шесть апикальных лигандов каждого комплекса участвуют в образовании водородных связей (Рис. 91). Межкластерные расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ лежат в диапазоне от 2,47

до 2,58Å. Помимо этого, в протяженную систему водородных связей вовлечены также сольватные молекулы воды и катионы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$. Кратчайшие $\text{O}\cdots\text{O}$ расстояния равны 2,71Å (как между молекулами воды комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$ и апикальными лигандами кластера, так и непосредственно между сольватными молекулами воды) и 2,73Å (между сольватными молекулами воды и лигандами кластера). Атом никеля в комплексном катионе $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$ имеет октаэдрическое лигандное окружение, как и в структуре **XXIX**. Расстояния $\text{Ni}-\text{N}(\text{NH}_2)$ равны 2,062(14) и 2,087(16)Å, расстояния $\text{Ni}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ равны 2,146(11)Å.

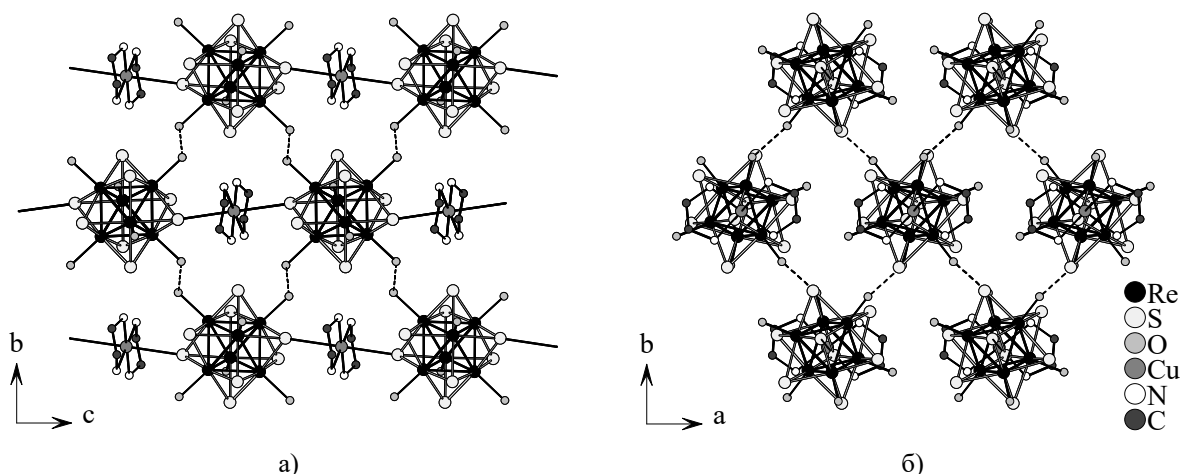


Рис. 90. Фрагмент упаковки в структуре **XXX**: вид вдоль осей *a* (а) и *c* (б)
(атомы водорода и сольватные молекулы воды опущены; водородные связи показаны пунктиром)

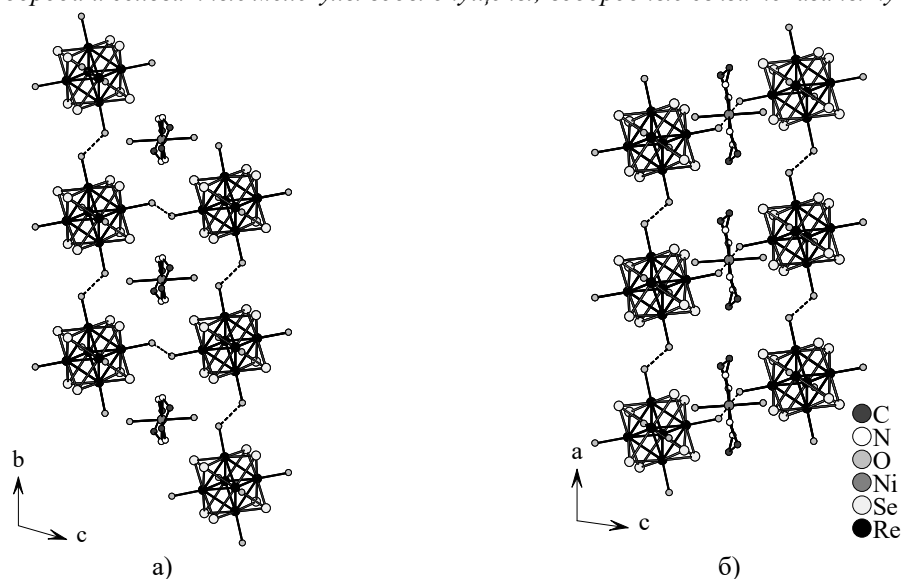


Рис. 91. Фрагмент упаковки в структуре **XXXI**: вид вдоль осей *a* (а) и *b* (б)
(атомы водорода и сольватные молекулы воды опущены. Водородные связи показаны пунктиром)

Таким образом, из системы « $[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{OH})_6]^{4-} + \text{M}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ » ($\text{Q} = \text{S}$ или Se , $\text{M} = \text{Ni}$ или Cu) были выделены и охарактеризованы три новых соединения с различными кристаллическими структурами. Взаимодействие « $[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{OH})_6]^{4-} + \text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ » также изучалось, однако кристаллического продукта получить не удалось, образовывался лишь мелкодисперсный хлопьевидный осадок. Интересной особенностью описываемых соединений является различие зарядов кластерных анионов: если в структуре **XXIX** кластерный

комплекс имеет такой же заряд, как и в исходной калиевой соли (4–), то в структурах **XXX** и **XXXI** вследствие частичного протонирования апикальных ОН-лигандов анионы имеют заряды 2– и 1– соответственно. Ранее нами было показано, что гексагидроксиокомплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ существуют в чистом виде в водном растворе лишь в щелочной среде, а при понижении рН раствора происходит постепенное протонирование ОН-групп, приводящее при переходе в сильно кислую среду посредством целенаправленного подкисления раствора к образованию соответствующих гексааквакомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [245]. Частичное протонирование растворов наблюдалось при выдерживании водных растворов на воздухе без добавления кислоты, вследствие чего кристаллизовались малорастворимые соединения $\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ и $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ (Q = S или Se). Данный факт объяснялся понижением рН раствора по причине доступа в раствор содержащегося в воздухе углекислого газа.

Цепочки $\{(\text{Ni}(\text{en})_2)\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6\}^{2-\infty}$ в структуре **XXIX** подобны по строению линейным цианомостиковым полимерам $\{(\text{Co}(\text{en})_2)\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6\}^{2-\infty}$ [154] и $\{(\text{Ni}(\text{NH}_3)_4)\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6\}^{2-\infty}$ (Q = Se, Te) [153], но отличаются от них изогнутой формой.

Как правило, координационные полимеры на основе кластерных комплексов образуются за счет связывания кластеров с катионами переходного металла через мостиковые апикальные лиганды, как, например, в структуре **XXIX**. В структуре **XXX** реализуется не встречавшееся ранее в химии октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов образование полимера посредством координации катиона переходного металла атомами халькогена, входящего в состав кластерного ядра.

3.2.4. Синтез и строение ренийсодержащих гетерометаллических октаэдрических кластерных гидроксиокомплексов

Ранее продемонстрирована возможность синтеза галогенидных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$ посредством замещения терминальных гидроксидных лигандов в $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ на соответствующие галогенид-ионы [76]. В продолжение работы на примере гетерометаллических рений-осмиевых селенохлоридных октаэдрических кластерных комплексов $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$ и $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ мы изучили возможность осуществления обратной реакции, а именно, замещение терминальных галогенидных лигандов на гидроксид-ионы [247]. Оказалось, что такая реакция также проходит, однако требует заметно большего времени. Если для синтеза комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$ из соответствующих гексагидроксиокластеров достаточно 10 минут кипячения их водных растворов, в которые добавлены избыток CsBr и HBr или CsCl и HCl соответственно, то для превращения хлоридных комплексов $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$ и $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в гидроксидные потребовалось нагревать их водные растворы с боль-

шим избытком щелочи в течение десятков часов. Например, при проведении реакции между $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и избытком CsOH в водном растворе через 10 часов выдерживания раствора при температуре 100°C был отделен образовавшийся при остывании сконцентрированного раствора кристаллический продукт, и для монокристалла был проведен рентгеноструктурный анализ, в результате которого было показано, что закристаллизовавшееся соединение представляет собой исходную цезиевую соль $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Методом рентгеновской порошковой дифракции было подтверждено соответствие всей массы выделенного вещества проанализированному монокристаллу. Продукт снова был перенесен в водный раствор CsOH , и раствор выдерживался при 100°C еще в течение 50 часов, после чего соль состава $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**XXXII**) была закристаллизована посредством медленного упаривания раствора. Калиевые соли $\text{K}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**XXXIII**) $\text{K}_2[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**XXXIV**) были синтезированы и закристаллизованы подобным образом: водные растворы соответственно $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]$ с избытком KOH выдерживались при 100°C в течение 60 часов, после чего растворы медленно упаривались до образования кристаллического осадка.

Кроме того, мы провели пробные реакции между халькохлоридными гексарениевыми комплексами $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{Cl}_6]^{n-}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) и избытком KOH в водных растворах. Было обнаружено, что длительное кипячение водных растворов также приводило к замещению хлоридных апикальных лигандов на гидроксид-ионы с образованием гексагидроксиокомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$.

Ранее было показано, что апикальные лиганд в анионных гексагидроксиокомплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) в водном растворе склонны к протонированию, что приводит к образованию малорастворимых нейтральных аквагидроксиокомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [245]. Такое же поведение в водном растворе характерно и для анионного кластера $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$: комплекс $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**XXXV**) спонтанно выделяется в виде кристаллического осадка при стоянии водного раствора $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**XXXII**) или $\text{K}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**XXXIII**) на воздухе в открытой емкости в течение нескольких дней. Интересно отметить, что, несмотря на наличие гетерометаллического рений-осмиевого ядра $\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}^{3+}$, отличающегося зарядом от гексарениевого $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se), **XXXV** является изоструктурным соединением $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [96, 245]. Соединение **XXXV** также может быть выделено количественно в виде коричневого хлопьевидного осадка путем нейтрализации исходно щелочного водного раствора **XXXII** или **XXXIII**.

Анионные $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$ и $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ и нейтральный $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ -комплексы в соединениях **XXXII–XXXV** имеют структуру, ха-

ракторную для $[\{M_6Q_8\}L_6]^n$ октаэдрических кластерных комплексов ($M = Mo, W, Tc$ или Re ; $Q = S, Se$ или Te ; L – органические или неорганические лиганды) с октаэдром $\{Re_5Os\}$ или $\{Re_4Os_2\}$, вписанным в куб, образованный восемью μ_3 -координированными атомами селена; каждый атом металла дополнительно связан с атомом кислорода апикального OH - или H_2O -лиганда. Длины связей в указанных кластерных комплексах, а также в родственных комплексах, входящих в состав известных соединений, приведены в табл. 26. Не наблюдается значимых различий в расстояниях $M-M$, $Re-Se$ или $Re-O$ между рений-осмиевыми гетерометаллическими комплексами и родственными им гексаренийевыми кластерами, приведенными в табл. 26. Незначительное укорочение связей $M-Se$ и $M-O$ в последовательности $[\{Re_6Se_8\}(OH)_6]^{4-}$ (соединение $K_4[\{Re_6Se_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$) $>$ $[\{Re_5OsSe_8\}(OH)_6]^{3-}$ (соединение **XXXIII**) $>$ $[\{Re_4Os_2Se_8\}(OH)_6]^{2-}$ (соединение **XXXIV**) можно объяснить увеличением заряда кластерного ядра от $\{Re_6Se_8\}^{2+}$ в $[\{Re_6Se_8\}(OH)_6]^{4-}$ к $\{Re_4Os_2\}^{4+}$ в $[\{Re_4Os_2Se_8\}(OH)_6]^{2-}$, в результате чего отрицательно заряженные лиганды сильнее притягиваются к положительно заряженному кластерному ядру.

Таблица 26

Длины связей в кластерных комплексах в **XXXII–XXXV**, а также в родственных соединениях

Соединение	$d(M-M)$ ($M = Re$ или Os), Å	$d(M-(\mu_3-Se))$ ($M = Re$ или Os), Å	$d(Re-L)$, Å
$Cs_3[\{Re_5OsSe_8\}(OH)_6] \cdot 11H_2O$ (XXXII)	2,6244(11)–2,6367(11) среднее: 2,629(4)	2,514(2)–2,547(2) среднее: 2,532(9)	2,079(10)–2,091(12) ^a среднее: 2,084(6)
$K_3[\{Re_5OsSe_8\}(OH)_6] \cdot 9H_2O$ (XXXIII)	2,6128(10)–2,6256(11) среднее: 2,619(4)	2,501(2)–2,5455(19) среднее: 2,529(12)	2,049(12)–2,084(12) ^a среднее: 2,068(14)
$K_2[\{Re_4Os_2Se_8\}(OH)_6] \cdot 3H_2O$ (XXXIV)	2,6074(14)–2,6260(15) среднее: 2,616(5)	2,498(3)–2,532(3) среднее: 2,514(10)	2,013(17)–2,061(15) ^a среднее: 2,042(18)
$[\{Re_5OsSe_8\}(H_2O)_3(OH)_3] \cdot 12H_2O$ (XXXV)	2,6136(10), 2,6209(11) среднее: 2,618(4)	2,5101(17)–2,5207(14) среднее: 2,517(5)	2,101(9) ^a
$Cs_3[\{Re_5OsSe_8\}Cl_6] \cdot 2H_2O$ [50]	2,6191(12)–2,6324(12) среднее: 2,624(5)	2,502(2)–2,530(2) среднее: 2,518(8)	2,403(6)–2,6324(12) ^b среднее: 2,418(15)
$(PPh)_3[\{Re_5OsSe_8\}(CN)_6]$ [276]	2,6186(6)–2,6310(6) среднее: 2,626(4)	2,4897(14)–2,5242(13) среднее: 2,512(7)	2,068(12)–2,110(13) ^c среднее: 2,09(2)
$K_4[\{Re_6Se_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ [76]	2,6085(6)–2,6155(6) среднее: 2,612(2)	2,527(1)–2,545(1) среднее: 2,535(5)	2,081(6)–2,088(6) ^a среднее: 2,084(4)
$[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_4(OH)_2] \cdot 12H_2O$ [96]	2,6000(6), 2,6074(6) среднее: 2,604(5)	2,5187(10)–2,5310(15) среднее: 2,526(6)	2,146(7) ^a
$[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_4(OH)_2]$ [245]	2,6056(14), 2,6062(14) среднее: 2,606(1)	2,510(2)–2,526(3) среднее: 2,517(7)	2,165(10) ^a

Примечание: ^a $M-O$ расстояния; ^b $M-Cl$ расстояния; ^c $M-C$ расстояния

Поскольку все позиции в металлокластерах в структурах **XXXII–XXXV** кристаллографически эквивалентны, упорядочение атомов рения и осмия не происходит. Осмий разупорядочен над вершинами октаэдра M_6 .

Соединения **XXXII** и **XXXIII** представляют собой простые соли $[\{Re_5OsSe_8\}(OH)_6]^{3-}$ аниона. Структура **XXXII** представляет собой упаковку катионов цезия, анионов $[\{Re_5OsSe_8\}(OH)_6]^{3-}$ и сольватных молекул воды. Ядро $\{Re_5OsSe_8\}^{3+}$ содержит три кри-

сталлографически независимых атома рения и четыре независимых атома селена. Фрагмент упаковки в кристаллической структуре в **XXXII** показан на Рис. 92. Окружение катионов цезия включает атомы кислорода ОН-лигандов кластерных комплексов и молекул сольватной воды с расстояниями Cs–O от 2,98 до 3,25Å, а также атомы селена кластерных комплексов с расстояниями Cs–Se в диапазоне 3,56–3,71Å. В дополнение к кулоновскому взаимодействию между Cs⁺ катионами и анионами [$\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6\}^{3-}$, в структуре реализуется трехмерная система водородных связей между ОН-лигандами и молекулами сольватной воды, а также между сольватными молекулами воды. Расстояния O–O варьируются от 2,67 до 2,93Å и от 2,68 до 2,89Å соответственно.

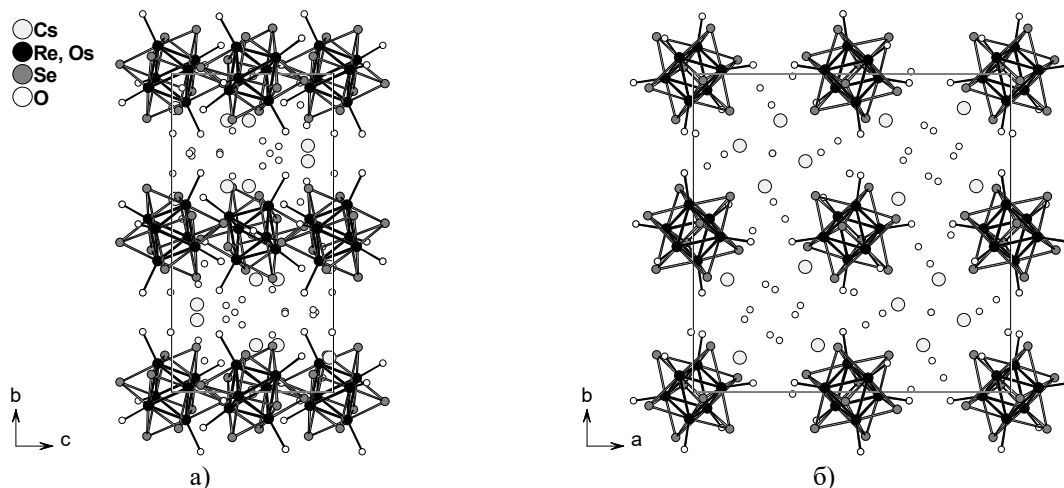


Рис. 92. Элементарная ячейка в структуре **XXXII**: вид вдоль осей *a* (а) и *c* (б) (атомы водорода опущены)

Кристаллическую структуру **XXXIII** можно в целом описать как чередование катионных и анионных слоев, параллельных плоскости $\{011\}$. Катионные слои состоят из ионов K⁺ и молекул сольватной воды, а анионные слои состоят из [$\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6\}^{3-}$ (Рис. 93а). Окружение катионов калия включает молекулы сольватной воды, а также гидроксидные и селенидные лиганды кластерных комплексов с расстояниями K–O и K–Se от 2,73 до 3,29Å и от 3,33 до 3,68Å соответственно. Протяженная система водородных связей включает в себя контакты между атомами кислорода ОН-лигандов и молекулами сольватной воды, а также между молекулами сольватной воды с расстояниями O–O от 2,64 до 2,80Å и от 2,63 до 2,75Å соответственно.

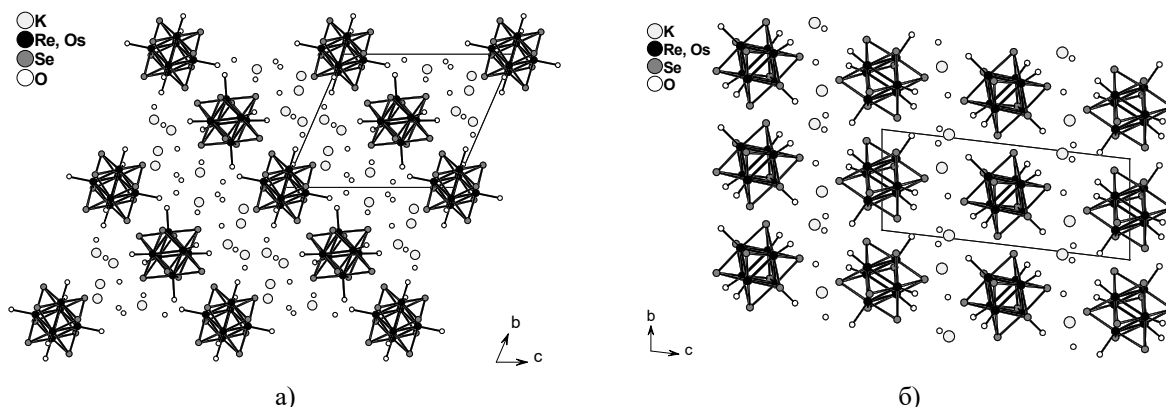


Рис. 93. Фрагменты упаковок (вид вдоль оси *a*) в структурах **XXXIII** (а) и **XXXIV** (б) (атомы водорода опущены)

Соединение **XXXIV** также имеет ионную структуру, построенную из $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ анионов, катионов калия и молекул сольватной воды (Рис. 93б). Подобно **XXXIII**, кристаллическая структура **XXXIV** может быть представлена как чередование катионных слоев, состоящих из ионов K^+ и молекул воды, и анионных слоев, состоящих из кластерных комплексов, параллельных плоскости $\{001\}$. На элементарную ячейку приходится три молекулы воды, которые связаны с ОН-лигандами кластерных комплексов посредством водородных связей с расстояниями О–О, варьирующимися от 2,72 до 2,90 Å. Окружение катионов калия включает молекулы сольватной воды, а также гидроксидные и селенидные лиганды кластерных комплексов с расстояниями К–О и К–Se от 2,59 до 3,27 Å и от 3,59 до 3,65 Å.

Соединение **XXXV** изоструктурно известным гексарениевым соединениям $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Q = S или Se) [96, 245] и представляет упаковку нейтральных кластерных аквагидроксикомплексов $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ и молекул сольватной воды, которые объединяет протяженная система сильных водородных связей. Самые короткие контакты О–О данного типа включают водородные связи между апикальными лигандами кластерных комплексов (2,49 Å), водородные связи между атомами кислорода апикальных лигандов и молекулами сольватной воды (2,80 Å) и водородные связи между смежными сольватными молекулами воды (2,70 Å). Для сравнения, в структуре аналогичного гексарениевого соединения $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ соответствующие расстояния составляют 2,56, 2,76 и 2,72 Å соответственно.

Для комплексов $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$ и $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ были проведены квантово-химические расчеты в рамках метода функционала плотности (DFT). Для сравнения аналогичные расчеты были выполнены для комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$. Результаты расчетов приведены в табл. 27.

Как видно из табл. 26 и 27, расчетные межатомные расстояния хорошо согласуются с экспериментальными данными. В соответствии с рассчитанными энергиями связи комплекс $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ более стабилен, чем $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$. Это можно объяснить более низким зарядом данного кластерного комплекса по сравнению с $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Таблица 27

Рассчитанные энергии связи и оптимизированные геометрические параметры комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$ и $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$

Параметр	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$	$[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$	$[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$	
			<i>цис</i> -изомер	<i>транс</i> -изомер
Энергия связей, эВ	-162,63	-167,67	-169,35	-169,57
Расстояние М–М, Å	<2,648>	<2,647>	<2,644>	<2,643>
Расстояние М–Se, Å	<2,582>	<2,566>	<2,554>	<2,553>
Расстояние М–О, Å	<2,091>	<2,062>	<2,036>	<2,034>

Для комплекса $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ возможны два различных изомера: с атомами осмия, расположенными в *транс*-вершинах октаэдра M_6 , и с атомами осмия в *цис*-вершинах. На основе данных рентгеноструктурного анализа не представляется возможным определить образуется ли исключительно один изомер $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ либо смесь обеих изомерных форм. Однако ранее методом ЯМР на комплексах $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_6]^{4+}$ (^{31}P ЯМР) [50] и $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{2-}$ (^{13}C ЯМР) [276] было показано, что в реакциях замещения апикальных галогенидных лигандов в комплексе $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ на молекулы триэтилфосфина или цианид-ионы образуются смеси изомеров. Комплекс $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_6]^{4+}$ по данным ЯМР содержал 55% *транс*-изомера, а $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{2-}$ – 67% *транс*-изомера. Следовательно, резонно предположить, что $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ также представляет собой *цис*- и *транс*-изомеров с несколько более высоким процентом *транс*-изомера по сравнению с содержанием *цис*-формы. Эта гипотеза хорошо согласуется с рассчитанными значениями энергии связи для *цис*- и *транс*-изомеров комплекса (табл. 27): форма *транс*- $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ является более стабильной, чем *цис*- $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$.

3.2.5. Замещение апикальных лигандов в комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se) в водных растворах при комнатной температуре

3.2.5.1. Синтез, строение и свойства азидного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{N}_3)_6]^{4-}$

Ранее было показано, что в водном растворе цезиевой соли $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]^{4-}$ с избытком азид-ионов натрия при комнатной температуре происходит замещение апикальных бромидных лигандов на азид-ионы; медленным упариванием раствора при комнатной температуре была закристаллизована соль $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{N}_3)_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [129]. Однако, азидный комплекс селенидного кластера описан не был. Мы провели реакцию $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с избытком азид-ионов натрия в водном растворе при комнатной температуре [248]. После того, как вода из открытого стакана упарилась естественным образом (без нагрева) досуха, продукт реакции был отделен от NaOH , KOH и избытка NaN_3 путем экстрагирования в ацетон с образованием ярко-оранжевого раствора (NaOH и NaN_3 нерастворимы в ацетоне). Соль состава $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{N}_3)_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**XXXVI**) была закристаллизована упариванием полученного ацетонового раствора при комнатной температуры. Для полученного кристаллического вещества был проведен рентгеноструктурный анализ. Строение кластерного аниона $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{N}_3)_6]^{4-}$ показано на Рис. 94а. В отличие от ранее описанных структур солей октаэдрических кластерных комплексов с азидными апикальными лигандами $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{N}_3)_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{N}_3)_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [129], в которых наблюдалось разупорядочение этих лигандов, в структуре **XXXVI** апикальные лиганды упорядочены.

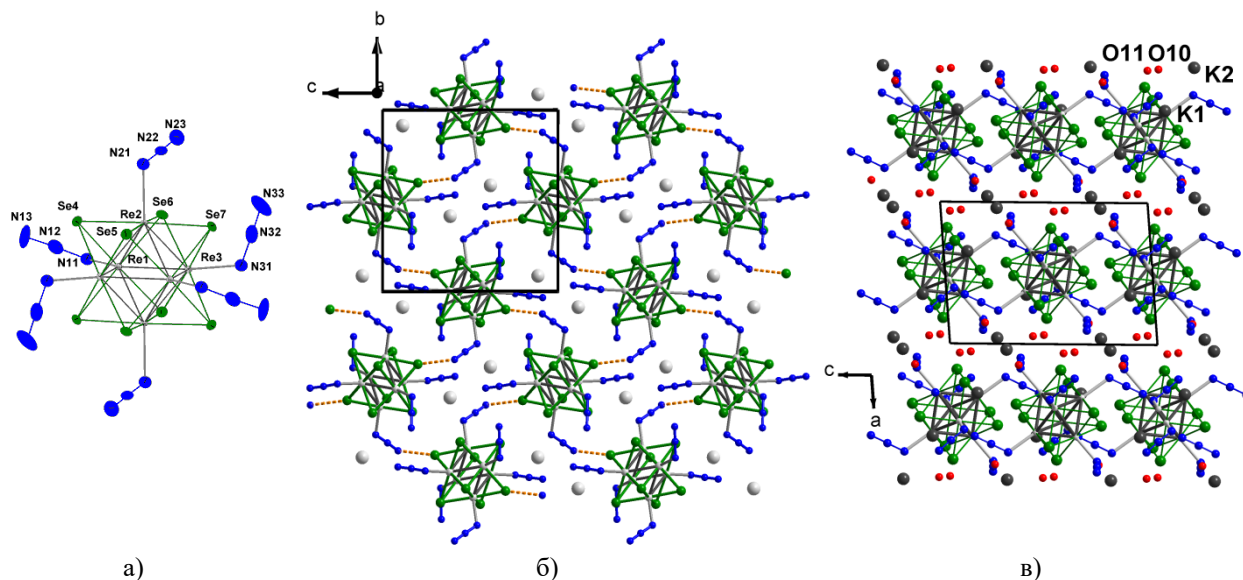


Рис. 94. Структура **XXXVI**: строение кластерного аниона $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{N}_3)_6]^{4-}$ (а); проекция слоя, образованного кластерными комплексами и катионами К1 вдоль направления a (контакты между Se4 и N33 показаны пунктирными линиями, контакты между К1 и соседними атомами не показаны) (б); упаковка слоев вдоль направления a (в)

Все атомы в структуре **XXXVI** лежат в общих позициях с полной занятостью, за исключением позиций атомов O10 и O11, которые заняты наполовину. Действительно, расстояние между O10 и O11 составляет $0,90(2)\text{\AA}$, что означает, что молекула воды разупорядочена между этими двумя близко расположенными кристаллографическими положениями. Группы N_3 почти линейны, и длины связей N–N соответствуют тем, которые были обнаружены ранее в упомянутых октаэдрических кластерных комплексах с азидными апикальными лигандами [129]. Длины связей Re–Re и Re–Se в кластерном ядре варьируются от $2,6037(5)$ до $2,6159(5)\text{\AA}$ и от $2,5132(9)$ до $2,5337(9)\text{\AA}$ соответственно, а длины связей Re–N находятся в диапазоне $2,138(7)$ – $2,155(8)\text{\AA}$. Эти расстояния согласуются с соответствующими расстояниями, найденными, например, в $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{N}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Атомы К1 и К2 имеют довольно сложное окружение, состоящее из атомов азота и селена, принадлежащих к четырем кластерным комплексам, и одной молекулой воды. Кластерные анионы и катионы К1 образуют слои, параллельные плоскости bc (Рис. 94б), в которых можно выделить межкластерные контакты N33–Se4 с расстоянием $3,354(7)\text{\AA}$, которое меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов селена и азота, как уже было найдено ранее в азидах селена $[(\text{CH}_3)_3\text{Se}]\text{N}_3$ и $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Se}]\text{N}_3$ [277]. В рамках обозначенного слоя каждый кластерный комплекс окружен четырьмя другими с расстояниями между их центроидами, равными $9,34\text{\AA}$. Анионные слои упаковываются вдоль направления a (Рис. 94в), в пространстве между слоями располагаются катионы К2 и молекулы воды, между которыми реализуются водородные связи (расстояния $\text{O} \cdots \text{O}$ между молекулами воды варьируются от $2,90$ до $3,06\text{\AA}$).

С целью оценить влияние координации на спектроскопические свойства азиды, были записаны и сопоставлены колебательные спектры NaN_3 и **XXXVI**. В спектре NaN_3 наблю-

далась интенсивная полоса на 2105 см^{-1} , соответствующая асимметричным валентным колебаниям. В спектре соединения **XXXVI** данная смещена на 2060 см^{-1} с плечом 2077 см^{-1} . В то же время, для ковалентных азидов халькогенов было показано, что полосы, соответствующие асимметричным валентным колебаниям азидов, в колебательных спектрах находятся на 2022 и 1996 см^{-1} для $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Se}]\text{N}_3$ и на 2028 см^{-1} для $\text{Me}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ [277]. Таким образом, исходя из положения полосы асимметричным валентным колебаниям азидов в спектре **XXXVI**, можно предположить, что связь N_3 с кластерным ядром $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ носит ионно-ковалентный характер. С другой стороны, максимум ИК-поглощения, соответствующий деформационным колебаниям N-N-N , находится на 637 см^{-1} для NaN_3 и на 653 см^{-1} для **XXXVI**, а в колебательном спектре ранее описанного соединения $\text{dmap-As}(\text{N}_3)_5$ (dmap = 4-диметиламинопиридин) данная полоса была найдена на 670 см^{-1} [278]. Полоса, соответствующая симметричным валентным колебаниям азидов, отсутствует в спектре NaN_3 , однако данные полосы средней интенсивности наблюдаются в спектре **XXXVI** на 1279 и 1328 см^{-1} , что выше по энергии, чем полосы в спектрах ранее описанных азидов пниктогенов $\text{dmap-E}(\text{N}_3)_5$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) [278].

3.2.5.2. Синтез, строение и свойства карбоксилатных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCR})]^{4-}$ ($\text{R} = \text{H}$ или CH_3)

Би- и трехъядерные кластерные комплексы переходных металлов с формиатными лигандами известны долгое время [279-289]. Обычно, формиатные лиганды в таких комплексах координируются бидентатно-мостиково к двум атомам металла одного и того же кластера. На момент нашей работы в литературе не было представлено ни одного формиатного кластерного комплекса с более чем тремя атомами металла в кластерном ядре. Более того, для шестиядерных кластерных комплексов было описано лишь несколько соединений с апикальными карбоксилатными лигандами, в частности были известны молибденовые и вольфрамовые галогенидные комплексы $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6]^{2-}$ [290], $[\{\text{Mo}_6\text{L}_8\}(\text{OOCFF}_3)_6]^{2-}$ ($\text{L} = \text{Cl}$ или Br) [186, 291] и $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6]^{2-}$ [292]. Очевидно, что бидентатно-мостиковая координация карбоксилатных лигандов к соседним атомам металла в октаэдрических кластерных комплексах с ядрами типа $\{\text{M}_6\text{L}_{12}\}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ или W и $\text{L} = \text{Cl}$ или Br) или $\{\text{M}'_6\text{Q}_8\}$ ($\text{M}' = \text{Nb}$ и $\text{Q} = \text{I}$; $\text{M}' = \text{Mo}$ или W и $\text{Q} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{S}, \text{Se}$ или Te ; $\text{M}' = \text{Re}$ и $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ или Te) невозможна из-за стерического барьера внутреннего лигандного окружения в кластерном ядре.

Нам удалось синтезировать и охарактеризовать калиевую и цезиевую соли нового октаэдрического анионного кластерного комплекса рения $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCN})_6]^{4-}$ [249]. Насколько нам известно, это первый пример халькогенидного шестиядерного кластера, координированного анионами карбоновой кислоты, и кроме того $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCN})_6]^{4-}$ является первым примером октаэдрического кластерного комплекса с формиатными лигандами.

Было найдено, что реакция $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ или $Cs_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 6H_2O$ с муравьиной кислотой в водном растворе при комнатной температуре приводит к замещению апикальных ОН-лигандов в исходных комплексах на анионы кислоты. Соли $K_4[\{Re_6S_8\}(OOCH)_6]$ (**XXXVII**) и $Cs_4[\{Re_6S_8\}(OOCH)_6]$ (**XXXVIII**) были закристаллизованы медленным упариванием соответствующих водных растворов без нагрева и структурно охарактеризованы. Обе соли хорошо растворимы в воде, но нерастворимы в традиционных органических растворителях.

Соединения **XXXVII** и **XXXVIII** представляют собой простые соли аниона $[\{Re_6S_8\}(OOCH)_6]^{4-}$ (Рис. 95а). Кластер Re_6 в обеих структурах демонстрирует квазисовершенную октаэдрическую геометрию, о чем свидетельствуют близкие значения межатомных расстояний Re–Re, а также углы Re–Re–Re, близкие к 60° и 90° : длины связей Re–Re варьируются от 2,5768(4) до 2,5864(4) Å в **XXXVII** и от 2,5739(9) до 2,5824(10) Å в **XXXVIII**. Длины связей Re–S в кластерном ядре $\{Re_6S_8\}^{2+}$ изменяются от 2,401(2) до 2,418(2) Å в **XXXVII** и от 2,393(2) до 2,418(2) Å в **XXXVIII**. Каждый атом рения дополнительно координирован гидроксильным атомом кислорода формиат аниона, Re–O расстояния варьируются от 2,095(5) до 2,113(4) Å в **XXXVII** и от 2,081(5) до 2,095(6) Å в **XXXVIII**. Длины связи C–O, где O – депротонированный кислород гидроксила, координированный к атому рения, находятся в диапазоне от 1,234(9) до 1,255(8) Å в **XXXVII** и от 1,228(11) до 1,272(11) Å в **XXXVIII**, тогда как длины связей C=O варьируются от 1,206(8) до 1,207(9) Å в **XXXVII** и от 1,205(11) до 1,210(11) Å в **XXXVIII**.

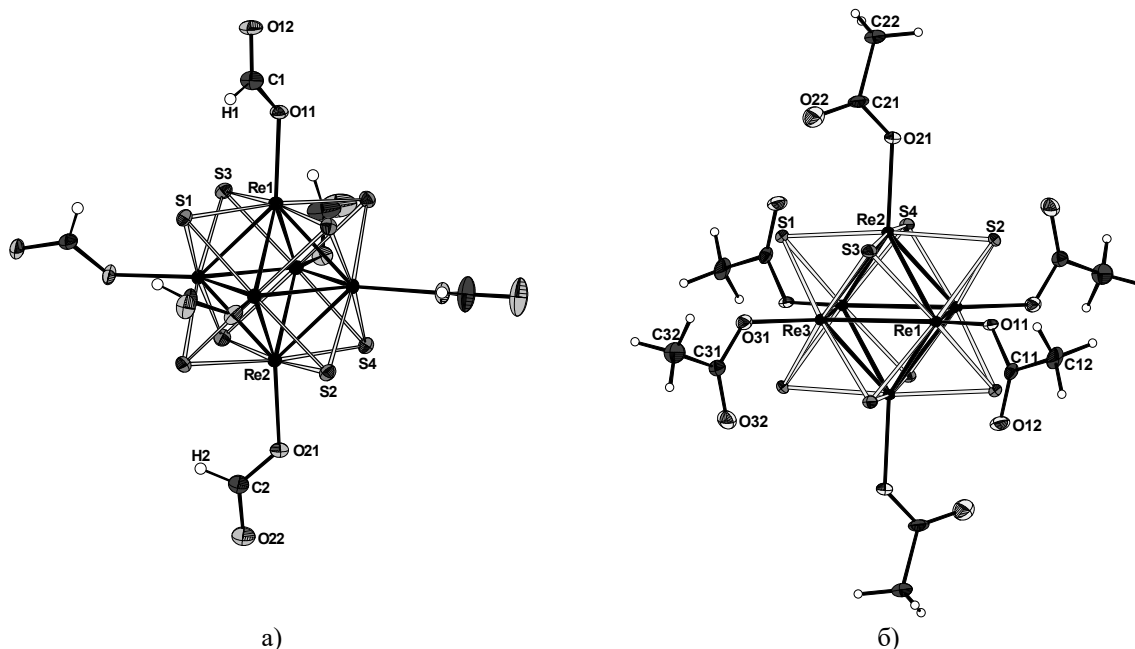


Рис. 95. Структура кластерного аниона $[\{Re_6S_8\}(OOCH)_6]^{4-}$ в соединениях **XXXVII** и **XXXVIII** на примере **XXXVII** (а) и аниона $[\{Re_6S_8\}(OOCCH_3)_6]^{4-}$ в соединении **XXXIX** (б)

Так как структуры **XXXVII** и **XXXVIII** являются солями одного и того же кластерного аниона, различия между ними обусловлены большей разницей в размерах катионов K^+ и Cs^+ . Структура **XXXVII** представляет собой плотную упаковку катионов калия и

$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]^{4-}$ анионов. Самыми короткими межкластерными расстояниями являются расстояния между атомами углерода и кислорода формиатных лигандов смежных кластерных комплексов, одинаковые во всех трех направлениях и равные $\sim 3,28\text{\AA}$. Кластерные комплексы связаны друг с другом через катионы калия с расстояниями К–О в диапазоне от 2,53 до 3,04 \AA , образуя псевдо-трехмерную полимерную структуру.

Кристаллическая структура **XXXVIII** может быть описана как чередование катионных и анионных слоев, параллельных плоскости bc (Рис. 96а). Катионные слои состоят из ионов Cs^+ , в то время как анионные слои состоят из ионов Cs^+ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]^{4-}$ в соотношении 1: 1, следовательно, слои имеют состав $\{\text{Cs}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OOCH})_6]\}^{3-}$. Внутри слоев кластерные анионы связаны через катионы цезия с расстояниями Cs–O в диапазоне от 3,06 до 3,07 \AA (Рис. 96б). Расстояния между атомами цезия катионных слоев и атомами кислорода анионных варьируются от 2,97 до 3,27 \AA .

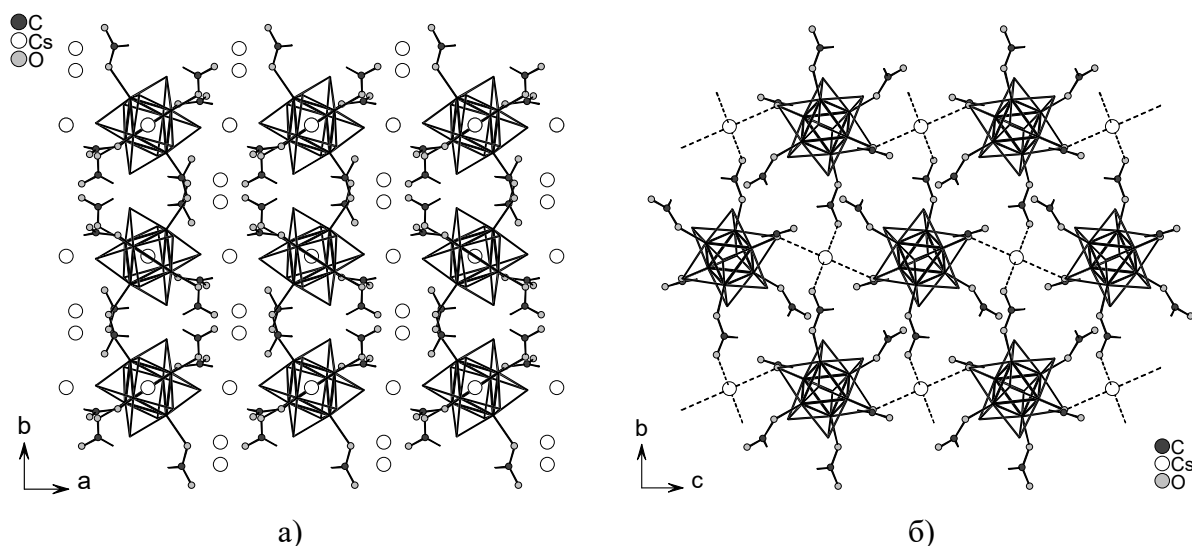


Рис. 96. Чередование катионных и анионных слоев (а) и строение анионных слоев $\{\text{Cs}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OOCH})_6]\}^{3-}$ (б) в структуре **XXXVIII** (пунктирные линии обозначают связи между катионами цезия и карбоксилатными лигандами анионных кластерных комплексов)

Из определенного посредством рентгеноструктурного анализа строения комплекса следует, что формиат-анион в кластерном комплексе координирован к атому рения монодентатно. Это также может быть подтверждено ИК-спектрами соединений **XXXVII** и **XXXVIII**. Известно, что расстояния между пиками, соответствующими асимметричным ($\nu_{\text{асимм.}}(\text{COO}^-)$) и симметричным ($\nu_{\text{симм.}}(\text{COO}^-)$) валентным колебаниям, наблюдаемые в колебательных спектрах комплексов с монодентатно координированными карбоксилатными лигандами, намного больше, чем в спектрах комплексов с хелатными или мостиковыми карбоксилатными лигандами [293]. Действительно, в ИК-спектрах соединений **XXXVII** и **XXXVIII** расстояния между пиками $\nu_{\text{асимм.}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{симм.}}(\text{COO}^-)$ оказались соответственно 341 и 372 см^{-1} , в то время как в комплексах с бидентатно координированными карбоксилатными лигандами данное расстояние обычно составляет менее 200 см^{-1} [293].

Анализ Кембриджского банка структурных данных показал, что ранее сообщалось о нескольких моноядерных и биядерных кластерных комплексах рения с формиатными или ацетатными анионами, координированными как бидентатные (μ) или бидентатно-мостиковые (μ_2) лиганды. Однако кластерных карбоксилатных комплексов рения с нуклеарностью выше двух или каких-либо соединений рения (кластерных либо моноядерных) с монодентатно координированными формиатными или ацетатными лигандами на момент осуществления данного исследования в Кембриджском банке структурных данных не содержалось. Следовательно, насколько нам известно, описанные здесь соединения являются первыми структурно охарактеризованными примерами шестиядерных кластерных комплексов рения с апикальными карбоксилатными лигандами. Более того, это первый структурно охарактеризованный пример какого бы то ни было (моноядерного или кластерного) комплекса рения или любого октаэдрического кластерного комплекса переходного металла с монодентатно координированными формиатными ионами.

Изучая устойчивость кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCN})_6]^{4-}$ в водном растворе, мы записали серию ^1H ЯМР-спектров для раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCN})_6]$ (XXXVII) в D_2O . На спектре свежеприготовленного раствора наблюдались пики, относящиеся к нескольким видам HCOO^- иона, как показано на Рис. 97а. Сильный синглет на 8,64 м.д. и три сигнала на 8,62, 8,60 и 8,58 м.д. были отнесены к координированным формиатным лигандам, тогда как слабый сигнал на 8,41 м.д. соответствует свободному HCOO^- иону в D_2O . Данный спектр свидетельствует о быстром замещении апикальных формиатных лигандов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCN})_6]^{4-}$ на молекулы D_2O , что приводит к высвобождению HCOO^- ионов (сигнал на 8,41 м.д.) и к образованию смешаннолигандных комплексов с общей формулой $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{D}_2\text{O})_n(\text{OOCN})_{6-n}]^{n-4}$ (сигналы на 8,62, 8,60 и 8,58 м.д.). Кроме того, последующие повторные записи ^1H ЯМР-спектров данного образца показали постепенное увеличение интенсивности сигнала на 8,41 м.д. наряду с уменьшением интенсивностей сигналов, приписываемых координированным формиатным лигандам. Примерно через 8 недель после приготовления образца в ЯМР пробирке образовался желтый хлопьевидный осадок. ^1H ЯМР-спектр раствора, отделенного от осадка, показал протонный сигнал свободного иона HCOO^- (на 8,41 м.д.), интенсивность которого была намного сильнее, чем у мультиплета, приписываемого протонам координированных формиатных лигандов (в районе 8,60 м.д., см. Рис. 97б). Интегральная интенсивность протона свободного формиат-иона в 7,5 раз превышала полную интегральную интенсивность протонов координированных формиатов, что подтверждает замещение формиатных лигандов в $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCN})_6]^{4-}$ на молекулы D_2O . Было предположено, что желтый хлопьевидный осадок, выделившийся при длительном стоянии раствора в ЯМР пробирке, соответствует малорастворимым низкозаряженным или нейтральным кластерным комплексам, образовавшимся при замещении отрица-

тельно заряженных формиатных лигандов нейтральными молекулами растворителя. С целью проверки данного предположения, был приготовлен водный раствор **XXXVII** (вместо раствора в D₂O) в котором при длительном стоянии сформировался желтый хлопьевидный осадок. Осадок был проанализирован. Найдено: С 0,61; Н 1,08; S 16,35%. Такое содержание элементов близко к составу [Re₆S₈(H₂O)₄(OH)(OOCH)]·4H₂O. Содержание элементов, рассчитанное для [Re₆S₈(H₂O)₄(OH)(OOCH)]·4H₂O: С 0,76; Н 1,15; S 16,24%.

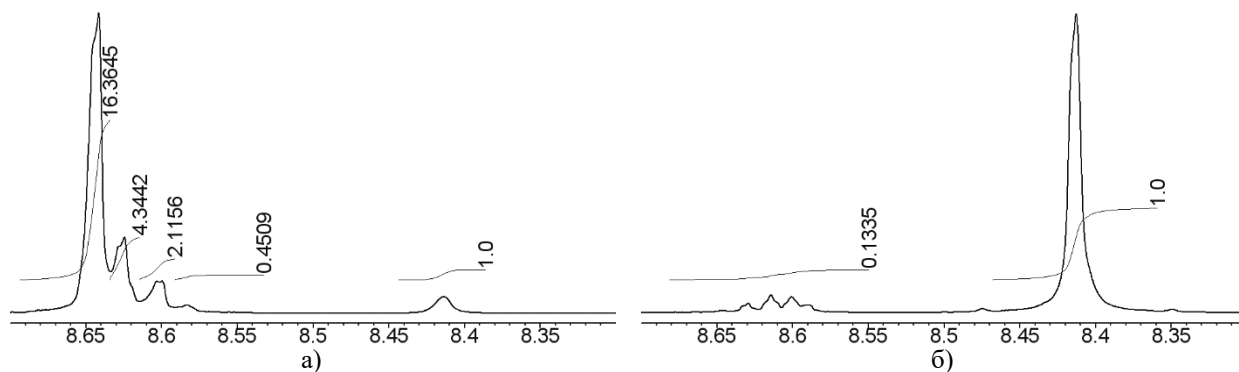


Рис. 97. ¹H ЯМР-спектры раствора **XXXVII** в D₂O для свежеприготовленного раствора (а) и раствора, выдержанного в течение 8 недель (б)

По аналогии, мы провели реакцию между [Re₆S₈(OH)₆]⁴⁻ и уксусной кислотой в водном растворе при комнатной температуре [250]. В результате при медленном естественном упаривании раствора была закристаллизована соль состава K₄[Re₆S₈(OOCCH₃)₆]·8H₂O (**XXXIX**). Кристаллическая структура **XXXIX** представляет собой упаковку катионов калия, кластерных анионов и молекул сольватной воды. Строение аниона [Re₆S₈(OOCCH₃)₆]⁴⁻ показано на Рис. 95б. Длины связей Re–Re варьируются от 2,5845(5) до 2,5919 (6)Å; длины связей Re–S изменяются от 2,394(2) до 2,411(2)Å; связи Re–O варьируются от 2.104(6) до 2.128(6)Å. В ацетатных лигандах длина связи С–О, где О – депротонированный гидроксильный кислород, координированный к атому рения, находится в диапазоне от 1,273(11) до 1,297(11)Å, тогда как длина связи С=О варьируется от 1,214(11) до 1,241(11)Å.

В ¹H ЯМР-спектре свежеприготовленного **XXXIX** в D₂O наблюдался интенсивный синглет на 2,07 м.д., соответствующий координированным ацетатным лигандам, и слабый синглет при 1,93 м.д., соответствующий свободным ионам CH₃COO⁻ в растворе (Рис. 98а). Спектр, зарегистрированный через 24 часа после приготовления раствора, показал три синглета на 2,07, 2,04 и 1,93 м.д. (Рис. 98б). Сигнал на 2,04 м.д. может быть отнесен к протонам координированных ацетатных лигандов в смешаннолигандных комплексах [Re₆S₈(D₂O)_n(OOCCH₃)_{6-n}]ⁿ⁻⁴. Спектр, записанный через 7 дней, показал дальнейшее увеличение интенсивности сигнала на 1,93 м.д., сопровождающееся уменьшением интенсивностей сигналов, ассоциированных с координированными ацетатными лигандами (Рис. 98в). Примерно через 10 дней после приготовления образца в пробирке ЯМР образовался желтый хлопьевидный осадок. ¹H ЯМР-спектр раствора, отфильтрованного от осадка, по-

казал исчезновение сигнала на 2,07 м.д. и значительное ослабление сигнала на 2,04 м.д. наряду со значительным увеличением интенсивности сигнала на 1,93 м.д. (Рис. 98г), что свидетельствовало о том, что большая часть ацетатных лигандов в **XXXIX** заместились на молекулы D₂O. Аналогичные изменения в спектре ЯМР наблюдались при изучении формиатного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]^{4-}$, что описано выше. Однако изменения интенсивностей сигналов в ¹H ЯМР-спектре формиатного комплекса происходили значительно медленнее по сравнению с изменениями в спектре ацетатного комплекса, что означает большую лабильность комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6]^{4-}$ в водном растворе по сравнению с $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]^{4-}$.

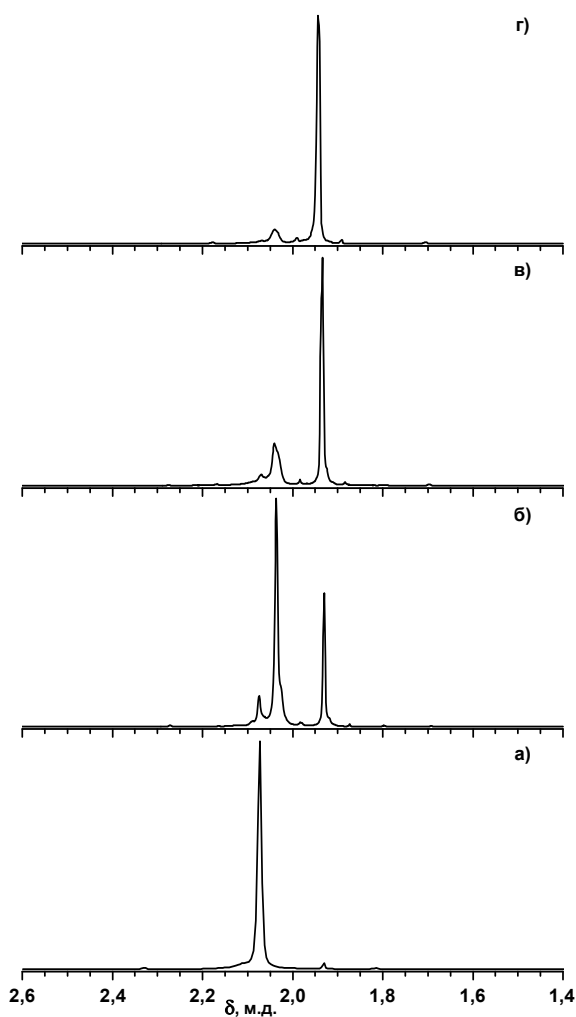


Рис. 98. ¹H ЯМР-спектры свежеприготовленного раствора **XXXIX** в D₂O (а) и раствора, выдержанного в течение 24 ч (б), 7 дней (в) и 10 дней (г)

Также были проведены реакции между $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и муравьиной и уксусной кислотами. Однако мы не смогли закристаллизовать продукты реакций: при естественном упаривании результирующих растворов на воздухе при комнатной температуре их цвет изменялся с желтого на зеленый, и выделялся зеленый аморфный осадок. Причиной такого изменения цвета и образования аморфного осадка является, вероятно, окисление селенидного кластерного комплекса в кислом растворе. Известно, что комплексы на основе $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ ядра по сравнению с $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ комплексами более склонны к одноэлектронно-

му окислению (особенно в кислых растворах), а зеленый цвет является типичным свойством соединений с ядром $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{3+}$.

Таким образом, установлено, что взаимодействие $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ с муравьиной и уксусной кислотами при комнатной температуре приводит к замещению всех шести OH-лигандов на карбоксилат-ионы. Комплексы были выделены и охарактеризованы в виде солей $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6]$ и $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и являются первыми структурно охарактеризованными примерами шестиядерных кластерных комплексов рения с апикальными карбоксилатными лигандами. Более того, $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6]^{4-}$ является первым структурно охарактеризованным примером какого бы то ни было (моноядерного или кластерного) комплекса рения или любого октаэдрического кластерного комплекса переходного металла с монодентатно координированными формиатными ионами. Методом ^1H ЯМР-спектроскопии было показано, что в водном растворе апикальные лиганды в формиатном и ацетатном кластерных комплексах в отсутствии избытка соответствующих карбоксилат ионов постепенно замещаются молекулами воды, то есть являются лабильными.

3.2.6. Химия цианогидрокси кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_n(\text{OH})_{6-n}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}$, $n = 2$ или 4 ; $\text{Q} = \text{Se}$, $n = 4$)

3.2.6.1. Синтез, строение и свойства комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$

Изучая реакционную способность халькогидрокси комплексов, мы обнаружили, что кипячение водного раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с избытком KCN в течение 2 часов приводит к замещению четырех гидроксо-лигандов на цианид-ионы с образованием кластерного комплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ [251]. Добавление CsOH к раствору с последующим упариванием до минимального объема привело к осаждению красных кристаллов соли состава $\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XL). Отметим, что имеющий аналогичное строение сульфидный цианогидрокси комплекс *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$, был получен ранее сотрудниками нашей лаборатории путем деполимеризации соединения $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$ в кипящем водном растворе KOH [80].

Кластерный анион *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ имеет два типа апикальных лигандов: кинетически инертные циано-лиганды и лабильные гидроксо-группы. Интересно отметить, что, несмотря на высокую лабильность гидроксо-лигандов, продемонстрированную ранее в наших исследованиях на соответствующих гексарениевых гидроксокомплексах [76, 249, 250], только четыре OH-лиганда были замещены в реакции $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ с избытком KCN в кипящем водном растворе. Однако подобное частичное замещение апикальных OH-лигандов в комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) с образованием нейтральных комплексов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$ ($\text{TBP} = 4$ -*трет*-бутил)пиридин) было описано незадолго до нашей работы [216].

Мы исследовали реакцию комплекса *транс*-[$\text{Re}_6\text{Se}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})_2\}^{4-}$ с Cu^{2+} в водных растворах аммиака или метиламина. В результате было получено два новых кластерных соединения: ионное $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]_2\text{-транс-}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})_2\}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**XL**) и циано-мостиковый молекулярный комплекс $[(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4)_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})_2\}$ (**XLII**). Следует отметить, что в этих реакциях OH-лиганды исходного комплекса не были замещены молекулами аммиака или метиламина. Строение всех трех новых соединений было установлено посредством рентгеноструктурного анализа.

Анион *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})_2\}^{4-}$ в соединениях **XL–XLII** имеет строение, подобное ранее описанному комплексу *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})_2\}^{4-}$ [80], и представляет собой октаэдр Re_6 , окруженный восемью лигандами $\mu_3\text{-Se}$, образующими куб Se_8 ; четыре атома Re , лежащие в экваториальной плоскости октаэдра, дополнительно координированы CN-лигандами через атом углерода, а два оставшихся атома Re в транспозициях координированы гидроксо-группами. В табл. 28 приведены межатомные расстояния в комплексе *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})_2\}^{4-}$ в соединениях **XL–XLII**, а также в исходном $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})_2\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [80].

Таблица 28

Длины связей в цианогидроксо кластерных комплексах в соединениях **XL–L**, а также в $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})_2\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Соединение	$d(\text{Re}-\text{Re}), \text{Å}$	$d(\text{Re}-\mu_3\text{-Q})$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se), Å	$d(\text{Re}-\text{L})$ ($\text{L} = \text{O}^a, \text{C}^\sigma$ или N^σ), Å
$\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})_2\}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (XL)	2,6160(11)–2,6239(12)	2,518(2)–2,532(2)	2,110(14) ^a 2,01(2)–2,05(2) ^σ
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]_2[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})_2\}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (XLII)	2,6198(6)–2,6311(6)	2,5140(12)–2,5327(11)	2,068(8) ^a 2,100(10)–2,103(11) ^σ
$[(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4)_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})_2\}$ (XLII)	2,6153(18)–2,6261(19)	2,512(2)–2,533(3)	2,13(3) ^a 2,01(5)–2,12(4) ^σ
$\text{Cs}_{2,67}\text{K}_{1,33}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\{\text{CN}\}_2(\text{OH})_4\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XLIII)	2,5810(13), 2,5860(10)	2,406(4), 2,407(3)	2,03(2), 2,07(3) ^a 2,07(3) ^σ
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2[\{\text{Re}_6\text{S}_8\{\text{CN}\}_2(\text{OH})_4\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XLIV)	2,5863(7)–2,5991(8)	2,394(4)–2,429(3)	2,057(9), 2,095(11) ^a 2,121(14) ^σ
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\{\text{CN}\}_2(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{OH})_2\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XLV)	2,5943(4)–2,6044(4)	2,395(2)–2,414(2)	2,156(6), 2,168(7) ^σ 2,116(8) ^σ
$(\text{Ph}_4\text{P})_3[\{\text{Re}_6\text{S}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (XLVII)	2,5902(15)–2,6134(14)	2,369(7)–2,430(7)	2,148(16)–2,162(14) ^a 2,11(2)–2,21(3) ^σ
$(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Re}_6\text{S}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XLVIII)	2,5878(8)–2,6015(7)	2,401(3)–2,429(4)	2,086(11)–2,106(11) ^a 2,105(15)–2,158(15) ^σ
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{K}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XLIX)	2,5726(11)–2,6000(6)	2,395(4)–2,408(3)	2,114(19) ^a 2,131(17)–2,136(17) ^σ
$\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})_2\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [80]	2,5967(6)–2,6114(8)	2,408(2)–2,429(2)	2,068(6) ^a 2,101(8)–2,132(9) ^σ

Соединение **XL** кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $I4/m$ с восемью единицами формулы на ячейку. В структуре существует один кристаллографически независимый кластерный анион *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\{\text{CN}\}_4(\text{OH})_2\}^{4-}$ (Рис. 99а). Окружение катионов K^+ и Cs^+ включает в себя атомы кислорода молекул воды и OH-лигандов, атомы

азота CN-лигандов и атомы Se кластерных ядер. Между кластерными анионами и молекулами кристаллизационной воды реализуются водородные связи с кратчайшими расстояниями между молекулами H₂O и CN-лигандами, равными 2,97Å.

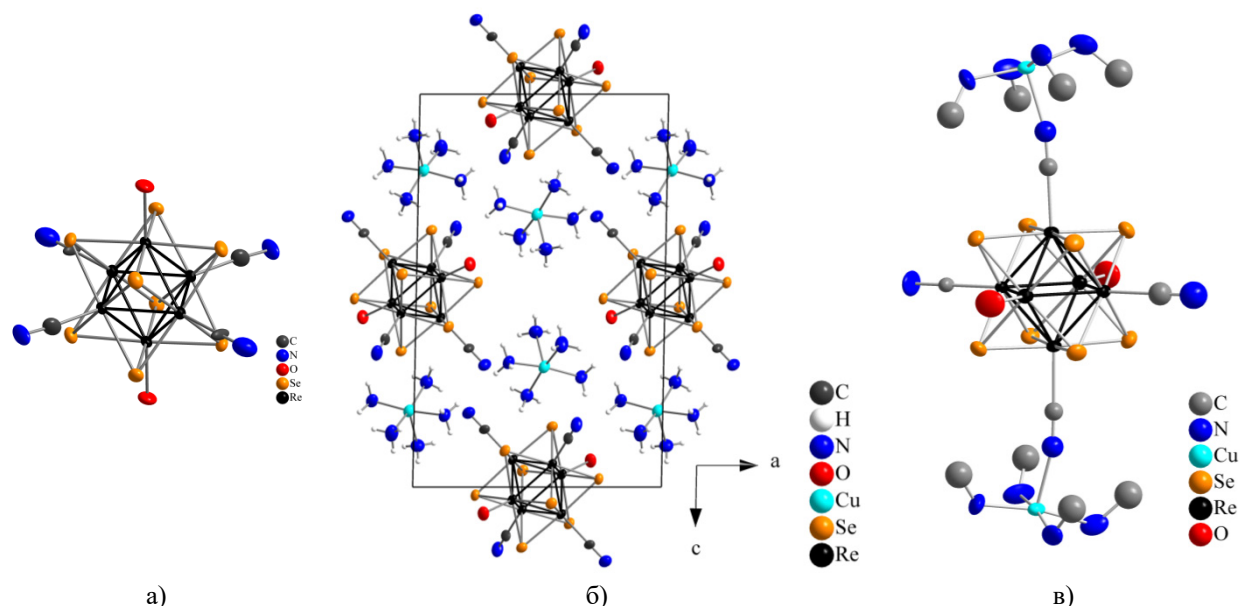


Рис. 99. Строение анионного кластерного комплекса $\text{trans}-[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ в **XLI** (а).

Упаковка противоионов в соединении **XLI**. Вид вдоль оси *b*. Молекулы воды опущены (б).

Строение молекулярного комплекса $[(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4)_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$ в соединении **XLII** (в)

Ионное соединение **XLI** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ с двумя формульными единицами на ячейку. В структуре существует один кристаллографически независимый кластерный анион $\text{trans}-[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ и два катионных комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. Атом Cu в катионном комплексе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ имеет квадратно-пирамидальное лигандное окружение (Рис. 99б). Расстояния Cu–N в основании пирамиды варьируются в диапазоне от 2,007(10) до 2,037(10)Å, расстояние Cu–N до атома азота в вершине пирамиды составляет 2,277(10)Å. Между противоионами и молекулами кристаллизационной воды реализуется система водородных, включающая в себя связи N–H⋯N связей между NH₃- и CN-лигандами (3,08Å), связи N–H⋯O между NH₃-лигандами и молекулами H₂O (2,98Å), связи O–H⋯N между молекулами воды и цианидными лигандами (2,81Å), а также связи O–H⋯N между OH- и CN-лигандами (3,08Å).

Строение молекулярного комплекса $[(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4)_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$ (соединение **XLII**) показано на Рис. 99в. Атомы азота двух CN-лигандов аниона $\text{trans}-[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$, расположенных в *транс*-положениях относительно друг друга, координируются к атомам меди в комплексном образовании $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4)$, завершая квадратно-пирамидальное окружение атома меди. Строение молекулярного комплекса $[(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4)_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$ подобно описанному ранее $[(\text{Cu}(\text{en})_2)_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ [294]. Расстояния Cu–N(CH₃NH₂) равны 2,02(3) и 2,05(3)Å, расстояние Cu–N(CN) составляет 2,15(4)Å, что меньше расстояния Cu–N(CN) в $[(\text{Cu}(\text{en})_2)_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ (2,288(5)Å). В соединении **XLII** реализуется объединяющая моле-

кулярные кластерные комплексы друг с другом протяженная система слабых водородных связей, которая включает N–H···N связи между NH₂- и CN-группами (3,03Å) и O–H···N связи между OH- и CN-группами (2,99Å).

Таким образом, показано, что кипячение водного раствора K₄[{Re₆Se₈}(OH)₆]}·8H₂O с избытком KCN в течение 2 часов приводит к замещению четырех гидроксо-лигандов на цианид-ионы с образованием кластерного комплекса *транс*-[{{Re₆Se₈}(CN)₄(OH)₂]}⁴⁻, который был закристаллизован в виде соли Cs_{2,75}K_{1,25}-*транс*-[{{Re₆Se₈}(CN)₄(OH)₂]}·H₂O. В результате реакций *транс*-[{{Re₆Se₈}(CN)₄(OH)₂]}⁴⁻ с Cu²⁺ в водных растворах аммиака и метиламина были получены и охарактеризованы соответственно ионное соединение [Cu(NH₃)₅]₂-*транс*-[{{Re₆Se₈}(CN)₄(OH)₂]}·8H₂O и циано-мостиковый молекулярный комплекс [(Cu(CH₃NH₂)₄)₂]{Re₆Se₈}(CN)₄(OH)₂].

3.2.6.2. Синтез, строение и свойства комплекса [{{Re₆S₈}(CN)₂(OH)₄]}⁴⁻

Также, мы провели реакцию [{{Re₆S₈}(OH)₆]}⁴⁻ с избытком KCN в водном растворе (кипячение в течение 2 часов), намереваясь получить комплекс [{{Re₆S₈}(CN)₄(OH)₂]}⁴⁻, по аналогии с вышеописанной реакцией между [{{Re₆Se₈}(OH)₆]}⁴⁻ и KCN. Неожиданно реакция привела к образованию нового анионного цианогидроксокомплекса [{{Re₆S₈}(CN)₂(OH)₄]}⁴⁻, имеющего только два циано- и четыре гидроксо-лиганда в апикальных положениях [252]. Мы оказались неспособны выделить чистую калиевую соль анионного кластерного комплекса из-за ее высокой растворимости в воде. Попытки осадить алкиламмониевую соль также не увенчались успехом. Однако было обнаружено, что добавление CsOH к водному раствору с последующим его постепенным упариванием приводит к кристаллизации соли состава Cs_{2,67}K_{1,33}-*транс*-[{{Re₆S₈}(CN)₂(OH)₄]}·4H₂O (XLIII), нерастворимой в традиционных органических растворителях. Для подтверждения состава и строения синтезированного кластерного аниона, соединение XLIII было вовлечено в реакцию с Cu²⁺ в водном растворе аммиака, в результате которой было получено соединение [Cu(NH₃)₄]₂-*транс*-[{{Re₆S₈}(CN)₂(OH)₄]}·2H₂O (XLIV). Интересной особенностью соединения XLIV является вовлечение μ₃-S лигандов кластерных ядер {Re₆S₈} в координационную сферу катионов Cu²⁺.

Ранее было показано, что реакции между халькогалогенидными гексарениевыми кластерными комплексами и расплавами таких способных координировать атомы металлов органических соединений, как 3,5-диметилпиразол, PnPh₃ (Pn = P, As или Sb), пиразин, приводят к замещению всех или некоторых апикальных галогенидных лигандов на органические [146, 239-242]. В настоящей работе была изучена реакция XLIII с расплавом 3,5-диметилпиразола, направленная на замещение OH-лигандов на молекулы 3,5-Ме₂PzH. Было найдено, что прямого замещения OH-лигандов в расплаве 3,5-Ме₂PzH не происходит. Однако осадок, полученный путем подкисления водного раствора XLIII, который со-

гласно данным элементарного анализа соответствует составу $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, легко реагирует с расплавом 3,5- Me_2PzH с образованием молекулярного комплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XLV**). Соединение **XLV** слабо растворимо в ДМФА и практически нерастворимо в других обычных органических растворителях и воде.

Строение соединений **XLIII**–**XLV** определялось с помощью рентгеноструктурного анализа с монокристалла, и их составы подтверждались элементными анализами. Реализация структур **XLIII**–**XLV** наглядно демонстрирует, что реакции между $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ с избытком KCN в кипящих водных растворах, проводимые в аналогичных условиях, протекают по-разному, приводя к продуктам замещения апикальных лигандов различного состава: $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ соответственно. Комплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ проявляет более низкую реакционную способность по сравнению с селенидным аналогом, что проявляется в замещении только двух OH-лигандов.

Строение кластерного аниона в соединении **XLIII** показано на Рис. 100. Соединение **XLIII** кристаллизуется в высокосимметричной кубической структуре (пространственная группа $Pm\bar{3}m$, тип CsCl), причем CN-группы в анионе разупорядочены по четырем эквивалентным $mm2$ позициям. Структура аниона напоминает структуру цианогидрокси комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ (Q = S [80] или Se [251]), причем длины связей Re–Re, Re–C_{CN} и Re–O_{OH} в $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ близки к таковым в $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ (см. табл. 28). Катионная часть структуры **XLIII** представлена двумя кристаллографически независимыми катионами Cs^+ , занимающими $3m$ позиции с заселенностями 3/5 и 2/5, и двумя катионами K^+ в позициях $mm2$ и $4mm$ с заселенностями 1/4 и 1/6 соответственно. Очевидно, что из-за сильного разупорядочения катионов локализация всех молекул сольватной воды, принадлежащих их координационным средам, является очень сложной задачей. Там, где это возможно, молекулы воды с частичной заселенностью были локализованы из карты электронной плотности, но полный гидратный состав **XLIII** был приписан на основе элементного анализа.

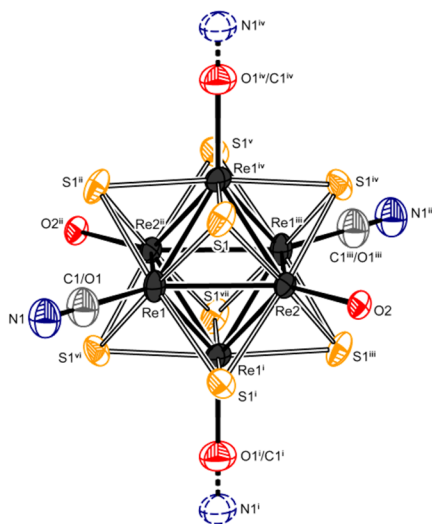


Рис. 100. Строение аниона $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ в **XLIII**

Соединение **XLIV** кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с одной формульной единицей на ячейку. Независимая часть включает в себя половину центросимметричного кластерного аниона, две половины центросимметричных катионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и две молекулы кристаллизационной воды с половинной заселенностью. Межатомные расстояния в анионе в **XLIV** близки таковым, найденным в соединении **XLIII** (см. табл. 28). Отметим, что расстояния между атомами рения и апикальными лигандами, благодаря отсутствию их разупорядоченности, были определены более точно, чем в **XLIII**. В каждом кристаллографически независимом катионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ атом меди находится в центре квадрата, образованного четырьмя атомами азота NH_3 -лигандов с расстояниями $\text{Cu}-\text{N}$ от 1,967(14) до 2,029(13)Å. Кроме того, координационное окружение катиона Cu^{2+} достраивается двумя слабыми взаимодействиями с атомами $\mu_3\text{-S}$, принадлежащими разным кластерным анионам. Соответствующие расстояния $\text{Cu}\cdots\text{S}$ составляют 2,973(4)Å для атома $\text{Cu}1$ и 2,886(3)Å для атома $\text{Cu}2$. Эти взаимодействия наряду с водородными связями $\text{N}_{\text{NH}_3}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{OH}}$ (3,012(15)–3,08(2)Å) приводят к образованию слоев, простирающихся параллельно плоскости (-111) (Рис. 101а). Искаженное октаэдрическое окружение часто наблюдается в комплексах меди (II), и в присутствии цианидных ионов или цианокомплексов металлов вполне ожидаемо, что координационные места Cu^{2+} будут заняты атомами азота цианида. Однако известны примеры соединений, где именно слабые взаимодействия с атомами $\mu_3\text{-S}$ (или сульфидными лигандами) определяют образование супрамолекулярных ансамблей. Первым примером является аквагидроксикомплекс $[(\text{Cu}(\text{en})_2)\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (en = этилендиамин), который был получен в реакции $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ с $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ в воде [246]. В данном соединении плоско-квадратное окружение в единице $\{\text{Cu}(\text{en})_2\}^{2+}$ образовано атомами азота, а координационное окружение Cu^{2+} достраивается до октаэдра двумя атомами серы кластерных комплексов. Реакция $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ с Cu^{2+} в водном растворе аммиака привела к образованию другого примера: $[(\text{Cu}(\text{NH}_3)_3)_2\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6\}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, где октаэдрическое координационное окружение меди включает три атома азота аммиака, атом кислорода гидрокси-лиганда и два атома серы ($\mu_3\text{-S}$) от разных кластерных анионов [295].

Соединение **XLV** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ с двумя формульными единицами на ячейку и представляет собой упаковку нейтральных центросимметричных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2]$ (Рис. 101б) и молекул кристаллизационной воды. Межатомные расстояния в комплексе $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2]$ приведены в табл. 28. Структура **XLV** может быть представлена как псевдокубическая упаковка типа CsCl , в которой кластерные комплексы связаны друг с другом посредством водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (2,794(10) и 2,814(10)Å) и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{NCN}$

(2,792(12)Å) между NH-группами пиразола и молекулами воды и между молекулами воды и цианидными лигандами соответственно.

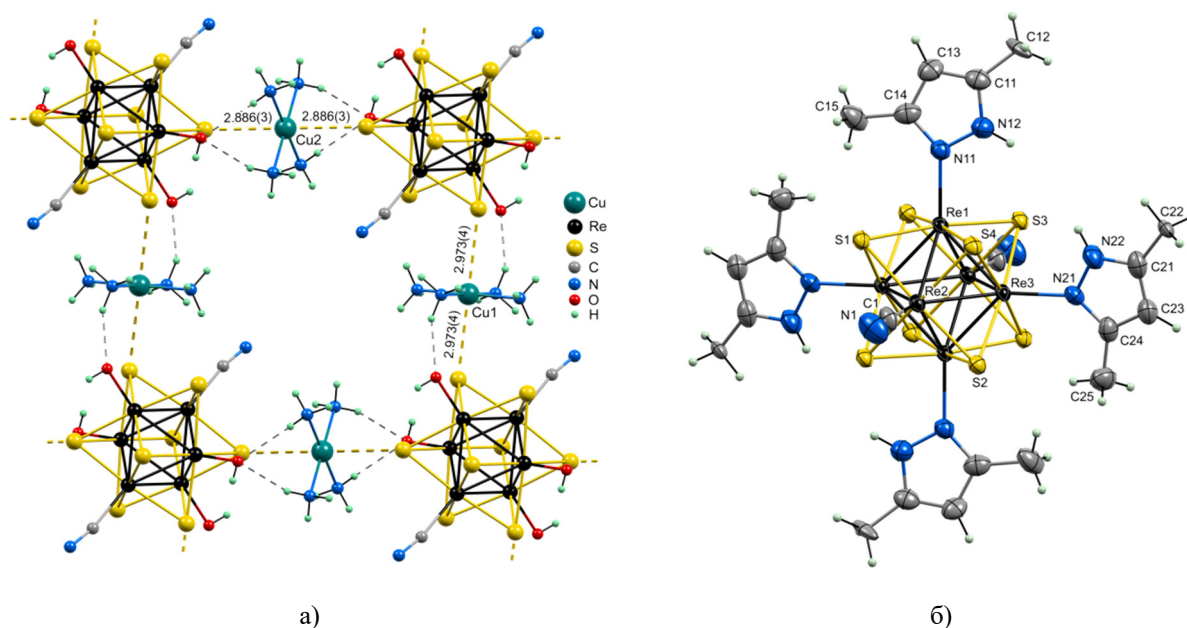


Рис. 101. Фрагмент слоя, образованного катионами $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и анионами $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ в **XLIII** (контакты $\text{Cu}\cdots\text{S}$ и водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ показаны пунктирными линиями) (а).
Строение молекулярного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2]$ в соединении **XLV** (б)

Колебательные спектры соединений **XLIII–XLV** были интерпретированы согласно литературным данным [296]. Сильные полосы поглощения на 2107 см^{-1} в **XLIII**, 2112 см^{-1} в **XLIV** и 2105 см^{-1} в **XLV** соответствуют валентным колебаниям CN-лигандов. Полоса в районе 413 см^{-1} , наблюдаемая в спектрах **XLIII–XLV** может быть отнесена к колебаниям Re–S. Полосы колебаний сольватных молекул воды, наблюдаемые в спектре соединений **XLIII** на 1625 и 3411 см^{-1} , соответствуют $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\nu_{\text{OH}_{\text{aq}}}$. В спектре соединения **XLV** эти полосы проявляются на 1570 и 3382 см^{-1} . По причине перекрытия полос сольватных молекул H_2O с полосами NH_3 -лигандов в соединении **XLIV**, корректное отнесение полос не представляется возможным. Наличие сильных полос в спектре **XLV** в диапазоне, соответствующем колебаниям N–H, подтверждает координацию лигандов 3,5- Me_2PzH в нейтральной монодентатной форме. Характерные полосы валентных колебаний C–C и $\text{C}\equiv\text{N}$, наблюдаемые на 1640 и 1558 см^{-1} для некоординированных молекул 3,5- Me_2PzH , смещены в низкочастотную область спектра на 1598 и 1518 см^{-1} соответственно, что согласуется с некоторым удлинением связей C–C и $\text{C}\equiv\text{N}$ в комплексе **XLV** по сравнению с таковыми в нескоординированном 3,5- Me_2PzH [297].

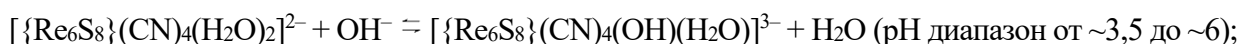
Таким образом, реакция $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ с избытком KCN в водном растворе (кипячение в течение 2 часов), приводит к замещению двух OH-лигандов на цианид ионы с образованием комплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$, закристаллизованного в виде цезий-калиевой соли. В результате реакции *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ с Cu^{2+} в водном растворе аммиака было получено соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2\text{-транс-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

с ионной структурой, а взаимодействие соединения *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4$], полученного протонированием ОН-лигандов в *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4\}^{4+}$, с расплавом 3,5-диметилпиразола приводит к образованию молекулярного комплекса *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.2.6.3. Протонирование апикальных лигандов в комплексе $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$

Растворение соли $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в деаэрированной воде приводит к образованию раствора с $\text{pH} \sim 10,9$, что указывает на гидролиз кластерного комплекса, связанный с протонированием ОН-лигандов. С целью оценки поведения комплекса в водном растворе и определения его констант диссоциации нами было проведено кислотно-основное титрование [253]. Сначала к водному раствору $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ добавляли 0,1М раствор соляной кислоты до $\text{pH} \sim 2,9$, после чего полученный раствор титровали 0,05М водным раствором КОН. Отметим, что, в отличие от ранее описанных гексагидроксикомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ [245], циано-гидроксикомплекс при подкислении не теряет растворимость в воде, несмотря на увеличение общего заряда анионного кластера. На экспериментально полученной кривой титрования (Рис. 102) наблюдается два отчетливых перегиба в диапазонах pH от $\sim 3,5$ до ~ 6 и от ~ 7 до $\sim 10,5$, что означает, что депротонирование комплекса протекает в две ступени, которые могут быть интерпретированы следующими уравнениями:

Ступень 1:



Ступень 2:



На основании данных титрования мы оценили константы диссоциации кислоты для *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ аниона: $\text{pK}_{a1} = 3,3 \pm 0,1$ и $\text{pK}_{a2} = 6,6 \pm 0,1$. Таким образом, аква-лиганды в комплексе *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ являются гораздо более кислыми по сравнению с молекулами H_2O в чистой воде ($\text{pK}_a = 15,7$). В то же время, по первой ступени кластерный анион *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ обладает кислотностью, аналогичной азотистой и фтористоводородной кислотам ($\text{pK}_a(\text{HNO}_2) = 3,25$ и $\text{pK}_a(\text{HF}) = 3,20$) [298]. Определенные значения констант кислотной диссоциации pK_{a1} и pK_{a2} хорошо коррелируют с литературными данными для аква-комплексов переходных металлов. Для сравнения, константы кислотной диссоциации диаквакомплексов $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{py}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ составляют $\text{pK}_{a1} = 2,67, 3,8$ или $5,5$ и $\text{pK}_{a2} = 3,57, 6,4$ или $7,3$ соответственно [299]. Значения pK_a для моноаквакомплексов составляют $4,2, 2,0$ и $7,3$ для соответственно $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, $[\text{Tc}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})]^{2+}$ и $[\text{Tc}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})]^{3+}$ [300, 301].

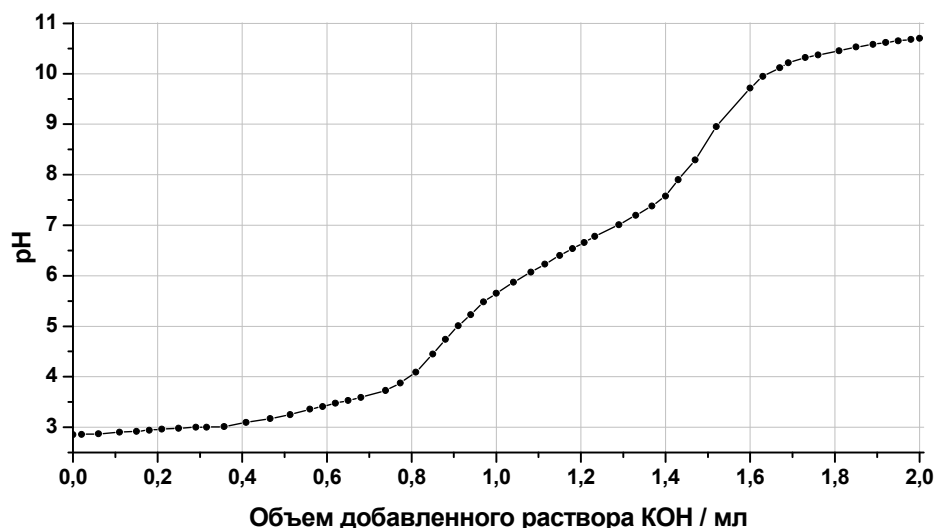


Рис. 102. Кривая титрования комплекса $\text{trans-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 0,05M водным раствором KOH

Также мы попытались провести кислотно-основное титрование для родственных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$. Однако, протонирования комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ не наблюдалось вплоть до $\text{pH} \sim 1$, а при титровании водного раствора $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ не удавалось получить приемлемой кривой титрования вследствие осаждения малорастворимого промежуточного соединения – нейтрального комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, как обсуждалось ранее выше [245].

Из данных титрования очевидно, что дигидроксикомплекс $\text{trans-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ и диаквакомплекс $\text{trans-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ являются основными анионными формами при $\text{pH} > 10$ и $\text{pH} < 3,5$ соответственно. Действительно, данные комплексы были выделены путем регулирования pH раствора. В частности, было найдено, что добавление Bu_4N^+ к кислым растворам $\text{trans-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ приводит к незамедлительному выделению соединения **L** в виде хлопьевидного осадка. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) было подтверждено отсутствие каких-либо щелочных катионов в образце **L**, в то время как CHNS **L** хорошо согласуется с формулой $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

В отличие от $\text{trans-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ комплекс $\text{trans-}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ не выделяется из щелочного водного раствора в виде малорастворимого соединения при добавлении крупных органических катионов. Соединение **XLVI** было получено в виде аморфного порошка путем упаривания щелочного водного раствора ($\text{pH} \sim 13$) $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с Bu_4NHSO_4 , а затем отделено от избытка MOH и M_2SO_4 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{K}$) путем экстрагирования в хлористый метилен и выделено в чистом виде после упаривания органического растворителя. ЭДС не выявил каких-либо щелочных катионов в образце **XLVI**. На основании CHNS анализа соединению **XLVI** была приписана формула $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{Bu}_4\text{NOH}$.

Микrokристаллические порошки соединений $(\text{Ph}_4\text{P})_3$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ **XLVII** и $(\text{Bu}_4\text{N})_3$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **XLVIII** получали смешиванием нейтрального водного раствора $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с водным раствором Ph_4PCl или Bu_4NHSO_4 соответственно. Монокристаллы **XLVII** и **XLVIII**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным упариванием разбавленных растворов реагентов в смеси вода-ацетонитрил (1: 1).

Соединение $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{K}$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**XLIX**) было получено в виде нескольких кристаллов путем наслаивания водного раствора Bu_4NHSO_4 на нейтральный водный раствор $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в тонкой стеклянной трубке. Помимо кристаллов, на стенках трубки также сформировался порошкообразный осадок, который на основании элементного анализа был идентифицирован как соединение $(\text{Bu}_4\text{N})_3$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XLVIII**).

Структура соединений **XLVII**, **XLVIII** и **XLIX** была определена посредством рентгеноструктурного анализа. Для соединений **XLVI** и **L** монокристаллов подходящего для РСА качества, несмотря на многочисленные попытки, получить не удалось. Длины связей в кластерных комплексах в **XLVII**, **XLVIII** и **XLIX** приведены в табл. 28.

Соединение **XLVII** кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с четырьмя формульными единицами на ячейку. Асимметричная единица содержит два независимых кластерных аниона $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, шесть катионов Ph_4P^+ и 4,5 молекулы сольватной воды, разупорядоченные по десяти позициям. Все атомы находятся в общих положениях. Между апикальными лигандами соседних кластерных анионов реализуется водородная связь с расстояниями $\text{O}\cdots\text{O}$, равными 2,33(2) и 2,41(2)Å, что приводит к образованию анионной цепочки вдоль направления $[01\bar{1}]$ (Рис. 103а). Такие короткие $\text{O}\cdots\text{O}$ расстояния соответствуют сильной водородной связи между OH^- и H_2O -лигандами с образованием катиона Цунделя – H_3O_2^+ , структуру которого можно с изоэлектронным бифторид ионом HF_2^- , тем более, что ионы F^- и OH^- имеют почти одинаковые ионные радиусы (1,28Å для ионов фтора и 1,32Å для гидроксид-ионов) [302]. Сильная водородная связь влияет на общую геометрию кластерного аниона. В частности, наблюдается удлинение $\text{Re}-\text{O}$ связей на ~0,08Å по сравнению со значениями в исходном соединении $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{2,32}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в структуре которого отсутствуют сильные водородные связи (табл. 28). Между катионами тетрафенилфосфония реализуются множественные взаимодействия $\pi\cdots\pi$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ типа, в которые вовлечены практически все ароматические кольца. Молекулы сольватной воды, включенные в полости между большими гидрофобными катионами Ph_4P^+ , образуют слабые водородные связи с атомами азота CN -лигандов кластерных комплексов.

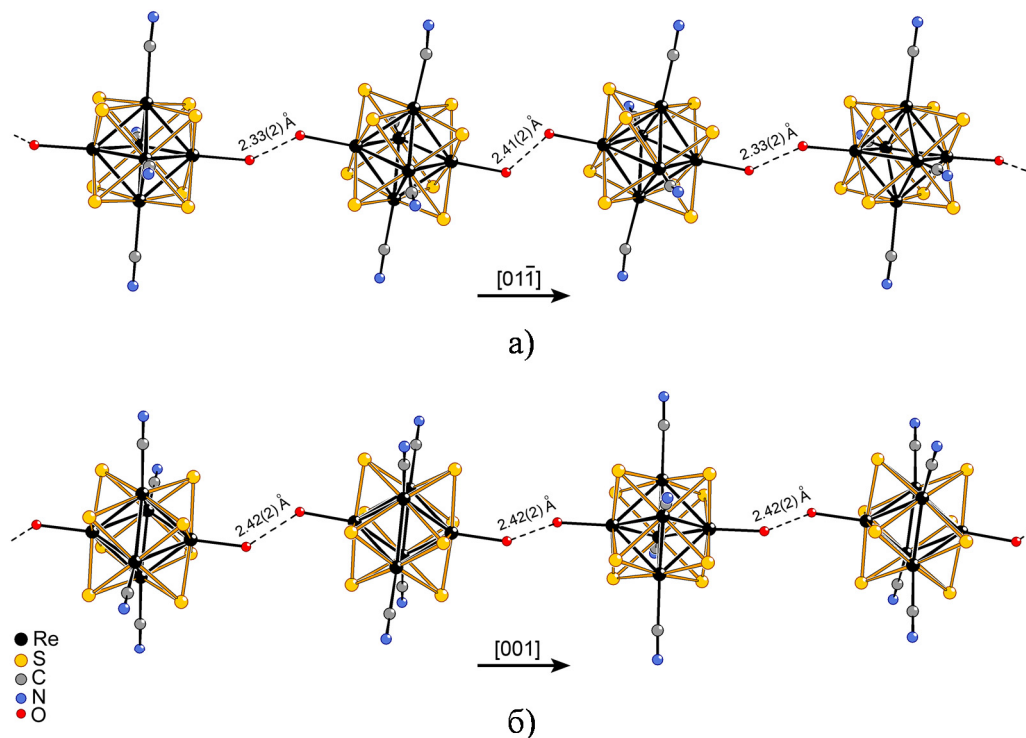


Рис. 103. Фрагменты цепочек, образованных водородными связями (обозначены пунктирными линиями) между анионами $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ в **XLVII** (а) и **XLVIII** (б)

Соединение **XLVIII** кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $P4/nsc$ с шестнадцатью формульными единицами в элементарной ячейке. В структуре присутствуют два кристаллографически независимых аниона *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$: один представляет собой центросимметричный анион, а другой генерируется вокруг оси второго порядка, проходящей через два противоположных атома Re и связанные с ними CN-лиганды. Независимая часть включает также три катиона Bu_4N^+ и две разупорядоченные молекулы воды. Подобно кристаллической структуре **XLVII**, соединение **XLVIII** характеризуется сильными водородными связями между OH- и H_2O -лигандами кластерных анионов с расстояниями $\text{O}\cdots\text{O}$ 2,42(2)Å, образующими почти линейные анионные цепи вдоль направления [001] (Рис. 103б), между которыми расположены катионы тетрабутиламмония. Молекулы сольватной воды образуют слабые водородные связи с CN-лигандами.

Соединение **XLIX** кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Stca$ ($Z = 4$). В структуре центр аниона *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ совпадает с частной позицией $2/m$. В независимой части также представлены фрагмент катиона Bu_4N^+ с атомом азота на оси второго порядка; половина разупорядоченного катиона K^+ , лежащего на зеркальной плоскости; и 2,5 молекулы воды, лежащие в общем положении на зеркальной плоскости.

В отличие от кристаллических структур **XLVII** и **XLVIII**, в **XLIX** не наблюдается сильных водородных связей между кластерными комплексами. Кластерные анионы, катионы калия и молекулы воды расположены таким образом, что они образуют практически

плоские слои, параллельные плоскости (100), в пределах которых реализуются водородные связи между апикальными ОН-лигандами кластерных комплексов и молекулами сольватной воды с расстояниями $O \cdots O$ от 2,50(4) и 2,63(3) Å. Структура **XLIX** может быть представлена в виде псевдокубической упаковки типа NaCl, в которой катионы калия и кластерные анионы занимают положения Na^+ и Cl^- соответственно, а катионы Bu_4N^+ расположены в тетраэдрических пустотах.

Таким образом, с помощью кислотно-основного титрования были определены константы диссоциации кислоты для *транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(H_2O)_2]^{2-}$ аниона ($pK_{a1} = 3,3$ и $pK_{a2} = 6,6$). Из щелочного и кислого водных растворов $Cs_{1,68}K_{2,32}[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$ в присутствии катионов Bu_4N^+ были выделены соли $(Bu_4N)_4$ -*транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_2] \cdot Bu_4NOH$ и $(Bu_4N)_2$ -*транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(H_2O)_2]$, состав которых был установлен аналитически. Из нейтральных водных растворов $Cs_{1,68}K_{2,32}[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$ в присутствии крупных органических катионов были закристаллизованы, структурно и аналитически охарактеризованы соли $(Ph_4P)_3$ -*транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)(H_2O)] \cdot 3,5H_2O$, $(Bu_4N)_3$ -*транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ и $(Bu_4N)_2K$ -*транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)(H_2O)] \cdot 6H_2O$.

3.2.7. Замещение апикальных лигандов в комплексах $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4-}$ (Q = S или Se) при повышенной температуре

3.2.7.1. Синтез, строение и свойства комплексов $[\{Re_6Q_8\}(SO_3)_6]^{10-}$

Кипячение водных растворов, содержащих малорастворимые нейтральные кластерные комплексы $[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_4(OH)_2] \cdot 12H_2O$ (Q = S или Se) (суспензия) и избыток Na_2SO_3 , приводит к переходу кластерных комплексов в растворимую форму вследствие замещения всех апикальных ОН/Н₂О-лигандов на сульфит-ионы. Упаривание образующихся растворов приводит к кристаллизации натриевых солей $Na_{10}[\{Re_6S_8\}(SO_3)_6] \cdot 37H_2O$ (**LI**) и $Na_{10}[\{Re_6Se_8\}(SO_3)_6] \cdot 36H_2O$ (**LII**), строение которых было установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Изоструктурные соединения **LI** и **LII** кристаллизуются в гексагональной пространственной группе $P6_322$ с двумя формульными единицами на ячейку и представляют собой упаковку кластерных анионов $[\{Re_6Q_8\}(SO_3)_6]^{10-}$ (Рис. 104), катионов натрия и молекул кристаллизационной воды. Независимая часть обеих структур включает по одному атому рения и серы сульфитной группы, лежащие в общих позициях, два атома μ_3 халькогенидного лиганда (один в общей позиции и один в частной позиции 4f) и три атома кислорода сульфитного лиганда (в общих позициях); центр кластерного аниона совпадает с общей позицией 2d. Расположение катионов натрия и молекул кристаллизационной воды в структурах различаются. В структуре **LI** пять независимых атома натрия (один с полной заселенностью занимает общую позицию и четыре расположены в частных позициях: по одно-

му в позициях $2a$ (заселенность 0,6) и $2d$ (заселенность 0,4) и два на оси третьего порядка с полной и половинной заселенностями); кроме того, в структуре локализовано девять атомов кислорода молекул кристаллизационной воды, занимающие как общие, так и частные позиции, две из которых разупорядочены с заселенностями. В структуре **LII** шесть независимых атома натрия (один с заселенностью 0,8667 занимает общую позицию и пять расположены в частных позициях: по одному в позициях $2a$ (заселенность 0,7), $2d$ (заселенность 0,5) и $4e$ (заселенность 0,4) и два в позициях $4f$ с полной и частичной (0,4) заселенностями); кроме того, в структуре локализовано семь атомов кислорода молекул кристаллизационной воды с полной заселенностью, пять из которых занимают общие позиции, а две совпадают с частными позициями $6h$. Длины связей в кластерных комплексах варьируются в следующих диапазонах: $d(\text{Re}-\text{Re}) = 2,5939(11)\text{--}2,6124(11)\text{\AA}$ в **LI** и $2,6218(10)\text{--}2,6360(10)\text{\AA}$ в **LII**; $d(\text{Re}-\mu_3\text{-Q}) = 2,397(3)\text{--}2,413(4)\text{\AA}$ в **LI** и $2,5062(12)\text{--}2,5173(14)\text{\AA}$ в **LII**; $d(\text{Re}-\text{S}_{\text{SO}_3}) = 2,464(3)\text{\AA}$ в **LI** и $2,463(3)\text{\AA}$ в **LII**; $d(\text{S}-\text{O}) = 1,487(11)\text{--}1,513(12)\text{\AA}$ в **LI** и $1,484(10)\text{--}1,492(10)\text{\AA}$ в **LII**. Наряду с кулоновскими взаимодействиями между противоионами, в структурах **LI** и **LII** реализуются водородные связи между атомами кислорода сульфитных лигандов и молекул воды и между молекулами воды с кратчайшими расстояниями 2,72 и 2,76\AA в **LI** или 2,74 и 2,75\AA в **LII**. Окружение катионов натрия в обеих структурах образовано атомами кислорода молекул воды.

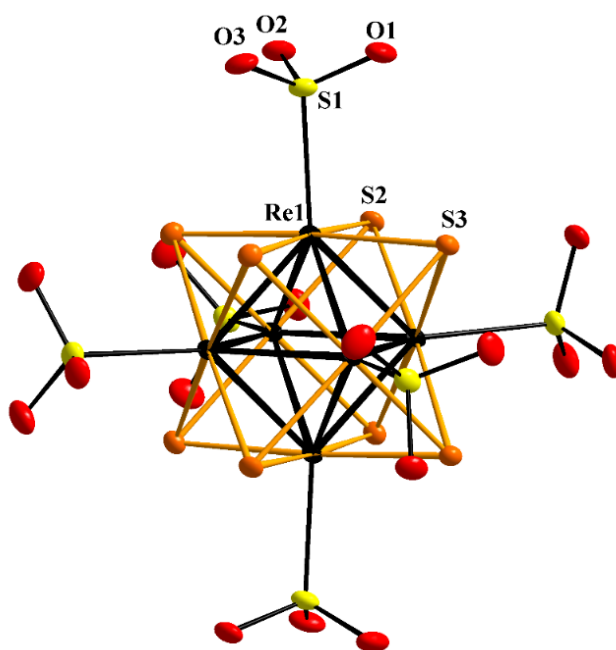


Рис. 104. Строение кластерного аниона в соединениях **LI** и **LII** на примере $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{SO}_3)_6]^{10-}$ в **LI**

Соединения **LI** и **LII** характеризуются большим количеством молекул кристаллизационной воды на формульную единицу. Определенный из рентгеноструктурного анализа гидратный состав был подтвержден посредством термогравиметрического анализа: потери массы для **LI** и **LII** составляли 23,2 и 20,2%, что соответствует ~35 молекулам воды на

формульную единицу. Некоторое отличие количества молекул воды, определенного в эксперименте ТГА от количества молекул, найденных при решении структуры из данных РСА объясняется тем, что кристаллы соединений очень легко теряют воду на воздухе, что проявляется в помутнении и растрескивании кристаллов. Для ТГА кристаллические осадки отделялись от раствора непосредственно перед экспериментом, и потери массы фиксировались сразу же при внесении образцов в ток гелия уже при комнатной температуре (Рис. 105). Если же проводить термогравиметрический анализ для кристаллов, которые сушились на воздухе в течение суток, то потери массы соответствуют ~ 20 молекулам воды на кластер. Отметим, что потери воды кристаллическими образцами соединений **LI** и **LII** обратимы. Нами был проведен следующий эксперимент: для только что отделенных от водного раствора кристаллов соединений, помещенных с целью предотвращения отлета молекул воды в масло, были записаны порошковые дифрактограммы, которые хорошо соответствовали теоретическим дифрактограммам, рассчитанным, исходя из данных РСА. В то же время, на дифрактограммах образцов соединений **LI** и **LII**, выдержанных на воздухе в течение суток, наблюдалось уширение, значительное уменьшение интенсивности и смещение пиков. Если же высушенные кристаллы соединений **LI** и **LII** поместить в эксикатор, на дно которого залита вода, то, находясь в атмосфере повышенной влажности при комнатной температуре, они сорбируют молекулы воды до исходного состава с восстановлением структуры, что было подтверждено данными ТГА и РФА соответственно.

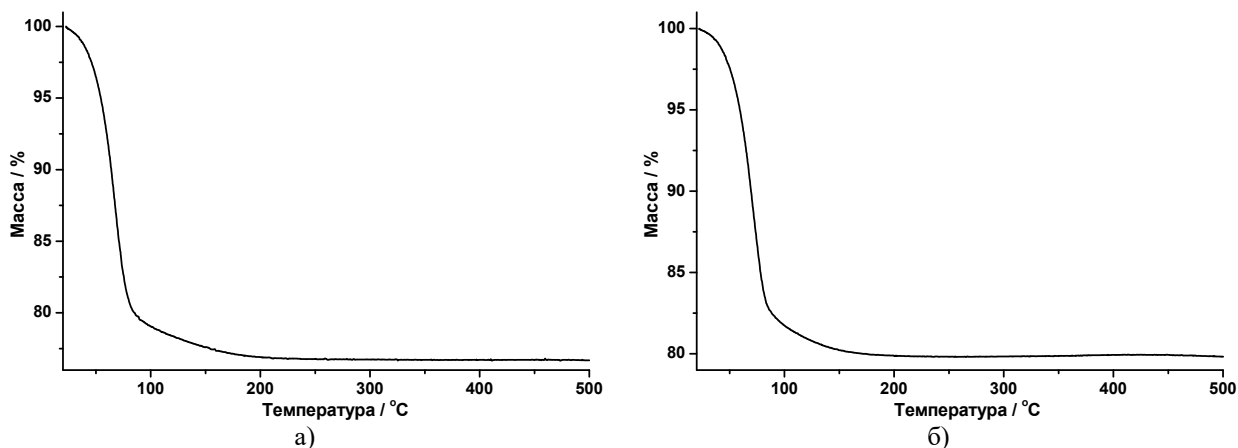


Рис. 105. Кривые ТГ для соединений **LI** (а) и **LII** (б)

Отметим, что полученные при взаимодействии нейтральных кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) с избыток Na_2SO_3 в кипящем водном растворе комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{SO}_3)_6]^{10-}$ имеют самый высокий заряд из известных на сегодняшний день октаэдрических кластерных комплексов рения. Более того, насколько нам известно, до сих пор в литературе не описано ни одного структурно охарактеризованного растворимого гексарениевого кластерного комплекса с двухзарядным апикальным лигандом, описаны исключительно комплексы с нейтральными либо однозарядными анионными лигандами.

3.2.7.2. Синтез и строение комплексов с пиридиновыми лигандами

Найдено, что при взаимодействии $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ с 4,4'-бипиридином (4,4'-bpy) или 4-аминопиридином (apy) в горячем водном растворе в течение 7 дней образуются кристаллические осадки [254]. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что осадки соответствуют соединениям *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(4,4'\text{-bpy})_4] \cdot 4,4'\text{-bpy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**LIII**) и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{apy})_4] \cdot 2\text{apy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**LIV**). Кристаллические структуры **LIII** и **LIV** построены из нейтральных гетеролептических комплексов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2\text{L}_4]$, являющихся продуктом замещения четырех апикальных лигандов в исходном гексагидроксикомплексе, в которых апикальные лиганды координированы к атомам рения в экваториальной плоскости октаэдра Re_6 через атом азота пиридинового кольца (Рис. 106).

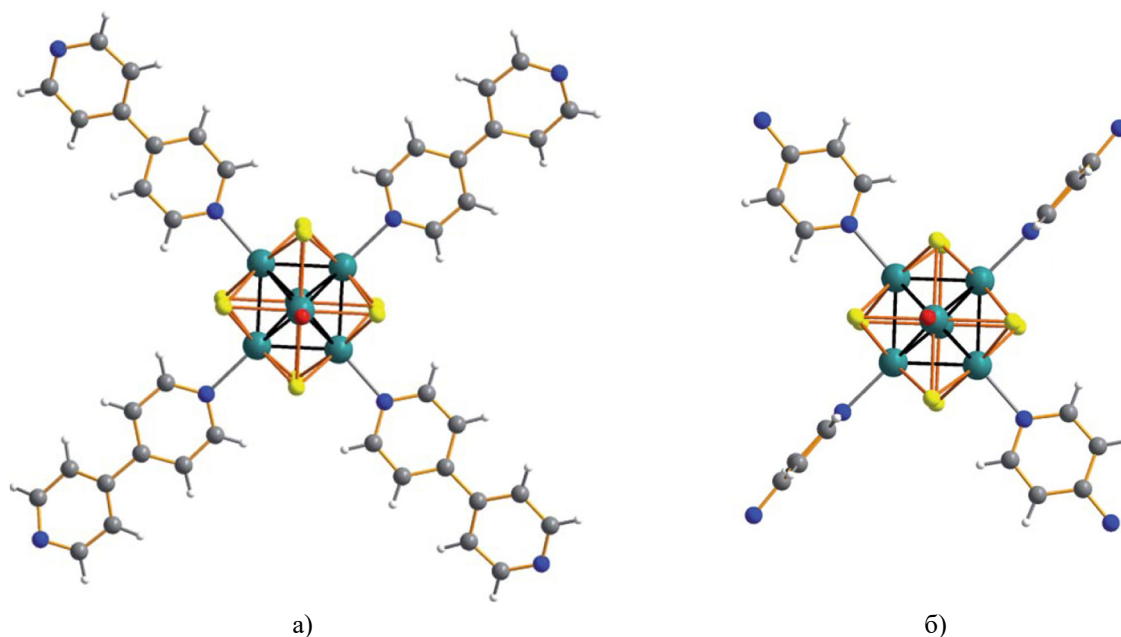


Рис. 106. Строение кластерных комплексов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(4,4'\text{-bpy})_4]$ в **LIII** (а) и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{apy})_4]$ в **LIV** (б)

Следует отметить, что соединения **LIII** и **LIV** в отличие от ранее описанных комплексов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se ; $\text{TBP} = 4\text{-}(m\text{-бутил})\text{пиридин}$) [216] не растворяются в таких традиционных растворителях, как вода, ацетонитрил, ацетон, хлороформ и др. Нерастворимость **LIII** и **LIV** может быть объяснена сильными супрамолекулярными взаимодействиями между кластерными комплексами, которые будут описаны ниже.

Соединение **LIII** кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Длины связей $\text{Re}-\text{Re}$ и $\text{Re}-\text{S}$ в кластерном ядре варьируются от 2,588(1) до 2,597(1)Å и от 2,406(2) до 2,425(2)Å соответственно. Длины связей $\text{Re}-\text{N}$ варьируются от 2,189(6) до 2,209(6)Å, а длина связи $\text{Re}-\text{O}$ составляет 2,044(5)Å. Эти расстояния хорошо согласуются с найденными, например, в нейтральном комплексе *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$ [216]. Каждый кластерный комплекс *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(4,4'\text{-bpy})_4]$ связан с четырьмя соседними комплексами через $\pi-\pi$ стэкинг взаимодействия (расстояние между центрами арома-

тических колец составляет $3,8\text{\AA}$), образуя таким образом протяженные слои (Рис. 107а). Кроме того, смежные кластерные комплексы соединены друг с другом вдоль направления c через некоординированные (кристаллизационные) молекулы бипиридина, образующие с кластерными комплексами сильные водородные связи (длины связей $N\cdots H$ варьируются от $2,601$ до $2,972\text{\AA}$) и $C-H\cdots\pi$ взаимодействия [303].

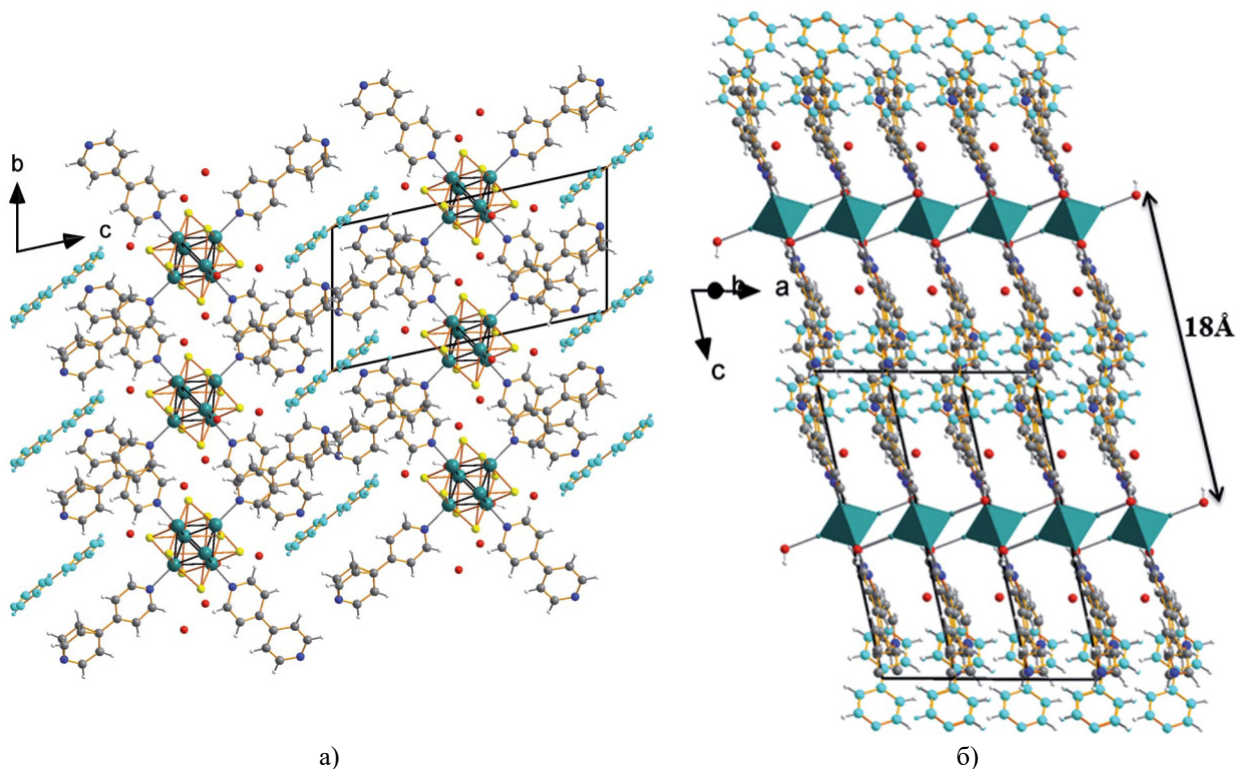


Рис. 107. Фрагменты структуры **III**:

упаковка кластерных комплексов, некоординированных молекул бипиридина и воды (вид вдоль оси a) (а); связывание слоев кластерных комплексов вдоль оси a через некоординированные молекулы бипиридина (атомы серы опущены, металлокластеры Re_6 представлены в виде октаэдров) (б)

Расстояния между центрами кластерных комплексов, разделенными некоординированными молекулами бипиридина, составляет $\sim 18\text{\AA}$ (Рис. 107б). Подобная связность комплексных единиц с ароматическими лигандами была описана, например, для $[Co(6,6'-Vpbc)(Phen)(H_2O)] \cdot 2EtOH$ ($6,6'-Vpbc = 2,2'$ -бипиридил- $6,6'$ -дикарбоновая кислота; Phen = 1,10-фенантролин) [304]. Кроме того, в структуре **III** реализуется система водородных связей между OH-лигандами кластерных комплексов и молекулами кристаллизационной воды с кратчайшими расстояниями $O\cdots O$, равными $2,72\text{\AA}$, и между молекулами воды (кратчайшие $d(O\cdots O) = 3,01\text{\AA}$). Таким образом, сочетание в структуре **III** супрамолекулярных взаимодействий, включающих в себя $\pi-\pi$ и $C-H\cdots\pi$ стэкинг между соседними кластерами и водородные связи, приводит к образованию бесконечных слоев в плоскости bc (Рис. 107).

В отличие от лежащих в одной плоскости апикальных бипиридиновых лигандов в *транс*- $[\{Re_6S_8\}(OH)_2(4,4'-bpy)_4]$ в **III** (Рис. 106а), в комплексе *транс*- $[\{Re_6S_8\}(OH)_2(apy)_4]$ в **LIV** плоскости пиридиновых лигандов, координирующих

атомы рения в экваториальной плоскости октаэдра Re_6 , перпендикулярны друг другу (Рис. 106б). Комплексы *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{apy})_4]$ в структуре **LIV** связаны между собой посредством водородных связей между ОН-лигандами соседних кластерных комплексов ($d(\text{O}\cdots\text{O}) = 2,79\text{\AA}$) с образованием бесконечных цепочек кластерных комплексов вдоль оси *a* (Рис. 108а). Атом азота аминогруппы каждого апикального лиганда в кластерных комплексах одной цепочки образует водородную связь с ОН-лигандом кластерного комплекса из соседней цепочки с расстояниями $\text{N}\cdots\text{O}$, равными $2,94\text{\AA}$. Подобные длины водородных связей были найдены ранее в комплексе $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot 4\text{apy} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ [305]. Кроме того, наблюдаются значимые межмолекулярные взаимодействия между $\mu_3\text{-S}$ лигандом и аминогруппой апикального лиганда соседнего кластерного комплекса ($d(\text{N}\cdots\text{S}) = 3,32\text{\AA}$) [306], а также $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ взаимодействия координированными и некоординированными молекулами 4-аминопиридина. Такие взаимодействия приводят к образованию бесконечных супрамолекулярных слоев кластерных комплексов в плоскости *bc* (Рис. 108б), и эти слои упаковываются вдоль оси *a* в порядке *ABAB*. Имеющиеся в структуре полости заполнены молекулами воды и некоординированными молекулами 4-аминопиридина (Рис. 108б), которые образуют пары ару-ару с расстояниями между центрами пиридиновых колец $3,81\text{\AA}$, соответствующими нормальным π - π стэкинг взаимодействиям [307, 308]. Аминогруппы пар ару-ару образуют водородные связи с молекулами кристаллизационной воды ($d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2,75\text{\AA}$). Соединение $[\{\text{Cu}(\text{btec})(4\text{-apy})_2\} \cdot (4\text{-Нapy})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]$ (*btec* = 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилат) имеет структуру, реализация супрамолекулярных связей в которой подобна наблюдаемой в **LIV** [305].

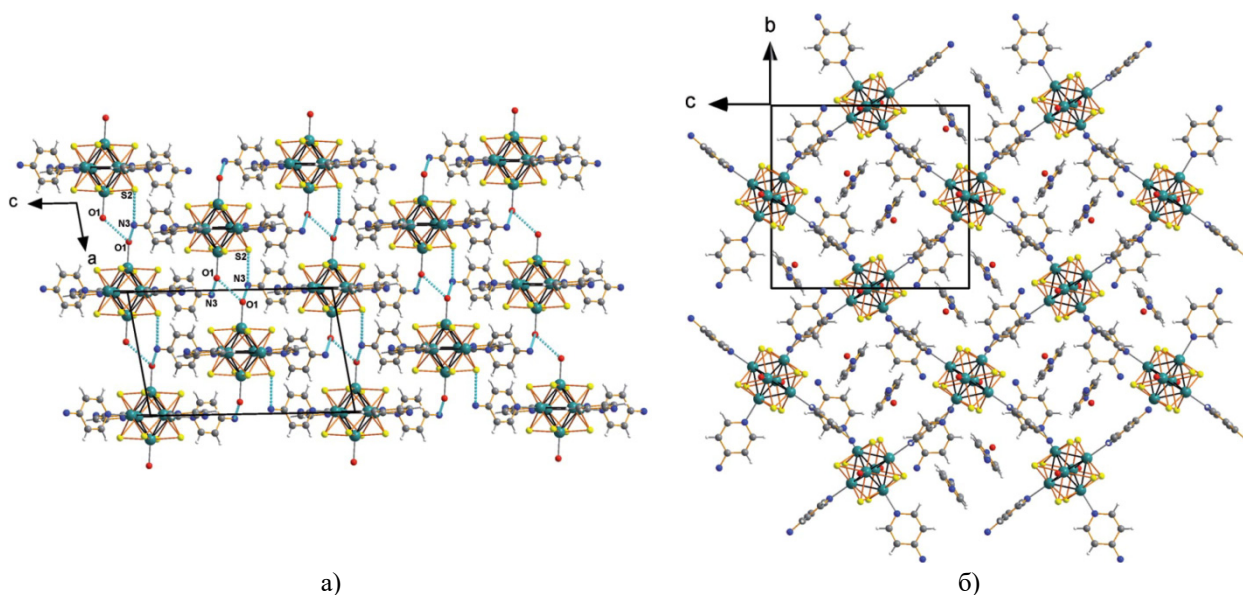


Рис. 108. Фрагменты структуры **LIV**:
 слой кластерных комплексов (водородные связи показаны пунктирными линиями) (а);
 проекция вдоль оси *a*, демонстрирующая пустоты, заполненные водой
 и некоординированными молекулами 4-аминопиридина (б)

Интересно отметить, что в отличие от реакции $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с 4-аминопиридином в горячей воде, которая привела к замещению только четырех апи-

кальных ОН-лигандов на молекулы 4-аминопиридина с образованием нерастворимого нейтрального комплекса с гетеролептическим лигандным окружением, закристаллизовавшегося в виде соединения *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{apy})_4\] \cdot 2\text{apy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**LIV**), в результате взаимодействия цезиевых солей халькобромидных комплексов $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с расплавом 4-аминопиридина все бромидные апикальные лиганды заместились на молекулы гетероцикла и образовались гомолептические комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{apy})_6]\text{Br}_2$, растворимые в ДМФА и ДМСО [232]. Растворимость данных соединений объясняется отсутствием наблюдаемых в структурах **LIII** и **LIV** сильных супрамолекулярных взаимодействий между кластерными комплексами (π - π стэкинг и $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ взаимодействия).

3.2.7.3. Синтез, строение и свойства комплексов с бензотриазолатными апикальными лигандами

Основываясь на таких особенностях люминесцентных свойств молекулярных и ионных гексарениевых кластерных комплексов, как возбуждение любым источником света с длиной волны вплоть до ~500 нм, широкий спектр люминесценции, покрывающий диапазон от ~550 до более чем 950 нм, микросекундные времена жизни и, как следствие, способность генерировать синглетный кислород при люминесценции, в статьях и на научных конференциях неоднократно высказывались предположения, что данные комплексы имеют хороший потенциал быть использованными в качестве фосфоресцирующих красителей для визуализации живых клеток и фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии. Данные предположения были подкреплены несколькими опубликованными работами, в том числе и с нашим участием, посвященными изучению поведения кластерных комплексов в биологических системах (см. параграф 3.4.2).

Используемые в биомедицинских приложениях соединения, в нашем конкретном случае – гексарениевые комплексы, должны проходить через клеточную мембрану и, при необходимости, проникать в клеточное ядро, что может быть достигнуто путем создания такого внешнего лигандного окружения кластерного комплекса, которое будет одновременно обеспечивать и лиофильность (растворимость в воде), и липофильность (сродство к жирам), то есть обеспечивать амфифильность.

В рамках данного исследования нами были синтезированы Re_6 комплексы с псевдо-амфифильным гетероциклическим органическим лигандом – бензотриазолат-ионом (ВТА) [255]. 1*H*-бензотриазол (1*H*-ВТА) представляет собой устойчивое в биологических системах вещество, растворимое как в воде, так и в органических растворителях, демонстрируя, как упомянуто выше, свойства, которые важны для потенциальных медицинских применений: одновременно и гидрофильность, и липофильность. Реакции калиевых солей гексагидроксокомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se) с расплавом 1*H*-ВТА приводят к

замещению всех ОН-лигандов бензотриазолат-ионами. Полученные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ (Рис. 109) были закристаллизованы в виде солей $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3,5\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (LV) и $\text{K}_{2,75}\text{H}_{1,25}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (LVI), строение которых было определено посредством рентгеноструктурного анализа, а состав подтвержден аналитически. Соединение LV является средней солью кластерного аниона $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$, тогда как соединения LVI кристаллизуется в виде кислой соли $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$. Структуры соединений представляют собой упаковки кластерных анионов, катионов калия и кристаллизационных молекул этанола и воды. Фрагменты кристаллических упаковок LV и LVI приведены на Рис. 110. Межатомные расстояния в кластерных комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ хорошо согласуются с таковыми, найденными в ранее описанных гексарениевых комплексах с пятичленными N-гетероциклами в качестве апикальных лигандов (табл. 29).

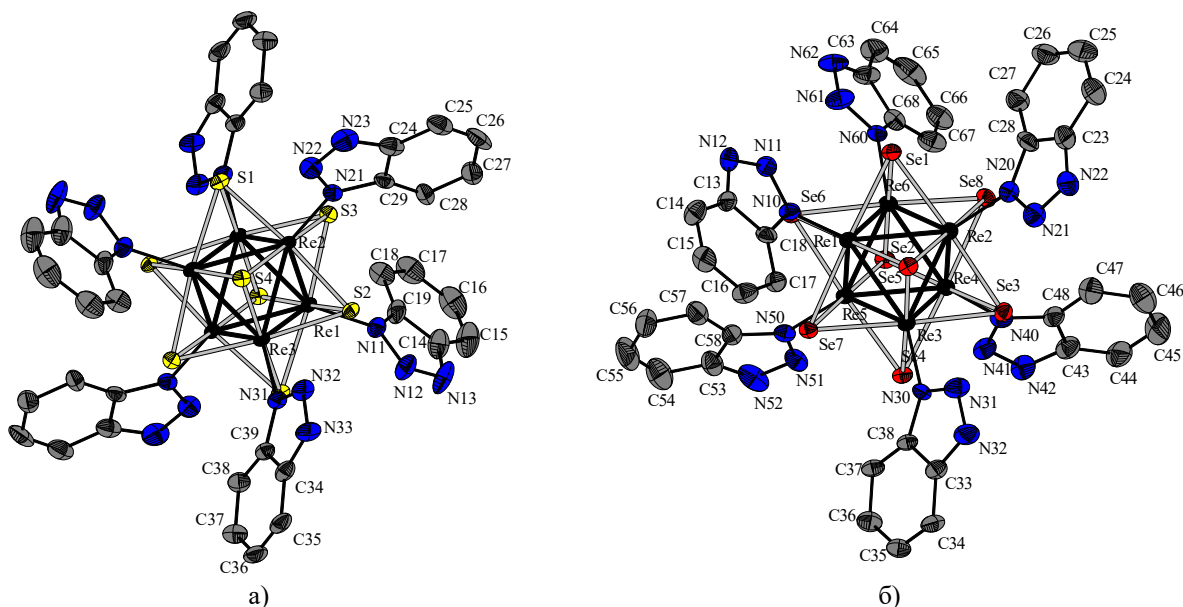


Рис. 109. Строение кластерных анионов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ в структурах LV (a) и LVI (б)

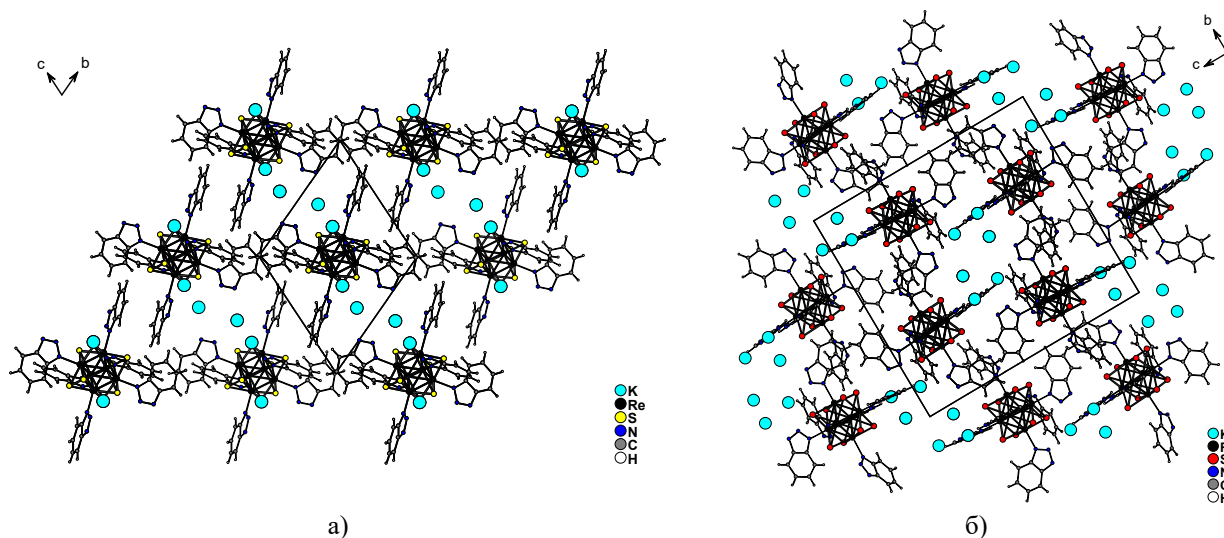


Рис. 110. Фрагменты упаковок в структурах LV (a) и LVI (б) (молекулы воды и этанола не показаны)

Соединение LV кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с одной формульной единицей на ячейку. Все атомы находятся в общих позициях. Кластерный

анион, ядро которого образовано тремя кристаллографически независимыми атомами рения и четырьмя атомами серы, является центросимметричным, центр его совпадает с позицией $1h$ ($1/2, 1/2, 1/2$). Независимая часть также включает в себя три бензотриазолат лиганда, два катиона калия, три молекулы этанола с заселенностями 0,25, 0,5 и 1, а также три атома кислорода (один с полной заселенностью и два с половинной), что соответствует общему составу $K_4[\{Re_6S_8\}(BTA)_6] \cdot 3,5EtOH \cdot 4H_2O$. В структуре реализуются водородные связи между атомами азота апикальных лигандов кластерного комплекса и атомами кислорода воды и этанола.

Таблица 29

Длины связей в кластерных комплексах в LV и LVI, а также в родственных соединениях

Соединение	$d(Re-Re), \text{Å}$	$d(Re-(\mu_3-Q)), \text{Å}$	$d(Re-N), \text{Å}$
$K_4[\{Re_6S_8\}(BTA)_6] \cdot 3,5EtOH \cdot 4H_2O$ (LV)	2,5870(3)–2,5945(3)	2,397(1)–2,416(1)	2,132(5)–2,142(5)
$K_{2,75}H_{1,25}[\{Re_6Se_8\}(BTA)_6] \cdot 3EtOH \cdot 7H_2O$ (LVI)	2,6142(5)–2,6330(4)	2,5160(9)–2,5346(8)	2,141(7)–2,171(6)
$[\{Re_6S_8\}(3,5-Me_2PzH)_6]Br_2 \cdot 2(3,5-Me_2PzH)$ (I) [239]	2,5921(7)–2,6036(7)	2,396(2)–2,417(2)	2,164(7)–2,195(7)
$[\{Re_6Se_8\}(3,5-Me_2PzH)_6]Br_2 \cdot 2(3,5-Me_2PzH)$ (II) [239]	2,505(2)–2,532(2)	2,620(1)–2,637(1)	2,175(9)–2,198(9)
$[\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_5(1,5-MeCN_4)]Cl \cdot 2CH_2Cl_2$ [126]	2,6366(5)–2,6549(5)	2,511(1)–2,527(1)	2,143(8)
$[\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_5(N_3C_2(COOMe)_2)]BF_4$ [106]	2,6205(4)–2,6564(4)	2,5036(7)–2,5255(7)	2,13(1)–2,18(1)

Соединение LVI кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ ($Z = 4$). Один атом калия (K2) находится на центре инверсии ($0, 1/2, 0$), все остальные атомы находятся в общих позициях. Независимая часть включает в себя кластерный комплекс $[\{Re_6Se_8\}(BTA)_6]^{4-}$, два катиона калия (один с полной заселенностью и четыре с половинной), четыре молекулы этанола (две с полной заселенностью и две с половинной) и шестнадцать атомов кислорода молекул кристаллизационной воды с разными заселенностями, что соответствует общему составу $K_{2,75}H_{1,25}[\{Re_6Se_8\}(BTA)_6] \cdot 3EtOH \cdot 7H_2O$. Протяженная система водородных связей включает в себя контакты между атомами азота бензотриазолат лигандов и атомами кислорода воды и спирта, а также контакты между молекулами кислорода молекул воды и молекул воды и спирта.

Окружение катионов калия в обеих структурах образовано атомами азота апикальных лигандов кластерных комплексов и атомами кислорода кристаллизационных молекул воды и спирта.

Поскольку 1*H*-бензотриазол представляет собой слабую кислоту ($pK_a = 8,2$) [309], соединение LVI может быть представлено как продукт сокристаллизации двух кластерных анионов $[\{Re_6Se_8\}(1H-BTA)(BTA)_5]^{3-}$ и $[\{Re_6Se_8\}(1H-BTA)_2(BTA)_4]^{2-}$ в соотношении 3:1, включающий в себя также катионы калия и сольватные молекулы. Различие в формулах LV и LVI можно объяснить, предположив, что кислотность координированного 1*H*-BTA возрастает вследствие электроноакцепторных свойств кластерного ядра $\{Re_6Q_8\}^{2+}$ ($Q = S$ или Se), причем серосодержащее кластерное ядро является более сильным акцептором, чем

селенсодержащее. Исходя из этого предположения, сульфидный кластерный комплекс является более сильной кислотой, чем селенидный, что объясняет полную диссоциацию лигандов *1H*-BTA в **LV** и их частичную диссоциацию в **LVI**. Чтобы доказать высказанное предположение, было проведено титрование водных растворов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{1H-BTA})_4(\text{BTA})_2]$ (**LVII**) и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{1H-BTA})_4(\text{BTA})_2]$ (**LVIII**) водным раствором щелочи. Несмотря на многоосновность изучаемых кластерных комплексов, на кривых титрования проявилась только одна выраженная ступень (Рис. 111). Однако, положение кривой титрования соединения **LVII** под кривой титрования **LVIII** наглядно подтверждает, что комплекс с сульфидным кластерным ядром является более сильной кислотой, чем с селенидным.

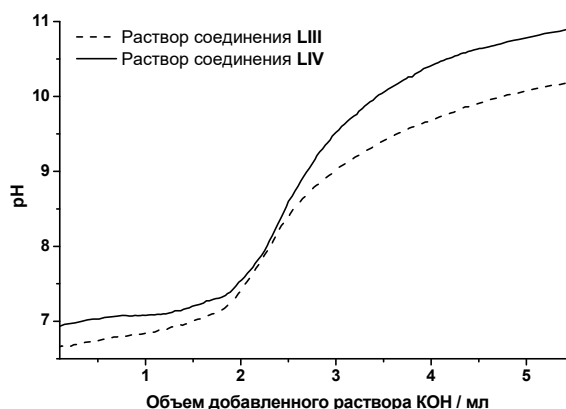


Рис. 111. Кривые титрования водных растворов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{1H-BTA})_4(\text{BTA})_2]$ ($\text{Q} = \text{S}$ (**LVII**) или Se (**LVIII**)) 0,1М водным раствором KOH

Наличие псевдоамфифильного внешнего лигандного окружения в кластерных комплексах в $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ обеспечивает им растворимость как в воде, так и в полярных органических растворителях, таких как этанол, ацетон, ацетонитрил и т. д. Комплексы хорошо растворимы в основных водных растворах, но растворимость уменьшается с понижением pH: уменьшение pH ниже ~8 приводит к образованию малорастворимых аморфных осадков, которые согласно элементным анализам соответствуют формуле $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{1H-BTA})_4(\text{BTA})_2]$ ($\text{Q} = \text{S}$ (**LVII**) или Se (**LVIII**)).

Таким образом, взаимодействие $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) с расплавом *1H*-бензотриазола приводит к замещению всех OH-лигандов бензотриазолат-ионами. Полученные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ были закристаллизованы в виде солей $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3,5\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_{2,75}\text{H}_{1,25}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, строение которых было определено посредством рентгеноструктурного анализа, а состав подтвержден аналитически. Наличие псевдоамфифильного внешнего лигандного окружения в кластерных комплексах в $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ обеспечивает им растворимость как в воде, так и в полярных органических растворителях. Найдено, что уменьшение pH водных растворов ниже ~8 приводит к образованию малорастворимых аморфных осадков $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{1H-BTA})_4(\text{BTA})_2]$. С помощью титрования водных растворов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{1H-}$

$(\text{BTA})_4(\text{BTA})_2]$ раствором щелочи показано, что комплекс с сульфидным кластерным ядром является более сильной кислотой, чем с селенидным.

3.2.7.4. Синтез полимеризуемых кластерных комплексов, исходя из *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$

3.2.7.4.1. Комплекс *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$

Введение метакрилат-иона в координационную сферу кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ осуществлялось с использованием оригинального подхода к селективной функционализации гексагидроксикомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se) производными карбоновых кислот, который был предложен группой Стефана Кордье (Stéphane Cordier) из университета Ренн 1 (Université de Rennes 1) [216], в соответствии со схемой на Рис. 112а [256]. Сначала, посредством реакции между анионным кластерным комплексом $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ с 4-(*трет*-бутил)пиридином (ТБР) в воде, был получен нейтральный комплекс *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$. Затем данный комплекс был вовлечен в реакцию с избытком метакриловой кислоты (МАС) в хлорбензоле при кипячении с обратным холодильником в течение двух дней, что привело к образованию комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ (**LIX**), который осаждался при охлаждении реакционной смеси. Выделившейся порошок отделяли от раствора фильтрованием и тщательно промывали на фильтре водой для удаления непрореагировавшего МАС. Неожиданно, соединение **LIX** оказалось менее растворимо в обычных органических растворителях по сравнению с исходным *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$. Элементный анализ соединения **LIX** хорошо согласовался с составом $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$, который также подтверждался ^1H ЯМР-спектроскопией. ^1H ЯМР-спектр, записанный с раствора **LIX** в CDCl_3 , показал присутствие в образце как *транс*-, так и *цис*-изомера в соотношении 80/20. Подобные процессы изомеризации во время реакций замещения гидроксо-лигандов в *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$ на карбоксилатные лиганды наблюдались и ранее [216]. Из-за их плохой растворимости и разложения на колонке с силикагелем эти изомеры разделить не удалось. Из колебательного спектра следует, что метакрилатные лиганды координируются к кластерному ядру через депротонированный кислород гидроксила, как было показано ранее для других гексарениевых кластерных комплексов с карбоксилатными апикальными лигандами [216, 249, 250]. Данная монодентатная координация характеризуется полосами асимметричных и симметричных валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$, наблюдаемыми в ИК-спектре при 1614 и 1332 cm^{-1} соответственно (в ИК-спектре некоординированного метакрилат-иона данные полосы приходятся на 1700 и 1302 cm^{-1} соответственно) (Рис. 112б). Разница между положениями полос асимметричных и симметричных колебаний $\text{C}=\text{O}$ составляет порядка 300 cm^{-1} , что также характерно для монодентатно координированного метакрилатного лиганда.

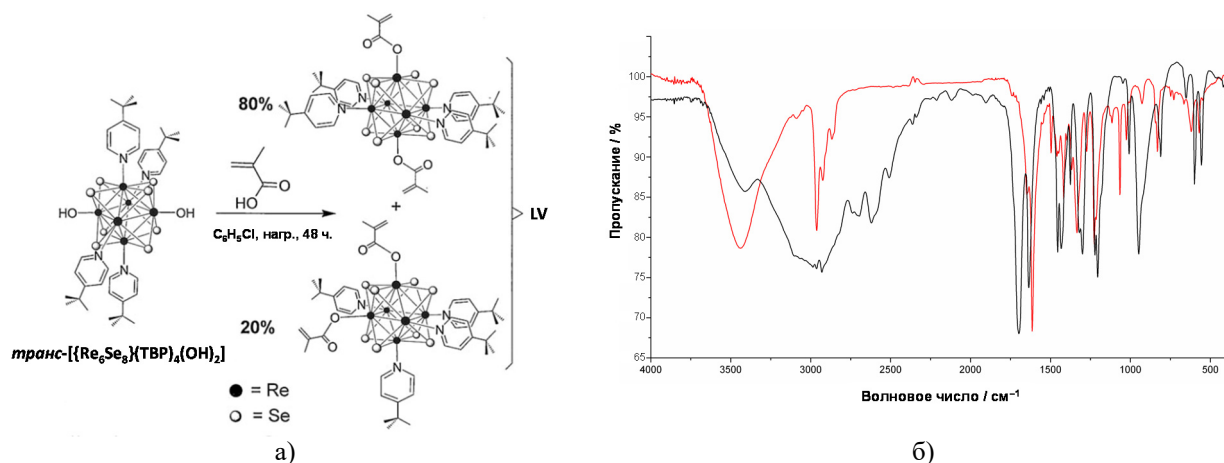


Рис. 112. Схема синтеза $[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{TBP})_4(\text{MAC})_2$ (**LIX**) из $\text{trans}-[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{TBP})_4(\text{OH})_2$ (а). ИК-спектры метакриловой кислоты (черная линия) и **LIX** (красная линия) (б)

3.2.7.4.2. Комплексы $\text{trans}-[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{TBP})_4(\text{VB})_2$ (Q = S или Se)

По аналогии с метакрилатным комплексом, нами были синтезированы комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{TBP})_4(\text{VB})_2$ (Q = S в **LX** или Se в **LXI**; VB = 4-винилбензоат) [257]. С целью синтеза указанных комплексов хлорбензольный раствор, содержащий соответствующий комплекс $\text{trans}-[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{TBP})_4(\text{OH})_2$ и избыток 4-винилбензойной кислоты, нагревали в течение 2 дней (Рис. 113а), после чего растворитель отделяли на ротационном испарителе, и оставшееся в колбе твердое оранжевое вещество промывали диэтиловым эфиром. Как и ожидалось, при координации 4-винилбензоат-иона сигналы в спектрах ^1H ЯМР, соответствующие протонам ароматических колец, смещаются в более слабое поле по сравнению с сигналами свободного 4-винилбензоат-иона. ^1H ЯМР-спектр также показал, что во время реакции лигандного обмена, подобно вышеописанной реакции $\text{trans}-[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{TBP})_4(\text{OH})_2$ с НМАС [256], а также ранее описанным реакциям $[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{TBP})_4(\text{OH})_2$ с производными галловой кислоты [216], происходила частичная трансформация *trans*-изомера в *cis*-форму с образованием менее 5% *cis*-изомера. Изомеры не были разделены из-за низкого содержания *cis*-изомера. Таким образом, ^1H ЯМР-спектры, а также данные элементного анализа и масс-спектры подтверждают состав $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{TBP})_4(\text{VB})_2$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{TBP})_4(\text{VB})_2$ для соединений **LX** и **LXI** соответственно. В положительной области масс-спектров **LX** и **LXI** наблюдаются пики, которые соответствуют аддуктам $\text{Na}[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{TBP})_4(\text{VB})_2^+$ и продуктам их диссоциации $\text{Na}[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{TBP})_3(\text{VB})_2^+$ и $[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{TBP})_4(\text{VB})^+$.

Комплексы **LX** и **LXI** дополнительно были охарактеризованы ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах наблюдались некоторые изменения по сравнению со спектрами исходных кластерных комплексов $\text{trans}-[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{TBP})_4(\text{OH})_2$ и 4-винилбензойной кислотой. В частности, две хорошо различимые полосы появились на 1314 и 1299 cm^{-1} . Эти полосы соответствуют симметричным валентным колебаниям в карбоксилатных группах, присутствующих в **LX** и **LXI**, и слегка смещены относительно соответствующих полос, наблю-

даемых в ИК-спектре 4-винилбензойной кислоты (1334 и 1298 cm^{-1}). В то же время, в спектрах комплексов **LX** и **LXI** отсутствует полоса валентных колебаний C=O, наблюдаемая в спектре кислоты на 1684 cm^{-1} . Данная полоса в спектре комплексов, по всей видимости, смещена на 1615 cm^{-1} , где она перекрывается с полосой валентных колебаний ароматического кольца 4-(*трет*-бутил)пиридина, которая также присутствует и ИК-спектрах исходных комплексов *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2$] (Рис. 113б). На момент осуществления данной работы в литературе было описано лишь несколько примеров октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама или рения с ароматическими карбоновыми кислотами [193, 216, 310]. В частности, в статье [216, 311] описаны комплексы [$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4\text{L}_2$] (где Q = S или Se; L = метил-3,4,5-тригидроксибензоат или 3,4,5-*трис*(октилокси)бензоат, то есть анионы производных галловой кислоты), в ИК-спектрах которых подобная полоса в районе 1615 cm^{-1} была отнесена к полосе валентных колебаний C=O, смещенной в результате координации к кластерному комплексу. Однако в данной публикации не было отмечено перекрывание этой полосы с полосой валентных колебаний ароматического кольца. В другой работе, в которой описывались комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{L}_6]$ с подобными карбоксилатными лигандами L [311], было показано, что полоса валентных колебаний C=O в ИК-спектрах смещена с 1684 cm^{-1} на 1630 cm^{-1} . Таким образом, для нескольких различных карбоксилатных комплексов наблюдается общая тенденция: полоса валентных колебаний C=O в ИК-спектрах проявляется при меньших значениях волновых чисел по сравнению с полосой $\nu_{\text{C=O}}$ соответствующей карбоновой кислоты.

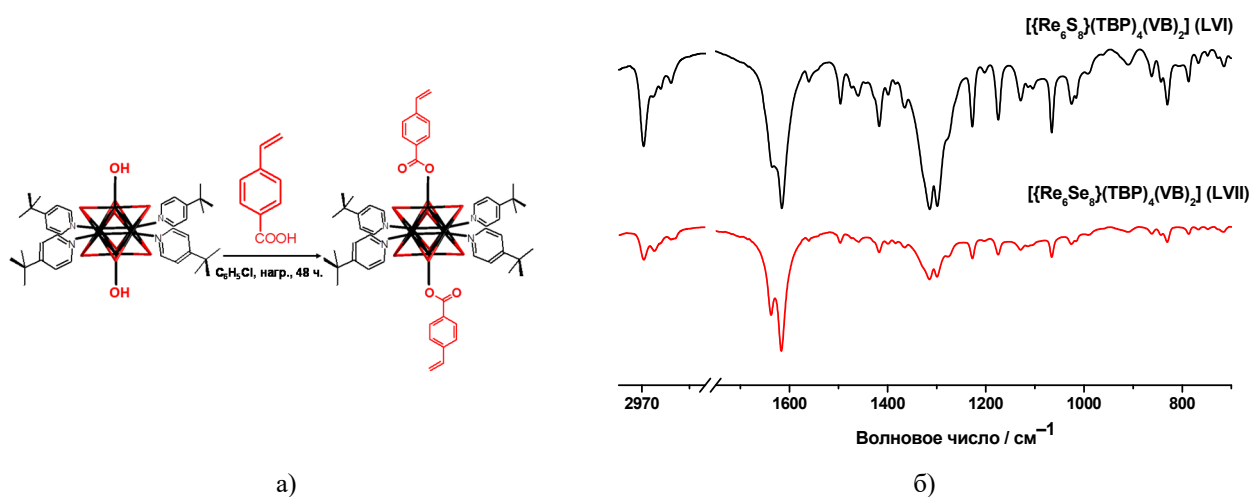


Рис. 113. Схема синтеза [$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2$] (Q = S в **LX** или Se в **LXI**) из [$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2$] (а). ИК-спектры комплексов **LX** (черная линия) и **LXI** (красная линия) (б)

Таким образом, посредством взаимодействия комплексов *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2$] (Q = S или Se) с избытком метакриловой (HMA) или 4-винилбензойной (HVB) кислоты в кипящем хлорбензоле были получены соответственно

комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ и $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$, строение и состав которых были установлены спектроскопически и аналитически.

3.3. Люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов

Как было отмечено в обзоре литературы (параграф 1.4), для 24-х электронных галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения свойственна яркая фотолюминесценция в красной области спектра с микросекундными временами жизни (фосфоресценция). Поскольку данная особенность является потенциально прикладным свойством, помимо экспериментов, направленных на поиски подходов к синтезу новых халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения, а также на структурную и аналитическую характеристику впервые полученных соединений, систематическому изучению люминесцентных свойств октаэдрических кластерных комплексов уделялось большое внимание автором данной диссертационной работы. Для некоторых соединений были также проведены квантово-химические расчеты.

В данном разделе главы при описании люминесцентных свойств будут фигурировать следующие количественные характеристики: положение максимума ($\lambda_{\text{эм}}$) и полная ширина на половине высоты (fwhm) спектра люминесценции; квантовый выход эмиссии ($\Phi_{\text{эм}}$); время жизни эмиссии ($\tau_{\text{эм}}$) и амплитуды (A), соответствующие временам жизни эмиссии образцов, кинетика затухание люминесценции которых описывается би- либо трехэкспоненциальной функцией; рассчитанные константы скорости излучательного (k_{r}) и безызлучательного (k_{nr}) переходов.

3.3.1. Люминесцентные свойства халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения

3.3.1.1. Люминесцентные свойства продуктов реакций халькогалогенидных комплексов с расплавами органических лигандов

Для синтезированных нами посредством реакций лигандного обмена между халькогалогенидными гексарениевыми комплексами и расплавом трифенилфосфина, трифениларсина или трифенилстибина соединений **I–VIII** и **XV–XX** были изучены люминесцентные свойства.

В частности, было показано, что комплексы с 3,5-диметилпиразолом **I–IV** в метаноле проявляют характерную для халькогенидных гексарениевых ионных и молекулярных кластеров затухающую моноэкспоненциально с микросекундными временами жизни фотолюминесценцию, полоса которой в спектре эмиссии простирается от 550 до более чем 950 нм (на Рис. 114а приведены скорректированные спектры эмиссии). Максимумы спектров комплексов **III** и **IV** со смешаннолигандными кластерными ядрами относительно $\lambda_{\text{эм}}$

спектров соответствующих комплексов **I** и **II** с гомолептическими кластерными ядрами, а также $\lambda_{эм}$ спектров сульфидных комплексов **I** и **III** относительно $\lambda_{эм}$ селенидных комплексов **II** и **IV** соответственно смещены в длинноволновую область (табл. 30). Кроме того, наблюдается следующая закономерность, согласующаяся с ранними публикациями, описывающими спектроскопические и фотофизические характеристики Re_6 комплексов [133, 211, 212]: люминесценция сульфидных комплексов **I** и **III** по сравнению с селенидными комплексами **II** и **IV** соответственно и особенно комплексов с гетеролептическим кластерным ядром **III** и **IV** относительно гомолептических **I** и **II** характеризуется меньшими значениями величин $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$.

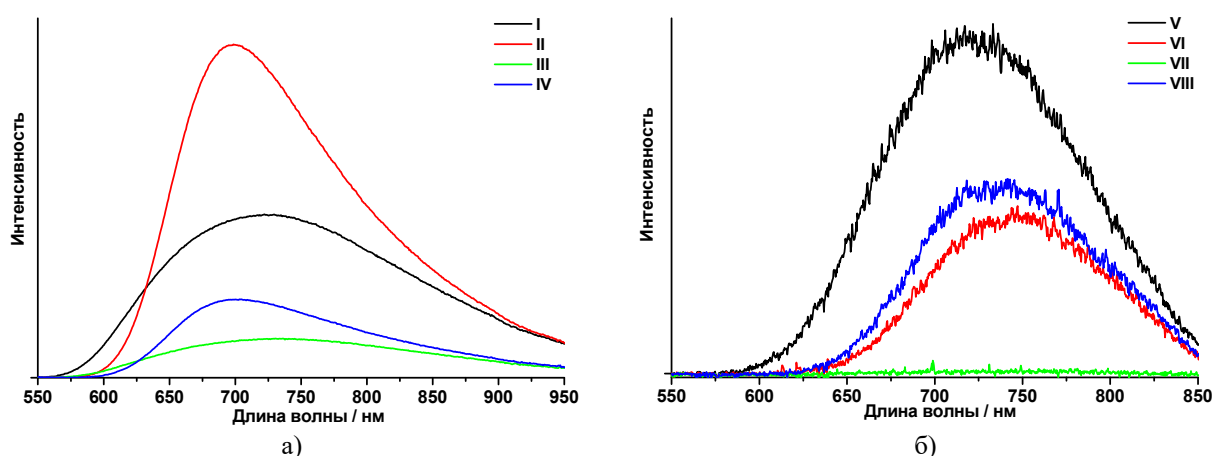


Рис. 114. Спектры люминесценции метанольных растворов комплексов **I–IV** (а) и **V–VIII** (б)

Таблица 30

Спектроскопические и фотофизические характеристики растворов комплексов **I–VIII**, а также исходных комплексов $[{Re_6S_8}Br_6]^{4-}$ и $[{Re_6Q_7Br}Br_6]^{3-}$ ($Q = Se$ или Te) в растворах

Образец	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$
$[{Re_6S_8}(3,5-Me_2PzH)_6]Br_2 \cdot 2(3,5-Me_2PzH)$ (I) в деаэрированном MeOH	725	4,0	0,025
$[{Re_6Se_8}(3,5-Me_2PzH)_6]Br_2 \cdot 2(3,5-Me_2PzH)$ (II) в деаэрированном MeOH	700	6,7	0,051
$[{Re_6S_7O}(3,5-Me_2PzH)_6]Br_2 \cdot 3,5-Me_2PzH$ (III) в деаэрированном MeOH	740	0,40	0,006
$[{Re_6Se_7O}(3,5-Me_2PzH)_6]Br_2 \cdot 3,5-Me_2PzH$ (IV) в деаэрированном MeOH	700	0,43	0,012
<i>транс</i> - $[{Re_6S_8}(PPh_3)_4Br_2]$ (V) в аэрированном CH_2Cl_2	725	5,6	–
<i>транс</i> - $[{Re_6Se_8}(PPh_3)_4Br_2]$ (VI) в аэрированном CH_2Cl_2	745	3,2	–
<i>гран</i> - $[{Re_6S_7Br}(PPh_3)_3Br_3]$ (VII) в аэрированном CH_2Cl_2	Не люминесцирует		
<i>гран</i> - $[{Re_6Se_7Br}(PPh_3)_3Br_3]$ (VIII) в аэрированном CH_2Cl_2	738	0,95	–
$(Bu_4N)_4[Re_6S_8Br_6]$ в деаэрированном CH_2Cl_2 [211]	778	3,9	0,012
$(Bu_4N)_3[Re_6S_7Br_6]$ в деаэрированном MeCN [312]	885	0,45	0,0021
$(Bu_4N)_3[Re_6Se_7Br_6]$ в деаэрированном MeCN [312]	910	1,87	0,016

Люминесцентные свойства фосфиновых комплексов **V–VIII** были изучены на растворах в хлористом метиле, которые не были деаэрированы [240]. Нескорректированные спектры эмиссии растворов комплексов **V–VIII** приведены Рис. 114б: **V**, **VI** и **VIII** проявляют люминесценцию, профиль спектра которой подобен спектрам описанных выше комплексов с 3,5-диметилпиразолом, в то время как раствор комплекса **VII** не люминесцирует. Зашумленность спектров растворов комплексов **V–VIII** и ограничение отображаемого диа-

пазона длин волн величиной 850 нм обусловлены малой чувствительностью и техническим ограничением спектрального диапазона фотодетектора, используемого для изучения данной серии образцов. Затухание люминесценции имеет моноэкспоненциальный характер, соответствующие значения времен жизни приведены в табл. 30. Квантовые выходы эмиссии растворов фосфиновых комплексов определены не были.

Таким образом, длина волны максимума эмиссии для растворов гексарениевых комплексов с 3,5-диметилпиразолом и трифенилфосфином в качестве апикальных лигандов варьируется в интервале от ~700 до ~745 нм, а величина $\lambda_{эм}$ для спектров исходных комплексов $[\{Re_6S_8\}Br_6]^{4-}$ и $[\{Re_6Q_7Br\}Br_6]^{3-}$ (Q = Se или Se) в растворах имеет существенно большие значения (табл. 30). Отсюда следует, что при замещении апикальных бромидных лигандов на молекулы 3,5-Me₂pzH или PPh₃ максимум спектра люминесценции смещается в коротковолновую область на ~55 нм для комплексов с кластерным ядром $\{Re_6S_8\}^{2+}$, и ~145 нм для $\{Re_6S_7Br\}^{3+}$ и ~170-210 нм для $\{Re_6Se_7Br\}^{3+}$. Оценить изменение спектра люминесценции при замещении апикальных лигандов в кластерном комплексе $[\{Re_6Se_8\}Br_6]^{3-}$ не представляется возможным, поскольку данный 23-х электронный комплекс не проявляет люминесценцию, а наличие фотоэмиссии в производных от него комплексов с органическими лигандами объясняется сопутствующим лигандному обмену восстановлением кластерного ядра из состояния $\{Re_6Se_8\}^{3+}$ в состояние $\{Re_6Se_8\}^{2+}$ с образованием 24-х электронных кластерных комплексов.

Как было отмечено в обзоре литературы (параграф 1.4) долгоживущая люминесценция (фосфоресценция) гексарениевых кластерных комплексов обусловлена электронными переходами, запрещенными по симметрии и спину. Полученные нами комплексы имеют различную симметрию (симметрия определялась без учета органических лигандов, так как в растворе они вращаются по Re–N или Re–P связям). Например комплексы VII и VIII имеют симметрию C_{3v} . При этом электронные переходы между ВЗМО и НСМО ($32a_2 \leftrightarrow 116e_1$ для VII и $38a_2 \leftrightarrow 137e_1$ для VIII) (Рис. 115а, б) не имеют запрета по симметрии. И действительно, время жизни эмиссии комплекса VII (0,95 мкс) существенно меньше, чем значения для $\tau_{эм}$ V (5,6 мкс) и VI (3,2 мкс) (D_{4h}), а VIII не люминесцирует совсем. Комплексы V и VI имеют симметрию D_{4h} . Электронные переходы между ВЗМО и НСМО ($44a_{1g} \leftrightarrow 23b_{1g}$) (Рис. 115в) в комплексе V являются запрещенными, и экспериментально полученное значение времени жизни эмиссии достаточно велико (5,6 мкс). Меньшее значение $\tau_{эм}$ для VI (3,2 мкс) по сравнению с V можно объяснить небольшим различием в энергиях между двумя нижними свободными орбиталями. Разница между $56e_{1u}$ и $26b_{1g}$ составляет всего 0,05 эВ. В связи с этим возможны два перехода $50a_{1g} \leftrightarrow 56e_{1u}$, который не является запрещенным, и запрещенный переход $50a_{1g} \leftrightarrow 26b_{1g}$ (Рис. 115г).

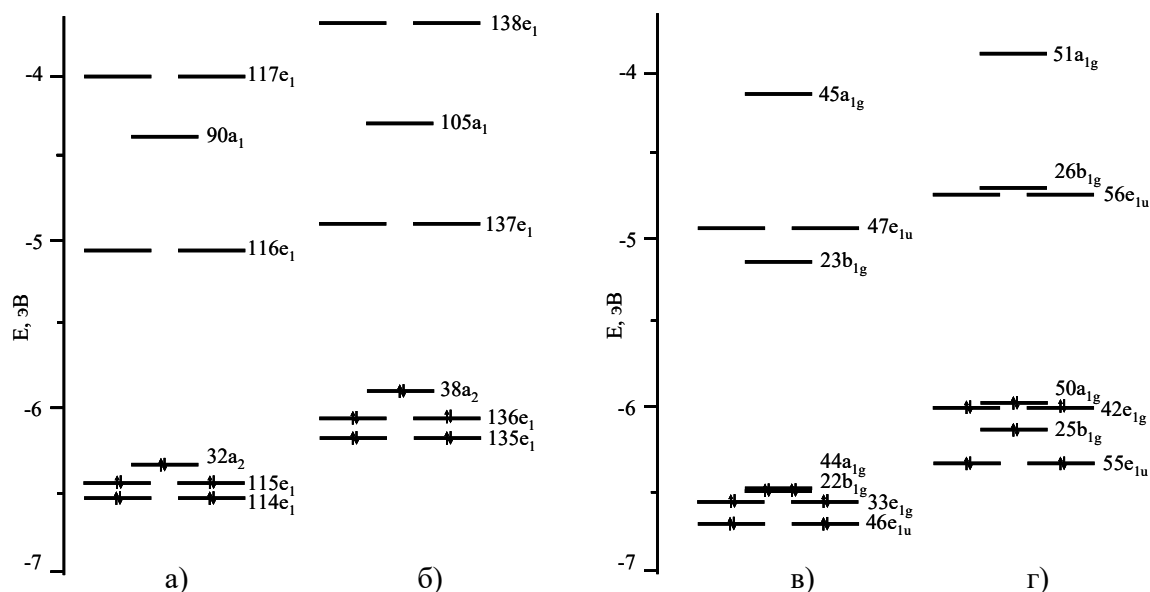


Рис. 115. Диаграммы молекулярных орбиталей для комплексов VII (а) и VIII (б) (симметрия C_{3v}) и комплексов V (в) и VI (г) (симметрия D_{4h})

Подобно VII и VIII, кластерные комплексы III и IV имеют симметрию C_{3v} , и переходы $93e_1 \leftrightarrow 94e_1$ для III и $114e_1 \leftrightarrow 115e_1$ для IV (Рис. 116а, б) не имеют запрета по симметрии, следствием чего являются существенно меньшие значения $\tau_{эм}$ (0,40 мкс для III; 0,43 мкс для IV) по сравнению с комплексами I и II. В свою очередь комплексы I и II имеют высокую симметрию O_h . Переходы $18e_g \leftrightarrow 19e_{1g}$ в I и $21e_g \leftrightarrow 22e_g$ в II запрещены (Рис. 116в, г), следствием чего является относительно длительное время жизни (4,0 мкс для I и 6,7 мкс для II).

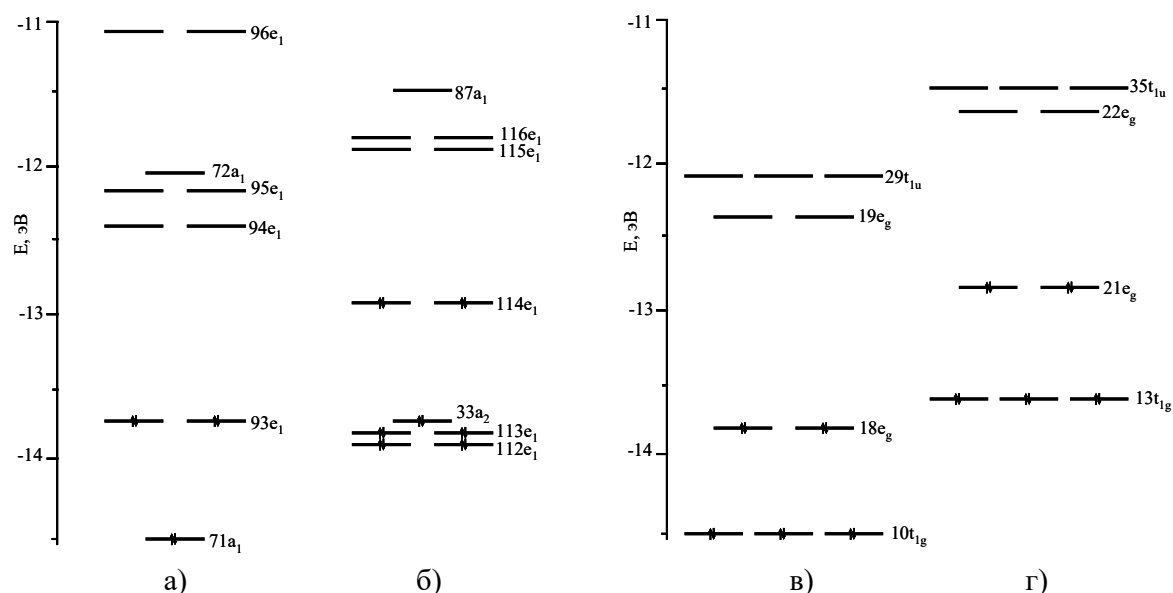


Рис. 116. Диаграммы молекулярных орбиталей для комплексов III (а) и IV (б) (симметрия C_{3v}) и комплексов I (в) и II (г) (симметрия O_h)

В связи с низкой растворимостью комплексов с апикальными лигандами $AsPh_3$ и $SbPh_3$, для соединений XV–XX были записаны люминесцентные спектры с порошковых образцов [242]. Для сравнения, также были записаны спектры эмиссии для порошковых

образцов трифенилфосфиновых комплексов V–VIII, люминесценция растворов которых в CH₂Cl₂ была нами изучена ранее. Спектры эмиссии показаны на Рис. 117, соответствующие λ_{эм} значения приведены в табл. 31.

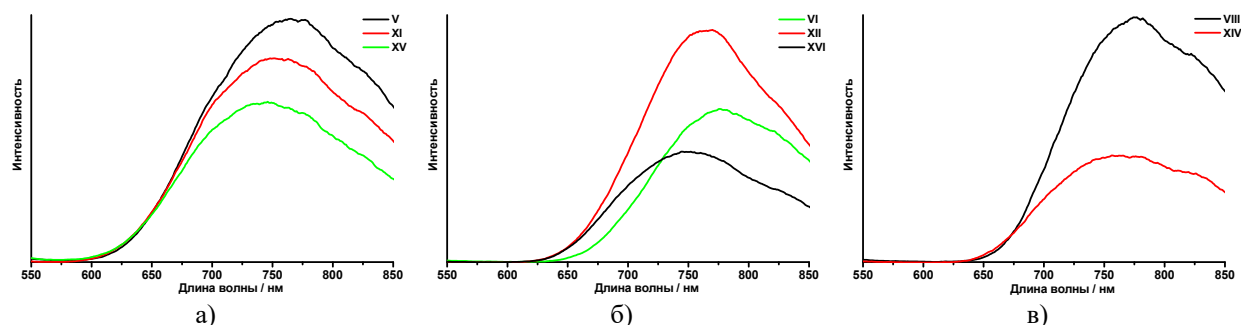


Рис. 117. Спектры люминесценции порошковых образцов кластерных комплексов *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PnPh}_3)_4\text{Br}_2$] (Pn = P в V, As в XV или Sb в XIX) (а), [$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PnPh}_3)_4\text{Br}_2$] (Pn = P в VI, As в XVI или Sb в XX) (б) и *гран*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}(\text{PnPh}_3)_3\text{Br}_3$] (Pn = P в VIII или As в XVIII) (в)

Таблица 31

Положение максимума в спектрах люминесценции порошковых образцов соединений с PPh₃, AsPh₃ или SbPh₃ в качестве апикальных лигандов

Соединение	λ _{эм} , нм
<i>транс</i> -[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2$] (V)	765
<i>транс</i> -[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2$] (VI)	780
<i>транс</i> -[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{AsPh}_3)_4\text{Br}_2$] (XV)	750
<i>транс</i> -[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{AsPh}_3)_4\text{Br}_2$] (XVI)	765
<i>транс</i> -[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{SbPh}_3)_4\text{Br}_2$] (XIX)	745
<i>транс</i> -[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{SbPh}_3)_4\text{Br}_2$] (XX)	750
<i>гран</i> -[$\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3$] (VIII)	775
<i>гран</i> -[$\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}(\text{AsPh}_3)_3\text{Br}_3$] (XVIII)	770

Как отмечалось выше, комплекс *гран*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}\}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3$] (VII) не проявляет люминесценции в растворе. Как оказалось, в твердом состоянии данное соединение также не люминесцирует, как и AsPh₃-содержащий аналог (XVII).

Величины λ_{эм} для селенидных кластеров имеют большие значения, чем для сульфидных аналогов (табл. 31). Кроме того, положение максимума эмиссии зависит от природы донорных атомов терминальных лигандов: длина волны максимума люминесценции увеличивается в ряду SbPh₃ < AsPh₃ < PPh₃. Данная зависимость отчетливо видна на Рис. 117а на примере комплексов *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PnPh}_3)_4\text{Br}_2$] (Pn = P в V, As в XV или Sb в XIX).

Отметим, что III, IV, VIII, XVII и XVIII являются первыми примерами кластерных комплексов с гетеролептическим кластерным ядром, для которых были описаны люминесцентные свойства [172, 240, 242], люминесценция комплексов [$\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}\}\text{Br}_6$]³⁻, которые были использованы нами в качестве исходных, была описана японскими исследователями позже [312]. Кроме того, в публикации [146] были приведены нескорректированные спектры люминесценции для порошковых образцов комплексов *гран*-[$\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}\}(\text{pz})_3\text{Br}_3$] (Q = S или Se), однако квантовый выход либо время жизни эмиссии определены не были.

По аналогии с осуществленными нами реакциями халькобромидных кластерных комплексов с расплавом трифенилфосфина, из которых выделены соединения **V** и **VI** [240], были проведены реакции $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{I}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с расплавом PPh_3 [241]. В результате были синтезированы комплексы *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$ (**XI**), *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$ (**XII**), *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2]$ (**XIII**) и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2]$ (**XIV**), изоструктурные друг другу и комплексам **V** и **VI**. Поскольку ранее были изучены люминесцентные свойства **V** и **VI** только в азрированном CH_2Cl_2 , записаны нескорректированные спектры эмиссии растворов и порошковых образцов, и не определялись квантовые выходы, мы провели систематическое изучение люминесцентных свойств всей серии комплексов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{X}_2]$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br или I): были записаны скорректированные спектры люминесценции для растворов в хлористом метиле и для порошковых образцов, определены квантовые выходы и времена жизни эмиссии в азрированном и деазрированном CH_2Cl_2 . Все изученные комплексы как в твердом теле, так и в растворе характеризуются широкими спектрами эмиссии, простирающимися от ~ 600 до более чем 1000 нм (Рис. 118 и Рис. 119). Экспериментально определенные спектроскопические и фотофизические характеристики суммированы в табл. 32.

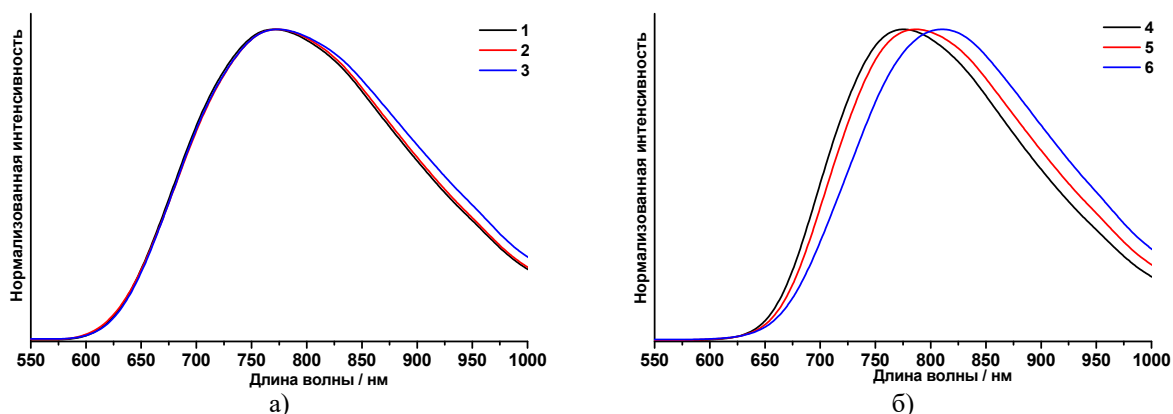


Рис. 118. Спектры люминесценции порошковых образцов:

транс- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$ (**1**), *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$ (**2**) и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2]$ (**3**) (а);
транс- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$ (**4**), *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$ (**5**) и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2]$ (**6**) (б)

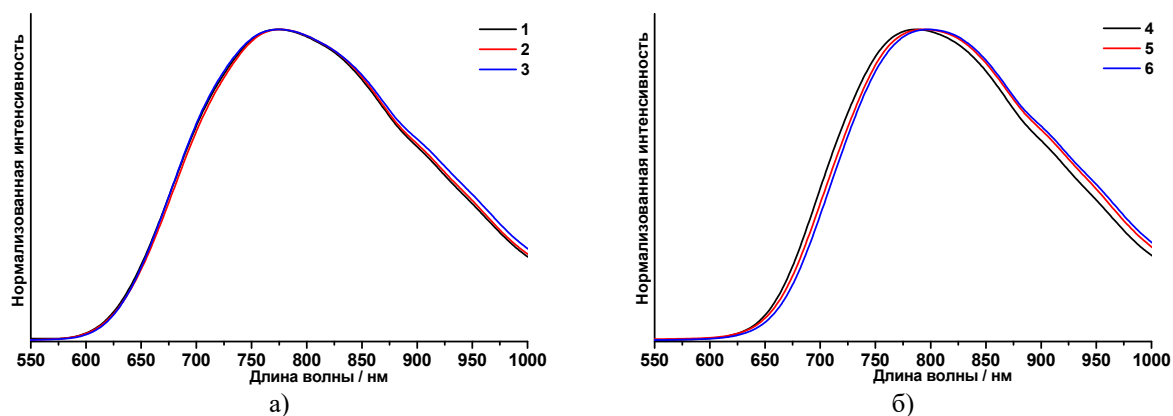


Рис. 119. Спектры люминесценции растворов в хлористом метиле комплексов:

транс- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$ (**1**), *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$ (**2**) и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2]$ (**3**) (а);
транс- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$ (**4**), *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2]$ (**5**) и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2]$ (**6**) (б)

Спектроскопические и фотофизические характеристики комплексов *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2$] (1), *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2$] (2), *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2$] (3), *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2$] (4), *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2$] (5) и *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2$] (6)

Комплекс	Раствор в CH_2Cl_2					Порошковый образец		
	аэрированный			деаэрированный		$\lambda_{\text{эм}}$, нм	$\tau_{\text{эм}}$, МКС (А)	$\Phi_{\text{эм}}$
	$\lambda_{\text{эм}}$, нм	$\tau_{\text{эм}}$, МКС	$\Phi_{\text{эм}}$	$\tau_{\text{эм}}$, МКС	$\Phi_{\text{эм}}$			
1	774	7,5	0,015	8,7	0,017	770	$\tau_1 = 13,8 (0,6)$ $\tau_2 = 3,0 (0,4)$	0,05
2	775	7,7	0,014	8,7	0,016	773	$\tau_1 = 13,1 (0,5)$ $\tau_2 = 1,5 (0,5)$	0,04
3	776	5,7	0,010	6,4	0,011	774	$\tau_1 = 12,4 (0,4)$ $\tau_2 = 3,7 (0,6)$	0,03
4	787	5,4	0,015	6,6	0,017	775	$\tau_1 = 11,3 (0,5)$ $\tau_2 = 2,0 (0,5)$	0,05
5	793	4,9	0,009	5,6	0,011	787	$\tau_1 = 9,9 (0,3)$ $\tau_2 = 1,4 (0,7)$	0,03
6	798	3,0	0,005	4,2	0,006	811	$\tau_1 = 8,4 (0,3)$ $\tau_2 = 1,3 (0,7)$	0,02

Еще в первых подготовленных исследователями из Хоккайдского университета публикациях, описывающих люминесцентные свойства гексарениевых халькогенидных кластеров на комплексах $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) и $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ или Te) было показано, что максимум спектра люминесценции по мере «утяжеления» апикального галогенидного лиганда (при переходе от $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]^{4+}$ к $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{I}_6]^{4+}$) или халькогенидного лиганда в кластерном ядре (при переходе от $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4+}$ к $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4+}$) смещается в длинноволновую область спектра, а значения квантовых выходов и времени жизни эмиссии уменьшаются в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ и $\text{Se} > \text{S} \gg \text{Te}$ [133, 210]. Подобно отмеченным японскими учеными зависимостям, для трифенилфосфиновых комплексов $\lambda_{\text{эм}}$ смещается в длинноволновую область, а значения $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$ уменьшаются при увеличении апикального галогенидного лиганда (для комплексов с одинаковым ядром) или внутреннего халькогенидного лиганда (для комплексов с одинаковым внешним лигандным окружением) (табл. 32). Аэрированные растворы комплексов в хлористом метиле характеризуются меньшими значениями $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$ по сравнению с деаэрированными растворами, что указывает на тушение возбужденных триплетных состояний присутствующим в растворах молекулярным кислородом.

Таким образом, для серии синтезированных посредством реакций лигандного обмена между халькогалогенидными гексарениевыми комплексами и расплавом трифенилфосфина, трифениларсина или трифенилстибина соединений были изучены люминесцентные свойства. В частности, для комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]^{2+}$, $[\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]^{2+}$, *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{Br}_2$] и *гран*-[$\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}\}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}_3$] ($\text{Q} = \text{S}$ или Se), люминесцентные свойства которых изучались в растворах, было показано, что люминесценция комплексов с гетеролептическими кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}\}^{2+}$ или $\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}\}^{3+}$ относительно гомолептических $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ характеризуется меньшими значениями фото-

физических характеристик, что согласно расчетам электронного строения обусловлено различием в симметрии: понижении симметрии при переходе от комплексов с гомолептическими кластерными ядрами к комплексам с гетеролептическими ядрами влечет за собой снятие запретов на электронные переходы между граничными орбиталями. Для комплексов *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PnPh}_3)_4\text{Br}_2$] (Pn = P, As или Sb) и *гран*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}\}(\text{PnPh}_3)_3\text{Br}_3$] (Pn = P или As) было показано, что величина $\lambda_{\text{эм}}$ порошковых образцов для селенидных кластеров имеет большие значения, чем для сульфидных аналогов, и имеет тенденцию к увеличению в ряду $\text{SbPh}_3 < \text{AsPh}_3 < \text{PPh}_3$ (для комплексов с одинаковым ядром). Кроме того, для комплексов *транс*-[$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{X}_2$] (Q = S или Se; X = Cl, Br или I), было отмечено, что $\lambda_{\text{эм}}$ смещается в длинноволновую область, а значения $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$ имеют тенденцию к уменьшению при увеличении апикального галогенидного лиганда (для комплексов с одинаковым ядром) или внутреннего халькогенидного лиганда (для комплексов с одинаковым внешним лигандным окружением).

3.3.1.2. Зависимости спектроскопических свойств и свойств возбужденных состояний гидроксокомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se) от pH

При изучении физико-химических свойств комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se) в водных растворах нами было показано, что апикальные лиганды легко могут быть протонированы вплоть до аквакомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (см. параграф 3.2.2). Были выделены и охарактеризованы соединения, в состав которых входили протонированные производные от гексагидроксокомплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2+}$, $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$, $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Было предположено, что протонирование гидроксо-лигандов, приводящее к изменению лигандного окружения кластерного ядра и заряда всего комплекса, должно сопровождаться изменением электронного строения комплексов и, как следствие, изменениями в спектрах поглощения и в люминесцентных свойствах.

На Рис. 120а показана зависимость спектра поглощения водного раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ от pH, где ε обозначает молярный коэффициент поглощения кластера. Абсорбционные характеристики $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ при pH ~ 13 очень сходны с характеристиками ранее описанного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]^{4-}$, что указывает на то, что полоса поглощения, наблюдаемая для $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в области 400–450 нм, соответствует переносу заряда с лиганда на металл (LMCT) [208, 212, 313, 314]. При уменьшении pH раствора с ~ 13 до ~ 2 , поглощение на 420 нм увеличивается, а на 350 нм уменьшается, что приводит к появлению изобестической точки на 392 нм. Наличие изобестической точки на Рис. 120а ясно показывает, что для комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в основном состоянии устанавливается кислотно-основное равновесие. На Рис. 120б приведен график зависимости поглощения на 420 нм от pH раствора, из которого явствует, что поглощение почти постоянно в областях pH от ~ 1 до ~ 5 (область А) и от ~ 11 до ~ 14 (область В), но по-

степенно уменьшается с увеличением pH от ~6 до ~11 (область Б). Из приведенной на Рис. 120б зависимости следует, что кислотно-основное равновесие комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ описывается по меньшей мере тремя химическими формами. Нами также была предпринята попытка оценить влияние pH на спектр поглощения водного раствора селенидного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$. Однако мы не смогли построить график зависимости поглощения раствора $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ от pH, поскольку данный кластерный комплекс практически нерастворим при pH ~6–9: раствор мутнеет, поэтому не представляется возможным записать спектр поглощения.

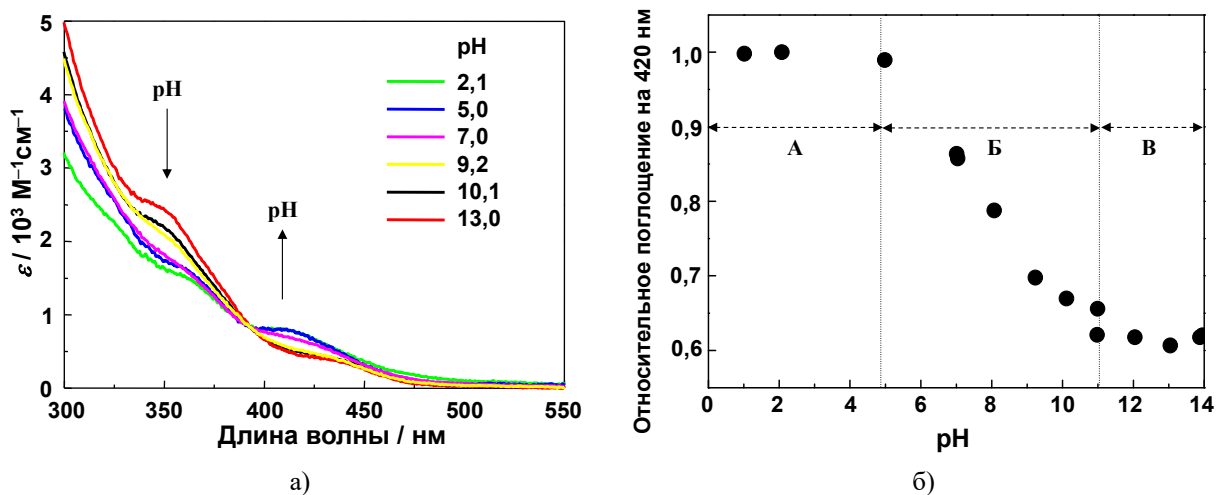


Рис. 120. pH-зависимости спектра поглощения $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в водном растворе (а) и поглощения на 420 нм водного раствора $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (б)

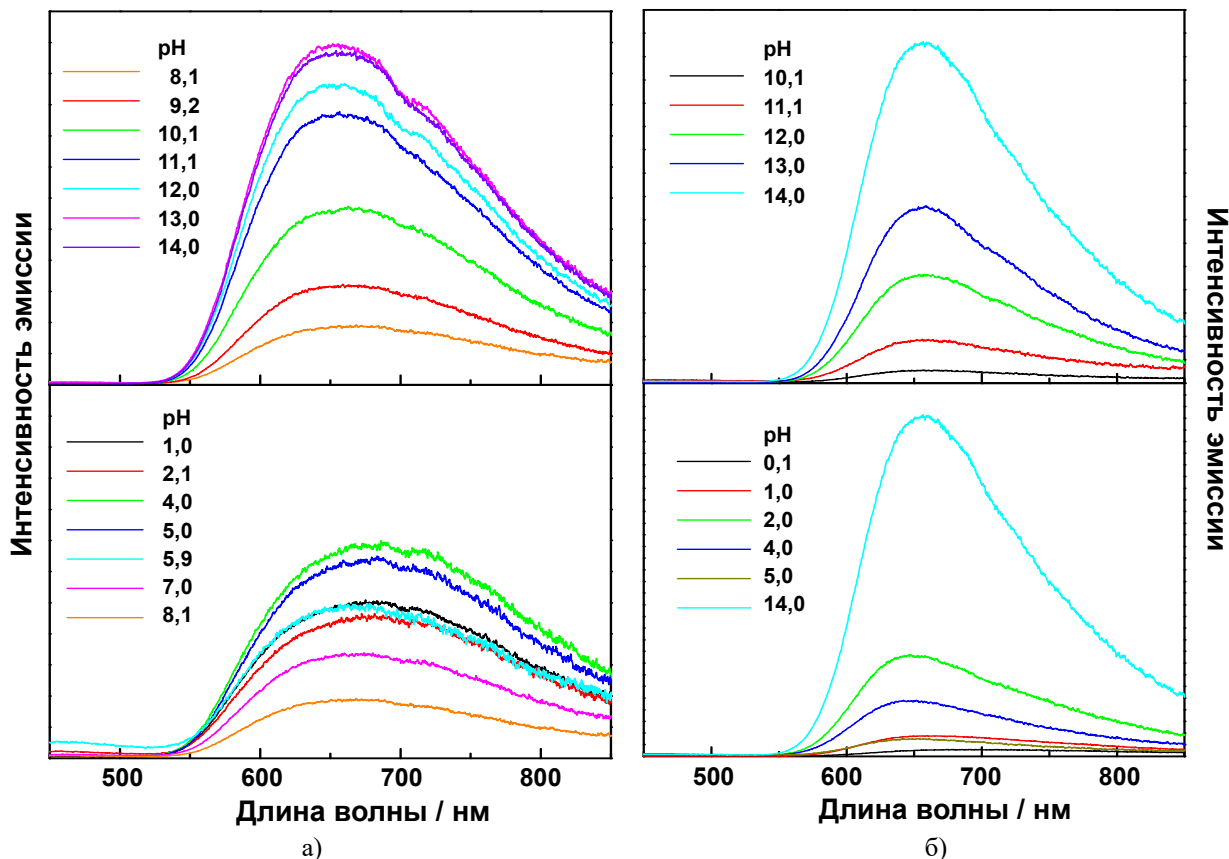


Рис. 121. pH-зависимости спектров эмиссии $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (а) и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (б) в водном растворе

На Рис. 121 показано влияние pH на спектры эмиссии водных растворов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$. При pH ~ 14 , растворы $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ характеризуются широкими бесструктурными спектрами люминесценции с максимумами ($\lambda_{\text{эм}}$) на 653 и 657 нм и квантовыми выходами 0,010 и 0,017 соответственно.

Данные на Рис. 121 показывают, что интенсивности эмиссии и $\lambda_{\text{эм}}$ комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ зависят от pH раствора, и данные зависимости представлены в графическом виде на Рис. 122: интенсивность эмиссии $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ незначительно зависит от pH в диапазонах от ~ 1 до ~ 5 (область **A**) и от ~ 11 до ~ 14 (область **B**), в то время как увеличение pH раствора приводит к резкому снижению (диапазон pH $\sim 6-8$) и последующему резкому увеличению (диапазон pH $\sim 8-10$) интенсивности эмиссии кластерного комплекса (область **B**) (Рис. 122а). Положение максимума эмиссии также зависит от pH (Рис. 122в). Подобно влиянию pH на интенсивность излучения, зависимость $\lambda_{\text{эм}}$ от pH также может быть разбита на три области pH. В областях pH **A** или **B** значение $\lambda_{\text{эм}}$ практически неизменно: ~ 685 или ~ 655 нм соответственно, тогда как $\lambda_{\text{эм}}$ смещается с ~ 660 на ~ 680 нм с уменьшением pH от ~ 10 до ~ 6 (область **B**). Закономерности изменений $\lambda_{\text{эм}}$ и интенсивности эмиссии водного раствора $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ отличаются от сульфидного кластера (Рис. 122б, г). Отметим, что данные для диапазона pH от ~ 6 до ~ 10 для $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ отсутствуют, поскольку раствор в данном диапазоне pH непрозрачен либо, после длительного отстаивания, приводящего к оседанию взвеси, бесцветен из-за низкой растворимости комплекса. При уменьшении pH раствора $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ от ~ 14 до ~ 10 (область **B**) интенсивность эмиссии очень резко уменьшается и также сильно зависит от pH в области **A** (Рис. 122б). Кроме того, $\lambda_{\text{эм}}$ раствора $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ смещается в длинноволновую область спектра на ~ 20 нм при pH < 2 , что заметно контрастирует с влиянием pH на $\lambda_{\text{эм}}$ раствора комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$.

Кинетика затухания эмиссии обоих кластерных комплексов также зависит от pH раствора. В качестве типичного примера на Рис. 123а показана зависимость кинетической кривой затухания эмиссии $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ от pH, а рассчитанные времена жизни приведены в табл. 33. При высоком (от ~ 11 до ~ 14), нейтральном (~ 7) или низком (~ 1) значении pH кинетика затухания эмиссии $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ может быть описана моноэкспоненциальной функцией с значениями $\tau_{\text{эм}}$ от $\sim 1,8$ до $\sim 2,1$, $\sim 1,1$ или $\sim 2,3$ мкс соответственно. В других областях pH кинетика затухания эмиссии $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ описывается биэкспоненциальной функцией с временами жизни τ_1 (длинная компонента времени жизни) от $\sim 0,8$ до $2,3$ мкс и τ_2 (короткая компонента) $\sim 0,1$ до $\sim 0,4$ мкс (см. табл. 33). Для комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$, хотя данные ограничены из-за низкой растворимости кластера при некоторых значениях pH, затухание эмиссии также зависит от pH (см. табл. 33). На Рис. 123б и Рис. 123в приведены графические зависимости длинной компоненты времени жизни (τ_1)

эмиссии водных растворов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ от pH. Хотя времена жизни эмиссии для комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в диапазоне pH от ~ 5 до ~ 9 определены не были, в целом pH зависимость τ_1 для комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Рис. 123б) и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Рис. 123в) может быть условно разделена на три области pH: А, Б и В, подобно данным на Рис. 120б и Рис. 122.

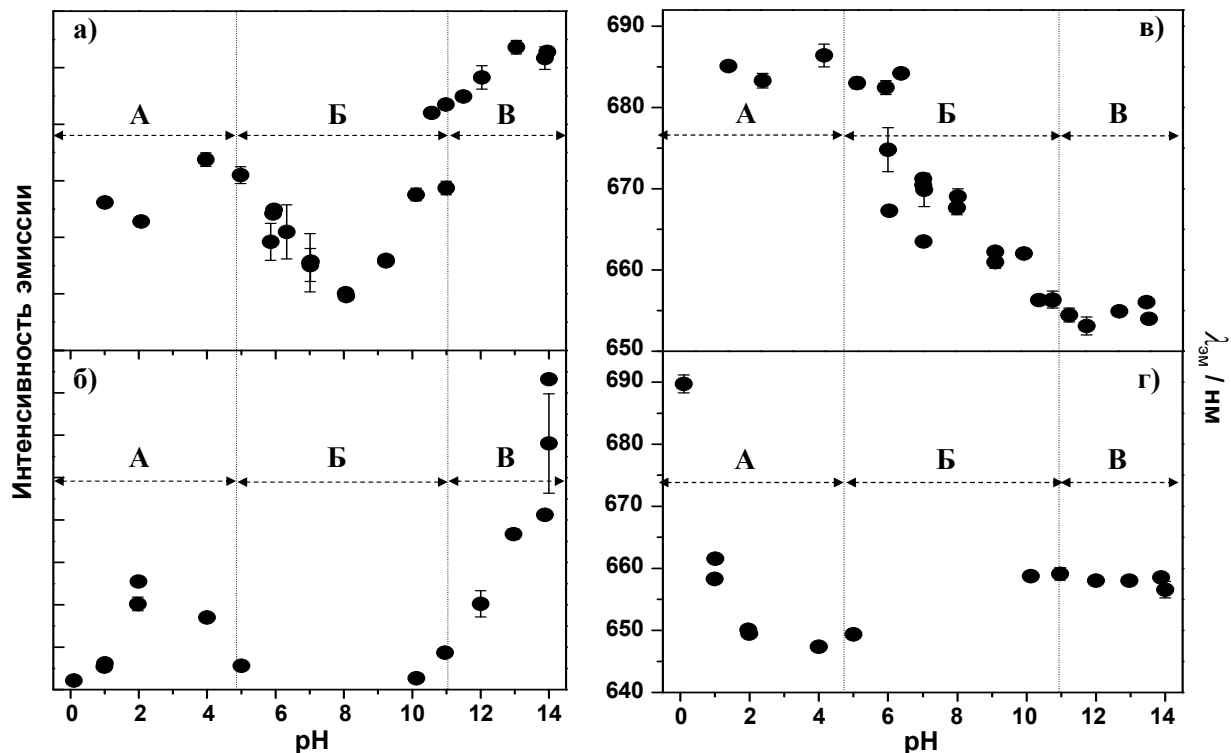


Рис. 122. pH-зависимости спектров эмиссии $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (а, в) и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (б, г) в водном растворе

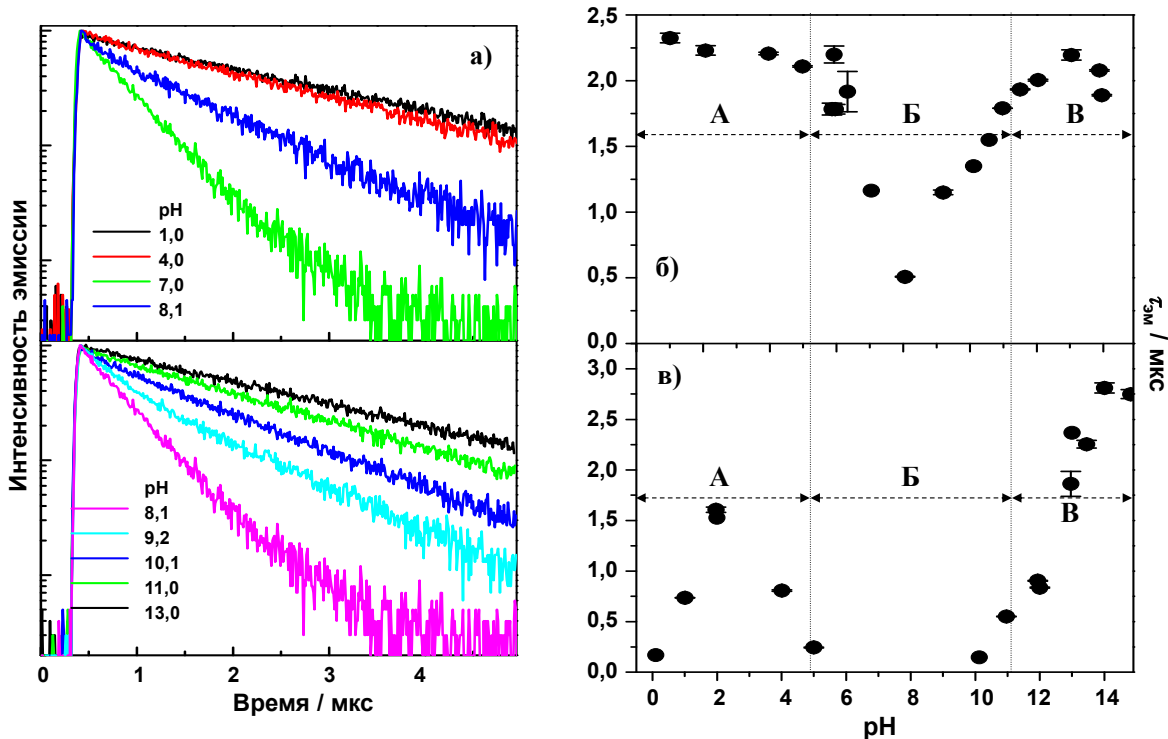
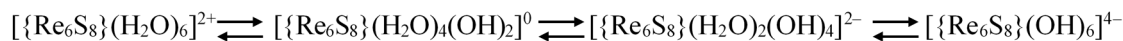


Рис. 123. pH-зависимости кинетической кривой затухания эмиссии $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в водном растворе (а) и длинной компоненты времени жизни эмиссии водных растворов комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (б) и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (в)

рН-зависимости времен жизни эмиссии комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6\}^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6\}^{4-}$ в водных растворах

рН	$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6\}^{4-}$		$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6\}^{4-}$	
	τ_1 , мкс (A ₁)	τ_2 мкс (A ₂)	τ_1 , мкс (A ₁)	τ_2 мкс (A ₂)
1,0	2,35 (1,00)	–	0,74 (0,70)	0,16 (0,30)
2,0	2,3 (0,85)	0,24 (0,15)	1,6 (0,84)	0,10 (0,16)
4,0	2,2 (0,78)	0,12 (0,22)	0,80 (0,79)	0,21 (0,21)
5,0	2,1 (0,81)	0,15 (0,19)	0,25 (0,57)	0,04 (0,43)
5,86	1,8 (0,73)	0,28 (0,27)	–	–
5,93	2,2 (0,75)	0,37 (0,25)	–	–
5,96	1,8 (0,79)	0,23 (0,21)	–	–
6,3	1,9 (0,67)	0,40 (0,33)	–	–
7,0	1,1 (1,00)	–	–	–
8,1	0,83 (0,51)	0,18 (0,49)	–	–
9,2	1,2 (0,50)	0,30 (0,50)	–	–
10,1	1,4 (0,82)	0,23 (0,18)	0,15 (1,00)	–
10,6	1,6 (0,91)	0,10 (0,09)	–	–
11,0	1,8 (1,00)	–	0,55 (1,00)	–
11,5	1,9 (1,00)	–	–	–
12,0	2,0 (1,00)	–	0,84 (1,00)	–
13,0	2,2 (1,00)	–	1,8 (0,88)	0,45 (0,12)
13,9	2,1 (1,00)	–	–	–
~14,0	1,9 (1,00)	–	2,8 (0,84)	0,39 (0,16)

Таким образом, все зависимости спектров поглощения (Рис. 120б) и эмиссионных характеристик (Рис. 122 и Рис. 123б, в) от рН разделены на три области рН (**А**, **Б** и **В**), как описано выше. Это указывает на то, что по меньшей мере три химические формы, производные от $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6\}^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6\}^{4-}$, участвуют в кислотно-основном равновесии в изученном диапазоне рН. Для водного раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ единственной химической формой, существующей при рН ~ 14, является, по всей видимости, гексагидроксикомплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6\}^{4-}$, тогда как спектр поглощения данного раствора при рН ~ 1 хорошо соответствует спектру $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [40]. Моноэкспоненциальное затухание эмиссии водного раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при рН ~ 1 или ~14 косвенно подтверждает то, что в растворе присутствует только одна химическая форма. Следовательно, спектроскопические и фотофизические характеристики раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при рН ~ 1 или ~14 отвечают формам $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6\}^{4-}$ соответственно. С другой стороны, немонотонное затухание эмиссии в диапазоне рН от ~2 до ~11 может быть объяснено сосуществованием форм $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$ (область **Б** на приведенной ниже схеме):



Область pH: **A** (pH < 2)

B (2 < pH < 11)

B (pH > 11)

Поскольку изменения спектроскопических и фотофизических характеристик водного раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ от pH подобны наблюдаемым для раствора $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, то данные зависимости также могут быть объяснены равновесием между гексагидроксо-, аквагидроксо- и гексааква-формами.

3.3.1.3. Люминесцентные свойства цианогидроксокомплексов

Нами были изучены люминесцентные свойства солей $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{3,32}$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**XL**), $\text{Cs}_{2,67}\text{K}_{1,33}$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**XLIII**), а также соединения *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XLV**), полученного путем замещения гидроксо-лигандов в **XLIII** [251-253].

Для соли $\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**XL**) были изучены люминесцентные свойства в водном растворе и в твердом теле [251]. Соответствующие спектроскопические и фотофизические характеристики приведены в табл. 34. Отметим, что положения максимумов эмиссии **XL** в растворе и в твердой фазе совпадают, однако профиль спектра эмиссии в водном растворе несколько шире, чем спектр порошкового образца.

Таблица 34

Спектроскопические и фотофизические характеристики
 $\text{Cs}_{2,75}\text{K}_{1,25}$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**XL**), $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Образец	$\lambda_{\text{эм}}$, нм	τ_1 , мкс (A_1)	τ_2 , мкс (A_2)	$\Phi_{\text{эм}}$
Порошковый образец XL	710	2,3 (0,62)	0,69 (0,38)	0,056
XL в водном растворе	710	1,3 (0,33)	0,38 (0,67)	0,006
XL в 0,1М водном растворе КОН	710	1,6	–	0,014
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в водном растворе [133]	720	1,9	–	0,015
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в водном растворе КОН (pH ~ 13) [245]	660	1,8 (0,88)	0,45 (0,12)	0,017

Эмиссия водного раствора **XL** затухает биэкспоненциально с временами жизни 1,3 мкс ($A = 0,33$) и 0,38 мкс ($A = 0,67$). Немоноэкспоненциальное затухание эмиссии вероятно обусловлено равновесием между комплексом $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ и его протонированными производными $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{2-n}]^{n-4}$ ($n = 1$ или 2) в воде, подобно тому, как это наблюдалось для гексагидроксокомплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ ($Q = \text{S}$ или Se) [245]. Для подтверждения этого мы изучили люминесцентные свойства **XL** в 0,1М водном растворе КОН (pH = 13) (табл. 34). Форма спектра эмиссии при pH = 13 была аналогична спектру в водном растворе, в то время как квантовый выход оказался существенно выше,

чем при $\text{pH} \sim 7$, а кинетика затухания эмиссии при $\text{pH} = 13$ описывалась моноэкспоненциальной функцией. Большее значение $\Phi_{\text{эм}}$ и моноэкспоненциальное затухание **XL** в водном растворе при $\text{pH} = 13$ по сравнению с таковыми в растворе при $\text{pH} \sim 7$ являются следствием предотвращения протонирования ОН-лигандов при повышенном pH . В табл. 34 также приведены спектроскопические и фотофизические параметры гексациано- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и гексагидроксо- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ комплексов в воде. Длина волны максимума спектра эмиссии водного раствора **XL** (710 нм) находится между значениями $\lambda_{\text{эм}}$ растворов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (720 нм) и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (660 нм). Фотофизические характеристики комплекса **XL** в водных растворах сопоставимы с характеристиками $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в воде.

Как видно из табл. 34, значение $\Phi_{\text{эм}}$ соединения **XL** в твердой фазе было определено как 0,056 даже в аэрированных условиях, что в ~ 9 раз выше, чем в деаэрированном водном растворе, или в 4 раза выше, чем в деаэрированном 0,1М водном растворе КОН. Более высокое значение $\Phi_{\text{эм}}$ в твердой фазе по сравнению с водными растворами может быть объяснено тем, что внутримолекулярные колебания, индуцирующие безызлучательный распад из излучающего возбужденного триплетного состояния, значительно ограничены в твердой фазе по сравнению с таковыми в растворе [315]. Эмиссия **XL** в твердом состоянии, как и в водном растворе, характеризуется биэкспоненциальным затуханием.

Люминесцентные свойства соли $\text{Cs}_{1,68}\text{K}_{3,32}$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были изучены для водных растворов с $\text{pH} \sim 1$, ~ 7 и ~ 13 , при которых кластерный комплекс находится в растворе, предположительно, в формах *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ соответственно [253]. Данное предположение подтверждается тем фактом, что из растворов с $\text{pH} \sim 13$ и ~ 1 были выделены соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_4$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{Bu}_4\text{NOH}$ (**XLVI**) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**L**) соответственно, а из растворов с $\text{pH} \sim 7$ закристаллизованы соединения $(\text{Ph}_4\text{P})_3$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (**XLVII**) $(\text{Bu}_4\text{N})_3$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XLVIII**) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{K}$ -*транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**XLVIII**). Рис. 124а и спектроскопические и фотофизические характеристики, приведенные в табл. 35, ясно показывают, что анионные кластерные комплексы *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ демонстрируют почти аналогичные спектроскопические и фотофизические свойства (то есть профили спектров люминесценции, положения максимумов, времена жизни и квантовые выходы эмиссии). Это контрастирует с вышеописанными люминесцентными свойствами комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-4}$ ($n = 0-6$), которые существенно зависят от значения n (табл. 35).

Спектроскопические и фотофизические характеристики солей
 $Cs_{1,68}K_{2,32}$ -*транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$, $Cs_{2,67}K_{1,33}$ -*транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$,
 $Cs_3K[\{Re_6S_8\}(CN)_6] \cdot 2H_2O$ и $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ в водных растворах при различных рН

Комплекс	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, мкс	$\Phi_{эм}$
<i>транс</i> - $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_2]^{4-}$ в 0,1М водном растворе КОН	~730	1,1	0,005
<i>транс</i> - $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)(H_2O)]^{4-}$ ($[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_2]^{4-}$ в водном растворе с рН ~ 7)	~730	1,1	0,005
<i>транс</i> - $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(H_2O)_2]^{2-}$ ($[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_2]^{4-}$ в 0,1М водном растворе H_2SO_4)	~730	1,1	0,005
<i>транс</i> - $[\{Re_6S_8\}(CN)_2(OH)_4]$ в водном растворе с рН ~ 13	~710	1,2	0,012
<i>транс</i> - $[\{Re_6S_8\}(CN)_2(OH)_4]$ в водном растворе с рН ~ 7	~715	1,1	0,011
<i>транс</i> - $[\{Re_6S_8\}(CN)_2(OH)_4]$ в водном растворе с рН ~ 1	~720	1,6	0,014
$[\{Re_6S_8\}(CN)_6]^{4-}$ в 0,1М водном растворе КОН	~720	1,2	0,009
$[\{Re_6S_8\}(CN)_6]^{4-}$ в водном растворе [133]	~720	1,2	0,009
$[\{Re_6S_8\}(CN)_6]^{4-}$ в 0,1М водном растворе H_2SO_4	~720	1,2	0,009
$[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$ в водном растворе КОН (рН ~ 13) [245]	~655	2,2	0,010
$[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$ в водном растворе [245]	~665	1,1	0,003
$[\{Re_6S_8\}(H_2O)_6]^{2+}$ ($[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$ в водном растворе H_2SO_4 с рН ~ 1) [245]	~685	2,3	0,005

Для сравнения, мы также изучили люминесцентные свойства комплекса гексациано-комплекса $[\{Re_6S_8\}(CN)_6]^{4-}$ в щелочном (0,1М раствор КОН) и кислом (0,1М раствор H_2SO_4) растворах, чтобы оценить влияние рН. Было показано, что спектроскопические и фотофизические свойства $[\{Re_6S_8\}(CN)_6]^{4-}$, подобно свойствам *транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_2]^{4-}$, не зависят от рН раствора (табл. 35). Таким образом, можно заключить, что спектроскопические и фотофизические свойства комплекса *транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_{2-n}(H_2O)_n]^{n-4}$ определяются главным образом CN-лигандами и не подвержены заметному влиянию ОН- или H_2O -лигандов.

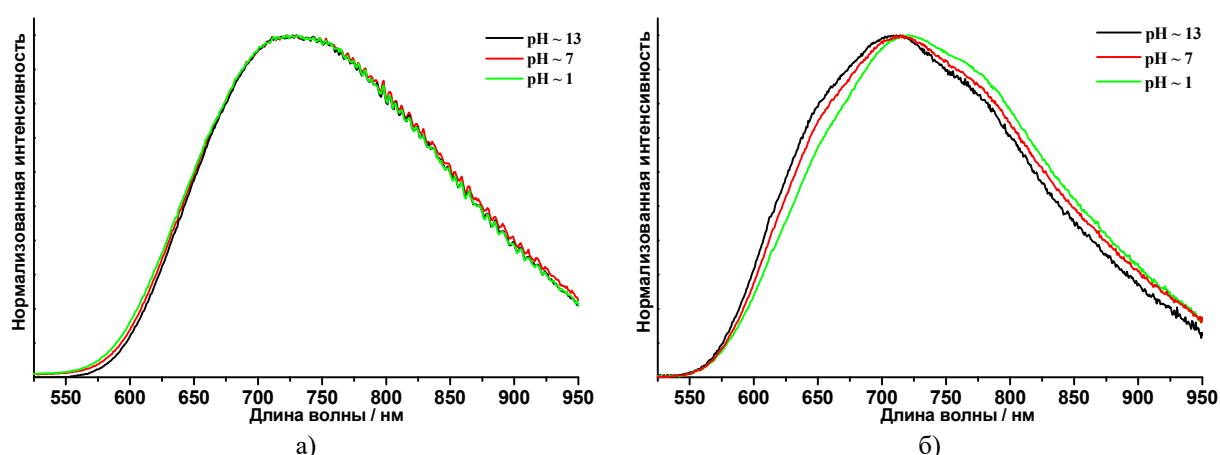


Рис. 124. Спектры люминесценции водных растворов $Cs_{1,68}K_{3,32}$ -*транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$ (а) и $Cs_{2,67}K_{1,33}$ -*транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ (б) при различных значениях рН

На Рис. 125 показаны спектры люминесценции соединений $Cs_{2,67}K_{1,33}$ -*транс*- $[\{Re_6S_8\}(CN)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ (XLIII) и *транс*- $[\{Re_6S_8\}(3,5-Me_2PzH)_4(CN)_2] \cdot 2H_2O$ (XLV) в твердом теле и в растворах (для XLIII – водный раствор, для XLV – раствор в ДМФА), в табл. 35 приведены спектроскопические и фотофизические характеристики XLIII в вод-

ных растворах при различных значениях pH. Как было показано выше, в отличие от гексагидроксикомплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{OH})_6^{4-}$ (Q = S или Se), люминесцентные свойства которых в водных растворах значительно меняются в зависимости от pH, спектроскопические и фотофизические характеристики водных растворов цианогидроксикомплекса *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_4(\text{OH})_2^{4-}$ и гексагидрокси кластера $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_6^{4-}$ нечувствительны к pH раствора, а в случае водного раствора комплекса *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_4(\text{OH})_2^{4-}$ pH влияет только на квантовый выход и время жизни эмиссии, но не на спектр люминесценции, профиль и положение максимума которого остаются неизменными. Для сравнения, мы изучили люминесцентные свойства *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_2(\text{OH})_4^{4-}$ в водных растворах при pH ~ 1, ~7 и ~13. На основании предыдущих исследований можно предположить, что в растворе при pH ~ 1, ~7 или ~13 преобладают формы *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4^0$, *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{4-n}^{n-4}$ или *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_2(\text{OH})_4^{4-}$ соответственно. Спектры эмиссии указанных растворов приведены на Рис. 124б. Спектроскопические и фотофизические характеристики, представленные в табл. 35, и Рис. 124б наглядно демонстрируют, что, подобно спектру люминесценции гексагидроксикомплекса $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{OH})_6^{4-}$, максимум спектра *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_2(\text{OH})_4^{4-}$ в водном растворе с понижением pH постепенно смещается в длинноволновую область, в то время как значения $\tau_{\text{эм}}$ и $\Phi_{\text{эм}}$ изменяются незначительно и нерегулярно. Примечательно, что значения $\lambda_{\text{эм}}$ водных растворов *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_2(\text{OH})_4^{4-}$ при разных значениях pH очень близки к $\lambda_{\text{эм}}$, наблюдаемым для растворов $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_6^{4-}$ и *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_4(\text{OH})_2^{4-}$, но далеки от $\lambda_{\text{эм}}$ водного раствора $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{OH})_6^{4-}$ (табл. 35). Это еще раз подтверждает высказанное нами предположение, что эмиссионные свойства цианогидроксикомплексов с общей формулой $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_n(\text{OH})_{6-n}^{4-n}$ ($n = 1-4$) в основном определяются наличием апикальных CN лигандов.

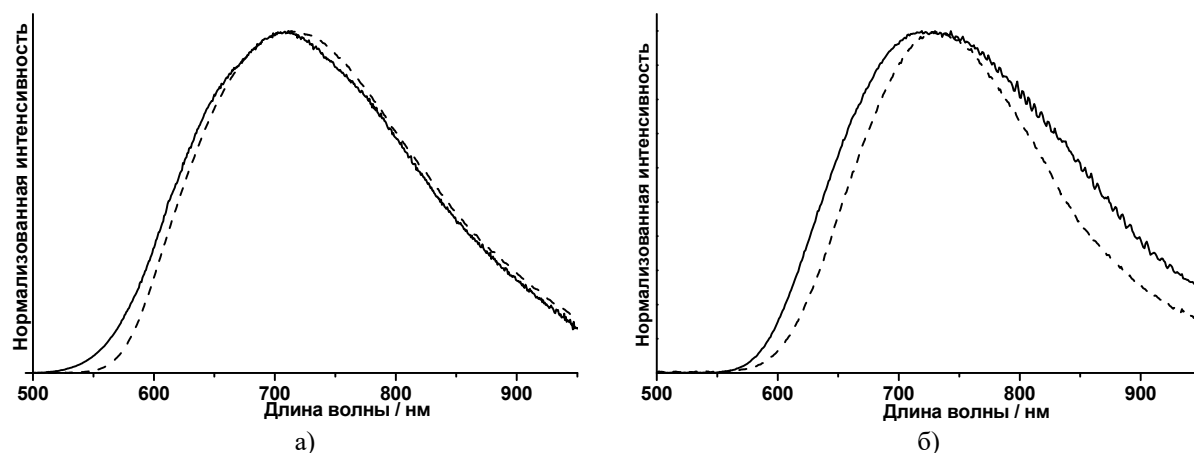


Рис. 125. Нормализованные спектры люминесценции порошковых образцов (пунктирная линия) и растворов (сплошная линия) соединений $\text{Cs}_{2,67}\text{K}_{1,33}$ -*транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XLIII) (а) и *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8](3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XLV) (б)

Подобно ранее изученным водорастворимым гексарениевым кластерным комплексам [249-251], квантовый выход и время жизни эмиссии $\text{Cs}_{2,67}\text{K}_{1,33}$ -*транс*-

$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в твердом теле ($\Phi_{\text{эм}} = 0,038$, $\tau_{\text{эм}} = 2,2$ мкс) имеют более высокие значения, чем соответствующие значения в водном растворе (табл. 35).

Для деаэрированного раствора комплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XLV) в ДМФА были определены следующие спектроскопические и фотофизические характеристики: $\lambda_{\text{эм}} = 725$ нм, $\Phi_{\text{эм}} = 0,016$ и $\tau_{\text{эм}} = 5,9$ мкс; для порошкового образца: $\lambda_{\text{эм}} = 730$ нм, $\Phi_{\text{эм}} = 0,013$, $\tau_1 = 3,9$ мкс ($A_1 = 0,7$) и $\tau_2 = 1,3$ мкс ($A_2 = 0,3$). Таким образом, замещение апикальных ОН-лигандов в XLIII на молекулы 3,5-диметипиразола приводит к bathochromному сдвигу $\lambda_{\text{эм}}$. Кинетика затухания эмиссии раствора XLV в ДМФА описывается моноэкспоненциальной функцией, в то время как эмиссия порошкового образца затухает биэкспоненциально.

3.3.1.4. Люминесцентные свойства рений-осмиевых селенидных октаэдрических кластерных комплексов с апикальными ОН-лигандами

Были изучены люминесцентные свойства комплексов $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$ и $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ в 0.1 М водном растворе КОН (щелочной раствор использовался с целью предотвратить протонирование ОН лигандов). Найдено, что раствор комплекса $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ не проявляет эмиссии. В то же время раствор комплекса $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$ подобно большинству ранее исследованных халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения в растворе люминесцирует, давая широкий спектр, простирающийся от ~550 до более чем 950 нм с максимумом на 717 нм (Рис. 126). Однако эмиссия гетерометаллического рений-осмиевого комплекса $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$ заметно слабее эмиссии гексарениевого кластера $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$: относительный квантовый выход эмиссии $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в водном растворе КОН равен 0,017 [249], в то время как, используя в качестве стандарта ацетонитрильный раствор $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]$ ($\Phi_{\text{эм}} = 0,039$ [210]), не представляется возможным определить $\Phi_{\text{эм}}$ для раствора $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ по причине чрезвычайно слабой его эмиссии. Можно лишь отметить, что люминесценция раствора $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ более чем в 50 раз слабее таковой стандарта, то есть значение квантового выхода $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}\text{Cl}_6]^{3-}$ в растворе $< 0,001$.

Затухание эмиссии 0,1 М КОН водного раствора $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$ описывается биэкспоненциальной функцией, которой соответствуют времена жизни 0,050 мкс ($A > 0,99$) и ~ 0,89 мкс ($A < 0,01$). Наличие долгоживущей компоненты с чрезвычайно малой амплитудой и перегиб в спектре люминесценции около 650 нм могут быть объяснены примесью незначительного количества (менее 1% в соответствии с величиной A) гексарениевого комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$.

Согласно принятому механизму, долгоживущая люминесценция гексарениевых кластерных комплексов является следствием спин-запрещенных переходов [212]: в результате фотовозбуждения электрон переходит с одной из верхних занятых орбиталей кластера

на уровень НСМО+1 (состояние S2). Затем, происходит безызлучательный переход на НСМО уровень с изменением спина (состояние T1) и последующее испускание кванта. Вероятность такого перехода должна зависеть от величины щели НСМО+1/НСМО. Как показывают расчеты электронной структуры, в ряду $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-} > [\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-} > [\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ эта щель увеличивается с 0,152 эВ в комплексе $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ до 0,525 эВ в *транс*- $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ (табл. 36), что объясняет тушение эмиссии, наблюдаемое в рений-осмиевых комплексах.

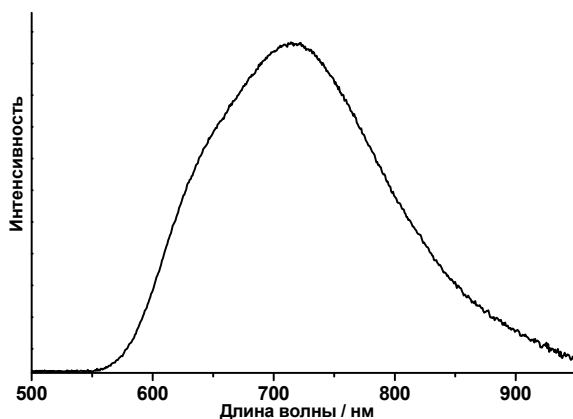
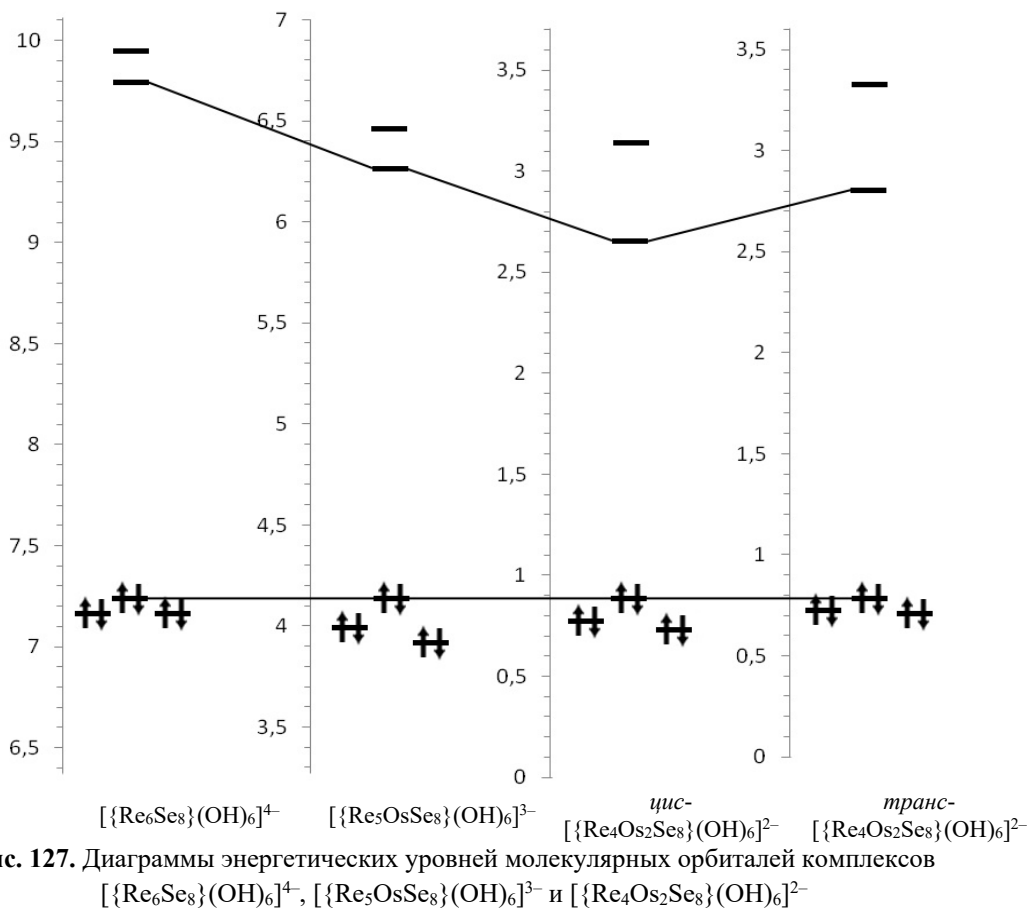


Рис. 126. Спектр люминесценции водного раствора $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Смещение максимума эмиссии в красную область спектра для комплекса $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$ (717 нм) по сравнению с $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (660 нм) может объясняться уменьшением ВЗМО–НСМО щели в ряду $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-} > [\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-} > [\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$ (Рис. 127).



Рассчитанные энергии молекулярных орбиталей (эВ)

Орбиталь	$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$	$[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_6\}(\text{OH})_6]^{3-}$	<i>цис</i> - $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$	<i>транс</i> - $[\{\text{Re}_4\text{Os}_2\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{2-}$
НСМО+1	9,944	6,460	3,137	3,325
НСМО	9,792	6,261	2,650	2,800
ВЗМО	7,234	4,133	0,883	0,780
ВЗМО-1	7,163	3,989	0,770	0,723
ВЗМО-2	7,162	3,915	0,728	0,704

3.3.1.5. Люминесцентные свойства продуктов замещения апикальных лигандов в гексагидроксикомплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se)

В табл. 37 приведены спектроскопические и фотофизические характеристики комплексов, полученных в реакциях лигандного обмена с $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se).

Таблица 37

Спектроскопические и фотофизические характеристики растворов и порошковых образцов комплексов, полученных замещением гидроксо-лигандов в $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se)

Образец	$\lambda_{\text{эм}}, \text{нм}$	$\Phi_{\text{эм}}$	$\tau_{\text{эм}}, \text{мкс}$ (амплитуда)
$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{N}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XXXVI) в MeCN	690	0,04	14,3
Порошковый образец XXXVI	680	0,02	$\tau_1 = 1,88$ (0,03), $\tau_2 = 0,79$ (0,19) и $\tau_3 = 0,24$ (0,78)
$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6]$ (XXXVII) в воде	672	0,028	$\tau_1 = 3,1$ (0,90) и $\tau_2 = 0,30$ (0,10)
Порошковый образец XXXVII	655	0,091	$\tau_1 = 6,3$ (0,78) и $\tau_2 = 1,4$ (0,22)
$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (XXXIX) в воде	690	0,019	$\tau_1 = 1,8$ (0,90) и $\tau_2 = 0,20$ (0,10)
XXXIX в 1M CH_3COOH	690	0,019	2,2
Порошковый образец XXXIX	670	0,074	
$\text{Na}_{10}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{SO}_3)_6] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ (LI) в воде	735	0,010	1,6
Порошковый образец LI	715	0,02	$\tau_1 = 5,9$ (0,08) и $\tau_2 = 3,1$ (0,92)
$\text{Na}_{10}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{SO}_3)_6] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (LII) в воде	725	0,034	2,1
Порошковый образец LII	715	0,06	$\tau_1 = 10,0$ (0,08) и $\tau_2 = 3,8$ (0,92)
Порошок <i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(4,4'\text{-bpy})_4] \cdot 4,4'\text{-bpy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (LIII)	665	0,03	$\tau_1 = 2,22$ (0,44) и $\tau_2 = 0,46$ (0,56)
Порошок <i>транс</i> - $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{apy})_4] \cdot 2\text{apy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (LIV)	695	0,06	$\tau_1 = 4,50$ (0,80) и $\tau_2 = 1,62$ (0,20)
Порошковый образец $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{apy})_6]\text{Br}_2^a$	710	0,13	$\tau_1 = 6,11$ и $\tau_2 = 1,74$
Порошковый образец $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{apy})_6]\text{Br}_2^a$	700	0,04	$\tau_1 = 3,19$ и $\tau_2 = 0,76$
$\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3,5\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (LV) в воде при pH > 6	705	0,014	2,6
$\text{K}_{2,75}\text{H}_{1,25}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (LVI) в воде при pH > 6	700	0,018	3,4
LVI в MeCN	715	0,072 0,019 ^b	18,1 5,4 ^b
LVI в MeCN	700	0,081 0,002 ^b	19,6 $\tau_1 = 1,1$ (0,10) и $\tau_2 = 0,6$ (0,90) ^b
Порошковый образец LV	700	0,075	$\tau_1 = 7,6$ (0,65) и $\tau_2 = 2,9$ (0,35)
Порошковый образец LVI	700	0,083	$\tau_1 = 7,7$ (0,50) и $\tau_2 = 1,8$ (0,50)

Примечание: ^a Образец для изучения люминесцентных свойств синтезирован по описанной методике; ^b Аэрированный раствор

Люминесцентные свойства $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{N}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XXXVI) были изучены как в растворе (деаэрированный ацетонитрил), так и в твердом состоянии (табл. 37) [248]. Профили записанных спектров эмиссии подобны спектрам ранее изученных шестиядерных

селенидных кластерных комплексов рения, имеющих 24 валентных электрона (Рис. 128а). Эмиссия порошкового образца характеризуется трехэкспоненциальным затуханием, а эмиссия раствора затухает по моноэкспоненциальному закону с временем жизни 14,3 мкс, что сопоставимо с временами жизни эмиссии ацетонитрильных растворов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\tau_{\text{эм}} = 17,1$ мкс [133]) и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{NCS})_6]^{4-}$ ($\tau_{\text{эм}} = 11,8$ мкс [79]). Близость значений $\tau_{\text{эм}}$ для комплексов с различным апикальным лигандным окружением свидетельствует, что эмиссионное возбужденное состояние комплекса локализуется в кластерном ядре $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$, как это уже отмечалось ранее при изучении люминесцентных свойств гексарениевых кластерных комплексов.

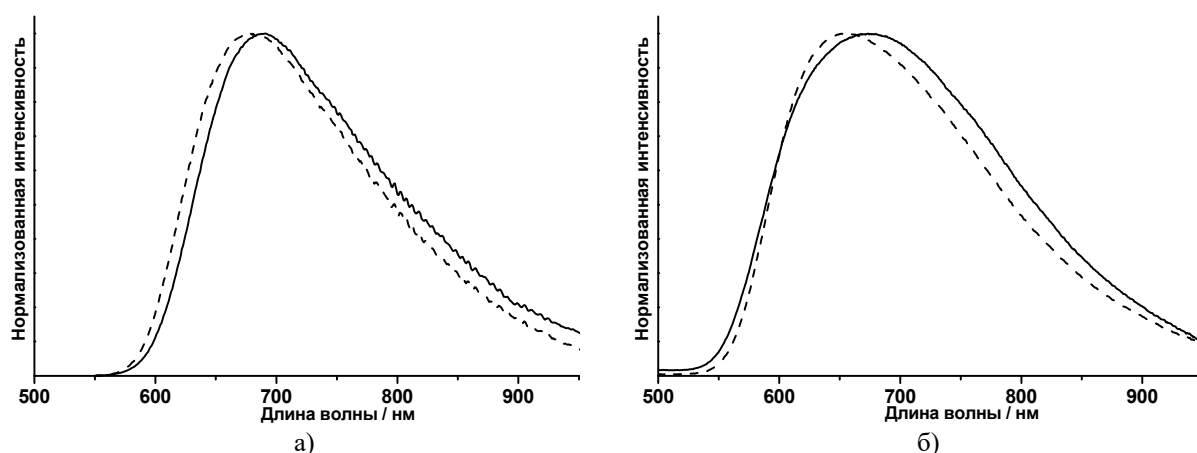


Рис. 128. Спектры эмиссии порошковых образцов (*прерывистая линия*) и растворов (*сплошная линия*) $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{N}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XXXVI, *раствор в MeCN*) (а) и $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]$ (XXXVII, *водный раствор*) (б)

Были изучены люминесцентные свойства $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]$ (XXXVII) [249]. Спектры люминесценции порошкового образца и водного раствора соли приведены на Рис. 128б. Значения квантовых выходов эмиссии в водном растворе и в твердой фазе равны 0,028 (деаэрированный раствор) и 0,091 (порошковый образец на воздухе). Значительно большее значение $\Phi_{\text{эм}}$ порошкового образца XXXVII по сравнению с раствором может быть объяснено тем, что внутримолекулярные колебания, индуцирующие безызлучательное затухание из излучающего возбужденного триплетного состояния, значительно ограничены в твердой фазе по сравнению с таковыми в растворе [315]. Стоит отметить, что, хотя относительные квантовые выходы различных гексарениевых кластерных комплексов в растворах были приведены в ряде работ [79, 92, 94, 133, 210-212, 240, 245], на момент описания данной работы была опубликована только одна статья, в которой были приведены квантовые выходы Re_6 комплексов в твердой фазе [212].

Кинетика затухания люминесценции соединения XXXVII как в водном растворе, так и в твердой фазе описывается биэкспоненциальными функциями, соответствующие времена жизни эмиссии приведены в табл. 37. Более длительное время жизни эмиссии порошкового образца по сравнению с раствором может быть объяснено теми же причинами, что и большее значение квантового выхода (см. прошлый абзац). Немоноэкспоненциаль-

ное затухание порошкового образца обычно объясняется эффективной миграцией возбуждения в кристалле, приводящей к эмиссии в кристаллических дефектах. Но, как правило, эмиссия гексарениевых кластерных комплексов в растворах затухает моноэкспоненциально. Типичным примером является люминесценция комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^{4+}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se ; $\text{L} = \text{Cl}$, Br или I) в ацетонитриле [210-212] Исключительным случаем является затухание эмиссии $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) в воде. Как было описано выше, при растворении солей $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ устанавливается равновесие между $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{4+}$ ($n = 0-6$), следствием чего является биэкспоненциальное затухание эмиссии в определенных диапазонах pH [245]. Как было показано методом ^1H ЯМР-спектроскопии в водном растворе соли $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]$ также устанавливается химическое равновесие между $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]^{4+}$ и продуктами замещения формиат ионов на молекулы воды $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OOCH})_{6-n}]^{4+}$. Следовательно, биэкспоненциальное затухание эмиссии водного раствора XXXVII может быть объяснено реакциями замещения апикальных лигандов. Замещение формиатных апикальных лигандов на молекулы растворителя было также подтверждено при изучении спектроскопических свойств водного раствора XXXVII: на стенках кюветы с очень разбавленным раствором XXXVII, для которого изучались люминесцентные свойства, при стоянии на воздухе в течение нескольких дней образовались кубические кристаллы. РСА, проведенный для данных кристаллов, показал, что закристаллизовался ранее описанный аквагидроксиокомплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [245].

Были проведены DFT расчеты формиатного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]^{4+}$, а также исходного гексагидроксио $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$. На Рис. 129 приведены диаграммы молекулярных орбиталей $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]^{4+}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$.

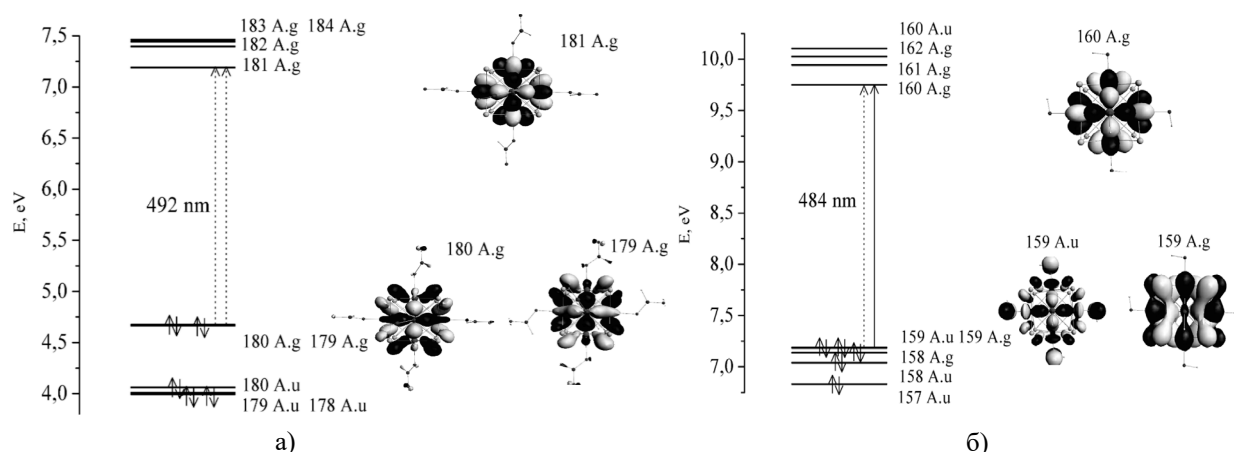


Рис. 129. Диаграммы энергетических уровней и схематические иллюстрации молекулярных орбиталей, рассчитанные для комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]^{4+}$ (а) и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$ (б) (пунктирными стрелками показаны запрещенные электронные переходы, приведены типы номера и типы симметрии рассчитанных молекулярных орбиталей)

Как показывают расчеты, 180 A.g ВЗМО в комплексе $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCH})_6]^{4+}$ образована главным образом 5d-орбиталями рения и 2p-орбиталями серы (Рис. 129а), вклад которых

составляет ~58% и ~25% соответственно. Однако молекулярная орбиталь 180 A.g не является единственной ВЗМО, поскольку 179 A.g ВЗМО_1 находится ниже по энергии, чем 180 A.g ВЗМО только на 0,007 эВ. 181 A.g НСМО состоит исключительно из 5d-орбиталей Re (~100%) и является разрыхляющей орбиталью. Энергетическая щель между ВЗМО–НСМО и ВЗМО_1–НСМО в $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCN})_6]^{4-}$ составляет около 2,52 эВ (или 492 нм), и, в соответствии с правилом Лапорта, оптические переходы между этими молекулярными орбиталями являются запрещенными [316]. Как видно из Рис. 129, электронная структура $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCN})_6]^{4-}$ (Рис. 129а) очень похожа на электронную структуру $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Рис. 129б). Энергетическая щель между 159 A.u ВЗМО и 159 A.g ВЗМО_1 в $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ составляет всего 0,005 эВ, и, следовательно, ВЗМО_1 также может принимать участие в оптическом переходе на 160A.g НСМО. Расчеты для гидроксокомплекса указывают на то, что электронный переход ВЗМО–НСМО разрешен по симметрии, в то время как переход ВЗМО_1–НСМО запрещен. Энергетические щели между ВЗМО–НСМО и ВЗМО_1–НСМО в $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ составляют примерно 2,56 эВ (или 484 нм).

Считается, что наличие запрещенных и/или разрешенных переходов между граничными орбиталями в гексарениевых кластерных комплексах определяет, будет ли конкретный комплекс проявлять фосфоресценцию или нет, и насколько будет она интенсивна [76, 212, 317]. Проведенные нами DFT расчеты показывают, что ВЗМО–НСМО переход для комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCN})_6]^{4-}$ запрещен, и данный кластер проявляет фотолюминесценцию, как описано выше. Квантовый выход эмиссии $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCN})_6]^{4-}$ ($\Phi_{\text{эм}} = 0,028$) имеет большее значение, чем у комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ ($\Phi_{\text{эм}} = 0,010$ в H_2O при $\text{pH} \sim 14$ [245]), для которого в соответствии с расчетами электронный переход ВЗМО–НСМО разрешен. В случае $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ запрещенный 159A.g–160A.g (ВЗМО_1–НСМО) и разрешенный 159A.u–160A.g (ВЗМО–НСМО) переходы, сочетаясь, способствуют более низкому поглощению энергии, следствием чего является относительно низкое значение $\Phi_{\text{эм}}$ гидроксокомплекса. Аналогичная корреляция между фотофизическими характеристиками и электронной структурой наблюдалась ранее в трифенилфосфиновых Re_6 кластерных комплексах [240].

Для соединения $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCCH}_3)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (XXXIX) также были изучены люминесцентные свойства в водном растворе и в твердой фазе [250]. Спектроскопические и фотофизические характеристики приведены в табл. 37, спектры эмиссии подобны показанным на Рис. 128б спектрам $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OOCN})_6]$. Затухание эмиссии водного раствора ацетатного комплекса описывается биэкспоненциальной функцией. Повторные измерения образца показали, что кинетика затухания эмиссии постепенно менялась со временем: амплитуда долгоживущего компонента (τ_1) увеличивалась, а короткоживущего (τ_2) – умень-

шалась (табл. 38), при этом значение $\lambda_{эм}$ оставалось неизменным. Как и при изучении люминесцентных свойств формиатного комплекса (XXXVII) в водном растворе, в ходе спектроскопических измерений на стенках кварцевой кюветы с водным раствором XXXIX образовывались желтые кубические кристаллы, РСА для которых показал, что кристаллизуется продукт замещения карбоксилатных лигандов на молекулы растворителя – малорастворимый нейтральный комплекс $[\{Re_6S_8\}(H_2O)_4(OH)_2] \cdot 12H_2O$.

Таблица 38

Изменение кинетики затухания эмиссии деаэрированного водного раствора $K_4[\{Re_6S_8\}(OOCCH_3)_6] \cdot 8H_2O$ (XXXIX) во времени

Водный раствор	τ , мкс (амплитуда)
Свежеприготовленный	$\tau_1 = 1,8 (0,9)$ и $\tau_2 = 0,20 (0,1)$
через 2 дня	$\tau_1 = 1,8 (0,9)$ и $\tau_2 = 0,34 (0,1)$
через 8 дней	$\tau_1 = 1,8 (0,85)$ и $\tau_2 = 0,24 (0,15)$
через 13 дней	$\tau_1 = 1,7 (0,85)$ и $\tau_2 = 0,23 (0,15)$
через 16 дней	$\tau_1 = 1,8 (0,8)$ и $\tau_2 = 0,31 (0,2)$
через 21 день	$\tau_1 = 1,7 (0,7)$ и $\tau_2 = 0,34 (0,3)$
через 28 дней	$\tau_1 = 1,8 (0,45)$ и $\tau_2 = 0,41 (0,55)$

Очевидно, замещение ацетатных апикальных лигандов молекулами воды является причиной немонотонного затухания эмиссии комплекса $[\{Re_6S_8\}(OOCCH_3)_6]^{4-}$ в водном растворе. Для получения дополнительной информации мы изучили люминесцентные свойства XXXIX в 1М растворе уксусной кислоты. Спектр эмиссии данного раствора был аналогичен спектру водного раствора, однако затухание люминесценции происходило по монотонному закону с временем жизни эмиссии равным 2,2 мкс. Спектр эмиссии и кинетика затухания раствора XXXIX в 1М уксусной кислоте не изменялись в течение одного месяца, и образования осадка не наблюдалось. Исходя из этого можно сделать вывод, что гексаацетатный комплекс $[\{Re_6S_8\}(OOCCH_3)_6]^{4-}$ устойчив в 1М растворе уксусной кислоты.

На Рис. 130 приведены спектры люминесценции порошковых образцов и водных растворов солей $Na_{10}[\{Re_6S_8\}(SO_3)_6] \cdot 37H_2O$ (LI) и $Na_{10}[\{Re_6Se_8\}(SO_3)_6] \cdot 36H_2O$ (LII), спектроскопические и фотофизические характеристики сведены в табл. 37. Общий вид спектров люминесценции $[\{Re_6Q_8\}(SO_3)_6]^{10-}$ типичен для Re_6 кластерных комплексов, наблюдается сдвиг в более длинноволновую область по сравнению с исходными $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4-}$ комплексами. Спектр кластерного комплекса с селенидным кластерным ядром имеет более узкий профиль, чем спектр комплекса с сульфидным ядром. В то же время, эмиссия комплекса LII как в растворе, так и в твердой фазе характеризуется заметно большими значениями $\lambda_{эм}$ и $\Phi_{эм}$, чем LI (табл. 37), что коррелирует с известными работами, в которых неоднократно отмечалось, что комплексы с ядром $\{Re_6Se_8\}^{2+}$ как правило

проявляют эмиссию с большими квантовыми выходами и временами жизни, чем имеющие аналогичное внешнее лигандное окружение комплексы с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$.

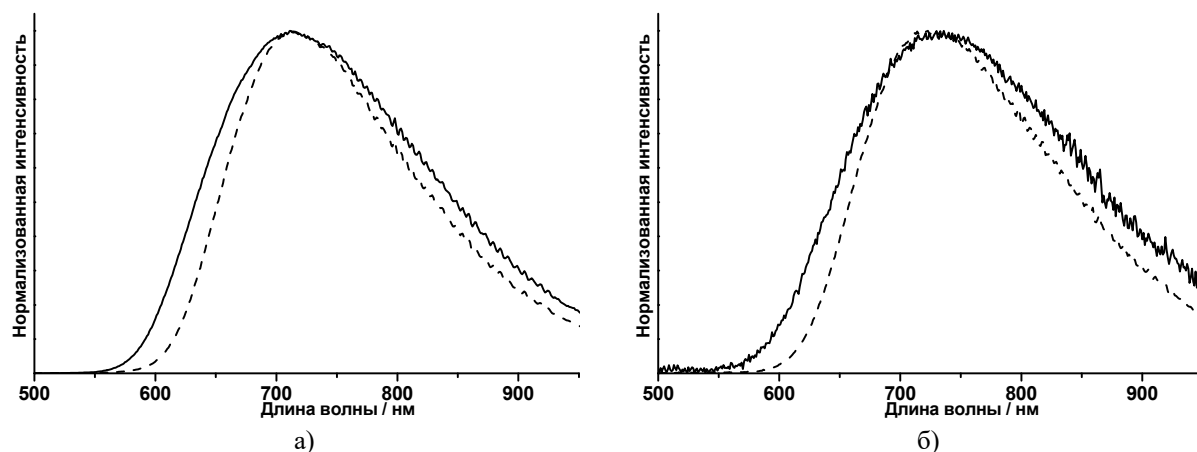


Рис. 130. Спектры эмиссии порошковых образцов (а) и водных растворов (б) солей **LI** (сплошная линия) и **LII** (прерывистая линия)

Были изучены люминесцентные свойства порошковых образцов нерастворимых соединений *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(4,4'\text{-bpy})_4] \cdot 4,4'\text{-bpy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**LIII**) и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{apy})_4] \cdot 2\text{apy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**LIV**) [254]. Нормализованные спектры эмиссии показаны на Рис. 131а. Спектроскопические и фотофизические характеристики приведены в табл. 37.

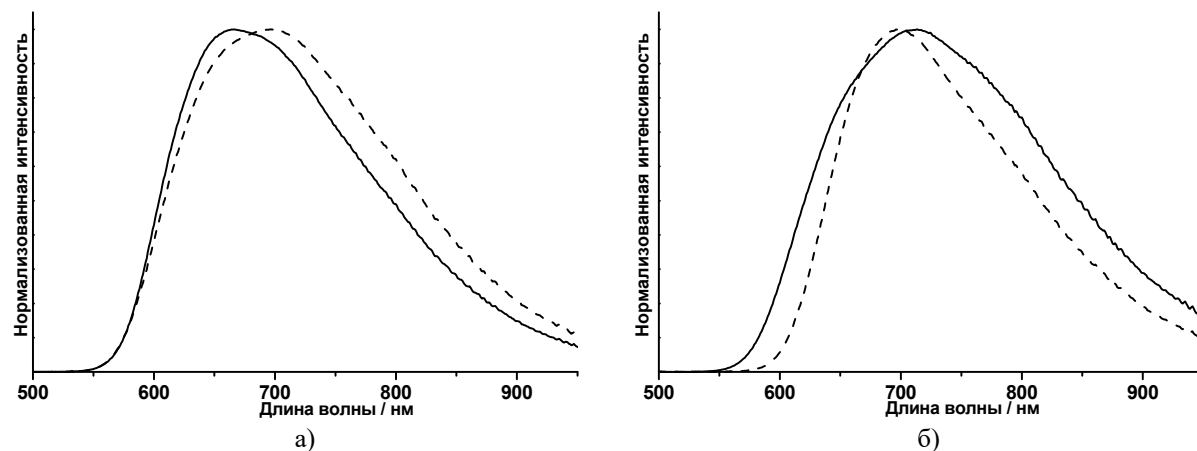


Рис. 131. Спектры люминесценции порошковых образцов: **LIII** (сплошная линия) и **LIV** (прерывистая линия) (а); а также $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{apy})_6]\text{Br}_2$ (сплошная линия) и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{apy})_6]\text{Br}_2$ (прерывистая линия) (б)

Ранее группа японских ученых изучила люминесцентные свойства ряда кластерных комплексов с гетеролептическим внешним лигандным окружением, описываемых общей формулой $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4\text{L}_2]^{2-}$, где L – пиридин (py) или его производные: 4-метилпиридин (mpy), 4-фенилпиридин (ppy), 4,4'-бипиридин (4,4'-bpy) или пиазин (pz) [92, 95, 98]. Было обнаружено, что комплексы с py, mpy и ppy характеризуются значительно большими значениями квантовых выходов и времен жизни эмиссии, чем комплексы с 4,4'-bpy и pz, то есть комплексы с лигандами, имеющими некоординированный атом азота и малые значения pK_a ($pK_a(4,4'\text{-bpy}) = 4,44$, $pK_a(\text{pz}) = 0,65$). Эти наблюдения, поддерживаемые DFT расчетами, были объяснены тем, что комплексы с py, mpy или ppy (значения pK_a состав-

ляют 5,25, 6,02 или 8,56 соответственно) проявляют люминесценцию, центрированную в кластерном ядре $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$, тогда как люминесценция комплексов с π -акцепторными лигандами (то есть с лигандами, характеризующимися малыми значениями pK_a), такими, как 4,4'-bpy или pz, определяется переносом заряда с кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ на лиганд (MLCT). Аналогичные тенденции наблюдаются и для комплексов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(4,4'\text{-bpy})_4]\cdot 4,4'\text{-bpy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**LIII**) и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{apy})_4]\cdot 2\text{apy}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**LIV**): комплекс с аминопиридином (**LIV**, $pK_a(2\text{apy}) = 9,4$) характеризуется большим значением $\Phi_{\text{эм}}$ (0,06) по сравнению с комплексом **LIII**. По всей видимости, люминесценция **LIV** является кластер-центрированной, в то время как эмиссия **LIII** может быть приписана на переносу заряда с кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ на 4,4'-bpy.

Для сравнения были изучены люминесцентные свойства порошкообразных образцов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{apy})_6]\text{Br}_2$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{apy})_6]\text{Br}_2$ [232]. Комплекс с сульфидным кластерным ядром имеет более широкую полосу эмиссии и характеризуется большими значениями $\lambda_{\text{эм}}$, $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$, чем комплекс на основе ядра $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ (Рис. 131б, табл. 37). Сопоставив люминесцентные свойства двух аминопиридиновых комплексов с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$, *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_2(\text{apy})_4]\cdot 2\text{apy}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{apy})_6]\text{Br}_2$ (табл. 37), можно сделать вывод, что комплекс с гомолептическим внешним лигандным окружением описывается заметно более высокими значениями $\lambda_{\text{эм}}$, $\tau_{\text{эм}}$ и особенно $\Phi_{\text{эм}}$ по сравнению с гетеролептическим комплексом.

Люминесцентные свойства солей $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]\cdot 3,5\text{EtOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**LV**) и $\text{K}_{2,75}\text{H}_{1,25}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]\cdot 3\text{EtOH}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**LVI**) были изучены в водном и ацетонитрильном растворах, а также в твердой фазе [255]. Для исследования люминесценции в водной среде образцы растворяли в 0,1М водном растворе КОН (pH = 13) для предотвращения протонирования BTA-лигандов. Нормализованные спектры эмиссии показаны на Рис. 132, спектроскопические и фотофизические характеристики приведены в табл. 37.

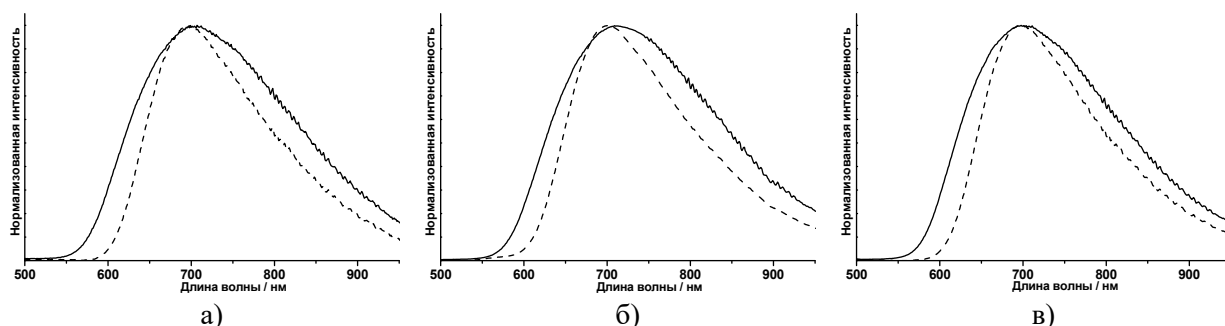


Рис. 132. Спектры люминесценции солей **LV** (сплошная линия) и **LVI** (прерывистая линия) в водном растворе (а), в ацетонитриле (б) и в твердом теле (в)

Люминесценция порошковых образцов **LV** и **LVI** описывается биэкспоненциальным затуханием с временами жизни 7,6 и 2,9 мкс для сульфидного кластера и 7,7 и 1,8 мкс для селенидного, с квантовыми выходами 0,075 и 0,083 соответственно. В деаэрированном ацетонитрильном растворе люминесценция **LV** и **LVI** затухает моноэкспоненциально с более высокими временами жизни (18,1 и 19,6 мкс соответственно), тогда как квантовые вы-

ходы сопоставимы с квантовыми выходами соответствующих твердых образцов (табл. 37). Стоит отметить, что значения времен жизни и квантовых выходов эмиссии, определенные для порошковых образцов и деаэрированных ацетонитрильных растворов **LV** и **LVI**, являются одними из самых высоких среди известных гексарениевых кластерных комплексов.

Комплексы **LV** и **LVI** в аэрированном ацетонитриле показали значительно более короткие времена жизни и меньшие квантовые выходы эмиссии по сравнению с деаэрированными растворами (табл. 37), что явно указывает на то, что возбужденные триплетные состояния **LV** и **LVI** эффективно тушатся молекулярным кислородом. Спектроскопические и фотофизические характеристики **LV** и **LVI** в аэрированных и деаэрированных водных растворах практически идентичны. Однако значения квантового выхода и времени жизни эмиссии в 0,1М водном растворе КОН были значительно меньше, чем определенные для деаэрированных ацетонитрильных растворов (табл. 37), что можно объяснить тушением люминесценции молекулами воды.

3.3.1.6. Люминесцентные свойства продуктов замещения гидроксо-лигандов в комплексах *транс*- $\{Re_6Q_8\}(TBP)_4(OH)_2$

В табл. 39 приведены спектроскопические и фотофизические характеристики комплексов, полученных в реакциях замещения гидроксо-лигандов в *транс*- $\{Re_6Q_8\}(TBP)_4(OH)_2$ (Q = S или Se; TBP = 4-(*трет*-бутил)пиридин) на анионы карбоновых кислот [256, 257].

Таблица 39

Спектроскопические и фотофизические характеристики деаэрированных растворов и порошковых образцов комплексов, полученных замещением гидроксо-лигандов в *транс*- $\{Re_6Q_8\}(TBP)_4(OH)_2$ (Q = S или Se)

Образец	$\lambda_{эм}$, нм	$\Phi_{эм}$	$\tau_{эм}$, мкс (амплитуда)
$\{Re_6Se_8\}(TBP)_4(MAC)_2$ (LIX) в CH_2Cl_2	715	0,12	$\tau_1 = 17,0$ (0,81) и $\tau_2 = 0,8$ (0,19)
Порошковый образец LIX	710	0,06	$\tau_1 = 7,9$ (0,17), $\tau_2 = 1,8$ (0,36) и $\tau_3 = 0,30$ (0,47)
$\{Re_6S_8\}(TBP)_4(VB)_2$ (LX) в CH_2Cl_2	710	0,08 0,02 ^a	15,4 4,4 ^a
Порошковый образец LX	705	0,05	$\tau_1 = 9,7$ (0,3) и $\tau_2 = 2,5$ (0,7)
$\{Re_6Se_8\}(TBP)_4(VB)_2$ (LXI) в CH_2Cl_2	710	0,10 0,05 ^a	15,9 8,1 ^a
Порошковый образец LXI	705	0,07	$\tau_1 = 9,7$ (0,6) и $\tau_2 = 2,9$ (0,4)

Примечание: ^a Аэрированный раствор

Люминесценция комплексов $\{Re_6Se_8\}(TBP)_4(MAC)_2$ (**LIX**) и $\{Re_6Q_8\}(TBP)_4(VB)_2$ (Q = S в **LX** или Se в **LXI**) в твердом теле и в растворах характеризуется типичными для гексарениевых кластерных комплексов значениями $\lambda_{эм}$, $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$.

Затухание эмиссии комплекса $\{Re_6Se_8\}(TBP)_4(MAC)_2$ (**LIX**) описывается биэкспоненциальной функцией в растворе и трехэкспоненциальной в твердом. Биэкспоненциаль-

ное затухание эмиссии **LIX** в растворе может быть объяснено примесью *цис*-изомера. Отметим, что статистический вклад τ_1 и τ_2 , выражаемый амплитудами, хорошо согласуется с данными ^1H ЯМР-спектроскопии для раствора **LIX**, согласно которым **LIX** представляет собой смесь *транс*- и *цис*-изомеров в соотношении 80/20.

На Рис. 133 показаны спектры люминесценции кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$ (**LX**) и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$ (**LXI**) в твердом теле и в растворе хлористого метилена. Профили спектров эмиссии аэрированного и деаэрированного растворов идентичны, однако люминесценция обоих комплексов в деаэрированном растворителе характеризуется значительно большими значениями, чем в аэрированном (табл. 39), что, как уже отмечалось ранее, объясняется тем, что долгоживущая люминесценция шести-ядерных кластерных комплексов эффективно тушится молекулярным кислородом.

Затухание эмиссии аэрированных и деаэрированных растворов комплексов **LX** и **LXI** в хлористом метиле не описывается моноэкспоненциальной функцией, тогда как кривые кинетики затухания эмиссии порошкообразных образцов **LX** и **LXI** описываются биэкспоненциально (табл. 39).

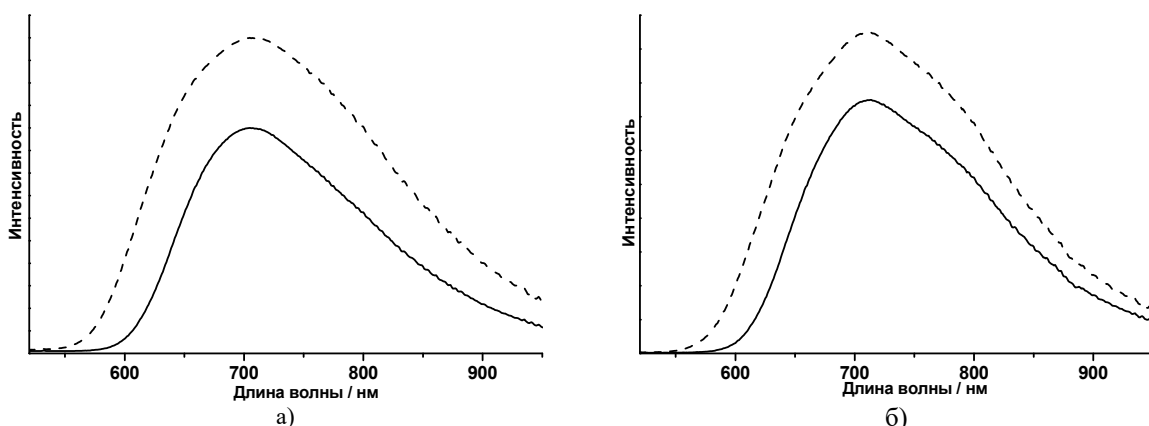


Рис. 133. Спектры люминесценции **LX** (сплошная линия) и **LXI** (прерывистая линия) в твердом теле (а) и в растворе хлористого метилена (б)

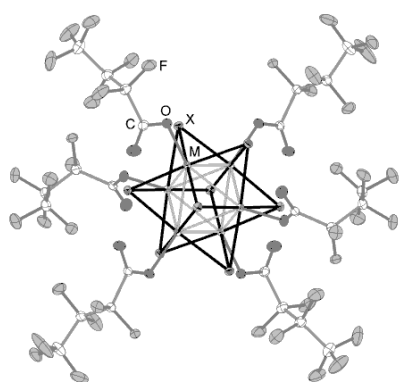
3.3.2. Люминесцентные свойства галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена

Помимо исследований, направленных на синтез новых октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, изучение их строения и физико-химических свойств, также были детально изучены люминесцентные свойства серии новых гексамолибденовых галогенидных кластерных комплексов, методики синтеза которых были разработаны к.х.н. М. А. Михайловым (лаборатория синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН) и к. х. н. О. А. Ефремовой (в настоящее время, сотрудница Университета Халла, г. Халл, Англия). Интерес к данным объектам обусловлен тем, что гексамолибденовые галогенидные кластерные комплексы имеют схожие спектры люминесценции с халькогенидными Re_6 комплексами, но по сравнению с последними характеризуются как правило принципиально большими значениями квантовых выходов и времен жизни эмиссии. На момент начала

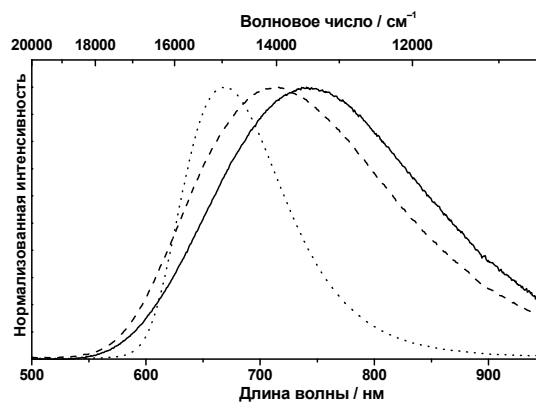
наших исследований, несмотря на обилие данных по люминесцентным свойствам растворов различных комплексов с ядрами $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$ и $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ в различных органических растворителях, для ядра $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ были определены квантовый выход и время жизни эмиссии только для одного комплекса: $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2-}$ в ацетонитриле [176], причем спектр люминесценции приведен не был. Люминесцентные свойства каких-либо других кластерных комплексов с ядром $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ изучены не были. Кроме того, до 2011 года квантовый выход эмиссии порошкового образца не был описан ни для одного из гексамолибденовых кластерных комплексов.

3.3.2.1. Люминесцентные свойства перфторбутиратных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ (X = Cl, Br или I)

Нами были изучены люминесцентные свойства тетрабутиламмониевых солей перфторбутиратных комплексов с общей формулой $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6]$ (X = Cl, Br или I) (Рис. 134а) [173]. На Рис. 134б приведены спектры люминесценции растворов указанных солей в ацетонитриле при комнатной температуре, спектры люминесценции порошковых образцов при комнатной температуре и при 80К показаны на Рис. 135. Соответствующие спектроскопические и фотофизические характеристики сведены в табл. 40.



а)

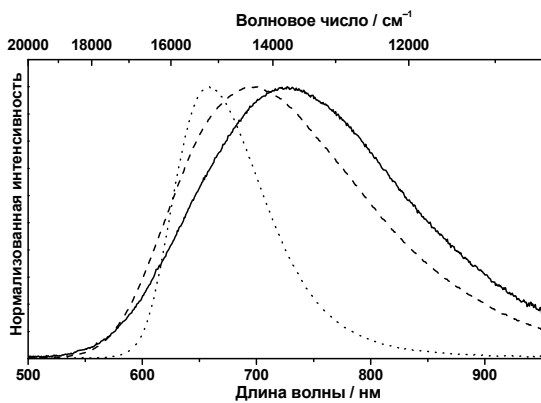


б)

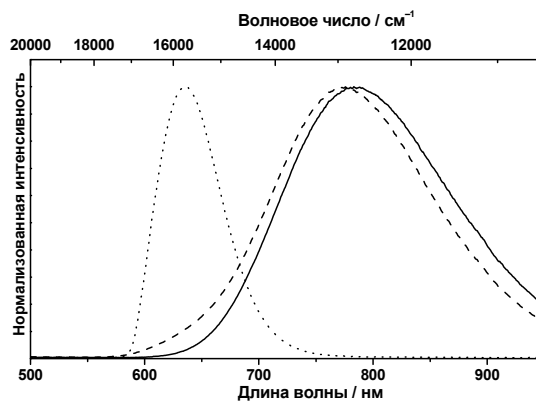
Рис. 134. Строение комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ (а).

Спектры люминесценции $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ (сплошная линия),

$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ (пунктирная линия) и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ (точечная линия) в ацетонитриле (б)



а)



б)

Рис. 135. Спектры люминесценции порошковых образцов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6]$ (сплошная линия), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6]$ (пунктирная линия) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6]$ (точечная линия) при комнатной температуре (а) и при 80К (б)

**Спектроскопические и фотофизические характеристики соединений
(Bu₄N)₂[{Mo₆X₈}(OOC₃F₇)₆] (X = Cl, Br или I)**

	$\lambda_{эм}, \text{нм}$ (fwhm, см^{-1})	$\Phi_{эм}$	$\tau_{эм}, \text{мкс}$	$k_r, 10^3 \text{ с}^{-1}$	$k_{nr}, 10^3 \text{ с}^{-1}$
Раствор в деаэрированном ацетонитриле					
X = Cl	745 (3980)	<0,01	1,7, 0,4	–	–
X = Br	715 (4160)	0,36	370	0,97	1,73
X = I	668 (2390)	0,59	303	1,95	1,35
Порошковые образцы при 298К и при 80 К					
X = Cl	730 (4090) 785 (2850) ^a	0,08	124, 36 399 ^a	–	–
X = Br	700 (4120) 775 (2780) ^a	0,23	206 356 ^a	1,11	3,73
X = I	659 (2170) 636 (1680) ^a	0,36	150 266 ^a	2,40	4,27

Примечание: ^a При 80К

Все комплексы имеют широкие бесструктурные спектры люминесценции, покрывающие диапазон ~550–950 нм. Ранее неоднократно сообщалось об интенсивной фотоэмиссии комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$ (X = Cl или Br) как в растворе, так и в твердой фазе [174, 175, 182, 183, 185, 203], и записанные нами спектры люминесценции $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ (X = Cl или Br) подобны спектрам $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$. С другой стороны, спектр люминесценции кластерного комплекса с ядром $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ впервые был описан относительно недавно [181]. В частности, сообщалось, что порошковый образец Cs₂[$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6$] при комнатной температуре проявляет люминесценцию с максимумом интенсивности на 700 нм, однако отмечалось, что данное соединение оказалось неустойчивым, поскольку частично разлагалось во время изучения спектроскопических свойств. В настоящем исследовании мы обнаружили, что соединение (Bu₄N)₂[$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6$], а также $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ (X = Cl или Br), устойчивы как в растворе, так и в твердой фазе: их спектры поглощения и эмиссии не изменялись в течение нескольких недель. Таким образом, спектроскопические и фотофизические данные, полученные для соединений (Bu₄N)₂[$\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6$] (X = Cl, Br или I) достаточно надежны и заслуживают более подробного обсуждения.

В ацетонитриле при 298К положение максимума спектра люминесценции $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OOC}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ смещается в длинноволновую область в последовательности X = I (668 нм) < X = Br (715 нм) < X = Cl (745 нм), в то время как квантовый выход эмиссии уменьшается в том же ряду: X = I (0,59) < X = Br (0,36) < X = Cl (менее 0,01). Эмиссия бромидного и иодидного комплексов затухает моноэкспоненциально с временами жизни 303 и 370 мкс соответственно, однако эмиссия хлоридного комплекса затухает биэкспоненциально и характеризуется временами жизни 1,7 и 0,4 мкс, причины чего (биэкспоненциального затухания и малых значений времен жизни эмиссии хлоридного комплекса) не

ясны. Стоит отметить, что при 80К люминесценция порошкового образца хлоридного комплекса затухает моноэкспоненциально ($\tau_{эм} = 399$ мкс) (см. табл. 40). На основании данного факта можно предположить, что биэкспоненциальное затухание и низкий квантовый выход эмиссии хлоридного комплекса при комнатной температуре объясняются термически активируемым тушением, вызываемым неизвестной примесью.

Отметим, что описываемые здесь бромидный и иодидный комплексы характеризовались самыми высокими значениями квантовых выходов (в растворе) и времен жизни эмиссии (в растворе и в твердом теле) среди всех описанных в научной литературе на момент осуществления данного исследования люминесцентных шестиядерных металлокластерных комплексов; на момент выхода нашей публикации [173] в литературе не было представлено количественных значений квантовых выходов твердотельных образцов каких-либо комплексов с кластерным ядром $\{M_6X_8\}^{4+}$ ($X = Cl, Br$ или I). Более того, комплекс $[\{Mo_6I_8\}(OOC_3F_7)_6]^{2-}$ является первым примером какого бы то ни было шестиядерного кластерного комплекса иодидным лигандом в кластерном ядре, который проявляет очень интенсивную и долгоживущую люминесценцию. Наибольшие значения $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ для комплекса с ядром $\{M_6I_8\}^{4+}$ в растворе, о которых сообщалось ранее, относятся к $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}I_6]$ в ацетонитриле: 0,39 и 30 мкс соответственно [177], тогда как наибольшее время жизни эмиссии, определенное для порошкового образца, составляло 40 мкс для комплекса $[\{Mo_6I_8\}I_6]^{2-}$, встроенного в матрицу оксида кремния [181].

Дополнительные эксперименты продемонстрировали, что люминесценция аэрированных ацетонитрильных растворов бромидного и иодидного комплексов характеризуется значительно более короткими временами жизни и низкими квантовыми выходами, чем таковая деаэрированных растворов: $\tau_{эм} = 6,8$ и $2,2$ мкс для $[\{Mo_6Br_8\}(OOC_3F_7)_6]^{2-}$ и $[\{Mo_6I_8\}(OOC_3F_7)_6]^{2-}$ соответственно, $\Phi_{эм}$ для обоих комплексов менее 0,01. Данные наблюдения однозначно показывают, что возбужденные триплетные состояния этих комплексов эффективно тушатся кислородом воздуха.

В табл. 40 приведены рассчитанные для ацетонитрильных растворов комплексов $[\{Mo_6Br_8\}(OOC_3F_7)_6]^{2-}$ и $[\{Mo_6I_8\}(OOC_3F_7)_6]^{2-}$ значения констант скорости излучательной (k_r) и безызлучательной (k_{nr}) дезактивации возбужденного состояния. Значения k_r близки к известному из литературы k_r для $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ в ацетонитриле ($1,05 \cdot 10^3$ с⁻¹ [175]). В то время как значения k_{nr} заметно меньше по сравнению с $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ ($4,51 \cdot 10^3$ с⁻¹ для $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ в MeCN). Вероятной причиной данного факта является большее экранирование кластерных ядер в комплексах $[\{Mo_6X_8\}(OOC_3F_7)_6]^{2-}$ ($X = Br$ или I) разветвленными перфторбутиратными лигандами от молекул растворителя по сравнению с $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$, что приводит к менее эффективному безызлучательному затуханию эмиссии.

Одной из необычных особенностей полученных результатов являются люминесцентные свойства комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$, спектр эмиссии которого имеет существенно более узкий профиль и сильно смещен в коротковолновую область по сравнению с $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ (Рис. 134б). В частности, значение полной ширины на половине высоты (fwhm) спектра люминесценции для $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ в ацетонитриле при 298К намного меньше (2390 см^{-1}), чем для $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ или $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ ($3980\text{--}4160\text{ см}^{-1}$) (см. табл. 40). Аналогичная специфичность спектра эмиссии $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ также наблюдалась при записи спектров эмиссии порошковых образцов при комнатной температуре и при 80К (см. Рис. 135 и табл. 40.). Ранее для обоснования широких и бесструктурных спектров эмиссии $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) была предложена следующая модель, подкрепленная расчетами электронного строения комплексов: спектр люминесценции октаэдрических металлокластерных комплексов представляет собой сумму излучательных переходов с трех или четырех спин-подуровней (φ_n : $n = 1\text{--}4$ с энергией $\varphi_1 < \varphi_2 < \varphi_3 < \varphi_4$) возбужденного триплетного состояния [184, 185, 214]. В рамках данной модели, относительно узкий профиль смещенного в коротковолновую область спектра эмиссии $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ можно объяснить большим вкладом излучательных переходов с подуровней φ_n с более высокой энергией и небольшим вкладом излучательных переходов с подуровней φ_n , расположенных ниже по энергии, что приводит к гипсохромному сдвигу максимума совокупного спектра эмиссии. Согласно теоретической модели подуровней φ_n в октаэдрических шестиядерных кластерных комплексах, разработанной японскими учеными [185], излучательный переход со спинового подуровня φ_3 разрешен и, следовательно, сопровождается интенсивной эмиссией, а с подуровней φ_1 или φ_2 переходы запрещены и, соответственно, сопровождаются относительно слабой люминесценцией. Поэтому эмиссия с φ_1 и/или φ_2 в значительной степени перекрывается интенсивной эмиссией с φ_3 , что хорошо объясняет люминесцентный спектр $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$. Небольшое значение fwhm, наблюдаемое для $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ (главным образом, эмиссия с φ_3) по сравнению с $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ или $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$ (сумма эмиссий с φ_1 , φ_2 и φ_3) также может быть объяснена представленной выше моделью.

3.3.2.2. Электрохимические, спектроскопические и фотофизические свойства карбоксилатных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOCR})]^{2-}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_4\text{H}_9\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_{10}\text{H}_7, \text{C}_2\text{F}_5, \text{CF}_3$ или C_3F_7)

Нами было проведено комплексное исследование электрохимических, спектроскопических и фотофизических свойств серии карбоксилатных кластерных комплексов, описываемых общей формулой $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{COO}$ (1), $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COO}$ (2), $\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCO}$ (3),

C₆H₅COO (4), α-C₁₀H₇COO (5), C₂F₅COO (6), CF₃COO (7) или *n*-C₃F₇COO (8)), направленное на выявление возможных зависимостей указанных свойств от природы апикального лиганда [235].

На Рис. 136а показаны циклические вольтамперограммы 1–8 в ацетонитриле. Все комплексы проявляют квазиобратимое окисление и необратимое восстановление, соответствующие окислительно-восстановительные потенциалы приведенных в табл. 41.

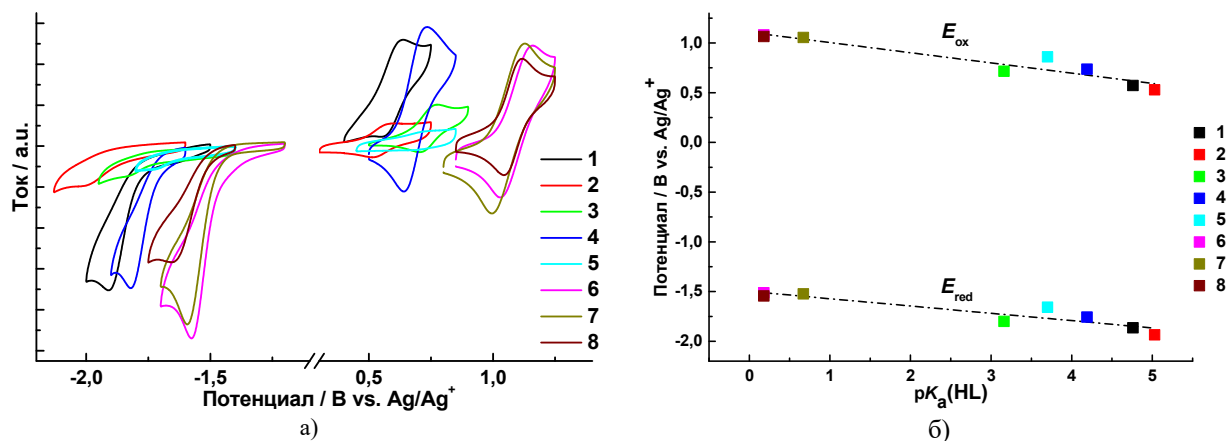


Рис. 136. Циклические вольтамперограммы $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{COO}$ (1), $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COO}$ (2), $\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCOO}$ (3), $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ (4), $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{COO}$ (5), $\text{C}_2\text{F}_5\text{COO}$ (6), CF_3COO (7) или $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}$ (8)) в ацетонитриле (а). Зависимости значений E_{ox} (сверху) и E_{red} (снизу) комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ от $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HL})$ (б)

Таблица 41

Электрохимические и спектроскопические данные для комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{COO}$ (1), $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COO}$ (2), $\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCOO}$ (3), $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ (4), $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{COO}$ (5), $\text{C}_2\text{F}_5\text{COO}$ (6), CF_3COO (7) или $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}$ (8)) в деаэрированном ацетонитриле

Комплекс	1	2	3	4	5	6	7	8
Терминальный лиганд (L)								
$\text{p}K_{\text{a}}(\text{HL})$	4,76 [318, 319]	5,03 [318]	3,16 [318, 319]	4,20 [318]	3,68 [319]	0,18 [319]	0,67 [319]	0,18 [319]
E_{ox} vs. Ag/Ag^+ , В	0,572	0,528	0,716	0,736	0,860	1,080	1,054	1,064
E_{red} vs. Ag/Ag^+ , В	-1,864	-1,936	-1,800	-1,756	-1,656	-1,512	-1,524	-1,544
$(E_{\text{ox}} - E_{\text{red}})$, В	2,436	2,464	2,516	2,492	2,516	2,592	2,578	2,608
λ_{abs} (ϵ , $10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$)	227 (6,32), 250 (4,99), 293 (1,02), 349 (0,57), 402 (0,42)	230 (8,52), 252 (7,37), 293 (1,42), 350 (0,75), 402 (0,55)	230 (8,97), 255 (11,1), 337 (0,69), 402 (0,47)	231 (19,1), 252 (14,3), 344 (0,97), 402 (0,72)	221 (18,0), 251 (4,14), 293 (4,20), 402 (0,29)	219 (9,42), 241 (6,17), 293 (0,96), 395 (0,49)	219 (12,4), 241 (7,83), 293 (1,33), 395 (0,64)	219 (8,88), 241 (6,06), 293 (0,93), 395 (0,47)

Данные, приведенные в табл. 41, демонстрируют, что варьирование L в $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ приводит к изменениям окислительных ($E_{\text{ox}}(\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}/\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{5+})$) и восстановительных ($E_{\text{red}}(\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}/\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{3+})$) потенциалов комплекса с +0,5 до +1,1 В и с -1,5 до -1,9 В соответственно. Было предположено, что окислительно-восстановительный потенциал данного комплекса может коррелировать со значением $\text{p}K_{\text{a}}$ карбоксилатного лиганда за счет изменения σ -донорной способности L к кластерному ядру $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$. На практике мы получили хорошие линейные зависимости между $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HL})$ и окислительно-восстановительным потенциалом комплекса (табл. 41), как показано на рисунке Рис. 136б.

Коэффициенты наклона графиков составляют -103 и -73 мВ/ $pK_a(\text{HL})$ для данных по E_{ox} (коэффициент корреляции (cc) = 0,891) и E_{red} (cc = 0,833) соответственно. Ранее для серии комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_4\text{L}'_2]^{4-}$ ($\text{L}' = \text{N}$ -гетероатомный лиганд) было показано, что значение $E_{\text{ox}}(\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}/\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{3+})$ возрастает с уменьшением $pK_a(\text{HL})$ [92], что хорошо согласуется с обнаруженной нами зависимостью, показанной на Рис. 136б. Поскольку уменьшение $pK_a(\text{HL})$ отражает уменьшение σ -донорной способности лиганда L , энергетический уровень ВЗМО комплекса также должен уменьшаться с уменьшением $pK_a(\text{HL})$ и, таким образом, значение E_{ox} как мера энергии ВЗМО комплекса анодно-сдвинуто в положительном направлении с уменьшением $pK_a(\text{HL})$. Насколько нам известно, о корреляции между $pK_a(\text{HL})$ и E_{red} для октаэдрических кластерных комплексов $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^n$ ($\text{M} = \text{Mo}(\text{II}), \text{W}(\text{II})$ или $\text{Re}(\text{III})$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{S}$ или Se ; $\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, N -гетероароматические или карбоксилатные лиганды, и т. д.) ранее никогда не сообщалось, следовательно наше исследование является первой демонстрацией линейной зависимости между $pK_a(\text{HL})$ и E_{red} для серии любых комплексов с общей формулой $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^n$. Увеличение значения E_{red} с уменьшением $pK_a(\text{HL})$ ясно показывает, что восстановительный потенциал комплекса, соответствующий переходу $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}/\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{3+}$ и коррелирующий с энергией НСМО, определяется электронной плотностью в ядре $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ комплекса через σ -донорную способность L . Таким образом, данные, приведенные в табл. 41 и на Рис. 136б, демонстрируют что окислительно-восстановительные характеристики $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ могут контролироваться путем изменения природы терминальных карбоксилатных лигандов L . Поскольку линейные зависимости E_{ox} и E_{red} от $pK_a(\text{HL})$ на Рис. 136б показывают, что $pK_a(\text{HL})$ влияет как на энергию ВЗМО, так и на энергию НСМО, приведенные в табл. 41 значения ($E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$), соответствующие энергетической щели ВЗМО–НСМО данного комплекса, должны отражать спектральные и фотофизические свойства комплексов.

На Рис. 137 приведены спектры поглощения ацетонитрильных растворов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$, а также увеличенная область спектра в диапазоне 350–500 нм. Длины волн максимумов поглощения (λ_{abs}) и соответствующие молярные коэффициенты поглощения (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) приведены в табл. 41. Комплексы характеризуются широкими бесструктурными полосами поглощения в области $\lambda > 350$ нм (вставка на Рис. 137) и структурированные полосы поглощения в УФ-области. Базируясь на теоретических моделях, предложенных чилийскими учеными для $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I ; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ или I) [320], поглощение описываемых здесь карбоксилатных комплексов при $\lambda > 350$ нм может быть отнесено к d–d переходам в кластерном ядре $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$. Отметим, что в видимом диапазоне спектров поглощения комплексов с нефторированными карбоксилатными лигандами не наблюдается выраженных максимумов, тогда как в комплексах с перфторированными карбоксилатами (6, 7 и 8) прорисовываются отчетливые максимумы около 395

нм (вставка на Рис. 137). Особенностью УФ-области спектров комплексов с ароматическими карбоксилатами (**3**, **4** и **5**) являются характерные относительно интенсивные полосы поглощения, связанные с π - π^* переходами в ароматических терминальных лигандах: λ_{abs} (ϵ) = 337 нм ($0,69 \cdot 10^4$) и 255 нм ($11,1 \cdot 10^4$) для **3**, 252 нм ($14,3 \cdot 10^4$) и 231 нм ($19,1 \cdot 10^5$) для **4**, 293 нм ($4,2 \cdot 10^4$) и 221 нм ($18,0 \cdot 10^4$) для **5**.

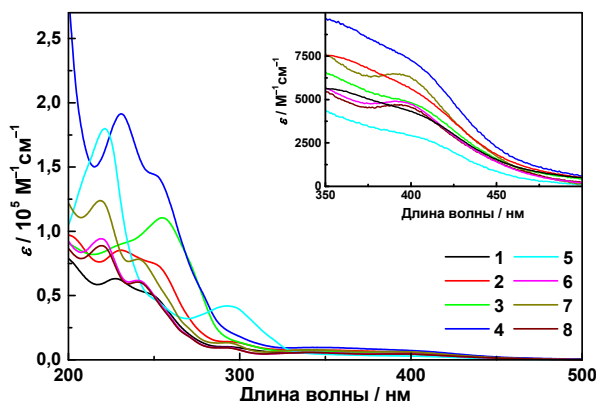


Рис. 137. Спектры поглощения комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ в ацетонитриле. Во вставке показана увеличенная область спектра от 350 до 500 нм

Соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$ характеризуются интенсивной и долгоживущей люминесценцией как в деаэрированном ацетонитриле, так и в твердом теле (Рис. 138).

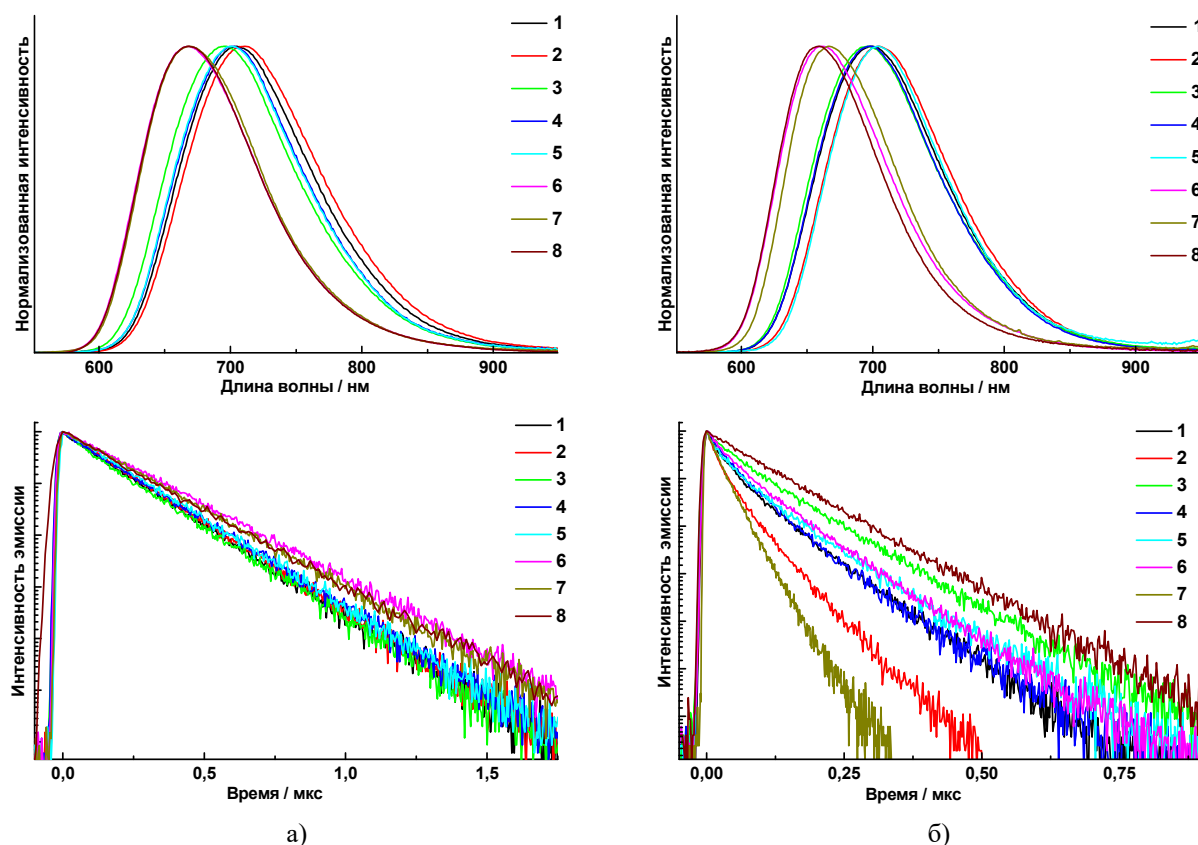

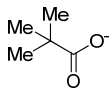


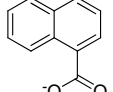
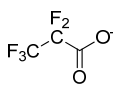

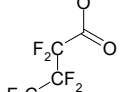


Рис. 138. Спектры люминесценции (*сверху*) и кривые затухания эмиссии (*снизу*) для $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$ (L = CH_3COO (**1**), $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COO}$ (**2**), $\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO}$ (**3**), $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ (**4**), $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{COO}$ (**5**), $\text{C}_2\text{F}_5\text{COO}$ (**6**), CF_3COO (**7**) или $n\text{-C}_7\text{F}_{15}\text{COO}$ (**8**)) в деаэрированном ацетонитриле (а) и в твердом теле (б)

Спектроскопические и фотофизические характеристики ацетонитрильных растворов и порошковых образцов солей $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$ приведены в табл. 42.

Спектроскопические и фотофизические характеристики соединений $(Bu_4N)_2\{Mo_6I_8\}L_6$
(L = CH₃COO (1), C(CH₃)₃COO (2), α -C₄H₉COO (3), C₆H₅COO (4), α -C₁₀H₇COO (5),
C₂F₅COO (6), CF₃COO (7) или *n*-C₃F₇COO (8))

Соединение	1	2	3	4	5	6	7	8
Терминальный лиганд (L)								
pK _a (HL)	4,76 [318, 319]	5,03 [318]	3,16 [318, 319]	4,20 [318]	3,68 [319]	0,18 [319]	0,67 [319]	0,18 [319]
деаэрированные ацетонитрильные растворы								
$\lambda_{эм}$, нм	705	711	696	702	701	668	668; 673[236]	668; 668 [173]
$\nu_{эм}$, 10 ³ см ⁻¹	14,18	14,06	14,37	14,25	14,27	14,97	14,97	14,97
fwhm, (см ⁻¹)	2400	2440	2430	2340	2350	2390	2390	2390; 2390 [173]
$\Phi_{эм}$	0,48	0,51	0,58	0,62	0,59	0,73	0,67; 1 ^a [236]	0,60; 0,59 ^a [173]
$\tau_{эм}$, мкс	288	285	283	299	297	353	333, 182 [236]	359; 303 [173]
$k_{гс}$, 10 ³ с ⁻¹)	1,67	1,79	2,05	2,07	1,99	2,07	2,01	1,67
$k_{пгс}$, 10 ³ с ⁻¹	1,81	1,72	1,48	1,27	1,38	0,765	0,991	1,11
порошковые образцы								
$\lambda_{эм}$, нм	699	704	696	698	704	661	667, 670 [236]	659; 659 [173]
$\nu_{эм}$, см ⁻¹	14,31	14,20	14,37	14,33	14,20	15,13	14,99	15,17
fwhm, см ⁻¹	2310	2250	2370	2290	2150	2280	2210	2170; 2170 [173]
$\Phi_{эм}$	0,18	0,16	0,34	0,30	0,18	0,32	0,13	0,36; 0,36 [173]
$\tau_{эм}$, мкс (амплитуда)	122 (0,44), 35 (0,56)	80 (0,37), 24 (0,63)	149 (0,69), 43 (0,31)	128 (0,40), 50 (0,60)	139 (0,44), 40 (0,56)	133 (0,57), 47 (0,43)	52 (0,55), 29 (0,45); 215 [236]	166 (0,64), 124 (0,36); 150 [173]

Примечание: ^a Относительный квантовый выход

В ранее опубликованной группой чешских ученых статье для комплекса $[\{Mo_6I_8\}(OOCF_3)_6]^{2-}$ (комплекс под номером 7 в нашем исследовании) в деаэрированном ацетонитриле при комнатной температуре были приведены следующие значения $\lambda_{эм}$, $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$: 673 нм, 1,0 и 182 мкс соответственно [236]. Сначала нами были определены относительные квантовые выходы комплексов 1–6 и 8 в деаэрированном ацетонитриле, используя раствор 7 в качестве стандарта с $\Phi_{эм} = 1,0$. В результате было найдено, что относительные квантовый выходы комплексов 1–5 варьируются от 0,7 до 0,9, в то время как $\Phi_{эм}$ комплекса 6 превышает 1,0, то есть больше 100%, что означает, что значение квантового выхода комплекса, используемого в качестве стандарта было определено неверно. С целью получения более достоверных результатов с помощью фотометрической интегрирующей сферы (описание установки приведено в экспериментальной части) были определены абсолютные квантовые выходы деаэрированных ацетонитрильных растворов

и аэрированных порошковых образцов комплексов **1–8**. Для комплексов **6** и **7** в деаэрированном ацетонитриле были получены значения $\Phi_{эм}$, равные 0,73 и 0,67 соответственно, а для других комплексов квантовый выход варьировал от 0,48 до 0,62 (табл. 42). Отметим, что квантовый выход комплекса **8** в ацетонитриле, определенный нами ранее ($\Phi_{эм} = 0,59$) [173], воспроизвелся в данном эксперименте: $\Phi_{эм}(\mathbf{8} \text{ в MeCN}) = 0,6$. Значение $\Phi_{эм} = 0,67$, определенное в проведенном нами исследовании, видится более достоверным, поскольку $\Phi_{эм} = 1,0$ означает, что комплекс после возбуждения испускает все поглощенные фотоны. Но для соединения с таким большим стоковым сдвигом и длительным временем жизни эмиссии (фосфоресценция) весьма вероятно, что часть энергии возбуждения будет потеряна во время переходов и изменений спиновых состояний возбужденных состояний (S_1 и/или T_1), то есть разумно ожидать, что значение $\Phi_{эм}$ будет меньше 1. Вероятной причиной того, что чешские ученые определили $\Phi_{эм} = 1,0$ (относительный квантовый выход) [236] является использование ими крезилового фиолетового в качестве стандарта, поскольку крезильовый фиолетовый имеет намного более узкий и смещенный в коротковолновую область спектр люминесценции по сравнению со спектром комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{CF}_3)_6]^{2-}$. В нашем исследовании квантовый выход определялся напрямую без какого-либо стандарта с помощью комплексной установки для определения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции, включающей в себя источник фотовозбуждения, фотометрическую сферу и многоканальный фотодетектор.

Время жизни эмиссии комплексов **1–8** в деаэрированном MeCN составляет от 283 до 359 мкс. Отметим, что для комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{CF}_3)_6]^{2-}$ (**8**) было получено несколько большее значение $\tau_{эм}$ (359 мкс), чем описано ранее (303 мкс [173]). Поскольку возбужденное триплетное состояние кластерного комплекса подвержено тушению даже незначительным количеством кислорода в растворе, определение реального $\tau_{эм}$ в общем затруднительно. Мы полагаем, что большее значение времени жизни эмиссии, полученное для раствора комплекса **8** в настоящем исследовании (359 мкс), является более точным. Аналогично, значение $\tau_{эм}$ для $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{CF}_3)_6]^{2-}$ (**7**), определенное в настоящей работе (333 мкс), вероятно, является более правильной величиной, чем указано в публикации [236] (182 мкс). Недавно были изучены и описаны люминесцентные свойства $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_2\text{F}_5)_6]$ в твердом теле [321]. Были определены значения $\lambda_{эм}$ и $\Phi_{эм}$: 650 нм и 0,35 соответственно, что близко к значениям, определенным нами для порошкового образца соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}\text{C}_2\text{F}_5)_6]$ (**6**): $\lambda_{эм} = 661$ нм и $\Phi_{эм} = 0,32$ (табл. 42).

Отмеченная выше найденная нами для карбоксилатных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ линейная зависимость окислительного и восстановительного потенциалов, а значит и энергий граничных орбиталей от $pK_a(\text{HL})$ (Рис. 136б), подразумевает и наличие возможных корреляций между $pK_a(\text{HL})$ и фотофизическими характеристиками указанных ком-

плексов. Как показано на Рис. 139, мы обнаружили линейное соотношение между энергией излучения ($\nu_{эм}$ в волновых числах) ацетонитрильных растворов комплексов $[\{Mo_6I_8\}L_6]^{2-}$ и $pK_a(HL)$, наклон графика составляет $-190 \text{ см}^{-1}/pK_a(HL)$ ($cc = 0,983$).

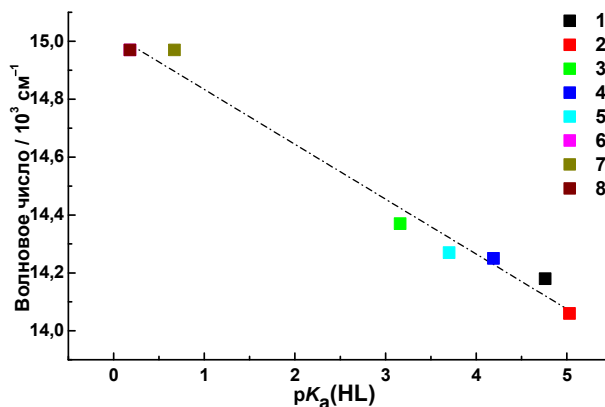


Рис. 139. Зависимость энергии эмиссии $[\{Mo_6I_8\}L_6]^{2-}$ ($L = CH_3COO$ (1), $C(CH_3)_3COO$ (2), $\alpha-C_4H_9O_2COO$ (3), C_6H_5COO (4), $\alpha-C_{10}H_7COO$ (5), C_2F_5COO (6), CF_3COO (7) или $n-C_3F_7COO$ (8)) в ацетонитриле от $pK_a(HL)$

На Рис. 140 показаны зависимости $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ деаэрированных ацетонитрильных растворов комплексов $[\{Mo_6I_8\}L_6]^{2-}$ от $pK_a(HL)$.

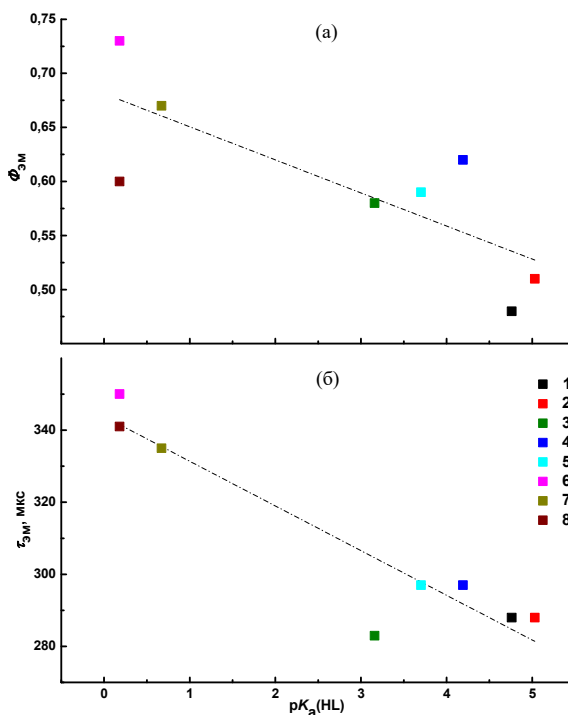


Рис. 140. Зависимости $\Phi_{эм}$ (а) и $\tau_{эм}$ (б) комплексов $[\{Mo_6I_8\}L_6]^{2-}$ ($L = CH_3COO$ (1), $C(CH_3)_3COO$ (2), $\alpha-C_4H_9O_2COO$ (3), C_6H_5COO (4), $\alpha-C_{10}H_7COO$ (5), C_2F_5COO (6), CF_3COO (7) или $n-C_3F_7COO$ (8)) в деаэрированном ацетонитриле от $pK_a(HL)$

Очевидно, что $pK_a(HL)$ непосредственно не определяет значения $\Phi_{эм}$ и/или $\tau_{эм}$ комплекса. Тем не менее, наблюдается некая корреляция между $pK_a(HL)$ и определенными для комплексов $[\{Mo_6I_8\}L_6]^{2-}$ значениями $\Phi_{эм}$ ($cc = 0,557$) и $\tau_{эм}$ комплексов ($cc = 0,861$), хотя некоторые данные значительно отклоняются от линейных зависимостей (Рис. 140). Поскольку значение $\nu_{эм}$ хорошо линейно коррелирует с $pK_a(HL)$ на (Рис. 139), правдоподобным объяснением результатов, представленных на Рис. 140 будет зависимость константы

безызлучательного перехода (k_{nr}) от энергетической щели (законы энергетической щели в соответствии с которым $\ln k_{nr}$ обратно пропорционален $\nu_{эм}$ [220, 322, 323]), поскольку значение k_{nr} напрямую связано с $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$: $\Phi_{эм} = k_r / (k_r + k_{nr}) = k_r \tau_{эм}$ и $\tau_{эм} = 1 / (k_r + k_{nr})$. На практике, зависимость $\ln k_{nr}$ от энергетической щели была описана для комплексов $[\{W_6X_8\}Y_6]^{2-}$ (X и Y = Cl, Br или I) и $[\{Re_6Q_8\}L''_nL'''_{6-n}]^z$ (Q = S, Se или Te; L'' и L''' = X, CN, SCN, фосфин, ДМФА и т. д.) [79, 133, 177, 212]. График зависимости $\ln k_{nr}$ от энергетической щели для изучаемой группы комплексов показан на Рис. 141. Наблюдаемая на Рис. 141 корреляция между $\ln k_{nr}$ и $\nu_{эм}$ ($cc = 0,701$) может частично объяснить приведенные на Рис. 140 зависимости $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ деаэрированных ацетонитрильных растворов комплексов $[\{Mo_6I_8\}L_6]^{2-}$ от $pK_a(HL)$, хотя данные по комплексам **6**, **7** и **8** с перфторированными алифатическими карбоксилатными лигандами заметно разрозненны. Таким образом, результаты обобщенные на Рис. 136б, Рис. 139, Рис. 140 и Рис. 141 убедительно демонстрируют, что окислительно-восстановительные, спектроскопические и фотофизические характеристики комплексов $[\{Mo_6I_8\}(OOCR)_6]^{2-}$ в растворе могут быть успешно "настроены" величиной pK_a терминального карбоксилатного лиганда.

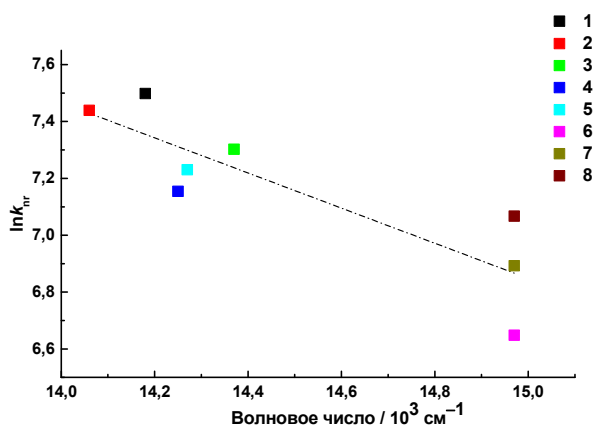


Рис. 141. График зависимости $\ln k_{nr}$ от энергетической щели для комплексов $[\{Mo_6I_8\}L_6]^{2-}$ (L = CH_3COO (**1**), $C(CH_3)_3COO$ (**2**), $\alpha-C_4H_9O_2COO$ (**3**), C_6H_5COO (**4**), $\alpha-C_{10}H_7COO$ (**5**), C_2F_5COO (**6**), CF_3COO (**7**) или $n-C_3F_7COO$ (**8**)) в деаэрированном ацетонитриле

Было высказано предположение, что электронные спектры поглощения растворов комплексов $[\{Mo_6I_8\}L_6]^{2-}$ также будут коррелировать с $pK_a(HL)$ лигандов. Однако такой корреляции нами не было выявлено.

Отметим, что наше исследование было дополнено совсем недавно опубликованной работой группы японских ученых из Хоккайдского Университета, в которой они представили систематическое изучение электрохимических и люминесцентных свойств представительной серии карбоксилатных комплексов $\{Mo_6Vr_8\}^{4+}$ и $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ [324]. Для комплексов с бромидным кластерным ядром, как и для комплексов с ядром $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ были найдены линейные зависимости окислительно-восстановительных потенциалов, а также времени жизни, квантового выхода и энергии эмиссии от $pK_a(HL)$ лигандов.

Таким образом, электрохимические и люминесцентные свойства карбоксилатных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}$ или I) напрямую зависят от значения $pK_a(\text{HL})$, уменьшение которого отражает уменьшение σ -донорной способности лиганда L . Следовательно, опираясь на знание значений pK_a карбоновых кислот, можно целенаправленно «подстраивать» физические свойства гексамолибденовых кластерных комплексов, вводя анионы выбранной кислоты во внешнее лигандное окружение кластера.

3.3.2.3. Люминесцентные свойства $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) с анионами ароматических сульфоновых кислот в качестве апикальных лигандов

Были изучены люминесцентные свойства солей гексамолибденовых галогенидных кластерных комплексов с анионами ароматических сульфоновых кислот в качестве апикальных лигандов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I ; $\text{L} = \text{OTs}$ (n -толуолсульфонат) или PhSO_3 (бензолсульфонат)) [237]. Строение комплексов схематично изображено на Рис. 142. Спектры люминесценции порошковых образцов и ацетонитрильных растворов показаны на Рис. 143 и Рис. 144, соответствующие спектроскопические и фотофизические характеристики приведены в табл. 43.

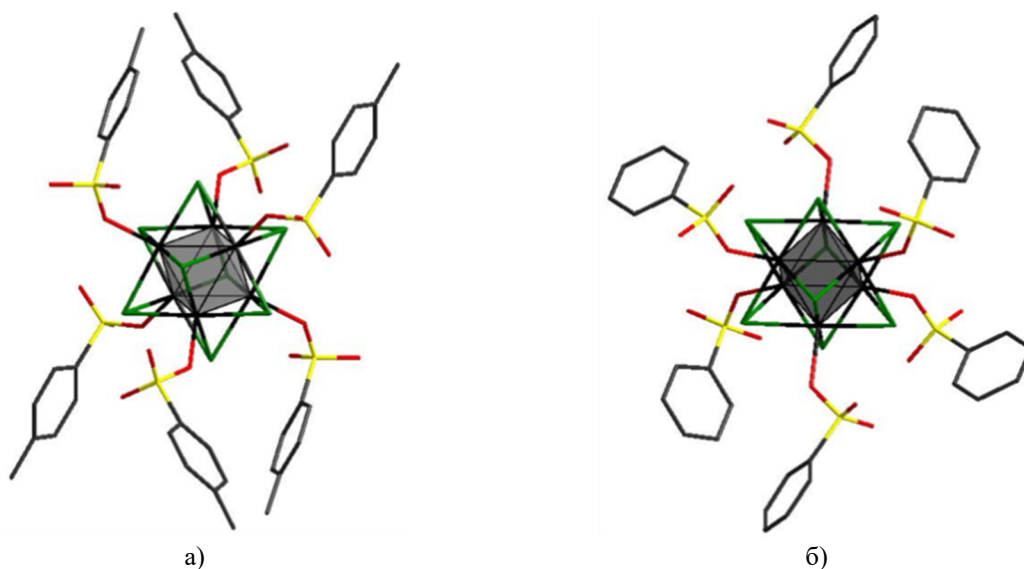


Рис. 142. Строение анионных кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ (а) и $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]^{2-}$ (б)

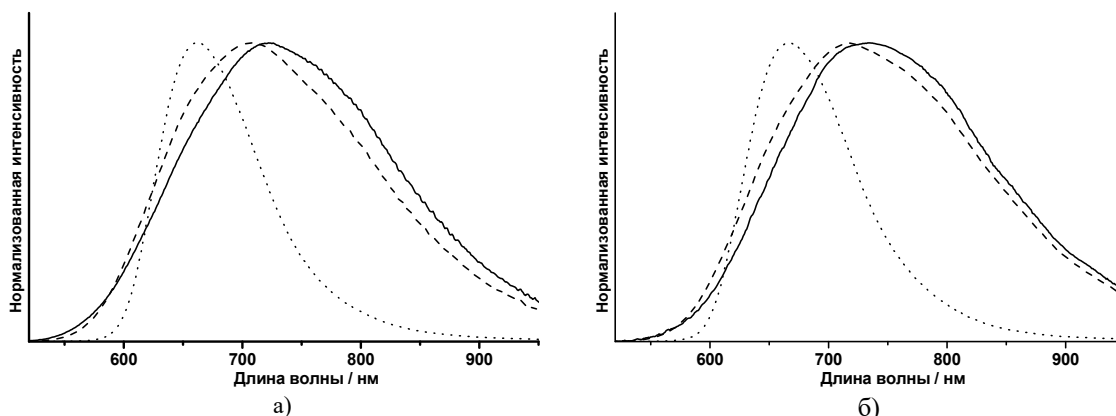


Рис. 143. Спектры люминесценции порошковых образцов (а) и ацетонитрильных растворов (б) солей $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]$ (сплошная линия), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{OTs})_6]$ (пунктирная линия) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ (точечная линия)

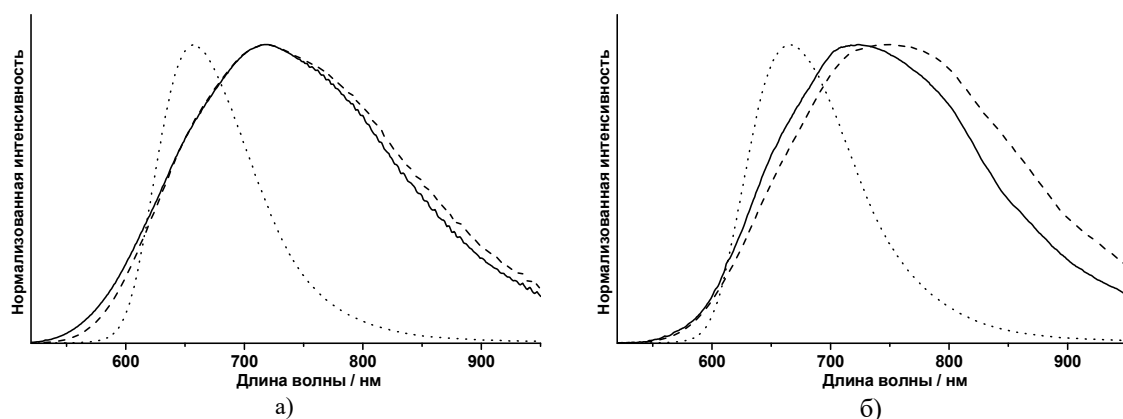


Рис. 144. Спектры люминесценции порошковых образцов (а) и ацетонитрильных растворов (б) солей $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ (сплошная линия), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ (пунктирная линия) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]$ (точечная линия)

Как видно из табл. 43, фотофизические характеристики комплексов сильно зависят от галогенидных лигандов в кластерном ядре и лишь незначительно от состава апикальных лигандов. Подобно описанным выше перфторбутиратным комплексам, комплексы с ядром $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ по сравнению с комплексами на основе $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$ или $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ имеют существенно более узкие и смещенные в коротковолновую область спектры люминесценции и характеризуются значительно большими значениями квантовых выходов (см. Рис. 143, Рис. 144 и табл. 43). Эта интересная особенность кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$, где L представляет собой остаток кислородсодержащей кислоты, была также отмечена в нескольких недавних публикациях [235, 325-327].

Таблица 43

Спектроскопические и фотофизические характеристики солей $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I ; $\text{L} = \text{OTs}$ или PhSO_3) в твердом теле и в ацетонитриле

		$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OTs})_6]$			$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_6]$		
		$\lambda_{\text{эм}}, \text{нм}$ ($\text{fwhm}, \text{см}^{-1}$)	$\tau_{\text{эм}}, \text{мкс}$ (амплитуда)	$\Phi_{\text{эм}}$	$\lambda_{\text{эм}}, \text{нм}$ ($\text{fwhm}, \text{см}^{-1}$)	$\tau_{\text{эм}}, \text{мкс}$ (амплитуда)	$\Phi_{\text{эм}}$
X = Cl	порошок	723 (~4000)	$\tau_1 = 228 (0,7)$ $\tau_2 = 174 (0,3)$	0,34	719 (~4200)	$\tau_1 = 127 (0,3)$ $\tau_2 = 75 (0,7)$	0,13
	аэрированный раствор	735 (~3850)	$\tau_1 = 5,1 (0,3)$ $\tau_2 = 1,2 (0,7)$	<0,01	723 (~4050)	$\tau_1 = 3,9 (0,4)$ $\tau_2 = 0,5 (0,6)$	<0,01
	деаэрированный раствор	735 (~3850)	$\tau_1 = 9,8 (0,2)$ $\tau_2 = 3,0 (0,8)$	<0,01	723 (~4050)	$\tau_1 = 9,2 (0,1)$ $\tau_2 = 2,6 (0,9)$	<0,01
X = Br	порошок	708 (~4100)	$\tau_1 = 185 (0,7)$ $\tau_2 = 86 (0,3)$	0,29	718 (~4350)	$\tau_1 = 124 (0,3)$ $\tau_2 = 52 (0,7)$	0,13
	аэрированный раствор	717 (~4150)	15	<0,01	750 (~4150)	13	<0,01
	деаэрированный раствор	717 (~4150)	243	0,26	750 (~4150)	179	0,17
X = I	порошок	662 (~2300)	$\tau_1 = 135 (0,6)$ $\tau_2 = 56 (0,4)$	0,44	657 (~2200)	$\tau_1 = 183 (0,6)$ $\tau_2 = 57 (0,4)$	0,62
	аэрированный раствор	667 (~2400)	5,0	0,01	665 (~2400)	5,2	0,01
	деаэрированный раствор	667 (~2400)	305	0,65	665 (~2400)	263	0,60

Спектры эмиссии для каждого соединения, как в аэрированном, так и в деаэрированном растворе, имеют идентичные профили. Деаэрированные растворы бромидных и

иодидных характеризуются значительно более высокими квантовыми выходами и более продолжительными временами жизни по сравнению с аэрированными растворами (табл. 43), что, как уже отмечалось ранее, объясняется тушением долгоживущей люминесценции шестиядерных кластерных комплексов кислородом [173, 235, 326].

Хлоридные комплексы $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{PhSO}_3)_6]^{2-}$, как и изученный ранее комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]^{2-}$, ведут себя иначе, чем их бромидный и иодидный аналоги: даже в деаэрированном ацетонитрильном растворе эти комплексы демонстрировали очень слабую и относительно короткоживущую люминесценцию, несмотря на относительно высокие значения $\tau_{\text{эм}}$ и $\Phi_{\text{эм}}$, найденные для них в твердом состоянии (табл. 43). Возможной причиной такого поведения хлоридных комплексов в растворе может быть фотоиндуцированное источником возбуждения люминесценции замещение апикальных лигандов молекулами растворителя (ацетонитрил), что косвенно подтверждается биэкспоненциальным затуханием эмиссии этих комплексов при том, что люминесценция бромидных и хлоридных аналогов в растворе затухает моноэкспоненциально.

3.3.2.4. Люминесцентные свойства тиолатного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]^{2-}$

Подобно ранее изученным кластерным комплексам молибдена с ядрами $\{\text{M}_6\text{X}_8\}^{4+}$ (X = Cl, Br или I) тиолатный комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]^{2-}$ (Рис. 145а) проявляет яркую фосфоресценцию в красной области спектра [234]. Люминесцентные спектры изучаемого комплекса, как и спектры большинства известных октаэдрических кластерных люминофоров, имеют широкий профиль, простирающийся от ~600 до более чем 1000 нм с максимумами ($\lambda_{\text{эм}}$) на 713 нм для порошкового образца и на 726 нм для ацетонитрильного раствора соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]$ (Рис. 145б). Квантовые выходы ($\Phi_{\text{эм}}$) эмиссии равны 0,04 и 0,13 для порошкового образца на воздухе и деаэрированного раствора соответственно.

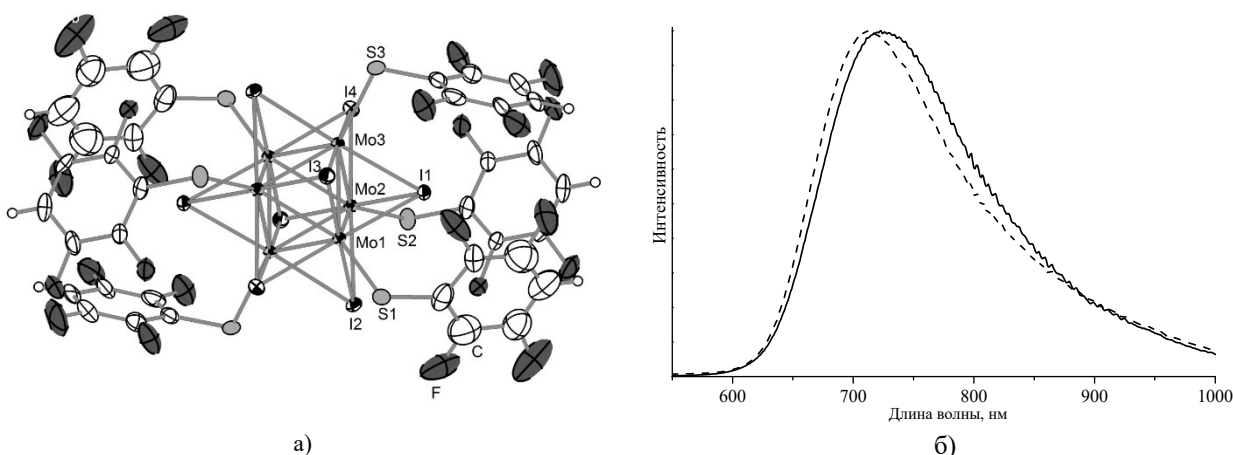


Рис. 145. Строение кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]^{2-}$ (а).

Нормализованные спектры люминесценции соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]$ в твердом теле (пунктирная линия) и в ацетонитрильном растворе (сплошная линия) (б)

Эмиссия деаэрированного ацетонитрильного раствора комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]^{2-}$ затухает моноэкспоненциально с временем жизни 179 мкс, в то

время как эмиссия порошкового образца затухает биэкспоненциально с временами жизни 39 мкс ($A = 0,4$) и 11 мкс ($A = 0,6$). Немоноэкспоненциальный характер затухания люминесценции порошкового (поликристаллического) образца может быть объяснен эффективной миграцией энергии в кристаллах, сопровождающейся ее захватом либо эмиссией в дефектах кристаллической решетки.

Как видно из сопоставления люминесцентных параметров, $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ комплекса $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(SC_6F_4H)_6]$ в деаэрированном ацетонитрильном растворе значительно выше по сравнению с порошковым образцом. Исходному кластерному комплексу $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$ в деаэрированном ацетонитриле присущи следующие фотофизические характеристики: $\Phi_{эм} = 0,16$ и $\tau_{эм} = 84$ мкс. Если значения $\Phi_{эм}$ растворов исходного кластера $[\{Mo_6I_8\}I_6]^{2-}$ и синтезированного комплекса $[\{Mo_6I_8\}(SC_6F_4H)_6]^{2-}$ сопоставимы, то $\tau_{эм}$ раствора комплекса $[\{Mo_6I_8\}(SC_6F_4H)_6]^{2-}$ более чем в 2 раза превышает таковое для аналогичного раствора $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$. Ранее была изучена люминесценция растворенных в ацетонитриле тиолатных хлоридных кластерных комплексов $[\{Mo_6Cl_8\}(SR)_6]^{2-}$ ($R = Ph, Bz, Bu, Et$). Времена жизни эмиссии тиолатных комплексов в ряду $R = Ph, Bz, Bu, Et$ уменьшаются (не линейно) с ~ 26 мкс до ~ 6 мкс, а квантовые выходы – с $\sim 0,06$ до $\sim 0,002$. Для комплекса $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$ в ацетонитриле $\Phi_{эм} = 0,19$ и $\tau_{эм} = 180$ мкс. Сопоставив значения $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$ комплексов $[\{Mo_6Cl_8\}(SR)_6]^{2-}$ с $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$, авторы сделали вывод, что замещение внешних хлоридных лигандов в $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ на тиолатные приводит к тому, что в большей степени реализуются безызлучательные релаксационные процессы в возбужденных комплексах, и, как следствие, наблюдается значительное уменьшение значений $\Phi_{эм}$ и $\tau_{эм}$. Сравнив фотофизические характеристики тиолатных комплексов $[\{Mo_6Cl_8\}(SR)_6]^{2-}$ с $[\{Mo_6I_8\}(SC_6F_4H)_6]^{2-}$, можно заключить, что переход от $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$ к $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ и введение атома фтора в S-донорный лиганд приводят к обратному эффекту, а именно, к значительному увеличению времени жизни люминесценции комплекса с тиолатными фторсодержащими лигандами $HC_6F_4S^-$ по сравнению с исходным иодидным комплексом.

3.4. Прикладной потенциал люминесцентных октаэдрических металлокластерных комплексов

3.4.1. Полимерные материалы, допированные октаэдрическими металлокластерными люминофорами

3.4.1.1. Сополимеризация метилметакрилата с кластерным комплексом $[\{Re_6Se_8\}(TBP)_4(MAC)_2]$

Технологии освещения и отображения являются классическими областями применения для люминесцентных материалов. Преимущественным способом использования лю-

минесцентных химических соединений в указанных технологиях является их включение в стабильную матрицу, вследствие чего включение неорганических объектов в полимерные матрицы стало интенсивным полем исследований, направленных на разработку новых функциональных материалов, сочетающих свойства неорганических соединений (магнитных, электронных, оптических и др.) с технологичностью полимеров. Основными сложностями при получении таких гибридных материалов являются предотвращение разделения фаз и агрегации неорганических веществ в матрице, для чего были исследованы несколько стратегий. Например, были предложены: генерация материала *in situ*, инкапсуляция поверхностно-активного вещества или функционализация неорганического люминофора полимеризуемой мономерной единицей [328]. Хотя в литературе можно найти множество примеров, в которых в полимеры в качестве излучающих люминофоров включены квантовые точки [329-331], ZnO [332-334], полиоксометаллаты [335-338] или катионы редкоземельных металлов [339-342], на момент начала наших работ (2009-2010 годы) наблюдался недостаток высокоустойчивых неорганических или органических люминофоров, которые эффективно излучают в красном и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах. Насколько нам известно, два класса фосфоресцентных комплексов использовались до 2009 года в качестве излучателей в этой области спектра:

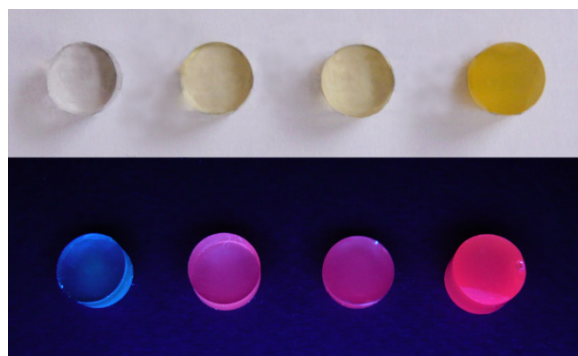
- 1) комплексы трехвалентных катионов лантаноидов (Ln^{3+}) с хромофорными лигандами, сенсibiliзирующими перенос энергии возбуждения на катионы лантаноидов [341]. Например, была описана смесь полистирола с Nd(III), проявляющая фотолюминесценцию в растворе между 850 до 1150 нм, с квантовым выходом эмиссии 0,0024 [343]. Хотя комплексы лантанидов интересны из-за их резкой f-f полосы эмиссии, их $\Phi_{\text{эм}}$ в красном и ближнем инфракрасном диапазоне обычно низки ($< 0,005$), и поэтому их использование в качестве люминофоров весьма ограничено [344-346];
- 2) ко второму классу относится, например, комплекс Pt(II) с металлопорфирином, излучающий на 765 нм с $\Phi_{\text{эм}} = 0,7$ [347], что являлось самым высоким значением квантового выхода эмиссии, о котором на тот момент сообщалось. Также были описаны сильно люминесцирующие пленки, полученные термолизом тиолатных комплексов золота в полимерной матрице. Хотя люминесцентные центры не были четко идентифицированы, было определено значение квантового выхода эмиссии, равное 0,08, и указано, что максимум спектра приходится на 620-640 нм [348].

Октаэдрические металлокластерные комплексы, характеризующиеся высокой устойчивостью и яркой люминесценцией, широкий спектр которой простирается от ~550 до более чем 950 нм, с микросекундными временами жизни могут быть рассмотрены в качестве альтернативных люминофоров для получения полимерных материалов. Соли $A_n[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{X}_6]$ ($A = \text{Bu}_4\text{N}$ или Cs ; $n = 3$ или 4 ; $\text{Q} = \text{S}$ или Se ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br или I) представляют

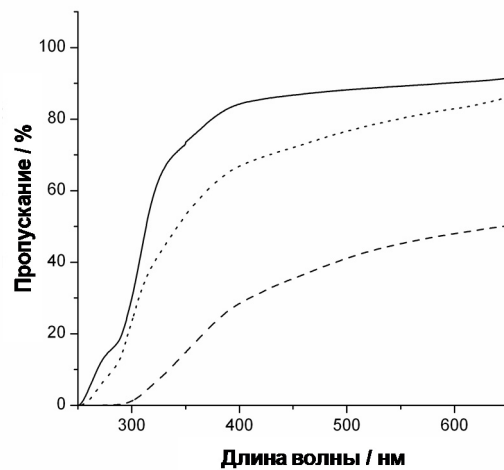
собой стандартные исходные соединения для растворной химии Re_6 кластеров [89-91, 94, 172, 240]. Реакционная способность и селективная функционализация халькогалогенидов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{X}_6]^{n-}$ хорошо изучены. Было описано введение монофункционализованного гексарениевого кластерного комплекса в боковую цепь полистирольных нитей путем сополимеризации между стиролом и винилпиридином, координированным к кластеру [100], однако люминесцентные свойства данного вещества изучены не были. Основываясь на недавно полученных результатах по селективной функционализации гексарениевых кластерных комплексов карбоновыми кислотами [216], была поставлена задача: разработать новые гибридные полимеры, содержащие октаэдрические кластерные комплексы рения, и исследовать люминесцентные свойства полученных гибридов. Из большого количества методов внедрения неорганических частиц в полимерные матрицы была выбрана концепция, заключающаяся в сополимеризации органических мономеров с неорганическими соединениями, функционализированными метакриловой кислотой (НМАС) [349-357]. Для реализации данного подхода нами был получен комплекс $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ (**LIX**), метод синтеза, характеристика и физико-химические свойства которого описаны ранее в соответствующих разделах данной диссертационной работы. Полиметилметакрилат (РММА) был выбран из-за его превосходных оптических свойств (прозрачности от ближнего ультрафиолетового до ближнего инфракрасного диапазона), хороших механических свойств, термической стабильности, водостойкости и легкого формования.

С целью изучения физико-химических и оптических свойств путем радикальной сополимеризации метилметакрилата (ММА) с различным количеством кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ (**LIX**) были получены несколько полимерных образцов, допированных гексарениевым кластерным комплексом (далее будет использоваться обозначение Re_6 -РММА) [256]. Порошкообразные образцы получали полимеризацией **LIX** (1 мас.%) и ММА в присутствии инициатора полимеризации азобисизобутиронитрила (AIBN, 0,5 мас.%) в хлористом метиле (растворный метод). Также для сравнения аналогичным образом был синтезирован чистый РММА. Кроме того, для иллюстрации синергии между технологичностью и прозрачностью органической матрицы и яркой люминесценцией Re_6 кластерного комплекса были получены несколько объемных полимерных образцов, сформированных в виде таблеток диаметром ~ 1 см и толщиной $\sim 0,3$ см. Таблетированные образцы были получены нагреванием (60°C , 24 часа) смеси ММА (1,5 г), **LIX** (мас.% = 0, 0,025, 0,05 и 0,1) и AIBN (0,5 мас.%) без какого-либо растворителя (прямой метод). Максимальное количество кластера в образце было ограничено 0,1 мас.% из-за его плохой растворимости в чистом ММА, что приводило к потере прозрачности образца (Рис. 146). Отметим, что попытки получить аналогичным образом полимерные образцы с комплексом $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$ вместо $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ (**LIX**) оказались без-

успешны: комплекс $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$ в процессе полимеризации отделяется от РММА и аккумулируется на дне пробирки. Это доказывает, что предварительная функционализация кластера полимеризуемыми группами является обязательной стадией для получения однородного материала. Во всех случаях полученные сополимеры растворимы в органических растворителях, а следовательно не полностью сшиты.



а)



б)

Рис. 146. Фотографии таблетированных образцов РММА и Re_6 -РММА (сверху: при дневном освещении; снизу: при облучении УФ светом 365 нм); содержание кластера (слева направо): 0, 0,025, 0,05 и 0,1 мас.%. (а).

Спектры пропускания таблетированных образцов: чистый РММА (сплошная линия), РММА + 0,025 мас.% соединения **LIX** (точечная линия) РММА + 0,05 мас.% **LIX** (пунктирная линия) ((б))

Колебательные спектры, записанные для чистых образцов РММА и сополимеров Re_6 -РММА, были весьма схожи из-за низкого содержания кластера Re_6 в образцах. Однако сополимеризация между **LIX** и ММА подтверждается отсутствием в спектрах сополимеров полос колебаний $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ при 1650 см^{-1} для **LIX** и 1642 см^{-1} для ММА. Кроме того, в ароматической области ^1H ЯМР-спектров сополимеров Re_6 -РММА присутствуют сигналы протонов пиридиновых лигандов кластерного комплекса.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА) и гель-проникающая хроматография (ГПХ), выполненные для всех образцов, показали, что, независимо от способа синтеза, введение кластерного комплекса в полимер, несмотря на его сшивающую способность, привело к незначительному изменению физико-химических и термомеханических свойств полимерной матрицы (табл. 44), что объясняется, по-видимому, низким содержанием кластера. Среднечисловые молекулярные массы (M_n) образцов, измеренные посредством ГПХ с использованием ТГФ в качестве элюента и полистирола в качестве стандарта, показали некоторую зависимость от метода синтеза полимера (то есть, растворный или прямой метод) и находились в диапазоне 64000–181000, тогда как полидисперсность (PD) варьировалась от 2,28 до 2,99. Отметим, что в случае использования растворного метода значения M_n и PD для чистого РММА и для сополимеров с кластером были почти идентичны, показывая, что реакционная способность кластерного комплекса **LIX** сравнима с ММА. Кроме того, температура разло-

жения ($T_d \approx 370^\circ\text{C}$) и температура стеклования ($T_g \approx 110^\circ\text{C}$ для таблеток) были почти одинаковыми независимо от наличия или отсутствия кластерного комплекса в полимере, что свидетельствует о том, что количество кластера в таблетированных образцах является достаточно низким, чтобы предотвратить значительные изменения физических свойств сополимеров относительно чистого РММА. Таким образом, полученные сополимеры сохраняют технологичность РММА. Тем не менее, незначительные изменения наблюдаются в кривых ДСК порошкообразных образцов, для которых количество инкорпорированного кластерного комплекса (1 мас.%) значительно выше, чем для таблетированных образцов (максимум 0,1 мас.%): включение Re_6 кластера индуцирует небольшой сдвиг значения T_g (с 122 до 128°C для чистого и допированного РММА соответственно).

Таблица 44

Свойства полученных полимеров

Образец	Содержание кластера, мас.%	M_n	PD	T_d , °C	T_g , °C
РММА (порошок)	0	64700	2,37		122
Re_6 -РММА (порошок)	1	64000	2,38		128
РММА (таблетка)	0	165000	2,99		
Re_6 -РММА (таблетка 1)	0,025	181000	2,49	362	112
Re_6 -РММА (таблетка 2)	0,05	85200	2,28	367	111
Re_6 -РММА (таблетка 3)	0,1	102000	2,58	360	110

Несмотря на низкое содержание, люминесцентные свойства кластера хорошо сохраняются в полимерной матрице. Все образцы излучают ярко-красную фосфоресценцию при возбуждении в любой точке полосы поглощения кластера (300–550 нм). При изучении люминесцентных свойств полученных гибридных материалов были записаны спектры эмиссии, которые имели профиль с максимумом на 710 нм (Рис. 147а). Спектроскопические и фотофизические характеристики допированных кластерными комплексами полимерных материалов, а также исходного кластерного комплекса [$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2$] (**LIX**) приведены в табл. 45. Затухание эмиссии полимерных образцов описывается трехэкспоненциальной функцией. Если компоненты τ_1 и τ_2 объясняются вкладом в люминесценцию *цис*- и *транс*-изомеров комплекса [$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2$], то причина наличия третьего компонента (τ_3) в затухании эмиссии не является очевидной.

Таблица 45

Спектроскопические и фотофизические характеристики комплекса LIX и сополимеров Re_6 -РММА

Образец	$\lambda_{\text{эм}}$, нм	τ_1 , мкс (A_1)	τ_2 , мкс (A_2)	τ_3 , мкс (A_3)	$\Phi_{\text{эм}}$
Комплекс LIX в деаэрированном CH_2Cl_2	715	17,0 (0,81)	0,8 (0,19)	–	0,12
Порошковый образец комплекса LIX	710	7,9 (0,17)	1,8 (0,36)	0,30 (0,47)	0,06
Re_6 -РММА (порошок, 1 мас.% кластера)	710	13,0 (0,25)	3,9 (0,40)	0,60 (0,35)	0,07
Re_6 -РММА (таблетка, 0,025 мас.% кластера)	715	13,3 (0,22)	4,2 (0,30)	0,25 (0,48)	0,07
Re_6 -РММА (таблетка, 0,05 мас.% кластера)	715	12,8 (0,18)	3,6 (0,20)	0,14 (0,62)	0,07
Re_6 -РММА (таблетка, 0,1 мас.% кластера)	710	11,6 (0,20)	3,7 (0,30)	0,17 (0,50)	0,08

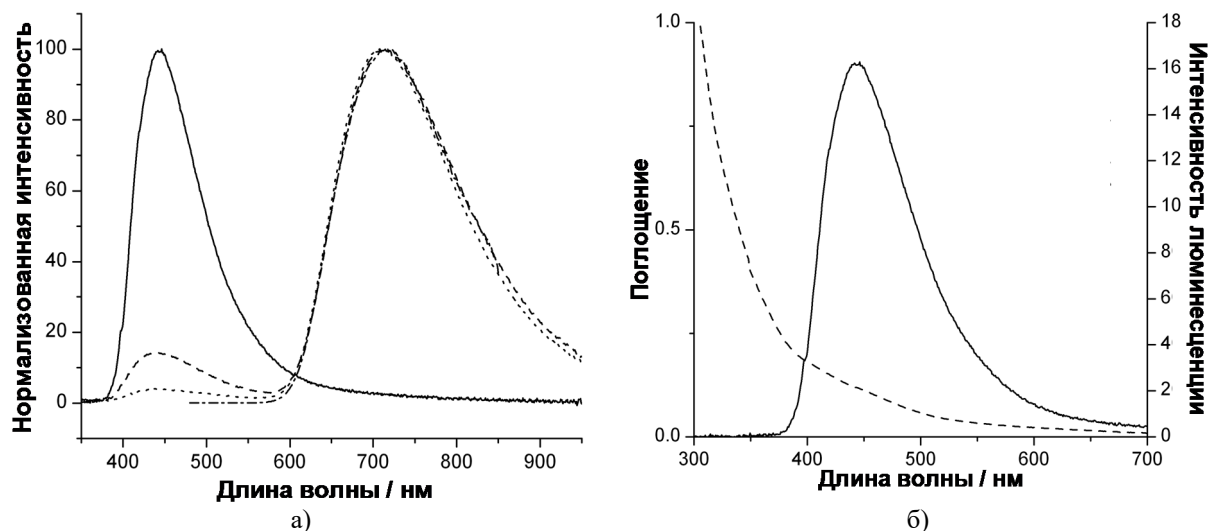


Рис. 147. Спектры люминесценции таблетированных образцов чистого РММА (сплошная линия), Re_6 -РММА с содержанием кластера 0,025 мас.% (пунктирная линия) и 0,05 мас.% (точечная линия) (а). Спектр эмиссии чистого (сплошная линия) и спектр поглощения **LIX** (пунктирная линия) (б)

Как показано на Рис. 147, облучение чистого РММА светом с длиной волны 355 нм приводит к слабой синей фотоэмиссии. Ранее мексиканские ученые продемонстрировали, что чистый сополимер РММА и РААс (полиакриловая кислота) люминесцирует в синей области спектра, и что в сополимерах Er^{3+} -РММА:РААс наблюдается излучательный перенос энергии [358]. Поскольку в сополимерах Re_6 -РММА спектр эмиссии РММА перекрывается со спектром поглощения кластерного комплекса на (Рис. 147б), может реализовываться взаимодействие между самой матрицей РММА и кластером. Сравнение спектров люминесценции чистого РММА и Re_6 -РММА, записанных в аналогичных условиях (Рис. 147а), указывает на уменьшение интенсивности люминесценции матрицы при увеличении концентрации кластера в матрице, что подтверждает излучательный перенос энергии с РММА на кластер. Такой перенос энергии может быть источником компонента τ_3 в затухании эмиссии гибридов Re_6 -РММА. Эмиссия матрицы не полностью переносится на кластер, что может объяснить снижение квантового выхода эмиссии внедренного в РММА кластерного комплекса по сравнению со значением Φ_m , определенным для **LIX**. Однако, несмотря на это снижение, полученные нами сополимеры Re_6 -РММА на момент подготовки публикации являлись одними из самых ярких полимеров, люминесцирующих в красной и ближней инфракрасной областях спектра. Отметим, что полимерные образцы Re_6 -РММА сохранили свои фотофизические характеристики после 9 месяцев хранения при обычных условиях (без изоляции от света в условиях естественной атмосферы), что свидетельствует о их высокой стабильности во времени.

Таким образом, комплекс $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ был успешно сополимеризован с метилметакрилатом. Низкое содержание кластерного комплекса в полимере обеспечивает сохранность технологических свойств чистого РММА. Было показано, что люминесцентные свойства $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ сохраняются в органической матрице с квантовым

выходом эмиссии $\sim 0,07$. Стоит отметить, что это значение сохраняется в течение длительного времени (по меньшей мере в течение 9 месяцев) и является одним из самых высоких квантовых выходов фотолюминесценции, о которых сообщалось до данной работы для допированных неорганическими соединениями полимеров, люминесцирующих в красной и ближней инфракрасной областях спектра.

В отличие от описанного выше полимеризуемого комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ (**LIX**) соединения **LX** и **LXI** имеют достаточно хорошую растворимость в хлорированных растворителях (до ~ 15 мг/мл), и поэтому они могут быть использованы для получения сополимеров с большим, чем **LIX**, содержанием кластерного комплекса в матрице путем сополимеризации с органическими мономерами, используя растворные методы.

3.4.1.2. Сополимеры $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) с метилметакрилатом, стиролом и винилкарбазолом

По аналогии с сополимером метилметакрилата с $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ посредством иницированной AIBN радикальной полимеризации были получены сополимеры (в виде порошковых образцов) метилметакрилата, стирола и винилкарбазола с комплексами $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{TBP})_4(\text{VB})_2]$ ($\text{Q} = \text{S}$ в **LX** или $\text{Q} = \text{Se}$ в **LXI**) (см. схема на Рис. 148) [257]. В частности, были получены:

- 1) один образец полиметилметакрилата (PMMA) без кластерного комплекса и семь порошковых образцов, представляющих собой сополимеры метилметакрилата с кластерными комплексами **LX** и **LXI**, для которых использовались обозначения **LX**¹⁰@PMMA, **LXI**¹⁰@PMMA, **LXI**^{12,5}@PMMA, **LXI**²⁰@PMMA, **LXI**³⁰@PMMA, **LXI**⁴⁰@PMMA, **LXI**¹⁰⁰@PMMA, где числовое значение, приведенное над соответствующим кластерному комплексу номером, означает загрузку данного комплекса (в мг) на 1 мл метилметакрилата;
- 2) один образец полистирола (PS) без кластерного комплекса и восемь порошковых образцов, представляющих собой сополимеры стирола с кластерными комплексами **LX** и **LXI**: **LX**⁵@PS, **LX**¹⁰@PS, **LX**²⁵@PS, **LX**¹⁰⁰@PS, **LXI**⁵@PS, **LXI**¹⁰@PS, **LXI**²⁵@PS, **LXI**¹⁰⁰@PS, где числовое значение, приведенное над соответствующим кластерному комплексу номером, означает загрузку данного комплекса (в мг) на 1 мл стирола;
- 3) один образец поли-N-винилкарбазола (PVK) без кластерного комплекса и четырнадцать порошковых образцов, представляющих собой сополимеры N-винилкарбазола с кластерными комплексами **LX** и **LXI**: **LX**^{0,5}@PVK, **LX**¹@PVK, **LX**²@PVK, **LX**⁵@PVK, **LX**¹⁰@PVK, **LX**²⁰@PVK, **LX**¹⁰⁰@PVK, **LXI**^{0,5}@PVK, **LXI**¹@PVK, **LXI**²@PVK, **LXI**⁵@PVK, **LXI**¹⁰@PVK, **LXI**²⁰@PVK, **LXI**¹⁰⁰@PVK, где числовое значение, приведенное над соответствующим кластерному комплексу номером, означает загрузку данного комплекса (в мг) на 1 г N-винилкарбазола.

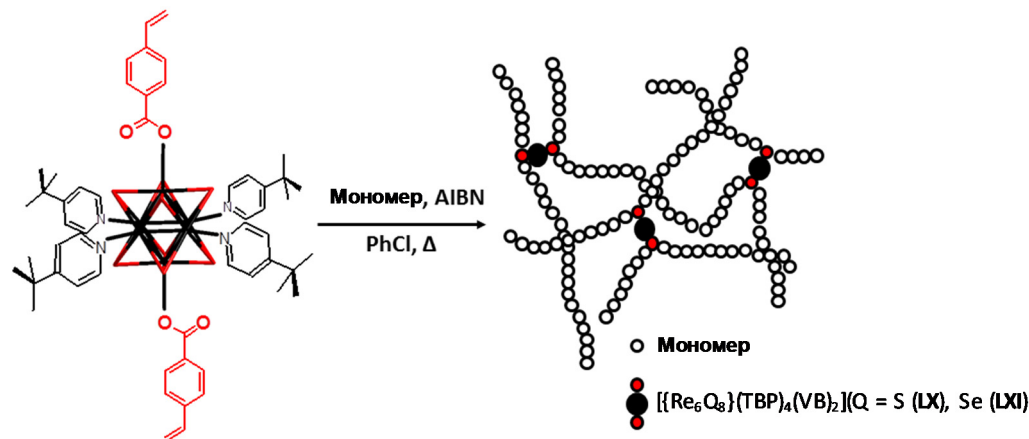


Рис. 148. Схема получения гибридных полимерных материалов с комплексами LX и LXI

Хлорбензол был выбран в качестве растворителя не только из-за его высокой температуры кипения и способности растворять LX и LXI, но также из-за его некоординирующего характера, что обеспечивало сохранность внешнего лигандного окружения кластерных комплексов LX и LXI во время реакции полимеризации. Максимальное количество кластерных комплексов в матрице было ограничено 10 мас.%, поскольку сополимеры с более высоким содержанием кластеров имели низкую растворимость, видимо, из-за большого количества образующихся сшивок молекул полимера. Оптимальное время реакции при 70°C было определено как 18 ч для PMMA, 24 ч для PS и 72 ч для PVK систем, так как по истечении данных временных отрезков как ГПХ, так и ЯМР-спектроскопия показали только следовые количества остаточного мономера, что свидетельствует о практически полной конверсии мономера. Полимерные продукты были получены упариванием растворителя и затем растворены в толуоле с образованием прозрачных окрашенных растворов. Последующая изоляция осуществлялась осаждением метанолом.

Чтобы удостовериться, что 4-винилбензоатные лиганды действительно участвуют в реакции сополимеризации, был проведен контрольный эксперимент, в котором вместо LX в реакции сополимеризации с MMA использовали 5 мас.% $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$. Продукт этой реакции после растворения не давал прозрачного раствора в толуоле или ТГФ, а ^1H ЯМР-спектр выделенного осадка был идентичен исходному $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$.

Полученные полимеры, содержащие кластерные комплексы LX и LXI, хорошо растворимы в различных органических растворителях, в том числе в тех, в которых исходные кластерные соединения LX и LXI нерастворимы (например, ТГФ и толуол). Это является косвенным доказательством как успешной сополимеризации комплексов LX и LXI с соответствующими мономерами, так и того факта, что степень сшивания молекул полимера, которое неизбежно реализуется из-за наличия двух полимеризуемых лигандов апикулярном окружении кластерных комплексов, недостаточна для получения нерастворимых сшитых полимеров [359, 360]. Растворимость позволила характеризовать полученные материалы с помощью ГПХ с использованием ТГФ в качестве элюента. Приведенные в табл. 46 ре-

ультаты ГПХ показывают, что средние молекулярные массы полимеров, содержащих кластерные комплексы LX или LXI, близки к тем, которые определены для эталонных образцов PMMA, PS и PVK.

Таблица 46

Данные термического анализа и молекулярные массы сополимеров $n^x@PM$ (где n – номер кластерного комплекса (LX или LXI); x – содержание кластера (мг) на 1 мл (MMA или стирола) или на 1 г (N-винилкарбазол); PM – органический полимер) и соответствующих чистых полимеров

Образец	T_g , °C	T_d , °C	M_n
PMMA	111	278	22800
LX ¹⁰ @PMMA	90	270	24300
LXI ¹⁰ @PMMA	110	269	23800
LXI ^{12,5} @PMMA	127	287	23700
LXI ²⁰ @PMMA	109	267	24500
LXI ³⁰ @PMMA	110	276	23300
LXI ⁴⁰ @PMMA	110	286	26400
LXI ¹⁰⁰ @PMMA	–	260	19800
PS	110	363	11500
LX ⁵ @PS	100	367	10500
LX ¹⁰ @PS	104	381	9500
LX ²⁵ @PS	119	381	11600
LX ¹⁰⁰ @PS	100	390	9000
LXI ⁵ @PS	96	383	11700
LXI ¹⁰ @PS	83	378	11800
LXI ²⁵ @PS	80	382	10900
LXI ¹⁰⁰ @PS	107	389	8900
PVK	222	410	33400
LX ⁵ @PVK	227	380	26100
LX ¹⁰ @PVK	229	402	29400
LX ²⁰ @PVK	227	406	30300
LX ¹⁰⁰ @PVK	235	390	25300
LXI ⁵ @PVK	233	406	28200
LXI ¹⁰ @PVK	230	415	28600
LXI ²⁰ @PVK	237	393	28800
LXI ¹⁰⁰ @PVK	228	413	26200

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) показали, что введение кластерных комплексов привело лишь к незначительным изменениям термических свойств полимерных материалов, что следует из близости значений T_g и T_d , определенных для всех кластерсодержащих образцов, значениям, которые были получены для чистых полимеров (табл. 46).

ИК-спектры, записанные для чистых полимеров и гибридных материалов, также были очень похожи из-за относительно низкой концентрации кластерных комплексов в образцах. Однако в ароматической области ¹H ЯМР-спектров отчетливо проявлялись сигналы протонов пиридиновых лигандов кластерных комплексов и сигнал *трет*-бутильной

группы при 1,19 м.д., и интенсивность этих сигналов возрастала с ростом содержания кластерного комплекса в полимере.

Порошковые образцы гибридных материалов (PMMA, PS и PVK) проявляют долгоживущую эмиссию в области от 550 до более, чем 950 нм (табл. 47 и Рис. 149), которая обеспечивается сополимеризованными кластерными комплексами **LX** и **LXI**. Это означает, что, независимо от мономера, во время реакции полимеризации кластерные комплексы полностью сохраняют свои фотолюминесцентные свойства и их химическую целостность, то есть в процессе не происходит значительных изменений в химическом окружении кластера.

Таблица 47

Спектроскопические и фотофизические характеристики комплексов LX и LXI и сополимеров $n^x@PM$

Образец	$\lambda_{эм}$, нм	$\Phi_{эм}$	$\tau_{эм}$, мкс (амплитуда)
LX в деаэрированном CH_2Cl_2 / в твердом теле	710 / 705	0,08 / 0,05	15,4 / $\tau_1 = 9,7$ (0,3) и $\tau_2 = 2,5$ (0,7)
LXI в деаэрированном CH_2Cl_2 / в твердом теле	710 / 705	0,10 / 0,07	15,9 / $\tau_1 = 9,7$ (0,6) и $\tau_2 = 2,9$ (0,4)
LX ¹⁰ @PMMA	~710	0,06	$\tau_1 = 16,4$ (0,5); $\tau_2 = 8,8$ (0,5)
LXI ¹⁰ @PMMA	~710	0,07	$\tau_1 = 14,4$ (0,7); $\tau_2 = 5,0$ (0,3)
LXI ^{12,5} @PMMA	~710	0,08	$\tau_1 = 14,1$ (0,6); $\tau_2 = 5,7$ (0,4)
LXI ²⁰ @PMMA	~710	0,08	$\tau_1 = 14,3$ (0,6); $\tau_2 = 5,5$ (0,4)
LXI ³⁰ @PMMA	~710	0,08	$\tau_1 = 13,9$ (0,6); $\tau_2 = 4,5$ (0,4)
LXI ⁴⁰ @PMMA	~710	0,07	$\tau_1 = 14,3$ (0,6); $\tau_2 = 5,7$ (0,4)
LXI ¹⁰⁰ @PMMA	~710	0,07	$\tau_1 = 14,3$ (0,6); $\tau_2 = 5,6$ (0,4)
LX ²⁵ @PS	~710	0,07	$\tau_1 = 16,5$ (0,3); $\tau_2 = 8,1$ (0,7)
LX ¹⁰⁰ @PS	~710	0,07	$\tau_1 = 14,7$ (0,3); $\tau_2 = 7,1$ (0,7)
LXI ⁵ @PS	~710	0,08	$\tau_1 = 13,0$ (0,4); $\tau_2 = 6,2$ (0,6)
LXI ¹⁰ @PS	~710	0,09	$\tau_1 = 13,9$ (0,4); $\tau_2 = 5,6$ (0,6)
LXI ²⁵ @PS	~710	0,09	$\tau_1 = 12,6$ (0,4); $\tau_2 = 5,8$ (0,6)
LXI ¹⁰⁰ @PS	~710	0,07	$\tau_1 = 11,2$ (0,4); $\tau_2 = 4,8$ (0,6)
LX ^{0,5} @PVK	~420, ~710	0,03 ^a	–
LX ¹ @PVK	~420, ~710	0,03 ^a	–
LX ² @PVK	~420, ~710	0,04 ^a	–
LX ¹⁰ @PVK	~420, ~710	0,04 ^a	$\tau_1 = 7,8$ (0,02); $\tau_2 = 1,5$ (0,01); $\tau_3 = 0,094$ (0,97)
LXI ^{0,5} @PVK	~420, ~710	0,04 ^a	–
LXI ¹ @PVK	~420, ~710	0,04 ^a	–
LXI ² @PVK	420, ~710	0,05 ^a	$\tau_1 = 8,3$ (0,02); $\tau_2 = 1,7$ (0,01); $\tau_3 = 0,10$ (0,970)
LXI ¹⁰ @PVK	~420, ~710	0,04 ^a	$\tau_1 = 9,2$ (0,02); $\tau_2 = 1,9$ (0,01) $\tau_3 = 0,10$ (0,97)
PVK	~420	–	–

Примечание: ^a Квантовый выход рассчитывался для эмиссии в диапазоне от 600 до 950 нм

Отметим, что квантовые выходы эмиссии, а также время жизни возбужденных состояний для гибридных материалов PMMA и PS, содержащих либо **LX**, либо **LXI**, выше, чем для аэрированных растворов в хлористом метиле и порошкообразных образцов комплексов и близки к значениям, определенным для деаэрированных растворов **LX** и **LXI** (табл. 47), что свидетельствует о сильном экранирующем эффекте, который полимерные матрицы PMMA и PS обеспечивают против тушения фосфоресценции, связанной с кластерным ядром $\{Re_6Q_8\}^{2+}$, молекулярным кислородом.

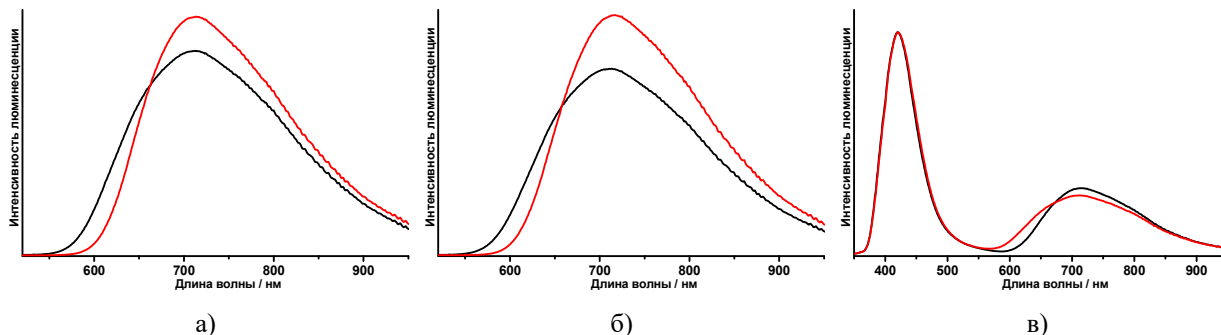


Рис. 149. Спектры эмиссии сополимеров **LX** (черная линия) и **LXI** (красная линия) с: PMMA (на примере $LX^{10}@PMMA$ и $LXI^{10}@PMMA$) (а); PS (на примере $LX^{25}@PS$ и $LXI^{25}@PS$) (б) и PVK (на примере $LX^{10}@PVK$ и $LXI^{10}@PVK$) (в)

Для сополимеров на основе PVK наблюдаются два максимума эмиссии, которые связаны с флуоресценцией PVK (~420 нм) и фосфоресценцией кластерных комплексов (~710 нм) (табл. 47). Кроме того, спектр люминесценции PVK перекрывается со спектрами поглощения кластеров **LX** и **LXI** (Рис. 150а), что делает возможным перенос энергии с PVK на кластерный комплекс. Действительно, повышение содержания кластерного комплекса в PVK влечет за собой увеличение отношения интенсивности эмиссии в красной области спектра к интенсивности в синей области (Рис. 150б).

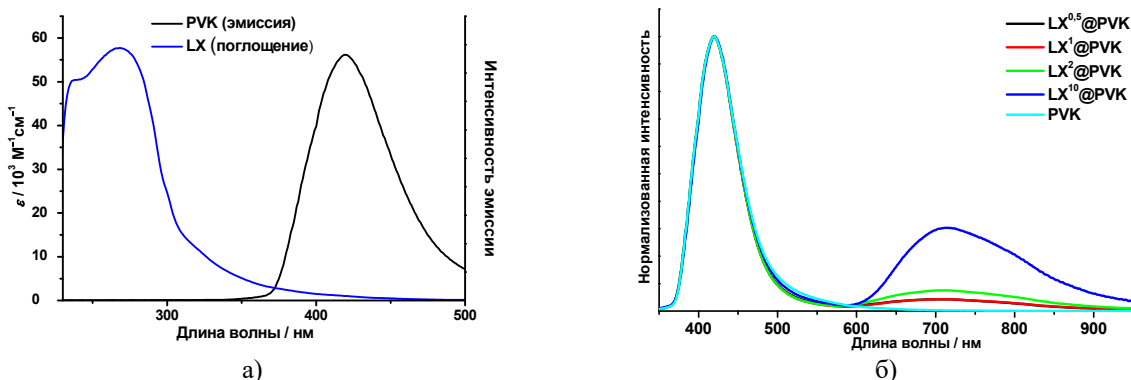


Рис. 150. Спектр поглощения **LX** (раствор в хлористом метиле) и спектр эмиссии чистого PVK (а). Спектры люминесценции сополимеров $LX^x@PVK$, нормализованные на максимум эмиссии PVK (б)

Затухание эмиссии гибридных материалов описывается би- (для PMMA и PS) или трехэкспоненциальными (для PVK) функциями (табл. 47, Рис. 151). Третья короткая составляющая τ_3 , выявленная при анализе затухания эмиссии материалов на основе PVK, по всей видимости, относится к флуоресценции самого PVK.

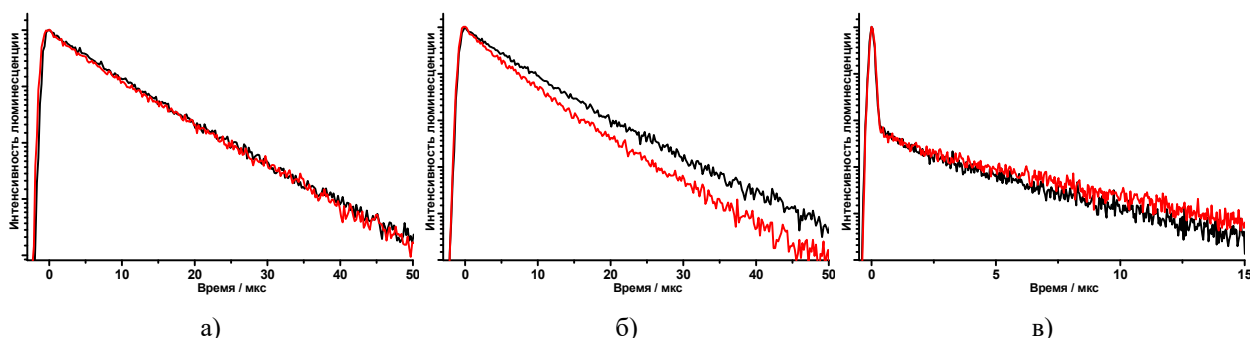


Рис. 151. Кривые затухания эмиссии сополимеров **LX** (черная линия) и **LXI** (красная линия) с: PMMA (на примере $LX^{10}@PMMA$ и $LXI^{10}@PMMA$) (а); PS (на примере $LX^{25}@PS$ и $LXI^{25}@PS$) (б) и PVK (на примере $LX^{10}@PVK$ и $LXI^{10}@PVK$) (в)

3.4.1.3. Сополимеризация $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ с метилметакрилатом

На вышеописанных примерах был продемонстрирован подход к получению люминесцентных полимерных материалов путем сополимеризации соответствующих мономеров с кластерными комплексами, содержащими полимеризуемые лиганды апикальные.

Недавно французскими учеными был предложен альтернативный подход, позволяющий получать полимерные материалы, допированные октаэдрическими кластерными люминофорами, который заключался в проведении реакций полимеризации между органическим мономером и солью анионного кластерного комплекса, катион которого может сополимеризоваться с мономером [361]. Очевидно, что при осуществлении таких реакций лигандное окружение кластера не требует специфической функционализации, поскольку кластерный комплекс по сути растворяется в образующейся катионной полимерной матрице. Преимуществом данного подхода также является то, что в полученных таким образом полимерных материалах отсутствуют сшивки между молекулами полимера, которые неизбежно образуются при сополимеризации с функционализированными двумя и более полимеризуемыми лигандами кластерными комплексами. Следствием отсутствия сшивок является возможность получать растворимые полимерные материалы с более высоким содержанием кластерных комплексов. В частности, сотрудниками университета Ренн 1 (Ренн, Франция), исходя из $(Kat)_2[\{Mo_6Br_8\}Br_6]$ ($Kat =$ додецил(11-(метакрилоилокси)ундецил)диметиламмоний) и метилметакрилата, были получены гибридные материалы на основе полиметилметакрилата с содержанием кластерного комплекса $[\{Mo_6Br_8\}Br_6]^{2-}$ до 50 массовых процентов [361].

Используя аналогичную стратегию, нами были получены полимерные материалы, содержащие характеризующийся существенно более высоким квантовым выходом эмиссии, чем $[\{Mo_6Br_8\}Br_6]^{2-}$, анионный кластерный комплекс $[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]^{2-}$ ($OTs =$ *n*-толуолсульфонат) [238]. В качестве исходного соединения в реакциях сополимеризации с метилметакрилатом использовалась соль $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$, содержащая полимеризуемый катион [2-(метакрилоилокси)этил]диметил-додециламмоний ($dMDAEMA^+$).

Полимерные материалы в виде таблеток (Рис. 152), обозначенные как $PMMA_{bulk-Mo^x}$ ($x = 0,10, 0,25, 1,0, 2,0$ или $4,0$ мг $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ в 1 мл MMA), были получены прямым методом, то есть без использования растворителя, в непосредственной реакции между метилметакрилатом и растворенной в ней солью кластерного комплекса. Также, для сравнения, аналогичным образом был получен образец $PMMA_{bulk}$ без кластерного комплекса. Несмотря на то, что соль $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ содержит большой органический катион, ее растворимость в MMA ограничена ~ 4 мг/мл, что определило максимальную концентрацию кластера в полученном прямой полимеризацией таблетированном образце.

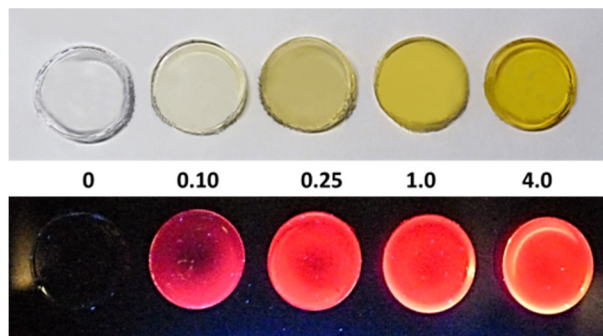


Рис. 152. Фотографии таблетированных образцов $\text{PMMA}_{\text{bulk}}$ и $\text{PMMA}_{\text{bulk}}\text{-Mo}^x$ (сверху: при дневном освещении; снизу: при облучении УФ светом); содержание $(d\text{MDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$: 0, 0,10, 0,25, 1,0 и 4,0 мг/мл

Чтобы оценить, как изменяются свойства материалов с повышением содержания кластерного комплекса, был использован метод растворной полимеризации, позволяющий получать полимерные образцы с большим содержанием комплекса, чем метод прямой полимеризации. Таким образом были получены порошковые полимерные образцы, обозначенные $\text{PMMA}_{\text{solut}}\text{-Mo}^x$, где $x = 5, 10, 50$ или 100 мг $(d\text{MDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ на 1 мл ММА; кроме того, аналогичным образом для сравнения был получен полимерный образец $\text{PMMA}_{\text{solut}}$ без кластерного комплекса. Хотя растворимость $(d\text{MDAEMA})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ в используемом в качестве растворителя хлорбензоле была высокой, количество мономера на основе кластерного комплекса было ограничено до 100 мг на 1 мл ММА, поскольку попытки получить материалы с еще более высоким содержанием кластера привели к расслоению реакционной смеси в процессе полимеризации.

Вследствие отсутствия сшивок между полимерными цепями в полученных гибридных материалах все образцы оказались растворимы в растворителях, обычно используемых для растворения РММА, таких как толуол и ТГФ. Однако следует отметить, что длительное хранение растворов кластерсодержащих образцов в ТГФ даже при температуре окружающей среды приводит к медленному изменению цвета раствора из оранжевого в желтоватый, что, по-видимому, связано с замещением апикальных лигандов в кластерном комплексе молекулами растворителя.

ИК-спектры, записанные для чистых полимеров и гибридных материалов, были очень похожи из-за относительно низкой концентрации кластерного комплекса в образцах. Однако в ароматической области ^1H ЯМР-спектров кластерсодержащих полимеров отчетливо видны сигналы протонов бензольных колец, а также сигнал метильной группы при 2,39 м.д. Интенсивность этих сигналов возрастала с повышением содержания кластерного комплекса в полимере.

Проведенный термический анализ полученных образцов показал, что введение кластерных комплексов практически не повлияло на термические свойства полимеров: значения T_g и T_d для всех кластерсодержащих образцов оказались близкими значениям, полученным для чистых полимеров (табл. 48), что указывает на то, что гибридные полимеры, подобно чистому РММА, могут быть подвержены термической обработке.

Загрузка $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ в мас.% и данные термического анализа (T_g и T_d) чистых и кластерсодержащих полимерных образцов, полученных прямым и растворным методом

Образец	Загрузка кластерного комплекса (мас.%)	T_g , °C	T_d , °C
PMMA _{bulk}	–	110	301
PMMA _{bulk} –Mo ^{0,10}	0,011	106	305
PMMA _{bulk} –Mo ^{0,25}	0,027	105	305
PMMA _{bulk} –Mo ^{1,0}	0,11	106	309
PMMA _{bulk} –Mo ^{2,0}	0,21	106	305
PMMA _{bulk} –Mo ^{4,0}	0,42	103	305
PMMA _{solut}	–	103	275
PMMA _{solut} –Mo ^{5,0}	0,53	99	271
PMMA _{solut} –Mo ¹⁰	1,1	103	267
PMMA _{solut} –Mo ⁵⁰	5,3	115	271
PMMA _{solut} –Mo ¹⁰⁰	10,6	111	265

Прозрачность образцов PMMA_{bulk}–Mo^x согласуется со спектром поглощения соединения $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$: с увеличением содержания кластера прозрачность таблетированных образцов постепенно уменьшается в области поглощения кластерного комплекса от ~270 до ~500 нм, где таблетка чистого PMMA практически полностью прозрачна, однако в более длинноволновой области прозрачность PMMA_{bulk}–Mo^x практически не зависит от содержания кластера и сопоставима с чистым PMMA (Рис. 153а).

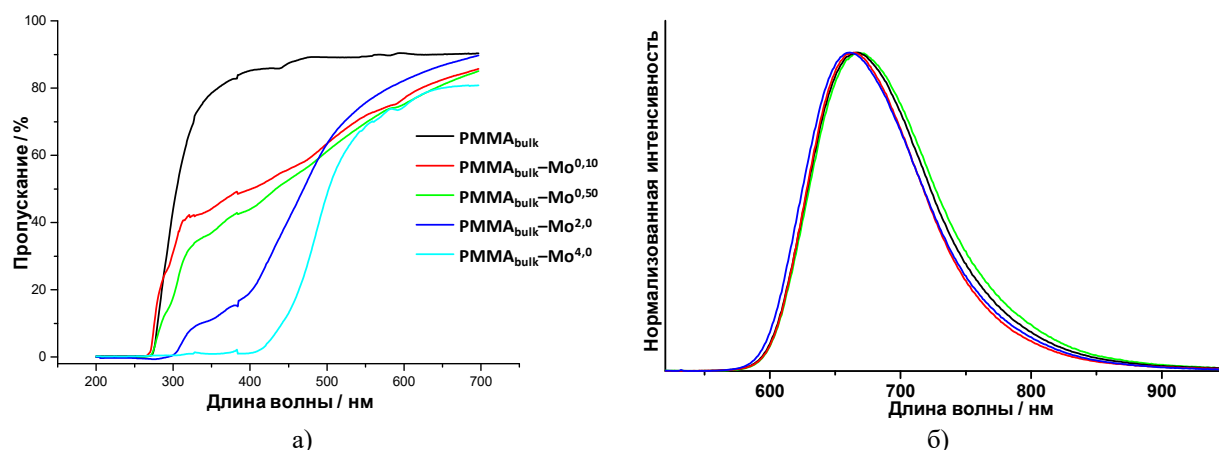


Рис. 153. Спектры пропускания таблеток PMMA_{bulk} и PMMA_{bulk}–Mo^x (а).

Спектры люминесценции ацетонитрильного раствора (черная линия) и порошкового образца (красная линия) соли $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$, а также таблетированного PMMA_{bulk}–Mo (зеленая линия) и порошкового PMMA_{solut}–Mo (синяя линия) образцов гибридных материалов (б)

Все гибридные полимерные материалы, полученные путем сополимеризации $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ с MMA, демонстрируют долгоживущую эмиссию, связанную с фосфоресценцией гексамолибденового кластерного комплекса, со спектрами, простирающимися от ~580 до ~900 нм, профили которых и значения $\lambda_{эм}$ подобны $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ (Рис. 153б, табл. 49). Однако квантовые выходы эмиссии кластерсодержащих сополимеров ниже квантовых выходов $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ в деаэрированном ацетонитриле и в твердом теле (табл. 49).

Спектроскопические и фотофизические характеристики комплексов $(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ и гибридных материалов $PMMA_{bulk}-Mo^x$ и $PMMA_{solut}-Mo^x$

Образец	$\lambda_{эм}$, нм (fwhm, cm^{-1})	$\Phi_{эм}$	$\tau_{эм}$, мкс (амплитуда)
$(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ (порошок)	664 (2290)	0,37	$\tau_1 = 149$ (0,56); $\tau_2 = 40$ (0,44)
$(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ (в аэрированном MeCN)	667 (2400)	<0,01	5,1
$(dMDAEMA)_2\{Mo_6I_8\}(OTs)_6$ (в деаэрированном MeCN)	667 (2400)	0,65	305
$PMMA_{bulk}-Mo^{0,10}$	669 (2450)	0,08	$\tau_1 = 137$ (0,43); $\tau_2 = 64$ (0,57)
$PMMA_{bulk}-Mo^{0,25}$	669 (2460)	0,09	$\tau_1 = 140$ (0,39); $\tau_2 = 67$ (0,61)
$PMMA_{bulk}-Mo^{1,0}$	669 (2490)	0,10	$\tau_1 = 138$ (0,38); $\tau_2 = 66$ (0,62)
$PMMA_{bulk}-Mo^{2,0}$	669 (2500)	0,18	$\tau_1 = 139$ (0,39); $\tau_2 = 67$ (0,61)
$PMMA_{bulk}-Mo^{4,0}$	669 (2530)	0,22	$\tau_1 = 135$ (0,37); $\tau_2 = 63$ (0,63)
$PMMA_{solut}-Mo^{5,0}$	661 (2400)	0,20	$\tau_1 = 192$ (0,18); $\tau_2 = 104$ (0,82)
$PMMA_{solut}-Mo^{10}$	661 (2410)	0,21	$\tau_1 = 191$ (0,16); $\tau_2 = 107$ (0,84)
$PMMA_{solut}-Mo^{50}$	661 (2420)	0,21	$\tau_1 = 192$ (0,15); $\tau_2 = 106$ (0,85)
$PMMA_{solut}-Mo^{100}$	661 (2420)	0,21	$\tau_1 = 193$ (0,13); $\tau_2 = 108$ (0,87)

Наблюдаемый прогрессивный рост определенных квантовых выходов фотолуминесценции с увеличением содержания кластерного комплекса с $\Phi_{эм} = 0,08$ для $PMMA_{bulk}-Mo^{0,10}$ до $\Phi_{эм} = 0,22$ для $PMMA_{bulk}-Mo^{4,0}$ (табл. 49) может объясняться несколькими причинами. Во-первых, это можно отчасти объяснить тем фактом, что слабая интенсивность эмиссии образцов с низким содержанием кластера делает определение абсолютного $\Phi_{эм}$ с помощью фотометрической интегрирующей сферы ненадежным, поскольку отношение сигнал/шум тоже низкое. Во-вторых, PMMA сам по себе имеет ненулевое поглощение при 400 нм (400 нм – длина волны возбуждения люминесценции при определении абсолютного квантового выхода) и выше (Рис. 153б), что приводит к эффекту внутреннего фильтра. Следовательно, квантовый выход, определяемый как отношение количества испускаемых кластерным комплексом фотонов к числу поглощенных фотонов, становится ниже, а эффект внутреннего фильтра становится более выраженным для полимерных образцов с низким содержанием кластера.

Эмиссия кластерсодержащих полимеров, полученных прямым методом ($PMMA_{bulk}-Mo^x$), затухает биэкспоненциально. Параметры затухания (времена жизни и их амплитуды (A)), несмотря на различное содержание кластера, очень похожи для всех таблетированных образцов (табл. 49).

При прямом методе получения сополимера количество включенного в матрицу РММА кластерного комплекса было ограничено растворимостью соединения $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ в MMA (4 мг/мл). Соответственно, полимеризация в растворе использовалась в качестве альтернативного подхода для получения гибридных материалов с гораздо более высоким содержанием кластерного люминофора. Таким образом оказалось возможным увеличить концентрацию кластера в полимере до 100 мг $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ на 1 мл MMA. Однако, несмотря на значительное увеличение содержания кластера в полимере, квантовые выходы эмиссии гибридных материалов, полученных раствором методом, с содержанием $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ от 5 до 100 мг на 1 мл MMA оказались идентичны друг другу и практически совпадают с квантовым выходом, определенным для таблетированного образца с наибольшим содержанием кластерного комплекса РММА_{bulk}–Mo^{4,0} (табл. 49).

Как и в случае кластерсодержащих таблетированных полимеров РММА_{bulk}–Mo^x, эмиссия полученных раствором методом порошковых образцов полимеров РММА_{solut}–Mo^x также описывается биэкспоненциальным затуханием, а времена жизни и их амплитуды имеют близкие значения для образцов с различным содержанием кластера (табл. 49). Однако как τ_1 , так и τ_2 , рассчитанные для порошковых материалов РММА_{solut}–Mo^x имеют значительно большие значения, чем соответствующие параметры, определенные для таблеток РММА_{bulk}–Mo^x.

Отметим, что положение максимума эмиссии таблеток РММА_{bulk}–Mo^x немного смещены в длинноволновую область, а порошковых образцов РММА_{solut}–Mo^x – в коротковолновую область спектра относительно $\lambda_{эм}$ ацетонитрильного раствора $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ (Рис. 153б и табл. 49). В то же время, профили спектров эмиссии порошков имеют одинаковую ширину со спектром ацетонитрильного раствора $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$ (fwhm = 2400 см⁻¹), но заметно уже, чем профили спектров РММА_{bulk}–Mo^x (табл. 49).

Отмеченные выше некоторые различия в люминесцентных свойствах гибридных материалов и исходного кластерного комплекса хорошо согласуются с опубликованной недавно работой, посвященной получению полимерных материалов, содержащих кластерный комплекс $[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]^{2-}$, на основе полиуретана [362]. В частности, при изучении люминесцентных свойств гибридных материалов $[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]@PU$ (PU = полиуретан) были выявлены небольшие отличия в профилях спектров эмиссии полимеров и определены значительно меньшие значения квантовых выходов эмиссии по сравнению с исходным комплексом в деаэрированном растворе.

Таким образом, соль высоколюминесцентного гексамолибденового анионного кластерного комплекса с полимеризуемым катионом была использована в качестве мономера

для получения фотолюминесцентных материалов путем сополимеризации с ММА как напрямую, так и растворным методом. Показано, что таким образом могут быть получены гибридные полимерные материалы с загрузкой кластерного комплекса до 100 мг на 1 мл мономера без существенных изменений физических свойств полимера. В частности, термические свойства гибридных материалов схожи со свойствами чистого РММА, следовательно данные материалы подобно РММА могут быть подвержены термической обработке, например, термической формовке.

3.4.2. Гексарениевые кластерные комплексы для биологии и медицины

В конце XX века координационные комплексы рения на основе радиоактивных изотопов ^{186}Re и ^{188}Re привлекли большое внимание в качестве потенциальных кандидатов для лечения рака. Изначально исследования в этом направлении были в основном сосредоточены на развитии моноядерных комплексов рения [363-368]. Поскольку активными элементами в процедуре лучевой терапии являются атомы металла, октаэдрические кластерные комплексы с высокой локальной концентрацией металла в металлокластере могут представлять большой интерес в данной области медицины. Другим интересным аспектом октаэдрических кластерных комплексов рения, флуоресцирующих в красной области спектра и, следовательно, способных генерировать синглетный кислород, является их потенциал для фотодинамической терапии (ФДТ). Кроме того, строение кластерного ядра (шесть ковалентно связанных атомов тяжелого металла, окруженные восемью халькогенидными лигандами) предопределяет высокую рентгеновскую контрастность гексарениевых кластеров. Следовательно такие комплексы могут быть использованы в качестве рентгеноконтрастных веществ для томографии и ангиографии.

Очевидно, для применения октаэдрических кластерных комплексов рения в биологии и медицине необходимо иметь информацию об их взаимодействии с клетками, о факторах, влияющих на клеточное поглощение комплексов, поскольку для медицинских применений комплексы должны проникать через мембрану внутрь клетки, и иметь представления о цитотоксичности. Однако, до проведения осуществленного нами нижеописанного исследования информация о взаимодействии октаэдрических металлокластерных комплексов с клетками отсутствовала.

Методом конфокальной микроскопии было изучено поглощение клетками аденокарциномы шейки матки человека (HeLa) водных растворов кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) и производного тиогидроксикомплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4-}$ (L – амфифильный диблок-сополимер $\text{MPEG550-CH}_2\text{CONH-GlyPheLeuGlyPheLeu-COO}^-$), которое было получено и выделено в виде калиевой соли $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]$ (**LXX**) реакцией $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ с сополимером $\text{MPEG550-CH}_2\text{CONH-GlyPheLeuGlyPheLeu-COOH}$ [258]. Клетки были выдержаны в растворах разных концентраций в течение 2 и 5 часов.

Конфокальные микроскопические исследования показали, что комплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ не проникал в клетки даже после инкубации в течение 5 часов, тогда как комплекс $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ был локализован в клетках, располагаясь в цитоплазме и в ядре, после 2 и 5 часов инкубации (Рис. 154). Такое различие в поведении двух подобных комплексов практически идентичного строения может быть связано с их зарядом в условиях клеточной культуры при $\text{pH} = 7,4$. Как отмечалось ранее, анионный кластерный комплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ является стабильным в водном растворе с широким диапазоном pH , тогда как $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ образует осадок при pH ниже 9 вследствие образования нейтрального комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ (продукт протонирования апикальных OH -лигандов) [245]. Следовательно, отрицательно заряженная клеточная мембрана легко взаимодействует с нейтральным кластером $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$, что облегчает клеточную интернализацию, тогда как анионный тиокластер не может проникать через клеточную мембрану из-за отталкивания одноименных зарядов.

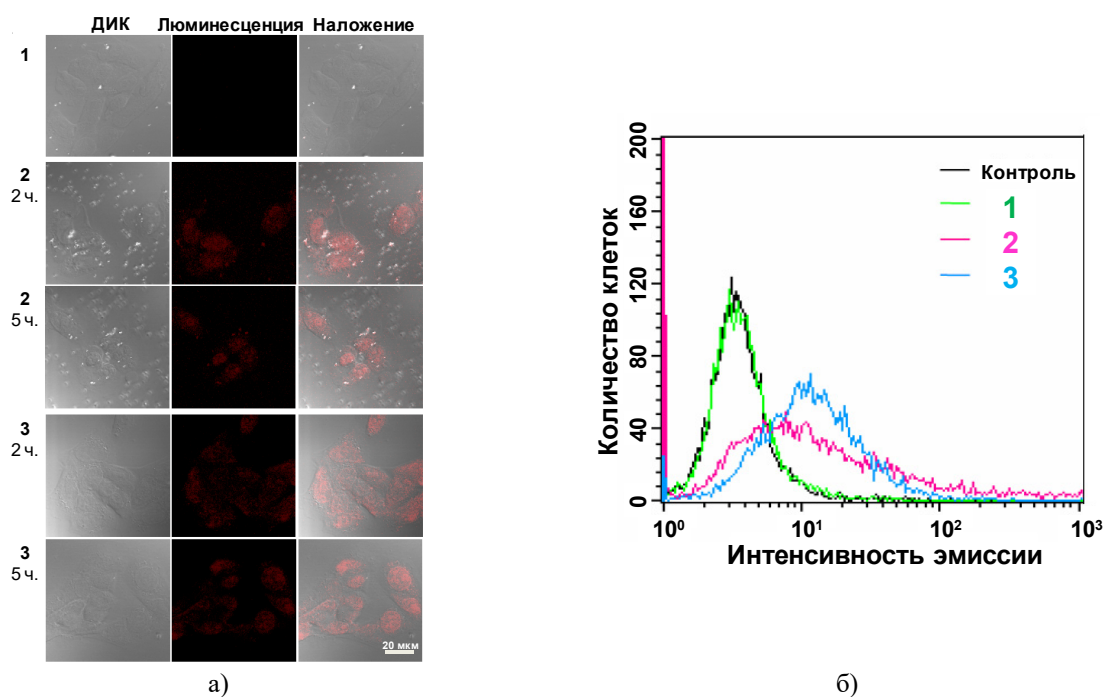
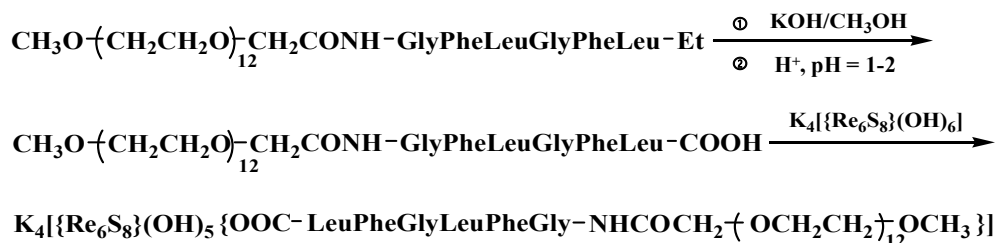


Рис. 154. Конфокальные микроскопические изображения клеток HeLa, инкубированных 50 мкМ растворами кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (1), $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (2) и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4-}$ (3) в течение 2 и 5 часов (ДИК – дифференциальный интерференционный контраст) (а).

Количественный анализ клеточного поглощения кластерных комплексов, измеренный проточной цитометрией (клетки HeLa были инкубированы в течение 2 часов с каждым кластерным комплексом; клетки, инкубированные без кластерного комплекса, использовались как контроль) (б)

Чтобы стимулировать проницаемость через клеточную мембрану [369], кластерный комплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ был конъюгирован с амфифильным диблок-сополимером, который был получен пегилированием гидрофобного гексапептидного этилового эфира GlyPheLeuGlyPheLeuEt в соответствии с литературной методикой [259]. Полученный сополимер MPEG550- CH_2CONH -GlyPheLeuGlyPheLeuEt был конъюгирован с рениевым кластером в соответствии со схемой реакций:



Диблок-сополимер был гидролизован KOH в метаноле, после чего посредством подкисления была получена форма полимера в виде карбоновой кислоты, которая была вовлечена в реакцию с калиевой солью гидроксокомплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$. В результате была получена водорастворимая соль $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5L]$ (**LXX**) ($L = \text{OOC-LeuPheGlyLeuPheGly-NH-OCCH}_2\text{-MPEG550}$), охарактеризованная элементным анализом, ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопией. Результаты элементных анализов как пегилированного олигопептида, так и его конъюгата с кластерным комплексом рения соответствовали рассчитанным значениям, как показано в экспериментальной части. ^1H ЯМР-спектр комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5L]^{4-}$ был идентичен спектру кислотной формы пегилированного олигопептида. Однако ИК-спектр конъюгированного кластера значительно отличался от спектра свободного пегилированного олигопептида. В колебательном спектре свободного пегилированного олигопептида наблюдаются хорошо разрешенные полосы валентных колебаний некоординированной карбоновой кислоты на 1733 см^{-1} и валентных колебаний карбонила амидных связей пептида на 1655 см^{-1} . В то же время в ИК-спектре конъюгированного кластерного комплекса полоса валентных колебаний некоординированной карбоновой кислоты на 1733 см^{-1} не наблюдалась, что ясно указывает на то, что подтверждает координацию олигопептида к кластерному комплексу через атом кислорода карбоксильной группы. Кроме того, мы сравнили спектры люминесценции порошковых образцов $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5L]$. Было обнаружено, что положение максимуму эмиссии комплекса с пегилированным олигопептидным лигандом на $\sim 30 \text{ нм}$ смещено в длинноволновую область спектра по сравнению с $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Отметим, что полиэтиленгликоль (ПЭГ) является хорошо известным нетоксичным и биосовместимым полимером. Интересно, что конфокальная микроскопия показала, что в противоположность $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ комплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5L]^{4-}$ проникает через клеточную мембрану и распределяется по цитоплазме и ядру через 2 и 5 часов инкубации (Рис. 154), что подтверждает, что амфифильный диблок-сополимер стимулирует проницаемость через клеточную мембрану. Изучение клеточного поглощения методом проточной цитометрии показало, что интенсивность люминесценции в клетках, инкубированных с кластерными комплексами $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5L]^{4-}$, значительно интенсивней, чем в контрольных клетках и в клетках, инкубированных с $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Рис. 154б). Для комплексов комплексами $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5L]^{4-}$ не наблюдается заметной разницы в способности проникать через клеточную мембрану. Помимо клеток HeLa было

также исследовано взаимодействие комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4-}$ с другими клеточными линиями, а именно: с легочными эпителиальными раковыми образованиями человека (A549) и человеческой остеосаркомой (HOS). В результате были получены аналогичные результаты.

В результате изучения зависимостей поглощения комплексов клетками от концентрации кластера в инкубационном растворе и от времени инкубации было установлено, что поглощение $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4-}$ клетками существенно возрастает с увеличением их концентрации вплоть до 200 мкМ (Рис. 155а, б) и незначительно увеличивается со временем инкубации, выходя на плато через 1 час после начала инкубации (Рис. 155в).

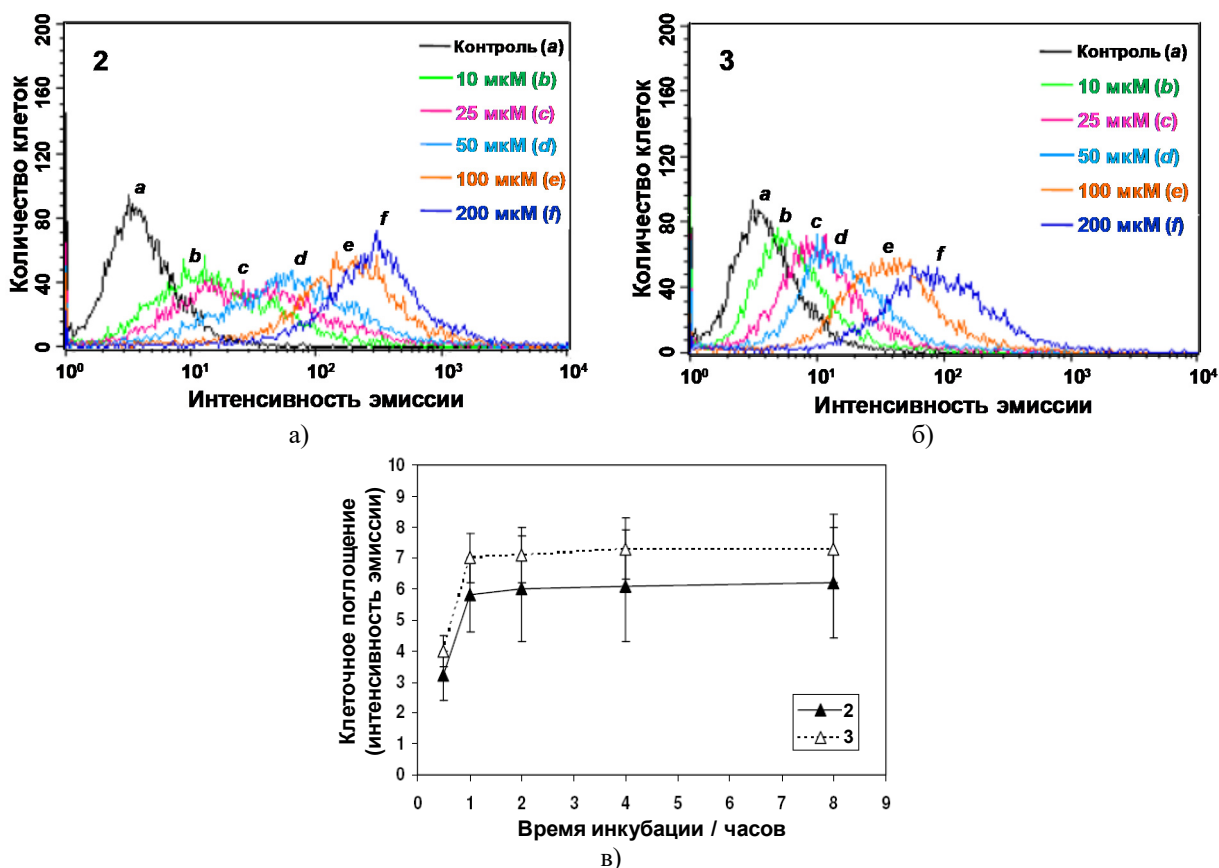


Рис. 155. Зависимости клеточного поглощения комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (2) и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4-}$ (3) от их концентрации (клетки инкубировались с растворами указанных на рисунках концентраций в течение 2 часов; клетки, инкубированные без кластерного комплекса, использовались как контроль) (а, б) и от времени инкубации (клетки инкубировались с 50 мкМ растворами кластерных комплексов) (в)

Для определения механизма проникновения кластерных комплексов через клеточную мембрану было изучено их клеточное поглощение при инкубации клеток при 4 и 37°C. Поскольку клеточный метаболизм эффективно ингибируется при 4°C, энергетически зависимый эндоцитоз не происходит при низкой температуре. Количественный анализ показал, что поглощение комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ было значительно снижено при 4°C по сравнению с поглощением при 37°C, а поглощение $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4-}$ при обеих температурах было одинаково (Рис. 156а). Это говорит о том, что кластерный комплекс $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ поглощается клетками через энергозависимый эндоцитоз, тогда как для интернализации комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4-}$ энергии не требуется, комплекс проникает в клетки не путем эндоцитоза, а,

вероятно, через механизм слияния. Различие в механизмах поглощения двух кластерных комплексов обусловлено амфифильным диблок-сополимером, поскольку известно, что ПЭГ способствует прямому проникновению в цитозоль через механизм слияния [370].

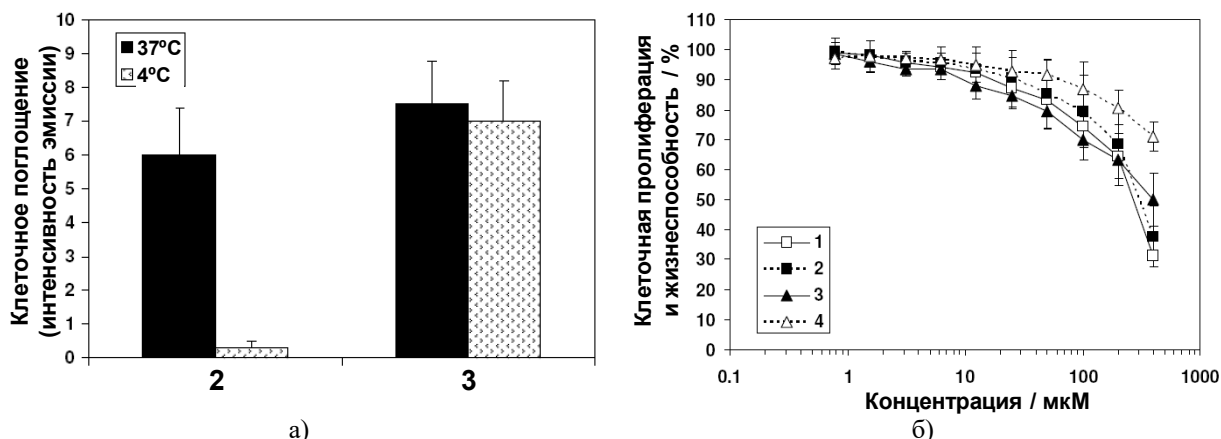


Рис. 156. Количественный анализ клеточного поглощения комплексов

$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$ (2) и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4+}$ (3) при 4 и 37°C

(клетки инкубировались с 50 мкМ растворами кластерных комплексов в течение 2 часов) (а).

Влияние комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$ (1), $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$ (2) и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4+}$ (3),

а также свободного амфифильного диблок-сополимера (4) на пролиферацию

и жизнеспособность клеток HeLa, изученное методом МТТ (б)

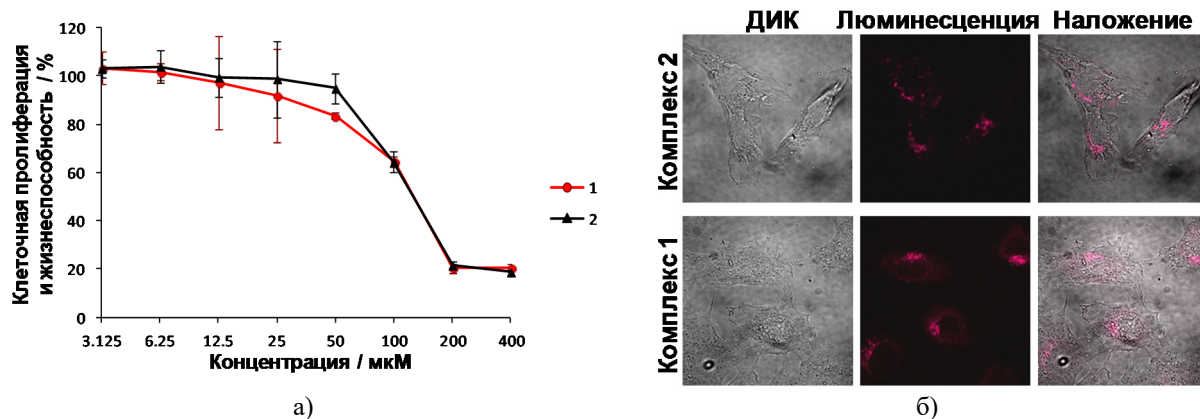
Была оценена потенциальная токсичность гексарениевых кластерных комплексов для клеток HeLa. Влияние проникающих через клеточную мембрану комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4+}$ на клеточную пролиферацию и жизнеспособность было изучено методом МТТ. Колориметрический анализ МТТ является общепринятым методом определения числа жизнеспособных клеток в исследованиях пролиферации и цитотоксичности. Этот метод основан на том, что метаболически активные клетки восстанавливают желтую тетразолиевую соль (реагент МТТ) с образованием окрашенного в пурпурный цвет формазана, количество которого прямо пропорционально количеству живых клеток во время воздействия МТТ. Отметим, что определение цитотоксичности на модельных клеточных линиях (эксперименты *in vitro*) позволяет оценить приемлемые предельные дозы изучаемого препарата, допустимые для парентерального введения в организм (*in vivo*). Оба кластерных комплекса не оказывали значительного токсического воздействия на пролиферацию или жизнеспособность клеток HeLa вплоть до концентрации 50 мкМ, однако при концентрациях комплексов выше 100 мкМ наблюдалось подавление пролиферации и жизнеспособности клеток (Рис. 156б). Чтобы выяснить влияние химической модификации на цитотоксичность, токсичность комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4+}$ была сопоставлена с токсичностью $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$ и свободного амфифильного диблок-сополимера. Было установлено, что токсичность комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4+}$ была подобна токсичности $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$ до концентрации 200 мкМ, но довольно при концентрации 400 мкМ токсичность комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4+}$ оказалась существенно ниже, чем $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$ (Рис. 156б). Значения IC_{50} для комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$,

$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4-}$ существенно отличаются и равны $262,3 \pm 8,1$ мкМ, $297,8 \pm 9,5$ мкМ и $251,7 \pm 5,2$ мкМ соответственно. В то же время, свободный амфифильный диблок-сополимер показал незначительные цитотоксические эффекты с величиной IC_{50} более 400 мкМ (Рис. 156б), что свидетельствует о том, что его введение в координационную сферу кластерного комплекса рения не оказывает значительного воздействия на цитотоксичность последнего. Интересно, что токсичность комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ схожа с токсичностью $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$: оба комплекса демонстрируют довольно резкое ингибирование клеточной пролиферации и жизнеспособности при концентрации 400 мкМ. Однако токсическая концентрация кластерных комплексов рения, превышающая 100 мкМ, слишком велика для использования в практической медицине.

Таким образом, на примере $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4-}$ ($L = \text{OOC-LeuPheGlyLeuPheGly-NH-OCCH}_2\text{-MPEG550}$) было впервые изучено поведение октаэдрических кластерных комплексов в биологических системах. В частности, была продемонстрирована способность кластеров $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4-}$ проникать через клеточную мембрану, локализуясь в цитоплазме и ядре. Изученные кластерные комплексы не проявляли острых цитотоксических эффектов на уровне концентраций, обычно используемых в практических биологических приложениях.

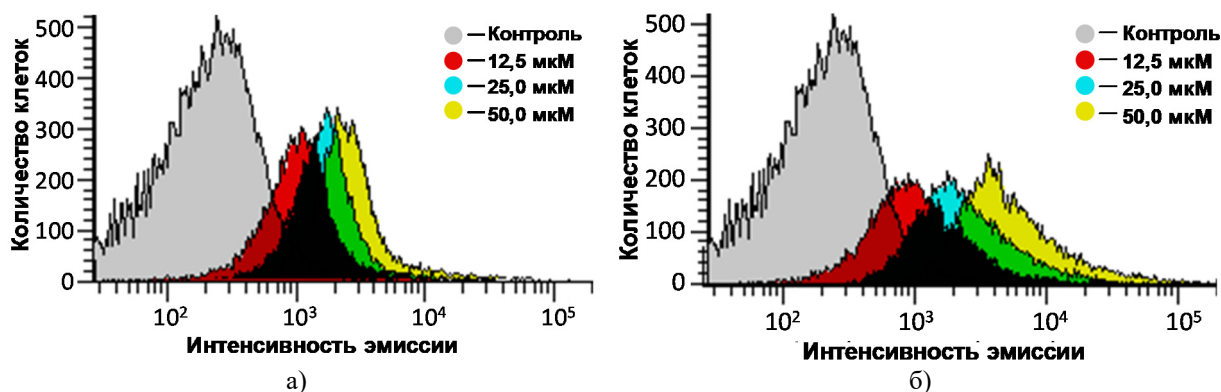
Развивая начатую работу, было исследовано взаимодействие клеток Нер2 (клетки аденокарциномы гортани человека) с растворами солей $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3,5\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (LV) и $\text{K}_{2,75}\text{H}_{1,25}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (LVI) [255]. В частности, была оценена токсичность указанных кластерных комплексов. Влияние кластеров на пролиферацию и жизнеспособность клеток оценивали методом МТТ. Было обнаружено, что, подобно вышеописанным комплексам $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4-}$, кластеры $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ не оказывают значительного токсического воздействия на пролиферацию или жизнеспособность клеток Нер2 при концентрациях до 50 мкМ (Рис. 157а). Значения IC_{50} , определенные для комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$, оказались близки друг другу и равнялись $123,7 \pm 0,8$ мкМ и $122,6 \pm 2,1$ мкМ соответственно.

Кроме того, посредством конфокальной микроскопии было изучено поглощение комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ клетками Нер2 (клетки инкубировались с 12,5, 25 и 50 мкМ растворами солей LV и LVI). Было показано, что, независимо от концентрации раствора, оба комплекса проникают через клеточную мембрану и локализуются в цитоплазме в виде сферических агломератов, расположенных рядом с ядром (Рис. 157б). Основываясь на форме, размере и расположении агломератов, можно предположить, что кластерные комплексы накапливаются в аппарате Гольджи и в эндоплазматическом ретикулуме.



а) **Рис. 157.** Влияние комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ (1) и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ (2) на пролиферацию и жизнеспособность клеток Hep2, изученное методом МТТ (а). Конфокальные микроскопические изображения клеток Hep2, инкубированных 12,5 мкМ растворами кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ (1) и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ (2) (б)

Поскольку терапевтический эффект зависит от эффективности клеточного поглощения лекарственного препарата, был проведен количественный анализ клеточного поглощения кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$. Методом проточной цитометрии было показано, что интенсивность люминесценции клеток, инкубированных кластерными комплексами, оказалась намного выше, чем интенсивность контрольных клеток (инкубированных без кластерных комплексов), и увеличивалась с ростом концентрации кластеров (Рис. 158), что означает, что клеточное поглощение бензотриазолатных комплексов является дозозависимым.



а) **Рис. 158.** Зависимости клеточного поглощения комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ (1) (а) и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ (б) от их концентрации (клетки инкубировались с растворами указанных на рисунках концентраций в течение 24 часов; клетки, инкубированные без кластерного комплекса, использовались как контроль)

Следует отметить, что, несмотря на отмеченное ранее наблюдаемое при понижении рН ниже 8 образование малорастворимых соединений $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{1H-BTA})_4(\text{BTA})_2]$ (LVII) и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{1H-BTA})_4(\text{BTA})_2]$, при изучении взаимодействия $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ с клетками с использованием растворов с рН ~ 7,4 (среда ЕМЕМ, натрий-фосфатный буфер) образования осадков при используемых концентрациях кластерных комплексов (до 400 мкМ) не наблюдалось.

Таким образом, было изучено взаимодействие октаэдрических кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_5\text{L}]^{4-}$ ($L = \text{OOC-LeuPheGlyLeuPheGly-NH-OCCH}_2\text{-MPEG550}$),

$[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se) с раковыми клетками. Была продемонстрирована способность кластеров проникать через клеточную мембрану. Изученные кластерные комплексы не проявляли острых цитотоксических эффектов на уровне концентраций, обычно используемых в практических биологических приложениях. Исходя из этого, можно заключить, что октаэдрические кластерные комплексы рения имеют хороший потенциал для применения в биологии и медицине.

3.4.3. Инкапсуляция гексарениевого кластерного комплекса (потенциального препарата) в дендримеры (наноконтейнеры для адресной доставки препарата)

Показанная в параграфе 3.4.2 способность октаэдрических кластерных комплексов рения проникать через клеточную мембрану, наряду с отсутствием выраженной цитотоксичности при умеренных, но достаточно высоких для медицинских приложений концентрациях подтверждает обоснованность предположений о потенциальной применимости люминесцентных Re_6 комплексов в диагностике и терапии. Если рассматривать возможное терапевтическое применение, например, в фотодинамической терапии, то возникают вопросы по поводу адресной доставки препарата. Одним из возможных способов адресной доставки препаратов является использование так называемых наноконтейнеров, в которые иммобилизуется препарат. В качестве таких контейнеров хорошо зарекомендовали себя дендримеры – высокомолекулярные соединения с сильно разветвленной древообразной структурой [371]. Большое разнообразие дендритных структур предоставляют значительные возможности их использования в медицине [372-378]. Интригующим применением дендримеров является инкапсуляция в них молекул лекарственного средства для последующего контролируемого высвобождения в определенные органы и ткани, что впервые было продемонстрировано голландскими учеными [379, 380]. Было показано, что пегилирование поверхности дендримеров делает их более подходящими для фармацевтических применений [381-386]. Также сообщалось о получении гликодендримеров с плотной мальтозной оболочкой [217], которые можно рассматривать как афифильные макромолекулы с катионным ядром и нейтральной поверхностью [387]. Нейтральная поверхность обеспечивается плотной оболочкой сахара, что придает гликодендримерам высокую биосовместимость. Гликодендримеры хорошо проявили себя в качестве рецепторов (молекул-хозяев), включающих для субстраты (гостевые молекулы) нанометрового размера. Например, были получены и стабилизированы внутри модифицированных мальтозой полипропиленаминовых дендримеров пятой генерации наночастицы золота диаметром ≤ 1 нм [388]. Логично было предположить, что имеющие положительно заряженное ядро гликодендримеры могут быть использованы для включения анионных октаэдрических кластерных комплексов рения. Мы изучили включение тиогидроксикомплекса

$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в модифицированные мальтозой полипропиленаминовые дендримеры (ППАМ) четвертой (ППАМ–Г4) и пятой (ППАМ–Г5) генераций (Рис. 159) [389].

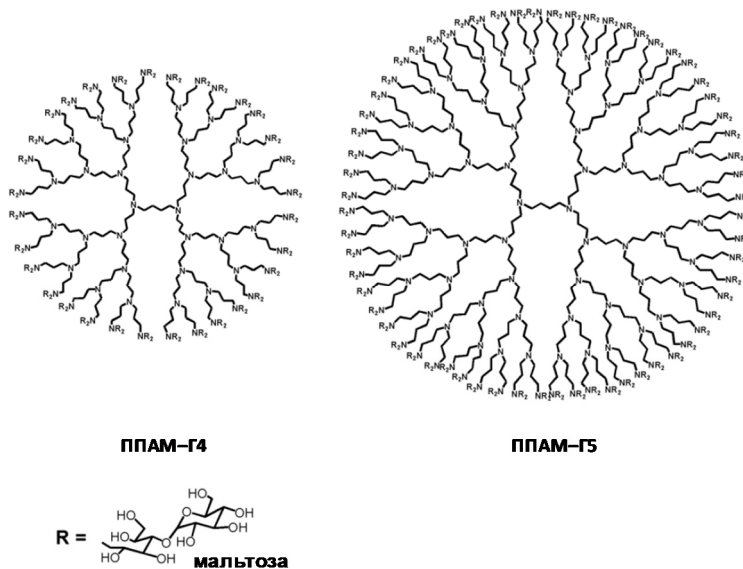


Рис. 159. Строение модифицированных мальтозой полипропиленаминовых дендримеров четвертой (ППАМ–Г4) и пятой (ППАМ–Г5) генерации

Прежде чем исследовать анионного кластера гликодендримерами в воде, была проверена стабильность $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$, поскольку известно, что апикальные лиганды данного комплекса в водном растворе в отсутствии избытка щелочи склонны к протонированию с образованием малорастворимых аквагидроксикомплексов [245]. Был приготовлен разбавленный раствор $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ ($C = 20$ мкмоль л^{-1}), для которого методом УФ-спектроскопии в течение двух недель мониторилась полоса переноса заряда комплекса [212] на 220 нм ($\varepsilon = 41750$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$) и ее плече ($\lambda = 231$ нм, $\varepsilon = 35000$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$). Как показано на Рис. 160а, интенсивность полосы переноса заряда в спектре поглощения водного раствора $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ ожидаемо снижалась. Дополнительные эксперименты показали, что в отличие от водных растворов, спектры поглощения 20 мкМ растворов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в 2 мкМ водных растворах дендримеров ППАМ–Г4 и ППАМ–Г5 оставались полностью неизменными в течение по крайней мере одной недели, демонстрируя неизменность анионного кластера $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$. Таким образом, инкапсулированный в дендримеры кластерный гидроксикомплекс оказывается экранирован от обмена протонами с молекулами воды.

Была изучена зависимость поглощения кластерного комплекса дендримерами ППАМ–Г4 и ППАМ–Г5 от времени: были приготовлены 2 мкМ растворы ППАМ–Г4 и ППАМ–Г5 в 20 мкМ водном растворе $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$, от которых периодически отбирались пробы, в которых после ультрафильтрации методом ИСП-МС определялась концентрация кластерного комплекса. Данные, приведенные Рис. 160б, показывают, что менее 10% начальной концентрации кластерного комплекса было обнаружено в фильтрате через 2,5 часа для дендримера ППАМ–Г4. Поглощение кластерного комплекса дендримером

ППАМ–Г5 происходит медленней (Рис. 160б), что может быть обусловлено более плотной мальтозной оболочкой. В целом было установлено, что кластерный комплекс практически полностью поглощается дендримерами через 10 часов с момента приготовления растворов. Исходя из этого, все образцы (растворы кластерного комплекса с дендримерами), которые использовались в последующих экспериментах, предварительно выдерживались в течение 24 часов.

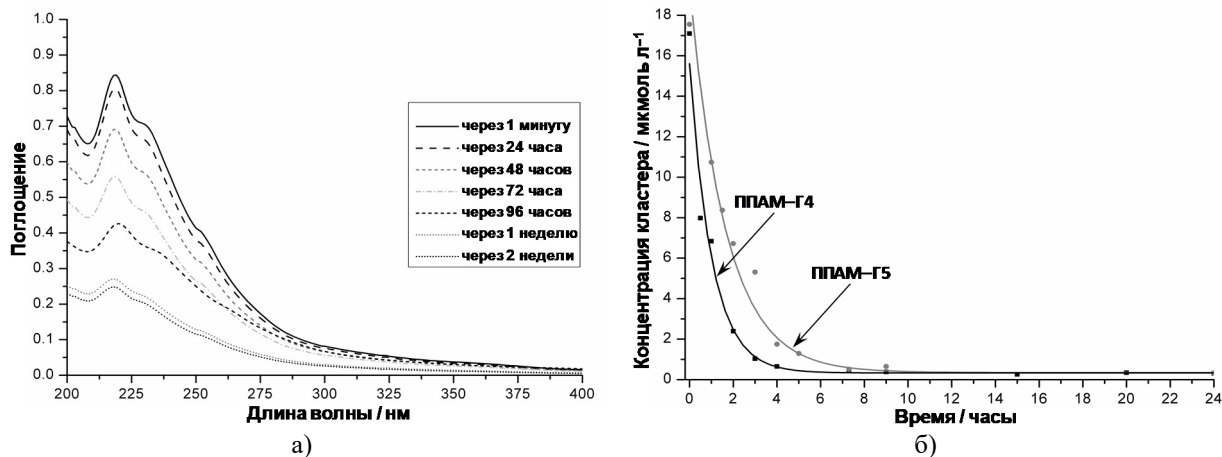


Рис. 160. Зависимость спектра поглощения 20 мкМ водного раствора $[{\text{Re}_6\text{S}_8}(\text{OH})_6]^{4-}$ от времени (а). Зависимость концентрации кластерного комплекса в фильтрате после ультрафильтрации от времени выдерживания растворов с дендримерами ППАМ–Г4 и ППАМ–Г5 (были приготовлены 2 мкМ растворы ППАМ–Г4 и ППАМ–Г5 в 20 мкМ водном растворе $[{\text{Re}_6\text{S}_8}(\text{OH})_6]^{4-}$) (б)

Были записаны спектры фотолюминесценции и изучена кинетика затухания эмиссии 20 мкМ водного раствора $[{\text{Re}_6\text{S}_8}(\text{OH})_6]^{4-}$ в присутствии различных количеств дендримеров ППАМ–Г4 и ППАМ–Г5. В условиях эксперимента изучаемые дендримеры не проявляют люминесценции. Интересно отметить, что как интенсивность спектров люминесценции, так и время жизни эмиссии кластерного комплекса в водном растворе значительно увеличиваются после добавления в раствор дендримеров (Рис. 161а). В частности, после добавления ППАМ–Г4 или ППАМ–Г5 время жизни затухающей моноэкспоненциально люминесценции раствора $[{\text{Re}_6\text{S}_8}(\text{OH})_6]^{4-}$ возрастает с ~1,1 до ~2,6 мкс (табл. 50).

В исследуемом диапазоне концентраций изменение рН незначительно: при повышении концентрации дендримера от 2 до 40 мкМ значение рН изменяется с 7,5 до 7,8, что не должно оказывать значительного влияния на фотофизические характеристики. Вероятной причиной роста интенсивности спектров люминесценции и времен жизни эмиссии растворов является экранирование кластерного комплекса при инкапсулировании в дендримеры от взаимодействия с молекулами воды, поскольку известно, что в водных растворах молекулы воды оказывают тушащее действие на люминесценцию. Более 50 лет назад было показано, что высокочастотные валентные колебания ОН играют важную роль в безызлучательной релаксации электронов из возбужденных состояний [390, 391]. Чтобы подтвердить предположение о том, что именно молекулы воды оказывают тушащее действие на люминесценцию кластерного комплекса и экранирование от непосредственного взаи-

модействия с растворителем является причиной увеличения интенсивности и времени жизни эмиссии кластерного комплекса, инкапсулированного в дендример, в водном растворе, были изучены люминесцентные свойства $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ в D_2O . Вследствие изотопного эффекта частота валентных колебаний D_2O ($\sim 2500 \text{ см}^{-1}$) значительно ниже, чем для H_2O ($\sim 3600 \text{ см}^{-1}$), что обуславливает меньшее тушащее действие D_2O по сравнению с H_2O . Действительно, интенсивность люминесценции раствора кластерного комплекса в D_2O оказалась более чем в 1,5 раза выше, чем в водном растворе той же концентрации, а время жизни эмиссии раствора в D_2O составило 10,1 мкс, что в ~ 9 раз больше, чем время жизни эмиссии кластера в водном растворе (1,1 мкс).

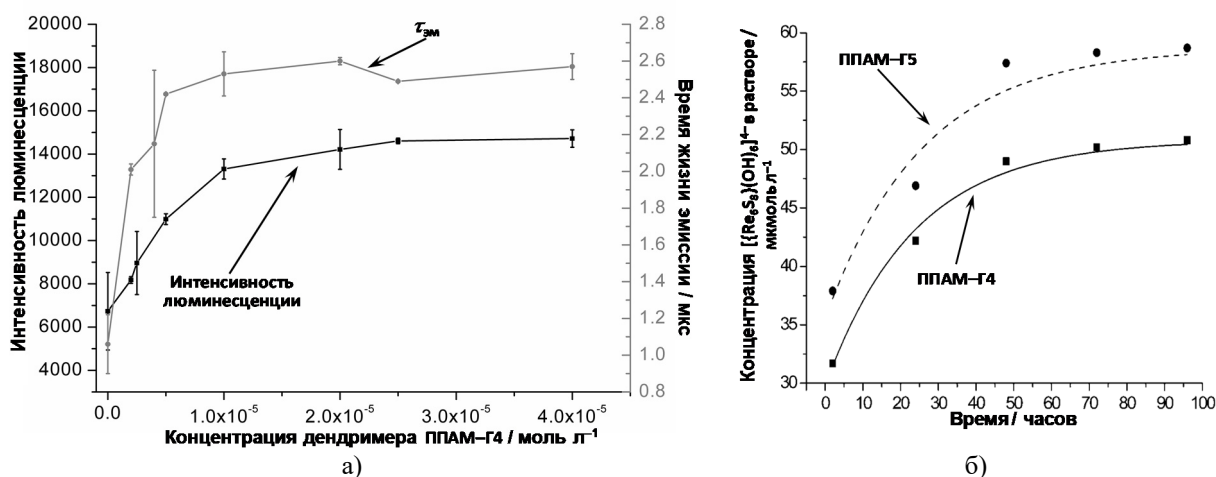


Рис. 161. Зависимости интенсивности и времени жизни эмиссии 20 мкМ водного раствора $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ от концентрации дендримера ППАМ-Г4 в растворе (а).

Динамика выделения $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ из дендримеров ППАМ-Г4 и ППАМ-Г5 в изотоническом растворе хлорида натрия (изучались 15 мкМ растворы инкапсулированных дендримеров; максимально возможная концентрация выделяемого из дендримера в раствор кластерного комплекса: 54 или 68 мкмоль л^{-1} для соответственно ППАМ-Г4 или ППАМ-Г5) (б)

Таблица 50

Зависимости времени жизни эмиссии 20 мкМ водного раствора $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ от количества дендримера ППАМ-Г4 или ППАМ-Г5 в растворе

Соотношение " $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-} : \text{ППАМ}$ "	$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-} : \text{ППАМ-Г4}$	$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-} : \text{ППАМ-Г5}$
10:1	2,01	2,23
5:1	2,15	2,37
4:1	2,42	2,41
2:1	2,52	2,54
1:1	2,60	2,60
4:5	2,50	2,57
1:2	2,57	2,54

Чтобы определить количество молекул кластера, связанных с дендримерами, был применен метод Скэтчарда [392]. Было рассчитано, что из 20 мкМ водного раствора кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ как дендример ППАМ-Г4, так и ППАМ-Г5 могут включать 4–5 кластерных иона на молекулу, что хорошо согласуется с результатами, полученными при изучении включения молекул красителя Rose Bengal (бенгальский розовый),

имеющего сопоставимые с $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ размеры, в дендримеры пятой генерации: было показано, что дендримеры инкапсулируют от четырех до семи молекул красителя [380, 393].

Ассоциаты дендримеров с кластерным комплексом оказались довольно стабильны в водном растворе: в фильтрате, отделенном ультрафильтрацией от водного раствора, в котором выдерживался в течение 1 недели инкапсулированный $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ дендример ППАМ–Г4 или ППАМ–Г5, рений обнаружен не был. С целью изучить способность инкапсулированного кластерного комплекса высвобождаться из молекул-хозяев, были приготовлены и для достижения равновесия выдержаны в течение 24 часов 15 мкМ растворы дендримеров ППАМ–Г4 и ППАМ–Г5 в 150 мкМ водном растворе комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$. Инкапсулированные дендримеры (ретентат) отделяли от избытка кластера (фильтрата) ультрафильтрацией. Остаточная концентрация кластерного комплекса составляла 96 мкМ для фильтрата, отделенного от инкапсулировавшего кластер дендримера ППАМ–Г4, и 82 мкМ для фильтрата, отделенного от ассоциата Re_6 +ППАМ–Г5, из чего следует, что каждая молекула ППАМ–Г4 инкапсулировала три–четыре иона $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (на 15 мкМ ППАМ–Г4 приходится 54 мкМ кластера), и четыре–пять кластерных анионов приходится на молекулу ППАМ–Г5 (на 15 мкМ ППАМ–Г5 приходится 68 мкМ кластера). Отметим, что аналитически определенное количество кластерных ионов, инкапсулированное одной молекулой дендримера, хорошо согласуется с рассчитанным по методу Скэтчарда.

Как уже отмечалось выше, в водном растворе даже по истечении 7 дней не наблюдается высвобождения инкапсулированных кластерных анионов из матрицы ППАМ–Г4 или ППАМ–Г5. Однако при помещении кластерсодержащих дендримеров в изотонический раствор хлорида натрия (огромный избыток конкурирующих хлорид-ионов) наблюдалась асимптотическая прогрессия выделения рениевого кластера в раствор (Рис. 161б). Хотя основная часть кластерных комплексов выделяется из обоих дендримеров в раствор через один день, полное высвобождение кластера происходит в течение десятков часов: через 4 дня выдерживания в физиологическом растворе из кластерсодержащих дендримеров ППАМ–Г4 и ППАМ–Г5 выделилось соответственно 93 и 86% комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$.

Таким образом, было показано, что покрытые мальтозной оболочкой полипропиленаминовые дендримеры хорошо подходят для инкапсуляции и пролонгированного высвобождения наноразмерных анионных октаэдрических кластерных комплексов рения. Поверхность дендримеров может быть синтетически модифицирована специфическими биологически активными молекулами, что может позволить использовать такие дендритные наноконтейнеры для адресной доставки *in vivo*.

3.4.4. Люминесцентный отклик $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ как сенсорное свойство

Холинэстеразы (ChE) – ферменты класса гидролаз, расщепляющие различные эфиры холина с образованием холина и соответствующих кислот.

Ацетилхолин (ACh) – это важнейший медиатор («передатчик» нервного импульса от одной клетки к другой) периферической нервной системы, и первая зона, где он крайне важен, – это нервно-мышечные синапсы (место контакта между двумя нейронами). Это синапсы, которые образуют нервные клетки с клетками скелетных мышц, и любое движение, любое сокращение любой мышцы – это выделение ацетилхолина.

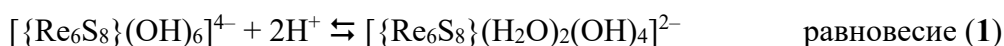
Ацетилхолинэстераза (AChE) – это фермент, катализирующий реакцию гидролиза молекулы ацетилхолина с образованием холина и уксусной кислоты, после того, как она закончит передачу нервного импульса. Реакция, катализируемая ацетилхолинэстеразой, необходима для дезактивации ацетилхолина в синаптической щели и перехода клетки-мишени в состояние покоя (например, для расслабления мышечной клетки).

Мониторинг активности ацетилхолинэстеразы имеет особое значение из-за ее решающей роли в живых системах в прекращении действия нейротрансмиттера ацетилхолина (ACh) [394-397]. Кроме того, ингибирование AChE различными химическими веществами широко применяется в обнаружении и мониторинге карбаматов, фосфорорганических пестицидов и химического оружия нервнопаралитического действия [398-400] и в разработке ингибиторов холинэстеразы для паллиативного лечения болезни Альцгеймера и миастении [401-404]. Описано множество методов определения активности холинэстеразы и ее ингибирования. Для определения уксусной кислоты или холина, образующихся в результате ферментативного гидролиза ацетилхолина, используются колориметрические, спектрофотометрические, флуорометрические, радиометрические, электрохимические и потенциометрические методы [395-397]. Принимая во внимание рН-индуцированное ингибирование AChE [405, 406], для определения ферментативной активности гораздо чаще применяются измерения в буферных растворах, чем определение высвобожденной уксусной кислоты в среде с изменяющимся рН. Одним из наиболее популярных методов измерения активности AChE в рН-инвариантных буферных условиях является метод Эллмана [407], который отличается простотой, точностью и низкой стоимостью, легко адаптируется к автоматическим анализаторам или планшет-ридерам для быстрой обработки большого количества образцов [397, 408]. Однако перекрывание поглощения хромогенной 5-тио-2-нитробензойной кислоты (продукта взаимодействия тиохолина с реактивом Эллмана) с полосой Сорэ гемоглобина ограничивает применимость данного метода к образцам крови [409]. Кроме того, аналог субстрата, используемый в методе Эллмана (ацетил- или бутирил-тиохолин), интерферирует с определенными химическими веществами, в частности с оксимами – реактиваторами холинэстеразы, используемыми для устранения фосфорорганического отравления. Также, к серьезным недостаткам метода относят легкую окисляемость 5-тио-2-нитробензойной кислоты. Использование индоксилацетата вместо ацетилтиохолина является альтернативным методом мониторинга ингибирования активности

АChE [410]. Однако индоксилацетат гидролизуеться липазами и карбоксилэстеразами. Недавно опубликованные статьи, посвященные флуоресцентному обнаружению активности АСhЕ [411-415], основаны на использовании тиоэфиров вместо АСh. Таким образом, развитие новых методов для определения активности холинэстеразы посредством мониторинга гидролиза ацетилхолина все еще представляет большой интерес.

В недавней работе сообщалось о методе, основанном на протон-индуцируемом тушении люминесценции комплексов Tb(III), включенных в наночастицы диоксида кремния, и были отмечены основные требования к сенсору протонов для точного и адекватного определения активности АСhЕ [416]. Первым требованием является высокая чувствительность, поскольку рН-индуцируемые спектральные изменения должны отслеживаться в течение первых нескольких минут ферментативного гидролиза до ингибирования активности АСhЕ из-за снижения рН. Второе требование – замедленный ионный обмен, предотвращающий ион-индуцированное ингибирование активности АСhЕ [417, 418].

Нами было показано [245], что растворение $K_4\{Re_6S_8(OH)_6\}\cdot 8H_2O$ в воде сопровождается превращением анионного комплекса $[\{Re_6S_8(OH)_6\}]^{4-}$ в $[\{Re_6S_8(H_2O)_2(OH)_4\}]^{2-}$ в соответствии с уравнением:



Для 0,0075 мМ водного раствора $K_4\{Re_6S_8(OH)_6\}\cdot 8H_2O$, имеющего рН = 8,4, был записан масс-спектр, который подтвердил преобладание формы $[\{Re_6S_8(H_2O)_2(OH)_4\}]^{2-}$ в растворе (Рис. 162).

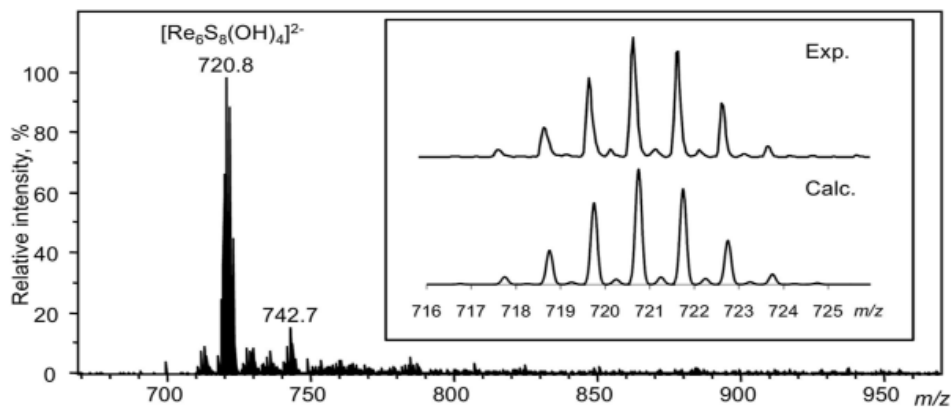


Рис. 162. ЭСИ-МС спектр 0,0075 мМ водного раствора $K_4\{Re_6S_8(OH)_6\}\cdot 8H_2O$ ($pH = 8,4$)

Таким образом, при мониторинге понижения рН раствора через кластерцентрированную люминесценцию определяющем будет равновесие:



Водный раствор $K_4\{Re_6S_8(OH)_6\}\cdot 8H_2O$ проявляет фотолюминесценцию, максимум которой приходится на ~625 нм в соответствии со спектром, зарегистрированным в текущем исследовании флуоресцентным спектрофотометром Cary Eclipse. Поскольку фосфоресценция гексарениевых кластерных комплексов в растворах эффективно тушится молекулярным кислородом, обычно при изучении люминесцентных свойств и определении

фотофизических характеристик таких комплексов проводится деаэрация растворов путем пропускания инертного газа. Однако описываемые в данном разделе эксперименты осуществлялись в аэрированных растворах, поскольку деаэрация является времязатратным процессом, что ограничивает отслеживание быстрого реагирования кластерной люминесценции на кислоту, образующуюся при быстропотекающем AChE-катализируемым гидролизом ACh. Кроме того, при мониторинге люминесцентного отклика в аэрированном растворе в условиях окружающей среды содержание кислорода в растворе остается на неизменном уровне, что позволяет избежать изменения интенсивности эмиссии вследствие постепенного неконтролируемого изменения концентрации кислорода в случае применения деаэрации.

На Рис. 163а показано увеличение интенсивности люминесценции при добавлении уксусной кислоты к водному раствору $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$, что количественно представлено на Рис. 163б графиком зависимости отношения I/I_0 от концентрации уксусной кислоты (I_0 – интенсивность эмиссии на 625 нм исходного водного раствора с pH = 8,4; I – интенсивность эмиссии водного раствора после добавления уксусной кислоты). Хотя в водном растворе $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ при pH = 8,4 преобладающей формой является $[\{Re_6S_8\}(H_2O)_2(OH)_4]^{2-}$, эта форма находится в равновесии с $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$. Наблюдаемое экспериментально увеличение I/I_0 (Рис. 163б) подтверждает, что протонирование $[\{Re_6S_8\}(H_2O)_2(OH)_4]^{2-}$ в соответствии с равновесием (2) является причиной наблюдаемого тренда. Увеличение I/I_0 происходит линейно до концентрации уксусной кислоты 0,12 мМ, выше которой наблюдается образование осадка малорастворимого нейтрального комплекса $[\{Re_6S_8\}(H_2O)_4(OH)_2]$. Линейное увеличение I/I_0 с ростом концентрации уксусной кислоты до 0,12 мМ наглядно демонстрирует pH-индуцируемый люминесцентный отклик кластерного комплекса.

Равновесия между разнозаряженными кластерами могут быть сдвинуты в результате взаимодействия с противоионами, высвобождаемыми неорганическими или биологическими компонентами в среде. Кроме того, фоновый эффект на pH-индуцируемый люминесцентный отклик кластерного комплекса может оказывать возможное замещение апикальных гидроксо-лигандов присутствующими в растворе молекулами, ионами или донорными группами ферментов. Следовательно, для определения адекватности мониторинга ферментативного гидролиза через кластер-центрированную люминесценцию следует оценить влияние неорганического, органического и биологического фона на зависимость интенсивности люминесценции кластерного комплекса от концентрации уксусной кислоты. Для этого были проведены контрольные эксперименты: была изучена зависимость значения I/I_0 от концентрации уксусной кислоты в растворах кластерного комплекса в присутствии ChCl, ACh и AChE в растворе NaCl. Тенденция к росту значения I/I_0 с увели-

чением концентрации кислоты в растворе сохранялась, хотя на динамику изменения I/I_0 влияло присутствие ACh, ChCl и AChE (кривые 2–4 на Рис. 163б). В частности, увеличение I/I_0 становилось менее выраженным в диапазоне концентраций уксусной кислоты от 0 до 0,05 мМ, тогда как более резкое и близкое к линейному увеличение значения I/I_0 наблюдалось в диапазоне концентраций кислоты от 0,05 до 0,125 мМ. Одной из причин наблюдаемого фонового эффекта является, вероятно, сдвиг равновесий (1) и (2) в сторону кластерных анионов $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$ и $[\{Re_6S_8\}(H_2O)_2(OH)_4]^{2-}$ соответственно, вызванный образованием ионных пар между кластерными анионами и органическими и неорганическими катионами. Тем не менее, значительного влияния присутствие AChE в растворе на люминесценцию и рН-индуцируемый люминесцентный отклик кластерного комплекса не оказывает. Фоновый эффект на рН-индуцируемый люминесцентный отклик кластерного комплекса становится выраженным только в более концентрированном (100 мМ) растворе NaCl (кривая 5 на Рис. 163б). В связи с этим, чтобы избежать выраженного проявления фонового эффекта, концентрация NaCl поддерживалась на уровне 1 мМ во всех измерениях.

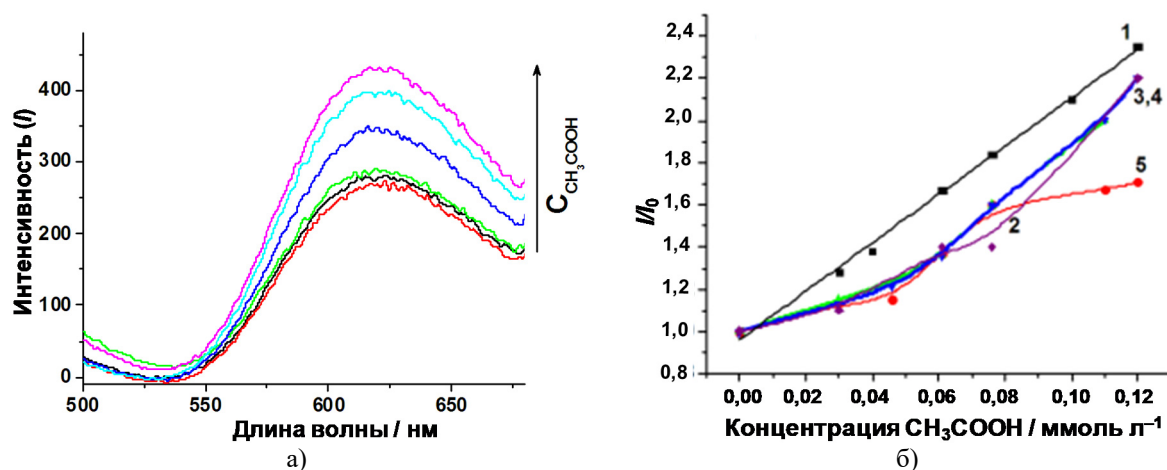


Рис. 163. Изменение интенсивности спектра люминесценции 0,0075 мМ водного раствора $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ при увеличении концентрации уксусной кислоты в растворе от 0 до 0,1 мМ (а).

Зависимость отношения I/I_0 для 0,0075 мМ водного раствора $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ от концентрации уксусной кислоты без добавок (1), а также в присутствии ChCl (0,075 мМ) (2); ACh (0,075 мМ) (3); AChE (10^{-5} мМ) и NaCl (1 мМ) (4); NaCl (100 мМ) (5)

Как уже отмечалось выше, уксусная кислота, продуцируемая при AChE-катализируемом гидролизе ACh, вызывает рН индуцируемое ингибирование фермента [405, 406]. Оптимальная активность AChE наблюдается при рН ~ 8. Активность уменьшается с подкислением из-за протонирования каталитической триады гистидина в AChE. Нами была изучена динамика изменения рН в процессе AChE-катализируемого гидролиза ACh в присутствии кластерного комплекса (кривая 1 на Рис. 164). Было найдено, что значение рН понижается с 8,4 до 7,0 в течение четырех минут после начала гидролиза. В свою очередь, кривая 2 на Рис. 164 отображает динамику изменения интенсивности кластер-центрированной люминесценции (значения I/I_0) при ферментативном гидролизе ACh.

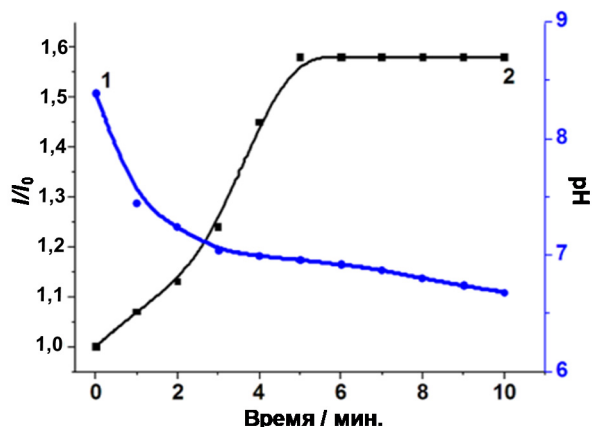


Рис. 164. Временные зависимости pH (кривая 1) и I/I_0 (кривая 2) раствора $K_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ (0,0075 мМ), АСhЕ ($2 \cdot 10^{-5}$ мМ) и NaCl (1 мМ). Ферментативный гидролиз был инициирован добавлением АСh (0,4 мМ)

Кривая изменения I/I_0 во времени имеет сигмоидальный вид с точкой сгибания после 3 минут гидролиза (кривая 2 на Рис. 164). Это связано с постепенным подкислением раствора (кривая 2 на Рис. 164) с последующим ингибированием АСhЕ. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что точка кривой изменения I/I_0 приходится на pH ~ 7,2, что соответствует протонированию каталитической триады гистидина в АСhЕ [419]. Увеличение I/I_0 в первые 3 минуты гидролиза (кривая 2 на Рис. 164) аналогично тенденции, показанной на Рис. 163б: зависимость I/I_0 от концентрации уксусной кислоты. Это подтверждает, что изменение I/I_0 является следствием ферментативного гидролиза АСh (Рис. 164). Более того, изменение I/I_0 коррелирует с зависящим от времени индуцируемым pH ингибированием ферментативной активности АСhЕ.

Ранее было показано, что скорость гидролиза увеличивается с концентрацией АСh до 0,5 мМ, при более высокой концентрации АСh проявляется индуцированное субстратом ингибирование АСhЕ [419, 420]. Нами было изучено изменение I/I_0 во времени в процессе гидролиза при различных концентрациях субстрата при постоянной концентрации АСhЕ (Рис. 165а). На Рис. 165б показаны значения I/I_0 , определенные через две минуты после начала гидролиза при разных концентрациях АСh. Приведенные на Рис. 165б кривые зависимости I/I_0 от концентрации АСh (кривые 1 и 2) были получены в результате проведения двух независимых серий экспериментов, чтобы показать воспроизводимость значений I/I_0 . Сходство определенных значений (перекрывание кривых 1 и 2) подтверждает достоверность выявленной тенденции.

Скорость ферментативного гидролиза АСh сильно зависит от природы и структуры используемого фермента. Например, при катализируемом бутирилхолинэстеразой (BuChE) гидролизе АСh не происходит индуцированного субстратом ингибирования активности фермента в концентрационном диапазоне ацетилхолина от 0,2 до 0,9 мМ [406]. Более того, отмечалась активация BuChE избытком субстрата. Мы провели серию экспериментов, аналогичных экспериментам с АСhЕ: изучили изменение интенсивности люминесценции

кластерного комплекса в процессе BuChE-катализируемого гидролиза ACh при его различных концентрациях. Временные зависимости I/I_0 приведены на Рис. 166а. Линейное увеличение I/I_0 при повышении концентраций ACh до 0,8 мМ (Рис. 166б) хорошо согласуется с ранее описанной кинетикой BuChE-катализируемого гидролиза ACh [406].

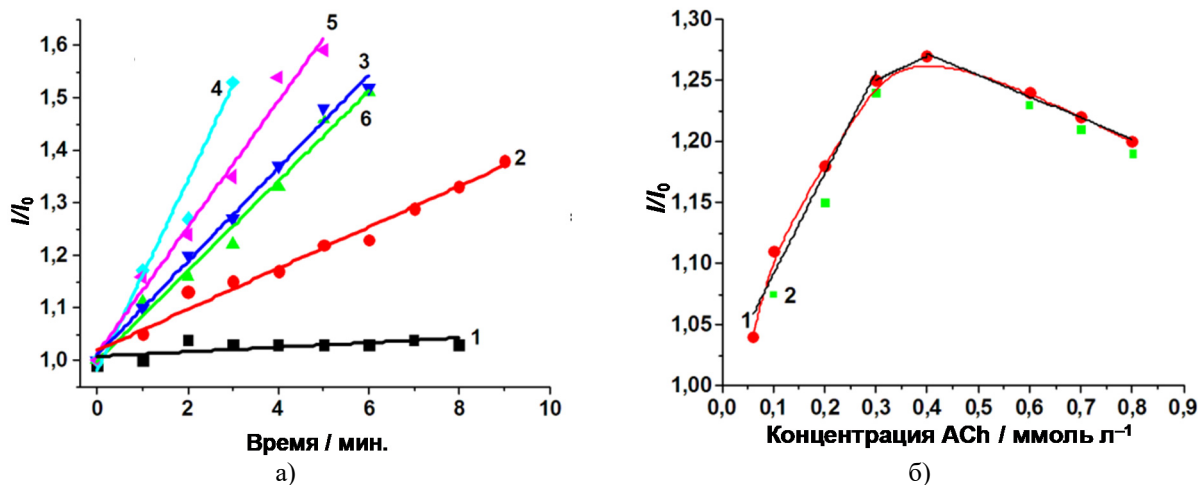


Рис. 165. Изменение I/I_0 от времени зафиксированное в растворе $K_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ (0,0075 мМ), AChE ($2 \cdot 10^{-5}$ мМ), NaCl (1 мМ) при различных концентрациях ACh: 0,06 мМ (линия 1), 0,1 мМ (линия 2), 0,2 мМ (линия 3), 0,4 мМ (линия 4), 0,6 мМ (линия 5) и 0,8 мМ (линия 6) (а). Зависимость значения I/I_0 , зафиксированного через 2 минуты после начала гидролиза, от концентрации ACh (концентрации кластера, AChE и NaCl равны 0,0075 мМ, $2 \cdot 10^{-5}$ мМ и 1 мМ; показаны результаты проведения двух независимых серий экспериментов) (б)

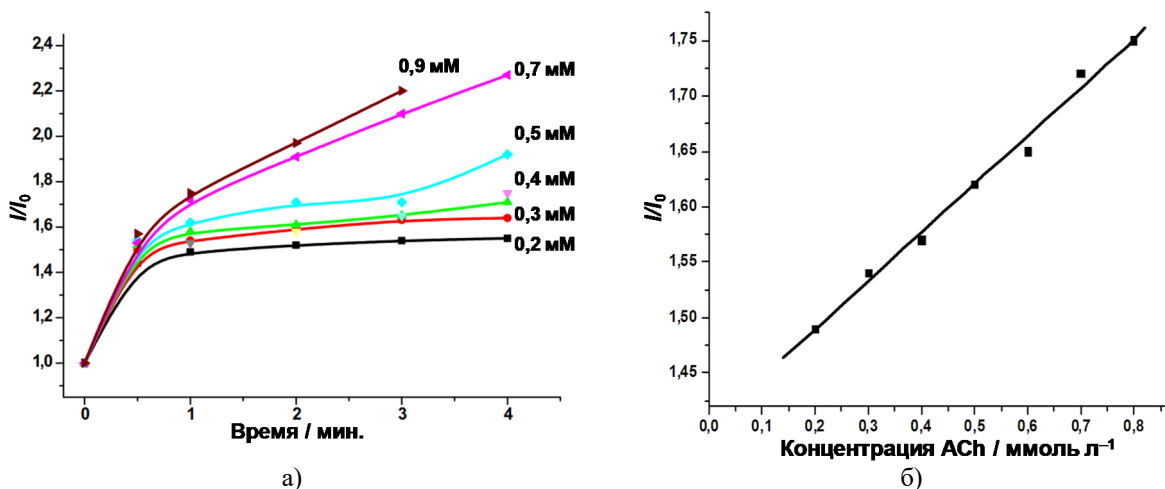


Рис. 166. Изменение I/I_0 от времени зафиксированное в растворе $K_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ (0,0075 мМ), BuChE ($2 \cdot 10^{-5}$ мМ) при различных концентрациях ACh (концентрации указаны на рисунке) (а). Зависимость значения I/I_0 , зафиксированного через 2 минуты после начала гидролиза, от концентрации ACh (концентрации кластера и BuChE 0,0075 мМ и $2 \cdot 10^{-5}$ мМ) (б)

С целью оценить влияние концентрации фермента на I/I_0 была изучена динамика изменения интенсивно кластер-центрированной эмиссии при различных концентрациях AChE. Зависимость значения I/I_0 , зафиксированного для 0,4 мМ раствора ACh через 2 минуты после начала гидролиза, от концентрации AChE представлена на Рис. 167а, а графики зависимости I/I_0 от времени при разных концентрациях AChE приведены на Рис. 167б. Стоит отметить, что изменение значения I/I_0 , наблюдаемое для 0,1 мМ раствора ACh, имеет аналогичную зависимость от концентрации AChE.

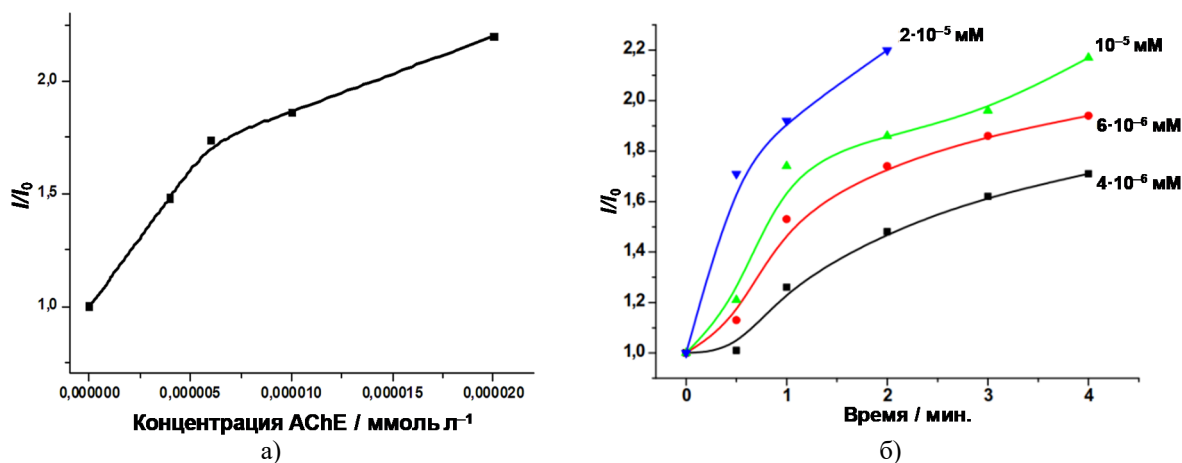


Рис. 167. Зависимость значения I/I_0 , зафиксированного через 2 минуты после начала гидролиза, от концентрации АСhЕ (концентрации кластера, АСh и NaCl равны 0,0075 мМ, 0,4 мМ и 1 мМ) (а). Изменение I/I_0 от времени зафиксированное в растворе $K_4[\{Re_6S_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ (0,0075 мМ), АСh (0,4 мМ), NaCl (1 мМ) при различных концентрациях АСhЕ (концентрации указаны на рисунке) (б)

Согласно теории ферментативной кинетики, скорость АСhЕ-катализируемого гидролиза АСh должна линейно зависеть от концентрации фермента [419, 420]. Однако приведенный на Рис. 167а график зависимости I/I_0 от концентрации АСhЕ криволинейный. Принимая во внимание, что на значения I/I_0 влияет протон-индуцированное превращение $[\{Re_6S_8\}(H_2O)_2(OH)_4]^{2-}$ в $[\{Re_6S_8\}(H_2O)_4(OH)_2]$, наблюдаемое отклонение предполагает, что повышение концентрации фермента оказывает влияние на данное превращение кластерного комплекса. Это влияние может быть следствием буферного эффекта АСhЕ, которая обладает многочисленными основными группами (His, Lys, Arg) на поверхности.

Таким образом, нами был предложен новый метод мониторинга АСhЕ-катализируемого гидролиза АСh через люминесцентный отклик кластерного комплекса $[\{Re_6S_8\}(OH)_6]^{4-}$, основанный на сенсбилизации интенсивности кластер-центрированной люминесценции продуцируемой в процессе гидролиза ацетилхолина уксусной кислотой. Результаты показывают линейный отклик кластер-центрированной люминесценции на уксусную кислоту, хотя на данный отклик может оказывать влияние фоновый эффект. В работе предлагаются конкретные условия для адекватного детектирования продуцируемой при АСhЕ-катализируемом гидролизе АСh уксусной кислоты. Насколько нам известно, применимость кластер-центрированной люминесценции для мониторинга ферментативной активности показана впервые.

Основные результаты и выводы

1. Развита синтетическая химия октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, изучено влияние лигандного окружения и экспериментальных условий на фотолюминесцентные свойства представительной серии обладающих яркой фосфоресценцией в красной области спектра гексарениевых халькогенидных и гексамолибденовых галогенидных кластерных комплексов, продемонстрирован потенциал использования октаэдрических металлокластерных люминофоров в биологии, медицине, сенсорике, а также в качестве компонентов новых люминесцентных материалов.
2. Разработан эффективный подход к синтезу октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими апикальными лигандами, заключающийся во взаимодействии солей халькогалогенидных или халькогидроксидных кластерных комплексов с расплавами органических веществ, способными выступать в качестве лигандов. На примере синтеза 22 новых соединений показано, что в таких реакциях с протонными лигандами образуются комплексы с гомолептическим лигандным окружением, в то время как в реакциях с апротонными лигандами образуются нейтральные смешаннолигандные комплексы.
3. Продемонстрировано, что гексагидроксо- и аквагидроксокомплексы с кластерным ядром $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ (Q = S или Se) являются удобными прекурсорами для проведения реакций лигандного обмена, поскольку OH/H₂O-лиганды легко замещаются на различные неорганические и органические ионы в водных растворах при комнатной температуре либо при умеренном нагреве.
4. Показано, что взаимодействие солей $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с избытком цианида калия в горячем водном растворе приводит к селективному замещению двух (для Q = S) или четырех (для Q = Se) OH-лигандов на цианид-ионы. Полученные цианогидроксокомплексы *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ сочетают в себе две функциональности: лабильные OH-лиганды, что позволяет рассматривать данные комплексы в качестве удобных прекурсоров для реакций лигандного обмена, и инертные амбидентатные CN-лиганды, атом азота которых может координировать катионы переходных металлов.
5. Детально изучены люминесцентные свойства представительной серии халькогенидных октаэдрических кластерных комплексов рения (получены данные для 26 комплексов в растворах и 32 комплексов в твердом теле) и галогенидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена (получены данные для 16 комплексов в растворах и 14 комплексов в твердом теле):

а) впервые показано, что гексарениевые комплексы со смешаннолигандными кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}\}^{2+}$ и $\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}\}^{3+}$ (Q = S или Se), а также гетерометаллический октаэдрический кластерный комплекс $[\{\text{Re}_5\text{OsSe}_8\}(\text{OH})_6]^{3-}$ являются люминесцентными;

б) показано, что протонирование гидроксо-лигандов в комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4+}$ (Q = S или Se), приводящее к изменению лигандного окружения кластерного ядра, заряда и как следствие электронного строения комплекса, сопровождается смещением максимума спектра люминесценции, а также значительным изменением интенсивности и времени жизни эмиссии, что может быть использовано в качестве сенсорного свойства;

в) для октаэдрических кластеров рения показано, что комплексы с гомолептическим кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ (Q = S или Se) характеризуются существенно более высокими значениями $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$, чем имеющие аналогичное апикальное лигандное окружение комплексы с гетеролептическими ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}\}^{2+}$ и $\{\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}\}^{3+}$, что согласно расчетам электронного строения обусловлено различной симметрией кластерных ядер;

г) в трифенилфосфиновых комплексах *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{L}_2]$ (Q = S или Se; L = Cl, Br или I) $\lambda_{\text{эм}}$ смещается в длинноволновую область спектра, а значения $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$ уменьшаются при «увеличении» апикального галогенидного лиганда L (для комплексов с одинаковым кластерным ядром) или внутреннего халькогенидного лиганда Q (для комплексов с одинаковыми внешними лигандами);

д) найдено, что замещение апикальных лигандов в комплексах $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]^{2-}$ (X = Cl, Br или I) на анионы карбоновых и ароматических сульфоновых кислот приводит к сужению и гипсохромному сдвигу полосы эмиссии, сопровождаемым значительным увеличением $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$ для $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ и $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$, но уменьшением для $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$, что обусловлено перераспределением вкладов излучательных переходов с различающихся по энергии подуровней. Люминесцентные свойства комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ (L \neq I), имеющих рекордные значения квантовых выходов эмиссии (до 0,73), изучены впервые.

6. Разработаны подходы к созданию полимерных органических люминесцентных материалов, допированных металлокластерными люминофорами: сополимеризация кластера с органической матрицей через полимеризуемые апикальные лиганды либо растворение анионного комплекса в катионной полимерной матрице. Кластерные комплексы, заключенные в полимерные матрицы, оказываются экранированы от взаимодействия с молекулярным кислородом, следствием чего являются высокие значения $\Phi_{\text{эм}}$ и $\tau_{\text{эм}}$ кластерсодержащих материалов, а низкое содержание кластера в полимере обеспечивает сохранность технологических свойств чистого полимера.

7. Впервые показано, что гексарениевые кластерные комплексы обладают хорошим потенциалом для использования в биологии и медицине: комплексы способны проникать через клеточную мембрану, подавление размножения клеток (цитотоксический эффект) наблюдается лишь при концентрациях, заметно превышающих традиционно используемые в практических биологических приложениях.

Заключение

Разработанные в рамках данной работы эффективные подходы к замещению апикальных галогенидных, а также аква- и гидроксо-лигандов в гексарениевых халькогенидных кластерных комплексах могут быть использованы для получения новых Re_6 кластеров с заданным гомо- либо гетеролептическим внешним лигандным окружением.

Выявленные зависимости спектроскопических и фотофизических характеристик от лигандного окружения октаэдрического металлокластера в галогенидных комплексах молибдена и халькогенидных комплексах рения позволяют прогнозировать изменения люминесцентных свойств при синтезе новых кластерных комплексов. Систематическое детальное исследование люминесцентных свойств ранее неизученных комплексов является перспективным и важным направлением, развитие которого позволит проверить применимость указанных нами зависимостей к комплексам с другими типами лигандов, а также выявить новые корреляции между строением и составом октаэдрических кластерных люминофоров и их спектроскопическими и фотофизическими характеристиками. Также, целесообразно расширить исследования влияния различных внешних параметров (например, pH раствора, концентрации кислорода в растворе, типа растворителя, температуры и др.) на фотофизические характеристики кластерных комплексов, что актуально для использования люминесцентного отклика в качестве сенсорного свойства.

Впервые продемонстрированная в рамках данной работы на примере реакций сополимеризации октаэдрических металлокластерных комплексов в качестве люминофоров с метилметакрилатом, стиролом и винилкарбазолом возможность получения устойчивых к старению люминесцентных материалов открывает перспективную область для дальнейших исследований: получение допированных октаэдрическими кластерными люминофорами материалов на основе различных органических и неорганических матриц.

Чрезвычайно интересным и актуальным направлением дальнейших исследований является: систематическое изучение взаимодействия различных люминесцентных кластерных комплексов с клеточными линиями (эксперименты *in vitro*), направленное на оценку их цитотоксичности, определение областей локализации внутри клетки для комплексов и выявление других специфических особенностей; проведение экспериментов *in vivo* с целью определения острой токсичности, биораспределения, путей выведения из организма и др. Данные исследования важны для подтверждения обоснованности предполагаемой применимости кластерных комплексов в биологии и медицине, а также для понимания влияния особенностей строения и состава кластерных комплексов на те или иные биологические свойства, что будет востребовано при создании препаратов.

Список литературы

1. Corbett J.D. Correlation of metal-metal bonding in halides and chalcides of the early transition-elements with that in the metals // *J. Solid State Chem.* – 1981. – V. 37, No. 3. – P. 335-351.
2. Perrin A., Perrin C., Sergent M. Octahedral clusters in molybdenum(II) and rhenium(III) chalcogenide chemistry // *J. Less-Common Met.* – 1988. – V. 137. – P. 241-265.
3. Perrin A., Sergent M. Rhenium clusters in inorganic-chemistry - structures and metal-metal bonding // *New J. Chem.* – 1988. – V. 12, No. 6-7. – P. 337-356.
4. Ziebarth R.P., Corbett J.D. Centered zirconium chloride cluster compounds with the Ta₆Cl₁₅ structure // *J. Less-Common Met.* – 1988. – V. 137, No. 1-2. – P. 21-34.
5. Hughbanks T. Bonding in clusters and condensed cluster compounds that extend in one, two and three dimensions // *Prog. Solid. State Chem.* – 1989. – V. 19, No. 4. – P. 329-372.
6. Perrin C. Octahedral clusters in transition element chemistry // *J. Alloys Compd.* – 1997. – V. 262. – P. 10-21.
7. Prokopuk N., Shriver D.F. The octahedral M₆Y₈ and M₆Y₁₂ clusters of group 4 and 5 transition metals // *Adv. Inorg. Chem.* – 1999. – V. 46. – P. 1-49.
8. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Федоров В.Е. Октаэдрические кластерные халькоцианиды рения(III): Синтез, строение, дизайн твердого тела // *Журн. структ. химии.* – 2000. – Т. 41, №. 3. – С. 609-638.
9. Gabriel J.-C.P., Boubekeur K., Uriel S., Batail P. Chemistry of hexanuclear rhenium chalcogenide clusters // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101, No. 7. – P. 2037-2066.
10. Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Брылев К.А., Яровой С.С., Ефремова О.А., Пэк У.Х. Неорганические координационные полимеры на основе халькоцианидных кластерных комплексов // *Журн. структ. химии.* – 2002. – Т. 43, №. 4. – С. 721-736.
11. Selby H.D., Roland B.K., Zheng Z. Ligand-bridged oligomeric and supramolecular arrays of the hexanuclear rhenium selenide clusters-exploratory synthesis, structural characterization, and property investigation // *Acc. Chem. Res.* – 2003. – V. 36, No. 12. – P. 933-944.
12. Cordier S., Kirakci K., Pilet G., Mery D., Astruc D., Perrin A., Perrin C. Elaboration of hybrid nanocluster materials by solution chemistry // *Prog. Solid. State Chem.* – 2005. – V. 33, No. 2-4. – P. 81-88.
13. Zhou H.J., Lachgar A. Octahedral metal clusters [Nb₆Cl₁₂(CN)₆]⁴⁺ as molecular building blocks: From supramolecular assemblies to coordination polymers // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – No. 8. – P. 1053-1066.

14. Gray T.G. Divergent electronic structures of isoelectronic metaloclusters: Tungsten(II) halides and rhenium(III) chalcogenide halides // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15, No. 11. – P. 2581-2593.
15. Kim Y., Fedorov V.E., Kim S.-J. Novel compounds based on $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{L})_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te; L = CN, OH) and their applications // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19, No. 39. – P. 7178-7190.
16. Zheng Z., Tu X. Crystal engineering supported by the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // *CrystEngComm.* – 2009. – V. 11, No. 5. – P. 707-719.
17. Perrin A., Perrin C. The molybdenum and rhenium octahedral cluster chalcogenides in solid state chemistry: From condensed to discrete cluster units // *C. R. Chim.* – 2012. – V. 15, No. 9. – P. 815-836.
18. Sokolov M.N., Naumov N.G., Samoylov P.P., Fedin V.P., *Clusters and cluster assemblies* // *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Vol. 2 – 2013. – P. 271-310.
19. Naumov N.G., Brylev K.A., Mironov Y.V., Cordier S., Fedorov V.E. Octahedral clusters with mixed inner ligand environment: Self-assembly, modification and isomerism // *Журн. структ. химии.* – 2014. – Т. 55, Приложение 2. – С. S201-S218.
20. Cordier S., Grasset F., Molard Y., Amela-Cortes M., Boukherroub R., Ravaine S., Mortier M., Ohashi N., Saito N., Haneda H. Inorganic molybdenum octahedral nanosized cluster units, versatile functional building block for nanoarchitectonics // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2015. – V. 25, No. 2. – P. 189-204.
21. Cordier S., Molard Y., Brylev K.A., Mironov Y.V., Grasset F., Fabre B., Naumov N.G. Advances in the engineering of near infrared emitting liquid crystals and copolymers, Extended porous frameworks, theranostic tools and molecular junctions using tailored Re_6 cluster building blocks // *J. Cluster Sci.* – 2015. – V. 26, No. 1. – P. 53-81.
22. Molard Y. Clustomesogens: Liquid crystalline hybrid nanomaterials containing functional metal nanoclusters // *Acc. Chem. Res.* – 2016. – V. 49, No. 8. – P. 1514-1523.
23. Spangenberg M., Bronger W. Ternary rhenium sulfides with $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ clusters // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1978. – V. 17, No. 5. – P. 368.
24. Bronger W., Spangenberg M. $\text{Na}_2\text{Re}_3\text{S}_6$ and $\text{K}_2\text{Re}_3\text{S}_6$, two thiorhenates with $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ clusters // *J. Less-Common Met.* – 1980. – V. 76, No. 1-2. – P. 73-79.
25. Bronger W., Miessen H.J. Synthesis and crystal structures of $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{S}_{11}$ and $\text{Sr}_2\text{Re}_6\text{S}_{11}$, compounds containing $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ clusters // *J. Less-Common Met.* – 1982. – V. 83, No. 1. – P. 29-38.
26. Bronger W., Miessen H.J., Schmitz D. Preparation, crystal structure, and magnetic properties of $\text{Eu}_2\text{Re}_6\text{S}_{11}$ // *J. Less-Common Met.* – 1983. – V. 95, No. 2. – P. 275-282.
27. Bronger W., Miessen H.J., Mueller P., Neugroeschel R. Synthesis and crystal structure of $\text{Li}_4\text{Re}_6\text{S}_{11}$ // *J. Less-Common Met.* – 1985. – V. 105, No. 2. – P. 303-310.

28. Bronger W., Miessen H.J., Neugroeschel R., Schmitz D., Spangenberg M. Alkali metal rhenium sulfides and selenides containing [Re₆X₈] clusters // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1985. – V. 525. – P. 41-53.
29. Bronger W., Loevenich M., Schmitz D., Schuster T. Cs₄Re₆S₁₃ and Cs₄Re₆S_{13.5} – two compounds with [Re₆S₈] clusters slightly differing as to their framework structures // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1990. – V. 587. – P. 91-102.
30. Bronger W., Schuster T. Cs₆Re₆S₁₅ – a compound, in which [Re₆S₈] clusters are linked by disulfide bridges giving a framework structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1990. – V. 587. – P. 74-79.
31. Bronger W., Kanert M., Loevenich M., Schmitz D. Isolated [M₆S₁₄] units in ternary sulfides of technetium and rhenium // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1993. – V. 619, No. 12. – P. 2015-2020.
32. Bronger W., Loevenich M. Rb₄Re₆S₁₂, synthesis and structure // *J. Alloys Compd.* – 1994. – V. 216, No. 1. – P. 29-32.
33. Bronger W., Loevenich M., Schmitz D. Cs₆Re₆S₁₂, the first thiorhenate with a two-dimensional coupling of [Re₆S₈] units // *J. Alloys Compd.* – 1994. – V. 216, No. 1. – P. 25-28.
34. Bronger W., Koppe C., Schmitz D. Cs₆Re₆Se₁₅, synthesis, atomic arrangement, and the classification in a system of structural design of ternary rhenium- and technetium chalcogenides // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – V. 623, No. 2. – P. 239-242.
35. Speziali N.L., Berger H., Leicht G., Sanjines R., Chapuis G., Levy F. Single crystal growth, structure and characterization of the octahedral cluster compound rhenium selenide bromide Re₆Se₈Br₂ // *Mater. Res. Bull.* – 1988. – V. 23, No. 11. – P. 1597-1604.
36. Fischer C., Fiechter S., Tributsch H., Reck G., Schultz B. Crystal structure and thermodynamic analysis of the new semiconducting chevrel phase Re₆S₈Cl₂ // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96, No. 11. – P. 1652-1658.
37. Fischer C., Alonsovante 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. – V. 178. – P. 305-314.
38. Leduc L., Padiou J., Perrin A., Sergent M. Synthesis and characterization of a new chalcogenide of octahedral rhenium clusters with two-dimensional character: Re₆Se₈Cl₂ // *J. Less-Common Met.* – 1983. – V. 95, No. 1. – P. 73-80.
39. Long J.R., Williamson A.S., Holm R.H. Dimensional reduction of Re₆Se₈Cl₂: Sheets, chains, and discrete clusters composed of chloride-terminated [Re₆Q₈]²⁺ (Q = S, Se) cores // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1995. – V. 34, No. 2. – P. 226-229.
40. Fedin V.P., Virovets A.A., Sykes A.G. Synthesis of the first sulfido-bridged octahedral rhenium(III) aqua ion [Re₆S₈(H₂O)₆]²⁺ // *Inorg. Chim. Acta.* – 1998. – V. 271, No. 1-2. – P. 228-230.

41. Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H. A solid-state route to molecular clusters: Access to the solution chemistry of $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ (Q = S, Se) core-containing clusters via dimensional reduction // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118, No. 19. – P. 4603-4616.
42. Fedorov V.E., Podberezskaya N.V., Mishchenko A.V., Khudorozhko G.F., Asanov I.P. A physicochemical characterization of the cluster-type rhenium telluride $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ // *Mater. Res. Bull.* – 1986. – V. 21, No. 11. – P. 1335-1342.
43. Mironov Y.V., Pell M.A., Ibers J.A. Te_6 , $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$, and $[\text{TeCl}_3]^-$: New tellurium and chlorotellurato ligands in the Re_6 solid-state cluster compounds $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ and $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$ // *Angew Chem Int Edit.* – 1996. – V. 35, No. 23-24. – P. 2854-2856.
44. Mironov Y.V., Fedorov V.E., McLauchlan C.C., Ibers J.A. Layered $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_{10}(\text{CN})_2]$ and chainlike $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_{10}(\text{CN})_4]$: New types of chalcocyanide cluster compounds with bridging chalcogenide ligands // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, No. 8. – P. 1809-1811.
45. Mironov Y.V., Naumov N.G., Kozlova S.G., Kim S.-J., Fedorov V.E. $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 6, 8$): A sulfido-cyanide rhenium cluster with an interstitial carbon atom // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2005. – V. 44, No. 42. – P. 6867-6871.
46. Naumov N.G., Kim S.-J., Virovets A.V., Mironov Y.V., Fedorov V.E. New rhenium octahedral cluster sulfido-cyanide chain polymer: the synthesis and crystal structure of $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_4\text{S}_{2/2}]$ // *Bull. Kor. Chem. Soc.* – 2006. – V. 27, No. 5. – P. 635-636.
47. Perrin A., Sergent M., Fischer O. New compounds of the type $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{X}_8$ (M = S, Se) containing octahedral Mo_2Re_4 clusters // *Mater. Res. Bull.* – 1978. – V. 13, No. 4. – P. 259-264.
48. Gayfulin Y.M., Naumov N.G., Rizhikov M.R., Smolentsev A.I., Nadolinny V.A., Mironov Y.V. Heterometallic clusters with a new $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ core: direct synthesis, properties and DFT calculations // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49, No. 85. – P. 10019-10021.
49. Bronger W., Koppe C., Loevenich M., Schmitz D., Schuster T. $\text{Cs}_3\text{Re}_5\text{OsS}_{11}$, a compound containing mixed rhenium osmium clusters // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – V. 623, No. 5. – P. 695-698.
50. Tulskey E.G., Long J.R. Heterometal substitution in the dimensional reduction of cluster frameworks: Synthesis of soluble $[\text{Re}_{6-n}\text{Os}_n\text{Se}_8\text{Cl}_6]^{(4-n)-}$ ($n = 1-3$) cluster-containing solids // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, No. 27. – P. 6990-7002.
51. Leduc L., Perrin A., Sergent M., Le Traon F., Pilet J.C., Le Traon A. Rhenium octahedral clusters: characterization of $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_{10}$ and the parent compound $\text{Re}_6\text{S}_4\text{Br}_{10}$ // *Mater. Lett.* – 1985. – V. 3, No. 5-6. – P. 209-215.
52. Slougui A., Perrin A., Sergent M. Structure of potassium hexarhenium nonabromide pentasulfide: $\text{KRe}_6\text{S}_5\text{Br}_9$ // *Acta Crystallogr. C.* – 1992. – V. C48, No. 11. – P. 1917-1920.

53. Perrin A., Leduc L., Potel M., Sergent M. New quaternary rhenium chalcogenides with octahedral hexarhenium clusters: $MRe_6Y_5X_9$ (M = univalent cation, X = halogen, Y = chalcogen) // *Mater. Res. Bull.* – 1990. – V. 25, No. 10. – P. 1227-1234.
54. Gabriel J.-C., Boubekeur K., Batail P. Molecular hexanuclear clusters in the system rhenium-sulfur-chlorine: Solid state synthesis, solution chemistry, and redox properties // *Inorg. Chem.* – 1993. – V. 32, No. 13. – P. 2894-2900.
55. Perrin A., Leduc L., Sergent M. Halogen bridged Re_6L_8 units in octahedral cluster rhenium chalcogenides // *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* – 1991. – V. 28, No. 5. – P. 919-931.
56. Slougui A., Ferron S., Perrin A., Sergent M. Anionic charge effects on the crystal structures of Re_6 octahedral cluster based compounds: the structure of the cubic bromide $K_2Re_6S_6Br_8$ // *J. Cluster Sci.* – 1997. – V. 8, No. 3. – P. 349-359.
57. Slougui A., Perrin A., Sergent M. Trinegative $[Re_6S_7Br_7]^{3-}$ anionic cluster unit synthesized via direct high-temperature route in the quaternary system $M-Re-S-Br$ (M = alkaline) and its tetrahydrate $Rb_3[Re_6S_7Br_7] \cdot 4H_2O$ // *J. Solid State Chem.* – 1999. – V. 147, No. 1. – P. 358-365.
58. Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Solodovnikov S.F., Virovets A.V., Fedorov V.E. Synthesis and crystal structure of a new octahedral rhenium cluster compound $Cs_3Re_6Se_7Br_7 \cdot H_2O$ // *Mater. Res. Bull.* – 1999. – V. 34, No. 8. – P. 1345-1351.
59. Pilet G., Cordier S., Perrin C., Perrin A. Single-crystal structure of $Cs_2Re_6S_6Br_8$ rhenium thiobromide with acentric Re_6 octahedral cluster units // *Журн. структ. химии.* – 2007. – Т. 48, №. 4. – С. 715-723.
60. Uriel S., Boubekeur K., Gabriel J.-C., Batail P., Orduna J. A concave, cubic diamond coordination polymer in the versatile chemistry of the aqua-alkaline-earth complex salts of molecular hexanuclear chalcogenide rhenium clusters, $[Ca(H_2O)_n]Re_6Q_6Cl_8 \cdot mH_2O$ and $[Mg(H_2O)_6]Re_6S_6Cl_8 \cdot 2H_2O$ ($Q = S, Se$) // *Bull. Soc. Chim. France.* – 1996. – V. 133, No. 7-8. – P. 783-794.
61. Яровой С.С., Миронов Ю.В., Ткачев С.В., Федоров В.Е. Фазообразование в системах $Re-Se-Br-MBr$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) // *Журн. неорг. химии.* – 2009. – Т. 54, №. 2. – С. 344-349.
62. Simon F., Boubekeur K., Gabriel J.-C.P., Batail P. $[NBu_4]_4[(Re_6S_5OCl_7)_2O]$, an oxo-bridged siamese twin cluster of two hexanuclear oxochalcogenide rhenium clusters // *Chem. Commun.* – 1998. – No. 7. – P. 845-846.
63. Mironov Y.V., Pell M.A., Ibers J.A. The new inorganic ligands $TeCl_2$ and $TeBr_2$: Syntheses and crystal structures of $Re_6Te_6Cl_6(TeCl_2)_2$ and $[Re_6Te_8(TeBr_2)_6]Br_2$ // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35, No. 10. – P. 2709-2710.

64. Mironov Y.V., Cody J.A., Ibers J.A. Hexachlorotetra- μ_3 -chloro-tetra- μ_3 -tellurooctohexarhenium(III) // *Acta Crystallogr. C.* – 1996. – V. C52, No. 2. – P. 281-283.
65. 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 $\text{Re}_6\text{X}_4\text{Br}_{10}$ and $\text{Re}_6\text{X}_8\text{Br}_2$ (X = S, Se, Te) by condensation from triangular rhenium bromide Re_3Br_9 // *Mater. Res. Bull.* – 1997. – V. 32, No. 9. – P. 1271-1277.
66. Fedin V.P., Imoto H., Saito T., Fedorov V.E., Mironov Y.V., Yarovoi S.S. Molecular octahedral sulfido-bromide rhenium clusters: synthesis and crystal structure of $(\text{PPh}_4)_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8]\cdot\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ and $(\text{PPh}_4)_3[\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}_7]$ // *Polyhedron.* – 1996. – V. 15, No. 8. – P. 1229-1233.
67. Миронов Ю.В., Федоров В.Е., Пелл М.А., Айберс Д.А. Октаэдрические теллуробромидные кластеры рения: синтез и кристаллическая структура $[\text{NPr}_4]_2[\text{Re}_6\text{Te}_6\text{Br}_8]$ и $[\text{PPh}_4][\text{Re}_6\text{Te}_5\text{Br}_9]$ // *Журн. структ. химии.* – 1998. – Т. 39, №. 4. – С. 746-752.
68. Naumov N.G., Brylev K.A., Mironov Y.V., Virovets A.V., Fenske D., Fedorov V.E. Synthesis and structures of new octahedral water-soluble heterometal rhenium-molybdenum clusters // *Polyhedron.* – 2004. – V. 23, No. 4. – P. 599-603.
69. Emirdag-Eanes M., Ibers J.A. Conversion of a Re(IV) tetrahedral cluster to a Re(III) octahedral cluster: synthesis of $[(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NH}_2)_2]_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ by a solvothermal route // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41, No. 24. – P. 6170-6171.
70. Naumov N.G., Virovets A.V., Mironov Y.I., Artemkina S.B., Fedorov V.E. Synthesis and crystal structure of new layered cluster cyanides $\text{Cs}_2\text{M}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}): size control over framework dimension // *Укр. хим. журн.* – 1999. – Т. 65, №. 5. – С. 21-27.
71. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Федоров В.Е. Синтез и кристаллическая структура $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структ. химии.* – 1997. – Т. 38, №. 5. – С. 1018-1024.
72. Имото Х., Наумов Н.Г., Вировец А.В., Сaito Т., Федоров В.Е. Примитивная кубическая упаковка анионов в кристаллах $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структ. химии.* – 1998. – Т. 39, №. 5. – С. 885-893.
73. Артемкина С.Б., Наумов Н.Г., Вировец А.В., Федоров В.Е. Новое лигандное окружение кластерного ядра $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$: кристаллическая структура комплекса $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4\text{Br}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структ. химии.* – 2002. – Т. 43, №. 4. – С. 741-745.
74. Slougui A., Mironov Y.V., Perrin A., Fedorov V.E. An octahedral rhenium cluster with (CN) ligands: the crystal structure of $\text{KCs}_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6$ // *Croat. Chem. Acta.* – 1995. – V. 68, No. 4. – P. 885-890.

75. Mironov Y.V., Virovets A.V., Fedorov V.E., Podberezskaya N.V. Synthesis and crystal structure of a hexanuclear rhenium cluster complex $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_6(\mu_3\text{-Te}_{0.66}\text{S}_{0.34})_2(\text{CN})_6]$. Cationic control over orientation of the cluster anion // *Polyhedron*. – 1995. – V. 14, No. 20-21. – P. 3171-3173.
76. Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Naumov D.Y., Gatilov Y.V., Kozlova S.G., Kim S.-J., Fedorov V.E. Octahedral hexahydroxo rhenium cluster complexes $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S, Se): Synthesis, structure, and properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – No. 19. – P. 3945-3949.
77. Fedin V.P., Fedorov V.E., Imoto H., Saito T. The first complex with TeI_2 ligands: synthesis and structure of $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{TeI}_2)_6]\text{I}_2$ // *Polyhedron*. – 1997. – V. 16, No. 10. – P. 1615-1619.
78. Mironov Y.V., Kim S.-J., Fedorov V.E. Rhenium tellurobromide $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Br}_6$ // *Bull. Kor. Chem. Soc.* – 2006. – V. 27, No. 6. – P. 939-940.
79. Yoshimura T., Chen Z.-N., Itasaka A., Abe M., Sasaki Y., Ishizaka S., Kitamura N., Yarovoi S.S., Solodovnikov S.F., Fedorov V.E. Preparation, structures, and redox and emission characteristics of the isothiocyanate complexes of hexarhenium(III) clusters $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{NCS})_6]^{4-}$ (E = S, Se) // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, No. 16. – P. 4857-4863.
80. Naumov N.G., Ledneva A.Y., Kim S.-J., Fedorov V.E. New *trans*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4\text{L}_2]^{n-}$ rhenium cluster complexes: Syntheses, crystal structures and properties // *J. Cluster Sci.* – 2009. – V. 20, No. 1. – P. 225-239.
81. Yaghi O.M., Scott M.J., Holm R.H. Rhenium-selenium-chlorine solid phases: Cluster excision and core substitution reactions of molecular species // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31, No. 23. – P. 4778-4784.
82. Mironov Y.V., Cody J.A., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. Cocrystallized mixtures and multiple geometries: Syntheses, structures, and NMR spectroscopy of the Re_6 clusters $[\text{NMe}_4]_4[\text{Re}_6(\text{Te}_{8-n}\text{Se}_n)(\text{CN})_6]$ ($n = 0-8$) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119, No. 3. – P. 493-498.
83. Федоров В.Е., Ткачев С.В., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Миронов Ю.И. Ступенчатое замещение $\mu_3\text{-Te}$ лигандов в октаэдрическом кластерном ядре $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$: ЯМР-спектроскопическое доказательство равновесия между химическими формами // *Журн. неорг. химии.* – 1998. – Т. 43, №. 10. – С. 1683-1693.
84. Федоров В.Е., Миронов Ю.И., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Пэк У.-Х., Син С.Ч. Фазы переменного состава $[\text{Re}_6\text{Te}_{8-x}\text{Y}_x]\text{Te}_7$ (Y = S, Se) на основе теллурида рения // *Журн. неорг. химии.* – 1998. – Т. 43, №. 11. – С. 1916-1920.
85. Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Solodovnikov S.F., Naumov D.Y., Moroz N.K., Kozlova S.G., Simon A., Fedorov V.E. Unexpected ligand substitutions in the cluster core $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$: synthesis and structure of the novel cluster compound $\text{Cs}_{11}(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}_6\text{Se}_4\text{O}_4\text{Cl}_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Chem. Commun.* – 2005. – No. 6. – P. 719-721.

86. Uriel S., Boubekour K., Batail P., Orduna J., Canadell E. Solution chemistry of chalcogenide hexanuclear rhenium cluster monoanions: substitution reactions and structural and IR characterization of the heterosubstituted cluster dianions ($n\text{-Bu}_4\text{N}$)₂[Re₆Q₅ECI₈] (Q = S, E = O, S, Se; Q = Se, E = S, Se, Te) // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, No. 21. – P. 5307-5313.
87. Uriel S., Boubekour K., Batail P., Orduna J. μ_3 -Imido-functionalized Chevrel–Sergent-type molecular clusters, a new class of inorganic–organic hybrid compounds: Preparations and alkylation reactions // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1996. – V. 35, No. 13-14. – P. 1544-1547.
88. Decker A., Simon F., Boubekour K., Fenske D., Batail P. Neutral and cationic hexanuclear rhenium phosphine clusters with μ_3 -(phosphido-chalcogenido), μ_3 -(arsenido-chalcogenido), and μ_3 -(imido or oxo-chalcogenido) hetero ligand shells // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2000. – V. 626, No. 1. – P. 309-313.
89. 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 dimer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119, No. 9. – P. 2163-2171.
90. 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. – V. 37, No. 2. – P. 328-333.
91. Yoshimura T., Umakoshi K., Sasaki Y., Sykes A.G. Synthesis, structures, and redox properties of octa(μ_3 -sulfido)hexarhenium(III) complexes having terminal pyridine ligands // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38, No. 24. – P. 5557-5564.
92. 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(μ_3 -S)₈Cl₄(L)₂]²⁻, where L is a pyridine derivative or pyrazine // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, No. 8. – P. 1765-1772.
93. Chen Z.-N., Yoshimura T., Abe M., Sasaki Y., Ishizaka S., Kim H.-B., Kitamura N. Chelate formation around a hexarhenium cluster core by the diphosphane ligand Ph₂P(CH₂)₆PPh₂ // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2001. – V. 40, No. 1. – P. 239-242.
94. Chen Z.-N., Yoshimura T., Abe M., Tsuge K., Sasaki Y., Ishizaka S., Kim H.-B., Kitamura N. Octa(μ_3 -selenido)hexarhenium(III) complexes containing axial monodentate diphosphine or diphosphine – monoxide ligands // *Chem. Eur. J.* – 2001. – V. 7, No. 20. – P. 4447-4455.
95. 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. – V. 49, No. 2. – P. 531-540.
96. Zheng Z., Selby H.D., Roland B.K. The first 'hexaaqua-' complex of the [Re₆Se₈]²⁺ cluster core, [Re₆Se₈(OH)₂(H₂O)₄]·12H₂O // *Acta Crystallogr. E.* – 2001. – V. 57. – P. i77-i79.

97. Szczepura L.F., Cedeno D.L., Johnson D.B., McDonald R., Knott S.A., Jeans K.M., Durham J.L. Substitution of the terminal chloride ligands of $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$ with triethylphosphine: Photophysical and electrochemical properties of a new series of $[\text{Re}_6\text{S}_8]^{2+}$ based clusters // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, No. 24. – P. 11386-11394.
98. Yoshimura T., Ishizaka S., Kashiwa T., Ito A., Sakuda E., Shinohara A., Kitamura N. Direct observation of a $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}$ core-to-ligand charge-transfer excited state in an octahedral hexarhenium complex // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50, No. 20. – P. 9918-9920.
99. Gray T.G., Holm R.H. Site-differentiated hexanuclear rhenium(III) cyanide clusters $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_n(\text{CN})_{6-n}]^{n-4}$ ($n = 4, 5$) and kinetics of solvate ligand exchange on the cubic $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ core // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41, No. 16. – P. 4211-4216.
100. Roland B.K., Flora W.H., Carducci M.D., Armstrong N.R., Zheng Z. An inorganic-organic hybrid composite featuring metal-chalcogenide clusters // *J. Cluster Sci.* – 2003. – V. 14, No. 4. – P. 449-458.
101. Durham J.L., Tirado J.N., Knott S.A., Oh M.K., McDonald R., Szczepura L.F. Preparation of a family of hexanuclear rhenium cluster complexes containing 5-(phenyl)tetrazol-2-yl ligands and alkylation of 5-substituted tetrazolate ligands // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, No. 14. – P. 7825-7836.
102. Edwards J.A., McDonald R., Szczepura L.F. Crystal structure of octa- μ_3 -selenido-(*p*-toluenesulfonato- κO)pentakis(triethylphosphane- κP)-*octahedro*-hexarhenium(III) *p*-toluenesulfonate dichloromethane disolvate // *Acta Crystallogr. E.* – 2015. – V. 71, No. 9. – P. m158-m159.
103. 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 $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38, No. 21. – P. 4888-4895.
104. Orto P.J., Nichol G.S., Wang R., Zheng Z. Cluster carbonyls of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, No. 21. – P. 8436-8438.
105. Orto P.J., Nichol G.S., Okumura N., Evans D.H., Arratia-Pérez R., Ramirez-Tagle R., Wang R., Zheng Z. Cluster carbonyls of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core: Synthesis, structural characterization, and computational analysis // *Dalton Trans.* – 2008. – No. 32. – P. 4247-4253.
106. Knott S.A., Templeton J.N., Durham J.L., Howard A.M., McDonald R., Szczepura L.F. Azide alkyne cycloaddition facilitated by hexanuclear rhenium chalcogenide cluster complexes // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, No. 22. – P. 8132-8139.
107. Zheng Z., Holm R.H. Cluster condensation by thermolysis: Synthesis of a rhomb-linked $\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}$ dicluster and factors relevant to the formation of the $\text{Re}_{24}\text{Se}_{32}$ tetracluster // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36, No. 23. – P. 5173-5178.

108. Wang R., Zheng Z. Dendrimers supported by the $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ metal cluster core // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121, No. 14. – P. 3549-3550.
109. Selby H.D., Zheng Z., Gray T.G., Holm R.H. Bridged multiclusters derived from the face-capped octahedral $[\text{Re}_6^{\text{III}}(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ cluster core // *Inorg. Chim. Acta.* – 2001. – V. 312, No. 1-2. – P. 205-209.
110. Itasaka A., Abe M., Yoshimura T., Tsuge K., Suzuki M., Imamura T., Sasaki Y. Octahedral arrangement of porphyrin moieties around hexarhenium(III) cluster cores: Structure of (μ_3 -selenido)hexa(5-(4-pyridyl)-10,15,20-tritolyloporphyrin)hexarhenium(III) (2+) // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – V. 41, No. 3. – P. 463-466.
111. Roland B.K., Selby H.D., Carducci M.D., Zheng Z. Built to order: Molecular tinkertoys from the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, No. 13. – P. 3222-3223.
112. Roland B.K., Carter C., Zheng Z. Routes to metallodendrimers of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, No. 22. – P. 6234-6235.
113. Selby H.D., Orto P., Carducci M.D., Zheng Z. Novel concentration-driven structural interconversion in shape-specific solids supported by the octahedral $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ cluster core // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41, No. 24. – P. 6175-6177.
114. Roland B.K., Selby H.D., Cole J.R., Zheng Z. Hydrogen-bonded supramolecular arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // *Dalton Trans.* – 2003. – No. 22. – P. 4307-4312.
115. Selby H.D., Roland B.K., Carducci M.D., Zheng Z. Hydrogen-bonded extended arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, No. 5. – P. 1656-1662.
116. Roland B.K., Flora W.H., Armstrong N.R., Zheng Z. Tetrameric arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ clusters supported by a porphyrin core: synthesis, characterization, and electrochemical studies // *C. R. Chim.* – 2005. – V. 8, No. 11-12. – P. 1798-1807.
117. Roland B.K., Flora W.H., Selby H.D., Armstrong N.R., Zheng Z. Dendritic arrays of $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters: Exploratory synthesis and electrochemical studies // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, No. 20. – P. 6620-6625.
118. Lemouchi C., Barres A.-L., Meziere C., Rondeau D., Zorina L., Wzietek P., Batail P. Asymmetric addition of pyridine to 1,4-bis(ethynyl)bicyclo[2.2.2]octane: dissymmetrical rotator ligands illustrated in dpppPt(II) and $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ complexes and an amphidynamic hydrogen bonded framework solid // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40, No. 32. – P. 8075-8078.
119. Tu X., Nichol G.S., Keng P., Pyun J., Zheng Z. Hybrids by cluster complex-initiated polymerization // *Macromolecules.* – 2012. – V. 45, No. 5. – P. 2614-2618.
120. Corbin W.C., Nichol G.S., Zheng Z. $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing cluster complexes with isonicotinic acid: Synthesis, structural characterization, and hydrogen-bonded assemblies // *J. Cluster Sci.* – 2015. – V. 26, No. 1. – P. 279-290.

121. Tu X., Nichol G.S., Wang R., Zheng Z. Complexes of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters with the water-soluble 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) ligand: unexpected ligand protonation and related studies // Dalton Trans. – 2008. – No. 43. – P. 6030-6038.
122. Perruchas S., Avarvari N., Rondeau D., Levillain E., Batail P. Multielectron donors based on TTF-phosphine and ferrocene-phosphine hybrid complexes of a hexarhenium(III) octahedral cluster core // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44, No. 10. – P. 3459-3465.
123. Selby H.D., Roland B.K., Cole J.R., Zheng Z. Supramolecular architectures featuring stereoisomeric cluster complexes of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core // Macromol. Symp. – 2004. – V. 209. – P. 23-39.
124. Zheng Z. Chemical transformations supported by the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ cluster core // Dalton Trans. – 2012. – V. 41, No. 17. – P. 5121-5131.
125. Orto P., Selby H.D., Ferris D., Maeyer J.R., Zheng Z. Alcohol addition to acetonitrile activated by the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ cluster core // Inorg. Chem. – 2007. – V. 46, No. 11. – P. 4377-4379.
126. Szczepura L.F., Oh M.K., Knott S.A. Synthesis and electrochemical study of the first tetrazolate hexanuclear rhenium cluster complex // Chem. Commun. – 2007. – No. 44. – P. 4617-4619.
127. Tu X., Boroson E., Truong H., Munoz-Castro A., Arratia-Pérez R., Nichol G.S., Zheng Z. Cluster-bound nitriles do not click with organic azides: Unexpected formation of imino complexes of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // Inorg. Chem. – 2010. – V. 49, No. 2. – P. 380-382.
128. Tu X., Truong H., Alster E., Munoz-Castro A., Arratia-Pérez R., Nichol G.S., Zheng Z. Geometrically specific imino complexes of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // Chem. Eur. J. – 2011. – V. 17, No. 2. – P. 580-587.
129. Pilet G., Cordier S., Golhen S., Perrin C., Ouahab L., Perrin A. Syntheses and structures of two new $\text{M}_6\text{L}_8 \text{ }^i(\text{N}_3)_6 \text{ }^a$ cluster-unit based compounds: $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_8(\text{N}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Solid State Sci. – 2003. – V. 5, No. 9. – P. 1263-1270.
130. Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Яровой С.С., Кордиер С., Перрин С., Федоров В.Е. Первый пример кластерного амминокомплекса $[\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: синтез и строение соли $[\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}(\text{NH}_3)_6][\text{Re}_6\text{Se}_7\text{BrBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // Изв. АН. Сер. хим. – 2002. – №. 10. – С. 1766-1770.
131. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. Cyano-bridged Re_6Q_8 (Q = S, Se) cluster-metal framework solids: A new class of porous materials // Chem. Mater. – 1998. – V. 10, No. 12. – P. 3783-3786.
132. Mironov Y.V., Yarovoi S.S., Naumov D.Y., Simon A., Fedorov V.E. Octahedral aqua fluoride rhenium cluster complexes $\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_8\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{O}[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

- and $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, Se): Synthesis and structure // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – V. 360, No. 9. – P. 2953-2957.
133. Yoshimura T., Ishizaka S., Sasaki Y., Kim H.-B., Kitamura N., Naumov N.G., Sokolov M.N., Fedorov V.E. Unusual capping chalcogenide dependence of the luminescence quantum yield of the hexarhenium(III) cyano complexes $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{E}^{2-} = \text{Se}^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{Te}^{2-}$ // *Chem. Lett.* – 1999. – No. 10. – P. 1121-1122.
 134. Bennett M.V., Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. Expanded Prussian Blue analogues incorporating $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ clusters: Adjusting porosity via charge balance // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123, No. 33. – P. 8022-8032.
 135. Penicaud A., Lenoir C., Batail P., Coulon C., Perrin A. Uniform, non-interacting antiferromagnetic chains of spins in the 1:1 bis-ethylenedithiotetrathiafulvalenium salt of a monovalent hexarhenium chalcogenide cluster anion: $(\text{BEDT-TTF})^+(\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_9)^-(\text{C}_3\text{H}_7\text{ON})_2$ // *Synthetic Met.* – 1989. – V. 32, No. 1. – P. 25-32.
 136. Penicaud A., Boubekour K., Batail P., Canadell E., Auban-Senzier P., Jerome D. Hydrogen-bond tuning of macroscopic transport properties from the neutral molecular component site along the series of metallic organic-inorganic solvates $(\text{BEDT-TTF})_4\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_9 \cdot [\text{guest}]$, [guest = DMF, THF, dioxane] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115, No. 10. – P. 4101-4112.
 137. Deluzet A., Rousseau R., Guilbaud C., Granger I., Boubekour K., Batail P., Canadell E., Auban-Senzier P., Jerome D. An in-depth correlation of the perturbation of the organic-inorganic interface topology, electronic structure, and transport properties within an extended series of 21 metallic pseudopolymorphs, β' - $(\text{BEDT-TTF})_4 \cdot (\text{guest})_n \cdot [\text{Re}_6\text{Q}_6\text{Cl}_8]$, (Q = S, Se) // *Chem. Eur. J.* – 2002. – V. 8, No. 17. – P. 3884-3900.
 138. Perruchas S., Boubekour K., Batail P. Hydrogen bonds in radical cation salts of $\text{TTF}(\text{CH}_2\text{OH})_4$: First complete series with the octahedral rhenium cluster anions $[\text{Re}_6\text{S}_{8-n}\text{Cl}_{6+n}]^{n-4}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) // *Cryst. Growth Des.* – 2005. – V. 5, No. 4. – P. 1585-1596.
 139. Baudron S.A., Batail P., Rovira C., Canadell E., Clerac R. Interdependence of redox state, hydrogen bonding, anion recognition and charge partition in crystals of $(\text{EDT-TTF-CONHMe})_6 [\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] (\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ // *Chem. Commun.* – 2003. – No. 15. – P. 1820-1821.
 140. Baudron S.A., Batail P., Coulon C., Clerac R., Canadell E., Laukhin V., Melzi R., Wzietek P., Jerome D., Auban-Senzier P., Ravy S. $(\text{EDT-TTF-CONH}_2)_6[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$, a metallic Kagome-type organic-inorganic hybrid compound: Electronic instability, molecular motion, and charge localization // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127, No. 33. – P. 11785-11797.
 141. Barres A.L., El-Ghayoury A., Zorina L.V., Canadell E., Auban-Senzier P., Batail P. The 8 : 1 : 1 ternary hybrid framework in the system $[\text{EDT-TTF}^+][1,4-$

- bis(iodoethynyl)benzene][$\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6$] $^{4-}$: dual noncovalent expression of the octahedral halogen-bond hexa-acceptor nanonode // *Chem. Commun.* – 2008. – No. 19. – P. 2194-2196.
142. Durham J.L., Wilson W.B., Huh D.N., McDonald R., Szczepura L.F. Organometallic rhenium(III) chalcogenide clusters: coordination of N-heterocyclic carbenes // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51, No. 52. – P. 10536-10538.
143. Brylev K.A., Sekar P., Naumov N.G., Fedorov V.E., Ibers J.A. Reactions of transition-metal cations with $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$: syntheses and structures of $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$, $[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $[\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – V. 357, No. 3. – P. 728-732.
144. Guilbaud C., Deluzet A., Domercq B., Molinie P., Coulon C., Boubekour K., Batail P. $(\text{NBu}_4^+)_3[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{3-}$: synthesis and luminescence of the paramagnetic, open shell member of a hexanuclear chalcogenide cluster redox system // *Chem. Commun.* – 1999. – No. 18. – P. 1867-1868.
145. Наумов Н.Г., Останина Е.В., Вировец А.В., М. Ш., Мюллер А., Федоров В.Е. 23-Электронные металлокластеры Re_6 : синтез и кристаллическая структура $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$, $(\text{Ph}_4\text{P})_2(\text{H})[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{H})[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2002. – №. 5. – С. 799-803.
146. 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 of a luminescent honeycomb, hollow, tubular metal-organic framework // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, No. 4. – P. 1482-1489.
147. Schäfer H., Schnering H.G. Metal-Metal-Bindungen bei niederen Halogeniden, Oxyden und Oxydhalogeniden schwerer Übergangsmetalle // *Angew. Chem.* – 1964. – V. 76, No. 20. – P. 833-849.
148. Leduc L., Perrin A., Sergent M. Structure of hexarhenium octaselenide dichloride, $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$: bidimensional compound with Re_6 octahedral clusters // *Acta Crystallogr. C.* – 1983. – V. C39, No. 11. – P. 1503-1506.
149. Klaiber F., Petter W., Hulliger F. The structure type of rhenium telluride Re_2Te_5 , a new $[\text{M}_6\text{X}_{14}]$ cluster compound // *J. Solid State Chem.* – 1983. – V. 46, No. 1. – P. 112-120.
150. Magliocchi C., Xie X., Highbanks T. A cyanide-bridged chain of Mo_6Se_8 clusters: A product of cyanide-melt cluster synthesis // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, No. 22. – P. 5000-5001.
151. Naumov N.G., Artemkina S.B., Virovets A.V., Fedorov V.E. Adjustment of dimensionality in covalent frameworks formed by Co^{2+} and rhenium cluster chalcocyanide $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ // *Solid State Sci.* – 1999. – V. 1, No. 7-8. – P. 473-482.

152. Naumov N.G., Artemkina S.B., Virovets A.V., Fedorov V.E. Facile transformation of isolated fragments to infinite chains in rhenium chalcocyanide clusters: Synthesis and structure of $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{Re}_6\text{X}_8(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}; \text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$) // *J. Solid State Chem.* – 2000. – V. 153, No. 2. – P. 195-204.
153. Brylev K.A., Pilet G., Naumov N.G., Perrin A., Fedorov V.E. Structural diversity of low-dimensional compounds in $[\text{M}(\text{en})_2]^{2+}/[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ systems ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – No. 3. – P. 461-466.
154. Brylev K.A., Mironov Y.V., Naumov N.G., Fedorov V.E., Ibers J.A. New compounds from tellurocyanide rhenium cluster anions and 3d-transition metal cations coordinated with ethylenediamine // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43, No. 16. – P. 4833-4838.
155. Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Брылев К.А., Федоров В.Е. Новый цианомостиковый одномерный координационный полимер на основе октаэдрического кластера рения $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$: синтез и кристаллическая структура $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{en})_2\}\{\text{Cu}(\text{en})_2\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структ. химии.* – 2006. – Т. 47, №. 4. – С. 782-787.
156. Тарасенко М.С., Леднева А.Ю., Наумов Д.Ю., Наумов Н.Г., Федоров В.Е. Координационные полимеры на основе кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, катионов лантанидов и четырехатомного спирта – эритрола // *Журн. структ. химии.* – 2011. – Т. 52, №. 1. – С. 176-183.
157. Tarasenko M.S., Ledneva A.Y., Naumov N.G., Naumov D.Y., Fedorov V.E. Novel low dimensional cluster compounds: syntheses and crystal structures of $\text{Cs}[\{\text{Me}_3\text{Sn}\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$, $[\{\text{Me}_3\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Me}_3\text{Sn}\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, and $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3(\text{OH})_2][\{\text{Me}_3\text{Sn}\}_3\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$. pH control of the structural dimensionality // *J. Cluster Sci.* – 2005. – V. 16, No. 3. – P. 353-365.
158. Тарасенко М.С., Леднева А.Ю., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Ким С.-Д., Федоров В.Е., Наумов Н.Г. Синтез и строение новых координационных соединений на основе $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и $(\text{SnMe}_3)^+$ // *Коорд. химия.* – 2007. – Т. 33, №. 12. – С. 892-901.
159. Bennett M.V., Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. Expansion of the porous solid $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$: Enhanced ion-exchange capacity in $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122, No. 28. – P. 6664-6668.
160. Kim Y., Park S.-M., Nam W., Kim S.-J. Crystal structure of the two-dimensional framework $[\text{Mn}(\text{salen})]_{4n}[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]_n$ [$\text{salen} = N,N'$ -ethylenebis(salicylideneaminato)] // *Chem. Commun.* – 2001. – No. 16. – P. 1470-1471.
161. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Наумов Д.Ю., Куратьева Н.В., Федоров В.Е. Каркасные полимеры на основе октаэдрических халькоцианидных кластерных анионов рения,

- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ anions (Q = Se, Te), и комплексов $[\text{Nd}(\text{Bipy})_n]^{3+}$ ($n = 1, 2$) // Коорд. химия. – 2006. – Т. 32, №. 7. – С. 517-527.
162. Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A., Efremova O.A., Fedorov V.E., Hegetschweiler K. Rhenium-chalcogenide-cyano clusters, Cu^{2+} ions, and 1,2,3,4-tetraaminobutane as molecular building blocks for chiral coordination polymers // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. – V. 43, No. 10. – P. 1297-1300.
163. Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Брылев К.А., Ефремова О.А., Федоров В.Е., Хегечвайлер К. Хиральные координационные полимеры на основе кластерных комплексов рения, катионов Cu^{2+} и 1,2,3,4-тетрааминобутана // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, №. 4. – С. 289-301.
164. Naumov N.G., Soldatov D.V., Ripmeester J.A., Artemkina S.B., Fedorov V.E. Extended framework materials incorporating cyanide cluster complexes: structure of the first 3D architecture accommodating organic molecules // *Chem. Commun.* – 2001. – No. 6. – P. 571-572.
165. Миронов Ю.В., Солодовников С.Ф., Федоров В.Е., Гатилов Ю.В. Новый цианомостиковый трехмерный координационный полимер на основе октаэдрического кластера рения $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$: синтез и кристаллическая структура $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структ. химии.* – 2004. – Т. 45, №. 5. – С. 918-922.
166. Naumov N.G., Virovets A.V., Fedorov V.E. Unusually high porosity in polymeric cluster cyanides: the synthesis and crystal structure of $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem. Commun.* – 2000. – V. 3, No. 2. – P. 71-72.
167. Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. Cluster-expanded Prussian blue analogs // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121, No. 4. – P. 775-779.
168. Virovets A.V., Gayfulin Y.M., Peresyphkina E.V., Mironov Y.V., Naumov N.G. Novel 'anti-Prussian blue' structure based on Zn^{2+} nodes and $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ heterometallic cluster spacers and its rearrangement to Prussian blue // *CrystEngComm.* – 2015. – V. 17, No. 6. – P. 1477-1482.
169. Гайфулин Я.М., Пирязев Д.А., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г. Каркасный координационный полимер на основе гетерометаллического кластерного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8(\text{CN})_6]^{6-}$ и катионов Cd^{2+} // Коорд. химия. – 2017. – Т. 43, №. 6. – С. 342-346.
170. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Вировец А.В., Наумов Д.Ю., Куратьева Н.В., Миронов Ю.В., Икорский В.Н., Федоров В.Е. Новые координационные полимеры на основе парамагнитных кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ и редкоземельных катионов: синтез и строение $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структ. химии.* – 2005. – Т. 46. – С. S134-S141.

171. Selby H.D., Orto P., Zheng Z.P. Supramolecular arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters mediated by transition metal ions // *Polyhedron*. – 2003. – V. 22, No. 22. – P. 2999-3008.
172. 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. $[\text{Re}_6\text{Q}_7\text{O}(\text{3,5-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot \text{3,5-Me}_2\text{PzH}$ (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.
173. Sokolov M.N., Mihailov M.A., Peresyphkina E.V., Brylev K.A., Kitamura N., Fedin V.P. Highly luminescent complexes $[\text{Mo}_6\text{X}_8(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ (X = Br, I) // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40, No. 24. – P. 6375-6377.
174. Maverick A.W., Gray H.B. Luminescence and redox photochemistry of the molybdenum(II) cluster $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103, No. 5. – P. 1298-1300.
175. Maverick A.W., Najdzionek J.S., MacKenzie D., Nocera D.G., Gray H.B. Spectroscopic, electrochemical, and photochemical properties of molybdenum(II) and tungsten(II) halide clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105, No. 7. – P. 1878-1882.
176. Zietlow T.C., Hopkins M.D., Gray H.B. Electronic spectroscopy and photophysics of d^4 clusters // *J. Solid State Chem.* – 1985. – V. 57, No. 1. – P. 112-119.
177. Zietlow T.C., Nocera D.G., Gray H.B. Photophysics and electrochemistry of hexanuclear tungsten halide clusters // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25, No. 9. – P. 1351-1353.
178. Zietlow T.C., Schaefer W.P., Sadeghi B., Hua N., Gray H.B. Hexanuclear tungsten cluster structures: $\text{W}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$, $\text{W}_6\text{Br}_{14}^{2-}$, and $\text{W}_6\text{I}_{14}^{2-}$. Relevance to unusual emissive behavior // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25, No. 13. – P. 2195-2198.
179. Ströbele M., Jüstel T., Bettentrup H., Meyer H.-J. The synthesis and luminescence of W_6Cl_{12} and $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ revisited // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – V. 635, No. 6-7. – P. 822-827.
180. Адаменко О.А., Лукова Г.В., Смирнов В.А. Люминесценция солей и сополимеров, содержащих кластер $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)^{4+}$ // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2002. – №. 6. – С. 913-916.
181. Grasset F., Dorson F., Cordier S., Molard Y., Perrin C., Marie A.M., Sasaki T., Haneda H., Bando Y., Mortier M. Water-in-oil microemulsion preparation and characterization of $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]\text{@SiO}_2$ phosphor nanoparticles based on transition metal clusters (X = Cl, Br, and I) // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20, No. 1. – P. 143-148.
182. Jackson J.A., Turro C., Newsham M.D., Nocera D.G. Oxygen quenching of electronically excited hexanuclear molybdenum and tungsten halide clusters // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94, No. 11. – P. 4500-4507.

183. Saito Y., Tanaka H.K., Sasaki Y., Azumi T. Temperature-dependence of the luminescence lifetime of hexanuclear molybdenum(II) chloride cluster. Identification of lower excited triplet sublevels // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89, No. 21. – P. 4413-4415.
184. Azumi T., Saito Y. Electronic-structures of the lower triplet sublevels of hexanuclear molybdenum(II) chloride cluster // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 92, No. 7. – P. 1715-1721.
185. Miki H., Ikeyama T., Sasaki Y., Azumi T. Phosphorescence from the triplet spin sublevels of a hexanuclear molybdenum(II) chloride cluster ion, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$. Relative radiative rate constants for emitting sublevels // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96, No. 8. – P. 3236-3239.
186. Malinak S.M., Madden L.K., Bullen H.A., McLeod J.J., Gaswick D.C. Preparation of tetrabutylammonium octa- μ_3 -bromohexa(trifluoromethanesulfonato)octahydrohexamolybdate(2-), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ and other derivatives containing the $\text{Mo}_6\text{Br}_8^{4+}$ core // *Inorg. Chim. Acta.* – 1998. – V. 278, No. 2. – P. 241-244.
187. Prokopuk N., Weinert C.S., Siska D.P., Stern C.L., Shriver D.F. Hydrogen-bonded hexamolybdenum clusters: Formation of inorganic-organic networks // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2000. – V. 39, No. 18. – P. 3312-3315.
188. Кожомуратова Ж.С., Наумов Н.Г., Наумов Д.Ю., Усков Е.М., Федоров В.Е. Синтез, кристаллическая структура и свойства октаэдрических кластерных комплексов молибдена $(\text{Bz}_3\text{NH})_3[\text{Mo}_6\text{OCl}_{13}]$ и $(\text{Bz}_3\text{NH})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ // *Коорд. химия.* – 2007. – Т. 33, №. 3. – С. 222-230.
189. Кожомуратова Ж.С., Миронов Ю.В., Шестопапов М.А., Гайфулин Я.М., Куратьева Н.В., Усков Е.М., Федоров В.Е. Кластерные соединения $[\text{Ca}(\text{DMF})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ и $[\{\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}\}]$: синтез, кристаллическая структура и свойства // *Коорд. химия.* – 2007. – Т. 33, №. 1. – С. 3-8.
190. Kozhomuratova Z.S., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Drebuschak I.V., Moroz N.K., Naumov D.Y., Smolentsev A.I., Uskov E.M., Fedorov V.E. Synthesis, structures and properties of cluster complexes $[\text{H}_3\text{O}(\text{Ph}_3\text{PO})_3]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ and $[\text{H}(\text{Ph}_3\text{PO})_2]_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8]$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – No. 14. – P. 2055-2060.
191. Szczepura L.F., Ketcham K.A., Ooro B.A., Edwards J.A., Templeton J.N., Cedeno D.L., Jircitano A.J. Synthesis and study of hexanuclear molybdenum clusters containing thiolate ligands // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, No. 16. – P. 7271-7278.
192. Szczepura L.F., Edwards J.A., Cedeno D.L. Luminescent properties of hexanuclear molybdenum(II) chloride clusters containing thiolate ligands // *J. Cluster Sci.* – 2009. – V. 20, No. 1. – P. 105-112.
193. Molard Y., Dorson F., Cîrcu V., Roisnel T., Artzner F., Cordier S. Clustomesogens: Liquid crystal materials containing transition-metal clusters // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2010. – V. 49, No. 19. – P. 3351-3355.

194. Nocera D.G., Gray H.B. Electrochemical reduction of molybdenum(II) and tungsten(II) halide cluster ions. Electrogenated chemiluminescence of $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106, No. 3. – P. 824-825.
195. Mussell R.D., Nocera D.G. Electrogenated chemiluminescence of $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$: Free-energy effects on chemiluminescence reactivity // *Polyhedron.* – 1986. – V. 5, No. 1. – P. 47-50.
196. Mussell R.D., Nocera D.G. Effect of long-distance electron transfer on chemiluminescence efficiencies // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110, No. 9. – P. 2764-2772.
197. Mussell R.D., Nocera D.G. Role of solvation in the electrogenerated chemiluminescence of hexanuclear molybdenum cluster ion // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95, No. 18. – P. 6919-6924.
198. Mussell R.D., Nocera D.G. Partitioning of the electrochemical excitation energy in the electrogenerated chemiluminescence of hexanuclear molybdenum and tungsten clusters // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29, No. 19. – P. 3711-3717.
199. Robinson L.M., Shriver D.F. Synthesis and photophysical properties of polymer-bound hexanuclear molybdenum clusters // *J. Coord. Chem.* – 1996. – V. 37, No. 1-4. – P. 119-129.
200. Адаменко О.А., Лукова Г.В., Голубева Н.Д., Смирнов В.А., Бойко Г.Н., Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. Синтез, структура и физико-химические свойства $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ -содержащих кластеров // *Докл. АН.* – 2001. – Т. 381, №. 3. – С. 360-363.
201. Cordier S., Dorson F., Grasset F., Molard Y., Fabre B., Haneda H., Sasaki T., Mortier M., Ababou-Girard S., Perrin C. Novel nanomaterials based on inorganic molybdenum octahedral clusters // *J. Cluster Sci.* – 2009. – V. 20, No. 1. – P. 9-21.
202. Grasset F., Molard Y., Cordier S., Dorson F., Mortier M., Perrin C., Guilloux-Viry M., Sasaki T., Haneda H. When "Metal atom clusters" meet ZnO nanocrystals: A $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{ZnO}$ hybrid // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20, No. 9. – P. 1710-1715.
203. Tanaka H.K., Sasaki Y., Ebihara M., Saito K. Solvent effect on the emission lifetime and its quantum yield of $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ // *Inorg. Chim. Acta.* – 1989. – V. 161, No. 1. – P. 63-66.
204. Jackson J.A., Newsham M.D., Worsham C., Nocera D.G. Efficient singlet oxygen generation from polymers derivatized with hexanuclear molybdenum clusters // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8, No. 2. – P. 558-564.
205. Ghosh R.N., Baker G.L., Ruud C., Nocera D.G. Fiber-optic oxygen sensor using molybdenum chloride cluster luminescence // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 75, No. 19. – P. 2885-2887.
206. Ghosh R.N., Askeland P.A., Kramer S., Loloee R. Optical dissolved oxygen sensor utilizing molybdenum chloride cluster phosphorescence // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98, No. 22. – P. 221103.
207. Ramirez-Tagle R., Arratia-Pérez R. The luminescent $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{NCS})_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) clusters?: A computational study based on time-dependent density functional theory

- including spin-orbit and solvent-polarity effects // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 455, No. 1-3. – P. 38-41.
208. Arratia-Pérez R., Hernández-Acevedo L. The hexanuclear rhenium cluster ions $\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6^{4-}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): Are these clusters luminescent? // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110, No. 5. – P. 2529-2532.
209. Arratia-Pérez R., Hernández-Acevedo L. The $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_6^{4-}$ and $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6^{4-}$ cluster ions: Another example of luminescent clusters? // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111, No. 1. – P. 168-172.
210. Yoshimura T., Ishizaka S., Umakoshi K., Sasaki Y., Kim H.-B., Kitamura N. Hexarhenium(III) clusters $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{X}_6]^{4-}$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) are luminescent at room temperature // *Chem. Lett.* – 1999. – No. 7. – P. 697-698.
211. Gray T.G., Rudzinski C.M., Nocera D.G., Holm R.H. Highly emissive hexanuclear rhenium(III) clusters containing the cubic cores $[\text{Re}_6\text{S}_8]^{2+}$ and $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38, No. 26. – P. 5932-5933.
212. Gray T.G., Rudzinski C.M., Meyer E.E., Holm R.H., Nocera D.G. Spectroscopic and photophysical properties of hexanuclear rhenium(III) chalcogenide clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, No. 16. – P. 4755-4770.
213. Wrighton M.S., Ginley D.S., Morse D.L. Technique for the determination of absolute emission quantum yields of powdered samples // *J. Phys. Chem.* – 1974. – V. 78, No. 22. – P. 2229-2233.
214. Kitamura N., Ueda Y., Ishizaka S., Yamada K., Aniya M., Sasaki Y. Temperature dependent emission of hexarhenium(III) clusters $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{X}_6]^{4-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$, and I^-): Analysis by four excited triplet-state sublevels // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, No. 18. – P. 6308-6313.
215. Zhao Y., Lunt R.R. Transparent luminescent solar concentrators for large-area solar windows enabled by massive Stokes-shift nanocluster phosphors // *Adv. Energy Mater.* – 2013. – V. 3, No. 9. – P. 1143-1148.
216. Dorson F., Molard Y., Cordier S., Fabre B., Efremova O., Rondeau D., Mironov Y., Cîrcu V., Naumov N., Perrin C. Selective functionalisation of Re_6 cluster anionic units: from hexa-hydroxo $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) to neutral *trans*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_4\text{L}'_2]$ hybrid building blocks // *Dalton Trans.* – 2009. – No. 8. – P. 1297-1299.
217. Klajnert B., Appelhans D., Komber H., Morgner N., Schwarz S., Richter S., Brutschy B., Ionov M., Tonkikh A.K., Bryszewska M., Voit B. The influence of densely organized maltose shells on the biological properties of poly(propylene imine) dendrimers: new effects dependent on hydrogen bonding // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14, No. 23. – P. 7030-7041.
218. *SADABS*, Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA.

219. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* – 2008. – V. 64. – P. 112-122.
220. Caspar J.V., Meyer T.J. Photochemistry of Ru(bpy)₃²⁺. Solvent effects // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105, No. 17. – P. 5583-5590.
221. *Amsterdam Density Functional (ADF) program, Release 2003*, Vrije Universteit: Amsterdam, The Netherlands, 2003.
222. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations – a critical analysis // *Can. J. Phys.* – 1980. – V. 58, No. 8. – P. 1200-1211.
223. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior // *Phys. Rev. A.* – 1988. – V. 38, No. 6. – P. 3098-3100.
224. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 33, No. 12. – P. 8822-8824.
225. van Lenthe E., Ehlers A., Baerends E.J. Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110, No. 18. – P. 8943-8953.
226. Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge-densities // *Theor. Chim. Acta.* – 1977. – V. 44, No. 2. – P. 129-138.
227. *Amsterdam Density Functional (ADF) program, Release 2010*, Vrije Universteit: Amsterdam, The Netherlands, 2010.
228. *Amsterdam Density Functional (ADF) program, Release 2005.02*, Vrije Universteit: Amsterdam, The Netherlands, 2005.
229. Versluis L., Ziegler T. The determination of molecular-structures by density functional theory – the evaluation of analytical energy gradients by numerical-integration // *J. Chem. Phys.* – 1988. – V. 88, No. 1. – P. 322-328.
230. Ziegler T., Rauk A. Calculation of bonding energies by Hartree-Fock-Slater Method. 1. Transition-state method // *Theor. Chim. Acta.* – 1977. – V. 46, No. 1. – P. 1-10.
231. Baerends E.J., Branchadell V., Sodupe M. Atomic reference energies for density functional calculations // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 265, No. 3-5. – P. 481-489.
232. Ivanov A.A., Khlestkin V.K., Brylev K.A., Eltsov I.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Shestopalov M.A. Synthesis, structure and luminescence properties of new chalcogenide octahedral rhenium cluster complexes with 4-aminopyridine [$\text{Re}_6\text{Q}_8\{4\text{-NH}_2\text{-py}\}_6\text{]}^{2+}$ // *J. Coord. Chem.* – 2016. – V. 69, No. 5. – P. 841-850.
233. 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. – V. 631, No. 2-3. – P. 411-416.

234. Соколов М.Н., Михайлов М.А., Вировец А.В., Брылев К.А., Бредихин Р.А., Максимов А.М., Платонов В.Е., Федин В.П. Синтез, строение и люминесцентные свойства октаэдрического кластерного комплекса молибдена $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]^{2-}$ // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – №. 8. – С. 1764-1767.
235. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A., Sakuda E., Akagi S., Ito A., Kitamura N., Sokolov M.N. Synthetic tuning of redox, spectroscopic, and photophysical properties of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ -core cluster complexes by terminal carboxylate ligands // Inorg. Chem. – 2016. – V. 55, No. 17. – P. 8437-8445.
236. Kirakci K., Kubát P., Dušek M., Fejfarová K., Šícha V., Mosinger J., Lang K. A highly luminescent hexanuclear molybdenum cluster – a promising candidate toward photoactive materials // Eur. J. Inorg. Chem. – 2012. – No. 19. – P. 3107-3111.
237. Efremova O.A., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A., Vorotnikova N.A., Novozhilov I.N., Kuratieva N.V., Edeleva M.V., Benoit D.M., Kitamura N., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Sutherland A.J. Octahedral molybdenum cluster complexes with aromatic sulfonate ligands // Dalton Trans. – 2016. – V. 45, No. 39. – P. 15427-15435.
238. Efremova O.A., Brylev K.A., Vorotnikov Y.A., Vejsadova L., Shestopalov M.A., Chimonides G.F., Mikes P., Topham P.D., Kim S.-J., Kitamura N., Sutherland A.J. Photoluminescent materials based on PMMA and a highly-emissive octahedral molybdenum metal cluster complex // J. Mater. Chem. C. – 2016. – V. 4, No. 3. – P. 497-503.
239. 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 inner organic ligands: synthesis, structure and properties of $[\text{Re}_6\text{Q}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2 \cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})$ (Q = S, Se) // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – V. 359, No. 4. – P. 1129-1134.
240. 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.
241. Ivanov A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Khlestkin V.K., Mironov Y.V. A family of octahedral rhenium cluster complexes *trans*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{X}_2]$ (Q = S or Se, X = Cl, Br or I): Preparation and halide-dependent luminescence properties // Polyhedron. – 2014. – V. 81. – P. 634-638.
242. 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. – №. 8. – С. 1614-1619.

243. Брылев К.А. Новые кристаллические структуры калиевых солей халькогидроксидных кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se) // Журн. структ. химии. – 2012. – Т. 53, №. 6. – С. 1154-1158.
244. Брылев К.А., Миронов Ю.В., Ким С.-Д., Федоров В.Е. Кристаллические структуры октаэдрических кластерных комплексов рения $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // Журн. структ. химии. – 2007. – Т. 48, №. 6. – С. 1183-1188.
245. Brylev K.A., Mironov Y.V., Yarovoi S.S., Naumov N.G., Fedorov V.E., Kim S.-J., Kitamura N., Kuwahara Y., Yamada K., Ishizaka S., Sasaki Y. A family of octahedral rhenium cluster complexes $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-4}$ (Q = S, Se; $n = 0-6$): structural and pH-dependent spectroscopic studies // Inorg. Chem. – 2007. – V. 46, No. 18. – P. 7414-7422.
246. Миронов Ю.В., Яровой С.С., Ермолаев А.В., Брылев К.А. Комплексы на основе анионных халькогенидных октаэдрических кластеров рения и катионов $[\text{M}(\text{En})_2]^{2+}$ (M = Ni, Cu) // Коорд. химия. – 2012. – Т. 38, №. 4. – С. 276–284.
247. Brylev K.A., Naumov N.G., Kozlova S.G., Ryzhikov M.R., Kim S.-J., Kitamura N. Synthesis and structures of new octahedral heterometal rhenium-osmium cluster complexes // Коорд. химия. – 2012. – Т. 38, №. 3. – С. 194-201.
248. Gandubert A., Brylev K.A., Nguyen T.T., Naumov N.G., Kitamura N., Molard Y., Gautier R., Cordier S. Synthesis and crystal structure of the azide $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; luminescence, redox and DFT investigations of the $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{4-}$ cluster unit // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2013. – V. 639, No. 10. – P. 1756-1762.
249. Brylev K.A., Mironov Y.V., Kozlova S.G., Fedorov V.E., Kim S.-J., Pietzsch H.-J., Stephan H., Ito A., Ishizaka S., Kitamura N. The first octahedral cluster complexes with terminal formate ligands: synthesis, structure, and properties of $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]$ and $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]$ // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48, No. 5. – P. 2309-2315.
250. Brylev K.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E., Kim S.-J., Pietzsch H.-J., Stephan H., Ito A., Kitamura N. A new hexanuclear rhenium cluster complex with six terminal acetate ligands: synthesis, structure, and properties of $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // Inorg. Chim. Acta. – 2010. – V. 363, No. 11. – P. 2686-2691.
251. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.-J., Kozlova S.G., Kitamura N., Fedorov V.E. Octahedral cyanohydroxo cluster complex *trans*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$: Synthesis, crystal structure, and properties // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – V. 370, No. 1. – P. 363-368.
252. Mironov Y.V., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Kitamura N., Fedorov V.E. New mixed-ligand cyanohydroxo octahedral cluster complex *trans*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$, its luminescence properties and chemical reactivity // RSC Adv. – 2014. – V. 4, No. 105. – P. 60808-60815.

253. Ledneva A.Y., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Molard Y., Cordier S., Kitamura N., Naumov N.G. Controlled synthesis and luminescent properties of *trans*-[Re₆S₈(CN)₄(OH)_{2-n}(H₂O)_n]ⁿ⁻⁴ octahedral rhenium (III) cluster units (*n* = 0, 1 or 2) // Polyhedron. – 2014. – V. 67. – P. 351-359.
254. El Osta R., Demont A., Audebrand N., Molard Y., Nguyen T.T., Gautier R., Brylev K.A., Mironov Y.V., Naumov N.G., Kitamura N., Cordier S. Supramolecular frameworks built up from red-phosphorescent *trans*-Re₆ cluster building blocks: One pot synthesis, crystal structures, and DFT investigations // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2015. – V. 641, No. 6. – P. 1156-1163.
255. 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. – V. 53, No. 17. – P. 9006-9013.
256. 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 poly(methyl methacrylate) containing covalently linked octahedral rhenium metallic clusters // Chem. Eur. J. – 2010. – V. 16, No. 19. – P. 5613-5619.
257. 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. – V. 2, No. 40. – P. 8630-8638.
258. 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. – V. 102, No. 11. – P. 1991-1996.
259. Xu J.Z., Moon S.H., Jeong B., Sohn Y.S. Thermosensitive micelles from PEGylated oligopeptides // Polymer. – 2007. – V. 48, No. 13. – P. 3673-3678.
260. Яровой С.С., Солодовников С.Ф., Ткачев С.В., Миронов Ю.В., Федоров В.Е. Синтез, структура и исследование методом ЯМР ⁷⁷Se комплекса (PPh₄)₂[Re₆Se₆Br₈] // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – №. 1. – С. 65-69.
261. Ferry J., Gallagher J., Cunningham D., McArdle P. The reaction of [Bu₄N]₂[Re₂Cl₈] with diphenylarsinoethane (dpae); evidence for the formation of (dpae)Re₂Cl₆ // Polyhedron. – 1989. – V. 8, No. 13-14. – P. 1733-1735.
262. Qi J.-S., Schrier P.W., Fanwick P.E., Walton R.A. Redox reactions between metal-metal multiple bonds and carbon disulfide // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1991. – No. 24. – P. 1737-1739.

263. Qi J.-S., Schrier P.W., Fanwick P.E., Walton R.A. Two-electron reduction of carbon disulfide at a triply bonded dirhenium(II) center with preservation of the dimetal unit // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31, No. 2. – P. 258-262.
264. Castello M.T., Fanwick P.E., Meyer K.E., Walton R.A. Formation and characterization of the unsymmetrical dirhenium polyhydrides $\text{Re}_2\text{H}_6(\text{PMe}_3)_5$ and $\text{Re}_2\text{H}_6(\text{SbPh}_3)_5$ and observations concerning the mechanism of the conversion of $\text{Re}_2\text{H}_8(\text{PMe}_3)_4$ to $[\text{Re}_2\text{H}_5(\text{PMe}_3)_6]^+$ // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29, No. 22. – P. 4437-4441.
265. Adams R.D., Captain B., Pearl W.C. Facile cleavage of a phenyl group from SbPh_3 by dirhenium carbonyl complexes // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693, No. 8-9. – P. 1636-1644.
266. Adams R.D., Hall M.B., Pearl W.C., Yang X. Transformations and reactions of $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SbPh}_2)(\mu\text{-H})$ induced by the addition of a platinum(tri-*t*-butylphosphine) group // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, No. 2. – P. 652-662.
267. Шестопалов М.А., Иванов А.А., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Кристаллическая структура октаэдрического кластерного комплекса *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{pyz})_4\text{I}_2] \cdot 2\text{pyz}$ // *Журн. структ. химии.* – 2014. – Т. 55, №. 1. – С. 144-146.
268. Brnićević N., Kojić-Prodić B., Luić M., Kashta A., Planinić P., McCarley R.E. Synthesis, crystal structures and properties of new chloroniobium cluster hydroxides with coordinated and noncoordinated OH^- groups. The presence of H_3O_2^- intercluster bridges // *Croat. Chem. Acta.* – 1995. – V. 68, No. 4. – P. 861-875.
269. Beck U., Simon A., Širac S., Brnićević N. Crystal structures of *trans*- $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NMe}_4)_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – V. 623, No. 1. – P. 59-64.
270. Bino A., Gibson D. A new bridging ligand, the hydrogen oxide ion (H_3O_2^-) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103, No. 22. – P. 6741-6742.
271. Bino A., Gibson D. The hydrogen oxide bridging ligand (H_3O_2^-). 1. Dimerization and polymerization of hydrolyzed trinuclear metal cluster ions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104, No. 16. – P. 4383-4388.
272. Ardon M., Bino A. Hydrogen oxide bridging ligands in a classical coordination compound // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105, No. 26. – P. 7747-7748.
273. Яровой С.С., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Миронов Ю.В., Федоров В.Е. Синтез и кристаллическая структура октаэдрического кластерного комплекса $[\text{Th}(\text{DMCO})_8\text{Cl}][\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Cl}_7]$ // *Журн. структ. химии.* – 2006. – Т. 47, №. 1. – С. 100-103.
274. Яровой С.С., Миронов Ю.В., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Наумов Д.Ю., Федоров В.Е. Морфотропный ряд кластерных комплексов $[\text{Ln}(\text{DMFA})_8][\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}_7]$

- (Q = S, Se): синтез, строение, термические превращения // Коорд. химия. – 2006. – Т. 32, №. 10. – С. 743-753.
275. Mironov Y.V., Fedorov V.E., Bang H., Kim S.-J. The first coordination polymers based on octahedral hexahydroxo rhenium cluster complexes $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S, Se) and alkaline earth metal cations // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – No. 3. – P. 553-557.
276. Tulsy E.G., Crawford N.R.M., Baudron S.A., Batail P., Long J.R. Cluster-to-metal magnetic coupling: Synthesis and characterization of 25-electron $[\text{Re}_{6-n}\text{Os}_n\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{(5-n)-}$ ($n = 1, 2$) clusters and $\{\text{Re}_{6-n}\text{Os}_n\text{Se}_8[\text{CNCu}(\text{Me}_6\text{tren})]_6\}^{9+}$ ($n = 0, 1, 2$) assemblies // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, No. 50. – P. 15543-15553.
277. Klapötke T.M., Krumm B., Mayer P., Piotrowski H., Polborn K., Schwab I. The first selenonium azides and a selenonium selenocyanate // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – V. 628, No. 8. – P. 1831-1834.
278. Lyhs B., Bläser D., Wolper C., Schulz S., Jansen G. First structural characterization of neutral, base-stabilized group 15-pentaazides: Single crystal X-ray structures of $\text{dmap-As}(\text{N}_3)_5$ and $\text{dmap-Sb}(\text{N}_3)_5$ // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, No. 10. – P. 5897-5902.
279. Yawney D.B.W., Doedens R.J. Crystal and molecular structure of copper(II) formate monourea // *Inorg. Chem.* – 1970. – V. 9, No. 7. – P. 1626-1632.
280. Cotton F.A., Rice G.W. Crystal and molecular structure of tris[tetra-micro -formato-diaquodichromium(II)] decahydrate: a case of an unusually good false minimum in a structure solution // *Inorg. Chem.* – 1978. – V. 17, No. 3. – P. 688-692.
281. Bino A., Cotton F.A., Felthouse T.R. Structural studies of some multiply bonded diruthenium tetracarboxylate compounds // *Inorg. Chem.* – 1979. – V. 18, No. 9. – P. 2599-2604.
282. Beringhelli T., Ciani G., D'Alfonso G., Sironi A., Freni M. Reactions of the unsaturated anion $[\text{Re}_3\text{H}_4(\text{CO})_{10}]^-$ with carboxylic-acids and X-ray characterization of the anions $[\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-O}_2\text{CR})]^-$ (R = H, CF_3) // *J. Organomet. Chem.* – 1982. – V. 233, No. 3. – P. C46-C50.
283. Shapley J.R., Stgeorge G.M., Churchill M.R., Hollander F.J. Vibrational study and crystal structure of $(\mu\text{-hydrido})(\mu\text{-formato})\text{decacarbonyltriosmium}$, $(\mu\text{-H})(\mu\text{-O}_2\text{CH})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ // *Inorg. Chem.* – 1982. – V. 21, No. 9. – P. 3295-3303.
284. Darensbourg D.J., Pala M., Waller J. Potential intermediates in carbon dioxide reduction processes. Synthesis and structure of $(\mu\text{-formato})\text{decacarbonyltriruthenium}$ and $(\mu\text{-acetato})\text{decacarbonyltriruthenium}$ anions // *Organometallics.* – 1983. – V. 2, No. 10. – P. 1285-1291.
285. Robbins G.A., Martin D.S. Crystal structures of tetrakis($\mu\text{-formato}$)dimolybdenum(II)-potassium chloride and two new polymorphs of tetrakis tetrakis($\mu\text{-$

- formato)dimolybdenum(II). Single-crystal optical absorption spectra for systems with the molybdenum(II) formate dimers // *Inorg. Chem.* – 1984. – V. 23, No. 14. – P. 2086-2093.
286. Chisholm M.H., Clark D.L., Huffman J.C., Vandersluys W.G., Kober E.M., Lichtenberger D.L., Bursten B.E. The tungsten–tungsten triple bond. 13. Bisalkyl tetracarboxylates of dimolybdenum and ditungsten. Triple bonds between metal atoms with the valence molecular orbital description $\pi^4\delta^2$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109, No. 22. – P. 6796-6816.
287. Kelson E.P., Henling L.M., Schaefer W.P., Labinger J.A., Bercaw J.E. Electrocatalytic oxidation by binuclear ruthenium complexes incorporating the anionic tripod ligand $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}=\text{O}\}_3]^-$ // *Inorg. Chem.* – 1993. – V. 32, No. 13. – P. 2863-2873.
288. Boutonnet F., Zablocka M., Igau A., Jaud J., Majoral J.-P., Schamberger J., Erker G., Werner S., Krüger C. Syntheses and crystallographic characterizations of trinuclear ($\mu_3\text{-O}$) zirconium complexes // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – No. 8. – P. 823-824.
289. Brorson M., Hazell A., Jacobsen C.J.H., Schmidt I., Villadsen J. Preparation and crystal structures of formate complexes of the $[\text{M}_3\text{O}_4]^{4+}$ and $[\text{M}_3\text{S}_4]^{4+}$ (M = Mo, W) clusters. Convenient precursors to the corresponding aqua complexes // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, No. 7. – P. 1346-1350.
290. Adams R.D., Chen G., Huang J. Preparation and structural characterization of a hexanuclear molybdenum (II) cluster containing carboxylate ligands $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8(\text{O}_2\text{CMe})_6]$ // *J. Cluster Sci.* – 1993. – V. 4, No. 2. – P. 151-157.
291. Johnston D.H., Gaswick D.C., Lonergan M.C., Stern C.L., Shriver D.F. Preparation of bis(tetrabutylammonium) octa(μ_3 -chloro)hexakis(trifluoromethanesulfonato)-*octahedro*-hexamolybdate(2-), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$: a versatile starting material for substituted molybdenum(II) clusters containing the $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ core // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31, No. 10. – P. 1869-1873.
292. Weinert C.S., Prokopuk N., Arendt S.M., Stern C.L., Shriver D.F. Preparation and substitution chemistry of $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{W}_6\text{Cl}_8(p\text{-OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]$. A useful precursor for pseudohalide, acetate, and organometallic complexes containing the $\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$ core // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, No. 20. – P. 5162-5168.
293. Deacon G.B., Phillips R.J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination // *Coord. Chem. Rev.* – 1980. – V. 33, No. 3. – P. 227-250.
294. Mironov Y.V., Fedorov V.E., Ijjaali I., Ibers J.A. $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Bonding of a transition-metal complex to a rhenium chalcocyanide cluster // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, No. 24. – P. 6320-6323.
295. Smolentsev A.I., Mironov Y.V. First example of bidentate coordination of the octahedral rhenium(III) cluster anion to a 3d-transition metal ion: Assembly of 2D coordination

- network $[\{Cu(NH_3)_3\}_2\{Re_6S_8(OH)_4(\mu-OH)_2\}] \cdot 8H_2O$ // *Polyhedron*. – 2013. – V. 50, No. 1. – P. 490-494.
296. Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Sixth Edition. *John Wiley & Sons, Inc.*: Hoboken, New Jersey, USA, 2009.
297. Baldy A., Elguero J., Faure R., Pierrot M., Vincent E.J. Dynamic intermolecular tautomerism of 3,5-dimethylpyrazole in the solid state by carbon-13 CP/MAS NMR spectroscopy and x-ray crystallography // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107, No. 18. – P. 5290-5291.
298. Lide D.R., *CRC Handbook of chemistry and physics*. *CRC Press*: Boca Raton, Florida, USA, 2005.
299. Shumilo O.N., Bulgakov N.N., Likholobov V.A. Estimate of acid dissociation-constants by the interacting bonds method exemplified by aquacomplexes of Pt(II) and Pt(IV) // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1980. – V. 15, No. 1. – P. 79-84.
300. Broomhead J.A., Basolo F., Pearson R.G. Kinetics of the acid and base hydrolyses of the chloropentaammineruthenium(III) ion // *Inorg. Chem.* – 1964. – V. 3, No. 6. – P. 826-832.
301. Armstrong R.A., Taube H. Chemistry of trans-aquonitrosyltetraamminetehnetium(I) and related studies // *Inorg. Chem.* – 1976. – V. 15, No. 8. – P. 1904-1909.
302. Abu-Dari K., Raymond K.N., Freyberg D.P. The bihydroxide ($H_3O_2^-$) anion. A very short, symmetric hydrogen bond // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – V. 101, No. 13. – P. 3688-3689.
303. Nishio M. CH/ π hydrogen bonds in crystals // *CrystEngComm*. – 2004. – V. 6, No. 27. – P. 130-158.
304. Gao E.J., Zhang M., Su M., Huang Y., Wang L., Zhang Y.X., Zhang Y., Guo M.J., Gao X.N., Guan F., Dai L. Synthesis, crystal structure, and luminescence of a new complex $[Co(6,6'-Bpbc)(Phen)(H_2O)] \cdot 2EtOH$ // *Коорд. химия*. – 2010. – Т. 36, №. 9. – С. 680-685.
305. Majumder A., Gramlich V., Rosair G.M., Batten S.R., Masuda J.D., Ribas J., Sutter J.-P., Desplanches C., Mitra S. Five new cobalt(II) and copper(II)-1,2,4,5-benzenetetracarboxylate supramolecular architectures: Syntheses, structures, and magnetic properties // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – V. 6, No. 10. – P. 2355-2368.
306. Steiner T. Lengthening of the covalent X–H bond in heteronuclear hydrogen bonds quantified from organic and organometallic neutron crystal structures // *J. Phys. Chem. A*. – 1998. – V. 102, No. 35. – P. 7041-7052.
307. Janiak C. A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands // *Dalton Trans.* – 2000. – No. 21. – P. 3885-3896.
308. Deng Q., Huang Y., Peng Z., Dai Z., Lin M., Cai T. Crystal structure and catalytic properties of three inorganic–organic hybrid constructed from heteropolymolybdate and aminopyridine // *J. Solid State Chem.* – 2013. – V. 200. – P. 60-69.

309. Katritzky A.R., Rachwal S., Hitchings G.J. Benzotriazole: A novel synthetic auxiliary // *Tetrahedron*. – 1991. – V. 47, No. 16-17. – P. 2683-2732.
310. Prokopuk N., Shriver D.F. A one-dimensional array of clusters: $\text{Na}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{FeCp})_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36, No. 24. – P. 5609-5613.
311. Mocanu A.S., Amela-Cortes M., Molard Y., Cîrcu V., Cordier S. Liquid crystal properties resulting from synergetic effects between non-mesogenic organic molecules and a one nanometre sized octahedral transition metal cluster // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47, No. 7. – P. 2056-2058.
312. Yoshimura T., Matsuda A., Ito Y., Ishizaka S., Shinoda S., Tsukube H., Kitamura N., Shinohara A. Photoluminescent properties of chalcobromide-capped octahedral hexarhenium(III) complexes $[\{\text{Re}_6\text{Q}_{8-n}\text{Br}_n\}\text{Br}_6]^{n-4}$ (Q = Se, $n = 1-3$; Q = S, $n = 1, 2$) // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, No. 7. – P. 3473-3481.
313. Honda H., Noro T., Tanaka K., Miyoshi E. Theoretical study on electronic excitation spectra of Mo and Re cluster complexes: $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ and $[(\text{Re}_6\text{S}_8)\text{Cl}_6]^{4-}$ // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 114, No. 24. – P. 10791-10797.
314. Roy L.E., Hughbanks T. Electronic transitions in $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6]^{4-}$ (X = Cl, Br, I): Results from time-dependent density functional theory and solid-state calculations // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45, No. 20. – P. 8273-8282.
315. Turro N.J., *Modern Molecular Photochemistry*. *University Science Books*: USA, 1991.
316. Cory M.G., Zerner M.C. Metal-ligand exchange coupling in transition-metal complexes // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91, No. 5. – P. 813-822.
317. Gray T.G., Rudzinski C.M., Meyer E.E., Nocera D.G. Excited-state distortion of rhenium(III) sulfide and selenide clusters // *J. Phys. Chem. A*. – 2004. – V. 108, No. 16. – P. 3238-3243.
318. Lide D.R., *CRC Handbook of chemistry and physics*. *CRC Press*: Boca Raton, Florida, USA, 2009.
319. <http://www.chemicalbook.com/>.
320. Ramirez-Tagle R., Arratia-Pérez R. Electronic structure and molecular properties of the $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$; X = Cl, Br, I; L = F, Cl, Br, I clusters // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 460, No. 4-6. – P. 438-441.
321. Amela-Cortes M., Molard Y., Paofai S., Desert A., Duvail J.-L., Naumov N.G., Cordier S. Versatility of the ionic assembling method to design highly luminescent PMMA nanocomposites containing $[\text{M}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^{n-}$ octahedral nano-building blocks // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45, No. 1. – P. 237-245.
322. Caspar J.V., Meyer T.J. Application of the energy gap law to nonradiative, excited-state decay // *J. Phys. Chem.* – 1983. – V. 87, No. 6. – P. 952-957.

323. Caspar J.V., Meyer T.J. Photochemistry of MLCT excited states. Effect of nonchromophoric ligand variations on photophysical properties in the series *cis*-Ru(bpy)₂L₂²⁺ // *Inorg. Chem.* – 1983. – V. 22, No. 17. – P. 2444-2453.
324. Akagi S., Fujii S., Horiguchi T., Kitamura N. *pK_a(L)* dependences of structural, electrochemical, and photophysical properties of octahedral hexamolybdenum(II) clusters: [Mo₆X₈L₆]²⁻ (*X* = Br or I; *L* = carboxylate) // *J. Cluster Sci.* – 2017. – V. 28, No. 2. – P. 757-772.
325. Kirakci K., Kubát P., Langmaier J., Polívka T., Fuciman M., Fejfarová K., Lang K. A comparative study of the redox and excited state properties of (*n*Bu₄N)₂[Mo₆X₁₄] and (*n*Bu₄N)₂[Mo₆X₈(CF₃COO)₆] (*X* = Cl, Br, or I) // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, No. 19. – P. 7224-7232.
326. Efremova O.A., Shestopalov M.A., Chirtsova N.A., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Kitamura N., Brylev K.A., Sutherland A.J. A highly emissive inorganic hexamolybdenum cluster complex as a handy precursor for the preparation of new luminescent materials // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43, No. 16. – P. 6021-6025.
327. Kirakci K., Fejfarová K., Kučeráková M., Lang K. Hexamolybdenum cluster complexes with pyrene and anthracene carboxylates: Ultrabright red emitters with the antenna effect // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – V. 2014, No. 14. – P. 2331-2336.
328. Althues H., Henle J., Kaskel S. Functional inorganic nanofillers for transparent polymers // *Chem. Soc. Rev.* – 2007. – V. 36, No. 9. – P. 1454-1465.
329. Farmer S.C., Patten T.E. Photoluminescent polymer/quantum dot composite nanoparticles // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13, No. 11. – P. 3920-3926.
330. Li Y.Q., Rizzo A., Cingolani R., Gigli G. Bright white-light-emitting device from ternary nanocrystal composites // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18, No. 19. – P. 2545-2548.
331. Stoferle T., Scherf U., Mahrt R.F. Energy transfer in hybrid organic/inorganic nanocomposites // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9, No. 1. – P. 453-456.
332. Demir M.M., Memesa M., Castignolles P., Wegner G. PMMA/zinc oxide nanocomposites prepared by in-situ bulk polymerization // *Macromol. Rapid Commun.* – 2006. – V. 27, No. 10. – P. 763-770.
333. Li S., Toprak M.S., Jo Y.S., Dobson J., Kim D.K., Muhammed M. Bulk synthesis of transparent and homogeneous polymeric hybrid materials with ZnO quantum dots and PMMA // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19, No. 24. – P. 4347-4352.
334. Sun D., Sue H.J., Miyatake N. Optical properties of ZnO quantum dots in epoxy with controlled dispersion // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112, No. 41. – P. 16002-16010.

335. Li H.L., Qi W., Li W., Sun H., Bu W., Wu L. A highly transparent and luminescent hybrid based on the copolymerization of surfactant-encapsulated polyoxometalate and methyl methacrylate // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17, No. 22. – P. 2688-2692.
336. Lu M., Xie B.H., Kang J.H., Chen F.C., Yang Y., Peng Z.H. Synthesis of main-chain polyoxometalate-containing hybrid polymers and their applications in photovoltaic cells // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17, No. 2. – P. 402-408.
337. Lu X.F., Liu X.C., Wang L.F., Zhang W.J., Wang C. Fabrication of luminescent hybrid fibres based on the encapsulation of polyoxometalate into polymer matrices // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17, No. 12. – P. 3048-3053.
338. Li H.L., Li P., Yang Y., Qi W., Sun H., Wu L.X. Incorporation of polyoxometalates into polystyrene latex by supramolecular encapsulation and miniemulsion polymerization // *Macromol. Rapid Commun.* – 2008. – V. 29, No. 5. – P. 431-436.
339. Wang L.H., Wang W., Zhang W.G., Kang E.T., Huang W. Synthesis and luminescence properties of novel Eu-containing copolymers consisting of Eu(III)-acrylate-beta-diketonate complex monomers and methyl methacrylate // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12, No. 8. – P. 212-2218.
340. Yan B., Chen X. Lanthanide coordination polymer/PMMA hybrid polymeric films: in-situ composition and photoluminescent properties // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* – 2007. – V. 9, No. 7. – P. 2091-2096.
341. de Bettencourt-Dias A. Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes // *Dalton Trans.* – 2007. – No. 22. – P. 2229-2241.
342. Shunmugam R., Tew G.N. White-light emission from mixing blue and red-emitting metal complexes // *Polym. Adv. Technol.* – 2008. – V. 19, No. 6. – P. 596-601.
343. Kang T.-S., Harrison B.S., Foley T.J., Knefely A.S., Boncella J.M., Reynolds J.R., Schanze K.S. Near-infrared electroluminescence from lanthanide tetraphenylporphyrin:polystyrene blends // *Adv. Mater.* – 2003. – V. 15, No. 13. – P. 1093-1097.
344. Klink S.I., Hebbink G.A., Grave L., Van Veggel F.C.J.M., Reinhoudt D.N., Slooff L.H., Polman A., Hofstraat J.W. Sensitized near-infrared luminescence from polydentate triphenylene-functionalized Nd³⁺, Yb³⁺, and Er³⁺ complexes // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 86, No. 3. – P. 1181-1185.
345. Harrison B.S., Foley T.J., Bouguettaya M., Boncella J.M., Reynolds J.R., Schanze K.S., Shim J., Holloway P.H., Padmanaban G., Ramakrishnan S. Near-infrared electroluminescence from conjugated polymer/lanthanide porphyrin blends // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79, No. 23. – P. 3770-3772.
346. Harrison B.S., Foley T.J., Knefely A.S., Mwaura J.K., Cunningham G.B., Kang T.S., Bouguettaya M., Boncella J.M., Reynolds J.R., Schanze K.S. Near-infrared photo- and

- electroluminescence of alkoxy-substituted poly(p-phenylene) and nonconjugated polymer/lanthanide tetraphenylporphyrin blends // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16, No. 15. – P. 2938-2947.
347. Borek C., Hanson K., Djurovich P.I., Thompson M.E., Aznavour K., Bau R., Sun Y.R., Forrest S.R., Brooks J., Michalski L., Brown J. Highly efficient, near-infrared electrophosphorescence from a Pt-metalloporphyrin complex // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. – V. 46, No. 7. – P. 1109-1112.
348. Susha A.S., Ringler M., Ohlinger A., Paderi M., LiPira N., Carotenuto G., Rogach A.L., Feldmann J. Strongly luminescent films fabricated by thermolysis of gold-thiolate complexes in a polymer matrix // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20, No. 19. – P. 6169-6175.
349. Schubert U., Völkel T., Moszner N. Mechanical properties of an inorganic-organic hybrid polymer cross-linked by the cluster $Zr_4O_2(\text{methacrylate})_{12}$ // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13, No. 11. – P. 3811-3812.
350. Schubert U. Polymers reinforced by covalently bonded inorganic clusters // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13, No. 10. – P. 3487-3494.
351. Gross S., Trimmel G., Schubert U., Di Noto V. Inorganic-organic hybrid materials from poly(methylmethacrylate) crosslinked by an organically modified oxozirconium cluster. Synthesis and characterization // *Polym. Adv. Technol.* – 2002. – V. 13, No. 3-4. – P. 254-259.
352. Moraru B., Hüsing N., Kickelbick G., Schubert U., Fratzl P., Peterlik H. Inorganic-organic hybrid polymers by polymerization of methacrylate- or acrylate-substituted oxotitanium clusters with methyl methacrylate or methacrylic acid // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14, No. 6. – P. 2732-2740.
353. Palacio F., Oliete P., Schubert U., Mijatovic I., Hüsing N., Peterlik H. Magnetic behaviour of a hybrid polymer obtained from ethyl acrylate and the magnetic cluster $Mn_{12}O_{12}(\text{acrylate})_{16}$ // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14, No. 12. – P. 1873-1878.
354. Basch A., Gross S., Choudhury N.R., Matison J. Inorganic-organic hybrid polymers from the polymerisation of methacrylate-substituted oxotantalum clusters with methylmethacrylate: A thermomechanical and spectroscopic study // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2005. – V. 33, No. 1. – P. 39-45.
355. Albinati A., Faccini F., Gross S., Kickelbick G., Rizzato S., Venzo A. New methacrylate-functionalized Ba and Ba-Ti oxoclusters as potential nanosized building blocks for inorganic-organic hybrid materials: Synthesis and characterization // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, No. 9. – P. 3459-3466.
356. Sangermano M., Gross S., Pracella L., Priola A., Rizza G. Hybrid organic-inorganic nanostructured acrylic films based on methacrylate modified zirconium oxocluster // *Macromol. Chem. Phys.* – 2007. – V. 208, No. 16. – P. 1730-1736.

357. Graziola F., Girardi F., Bauer M., Di Maggio R., Rovezzi M., Bertagnolli H., Sada C., Rossetto G., Gross S. UV-photopolymerisation of poly(methyl methacrylate)-based inorganic–organic hybrid coatings and bulk samples reinforced with methacrylate-modified zirconium oxocluster // *Polymer*. – 2008. – V. 49, No. 20. – P. 4332-4343.
358. Sosa Fonseca R., Flores M., Rodriguez T R., Hernández J., Muñoz F A. Evidence of energy transfer in Er³⁺-doped PMMA-PAAc copolymer samples // *J. Lumin.* – 2001. – V. 93, No. 4. – P. 327-332.
359. Costello P.A., Martin I.K., Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A. Branched methacrylate copolymers from multifunctional monomers: chemical composition and physical architecture distributions // *Polymer*. – 2002. – V. 43, No. 2. – P. 245-254.
360. Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A., Martin I.K. Branched methacrylate copolymers from multifunctional comonomers: the effect of multifunctional monomer functionality on polymer architecture and properties // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13, No. 11. – P. 2711-2720.
361. Amela-Cortes M., Garreau A., Cordier S., Faulques E., Duvail J.-L., Molard Y. Deep red luminescent hybrid copolymer materials with high transition metal cluster content // *J. Mater. Chem. C*. – 2014. – V. 2, No. 8. – P. 1545-1552.
362. Amela-Cortes M., Paofai S., Cordier S., Folliot H., Molard Y. Tuned red NIR phosphorescence of polyurethane hybrid composites embedding metallic nanoclusters for oxygen sensing // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51, No. 38. – P. 8177-8180.
363. Dilworth J.R., Parrott S.J. The biomedical chemistry of technetium and rhenium // *Chem. Soc. Rev.* – 1998. – V. 27, No. 1. – P. 43-55.
364. Heeg M.J., Jurisson S.S. The role of inorganic chemistry in the development of radiometal agents for cancer therapy // *Acc. Chem. Res.* – 1999. – V. 32, No. 12. – P. 1053-1060.
365. Goldenberg D.M. Targeted therapy of cancer with radiolabeled antibodies // *J. Nucl. Med.* – 2002. – V. 43, No. 5. – P. 693-713.
366. Blower P.J. Inorganic pharmaceuticals // *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* – 2003. – V. 99. – P. 589-614.
367. Abram U., Alberto R. Technetium and rhenium – Coordination chemistry and nuclear medical applications // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2006. – V. 17, No. 8. – P. 1486-1500.
368. Blower P. Towards molecular imaging and treatment of disease with radionuclides: the role of inorganic chemistry // *Dalton Trans.* – 2006. – No. 14. – P. 1705-1711.
369. Tian H.Y., Deng C., Lin H., Sun J., Deng M., Chen X., Jing X. Biodegradable cationic PEG-PEI-PBLG hyperbranched block copolymer: synthesis and micelle characterization // *Biomaterials*. – 2005. – V. 26, No. 20. – P. 4209-4217.
370. Karinaga R., Anada T., Minari J., Mizu M., Koumoto K., Fukuda J., Nakazawa K., Hasegawa T., Numata M., Shinkai S., Sakurai K. Galactose-PEG dual conjugation of β -

- (1→3)-D-glucan schizophyllan for antisense oligonucleotides delivery to enhance the cellular uptake // *Biomaterials*. – 2006. – V. 27, No. 8. – P. 1626-1635.
371. Cheng Y., Xu Z., Ma M., Xu T. Dendrimers as drug carriers: Applications in different routes of drug administration // *J. Pharm. Sci.* – 2008. – V. 97, No. 1. – P. 123-143.
372. Vögtle F., Gestermann S., Hesse R., Schwierz H., Windisch B. Functional dendrimers // *Prog. Polym. Sci.* – 2000. – V. 25, No. 7. – P. 987-1041.
373. Stiriba S.-E., Frey H., Haag R. Dendritic polymers in biomedical applications: From potential to clinical use in diagnostics and therapy // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – V. 41, No. 8. – P. 1329-1334.
374. Koo O.M., Rubinstein I., Onyukel H. Role of nanotechnology in targeted drug delivery and imaging: a concise review // *Nanomedicine: NBM*. – 2005. – V. 1, No. 3. – P. 193-212.
375. Haag R., Kratz F. Polymer therapeutics: Concepts and applications // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2006. – V. 45, No. 8. – P. 1198-1215.
376. Caruthers S.D., Wickline S.A., Lanza G.M. Nanotechnological applications in medicine // *Curr. Opin. Biotechnol.* – 2007. – V. 18, No. 1. – P. 26-30.
377. Tekade R.K., Kumar P.V., Jain N.K. Dendrimers in oncology: An expanding horizon // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109, No. 1. – P. 49-87.
378. Gajbhiye V., Palanirajan V.K., Tekade R.K., Jain N.K. Dendrimers as therapeutic agents: a systematic review // *J. Pharm. Pharmacol.* – 2009. – V. 61, No. 8. – P. 989-1003.
379. Jansen J.F.G.A., de Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W. Encapsulation of guest molecules into a dendritic box // *Science*. – 1994. – V. 266, No. 5188. – P. 1226-1229.
380. Jansen J.F.G.A., Meijer E.W., de Brabander-van den Berg E.M.M. The dendritic box: Shape-selective liberation of encapsulated guests // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117, No. 15. – P. 4417-4418.
381. Baars M.W.P.L., Kleppinger R., Koch M.H.J., Yeu S.-L., Meijer E.W. The localization of guests in water-soluble oligoethyleneoxy-modified poly(propylene imine) dendrimers // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2000. – V. 39, No. 7. – P. 1285-1288.
382. Liu M., Kono K., Fréchet J.M.J. Water-soluble dendritic unimolecular micelles: Their potential as drug delivery agents // *J. Controlled Release*. – 2000. – V. 65, No. 1. – P. 121-131.
383. Stephan H., Geipel G., Appelhans D., Bernhard G., Tabuani D., Komber H., Voit B. Pegylation of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam) and its Cu(II) complexation // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – V. 46, No. 18. – P. 3209-3212.
384. Stasko N.A., Johnson C.B., Schoenfisch M.H., Johnson T.A., Holmuhamedov E.L. Cytotoxicity of polypropylenimine dendrimer conjugates on cultured endothelial cells // *Biomacromolecules*. – 2007. – V. 8, No. 12. – P. 3853-3859.

385. Kainthan R.K., Brooks D.E. Unimolecular micelles based on hydrophobically derivatized hyperbranched polyglycerols: Biodistribution studies // *Bioconjugate Chem.* – 2008. – V. 19, No. 11. – P. 2231-2238.
386. Gajbhiye V., Vijayaraj Kumar P., Tekade R.K., Jain N.K. PEGylated PPI dendritic architectures for sustained delivery of H₂ receptor antagonist // *Eur. J. Med. Chem.* – 2009. – V. 44, No. 3. – P. 1155-1166.
387. Fischer M., Appelhans D., Schwarz S., Klajnert B., Bryszewska M., Voit B., Rogers M. Influence of surface functionality of poly(propylene imine) dendrimers on protease resistance and propagation of the scrapie prion protein // *Biomacromolecules.* – 2010. – V. 11, No. 5. – P. 1314-1325.
388. Pietsch T., Appelhans D., Gindy N., Voit B., Fahmi A. Oligosaccharide-modified dendrimers for templating gold nanoparticles: Tailoring the particle size as a function of dendrimer generation and -molecular structure // *Colloids Surf. A.* – 2009. – V. 341, No. 1. – P. 93-102.
389. Kubeil M., Stephan H., Pietzsch H.-J., Geipel G., Appelhans D., Voit B., Hoffmann J., Brutschy B., Mironov Y.V., Brylev K.A., Fedorov V.E. Sugar-decorated dendritic nanocarriers: Encapsulation and release of the octahedral rhenium cluster complex [Re₆S₈(OH)₆]⁴⁻ // *Chem. Asian J.* – 2010. – V. 5, No. 12. – P. 2507-2514.
390. Kropp J.L., Windsor M.W. Luminescence and energy transfer in solutions of rare-earth complexes. I. Enhancement of fluorescence by deuterium substitution // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 42, No. 5. – P. 1599-1608.
391. Horrocks W.D., Sudnick D.R. Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – V. 101, No. 2. – P. 334-340.
392. Scatchard G. The attractions of proteins for small molecules and ions // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* – 1949. – V. 51, No. 4. – P. 660-672.
393. Stevelmans S., van Hest J.C.M., Jansen J.F.G.A., van Boxtel D.A.F.J., de Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W. Synthesis, characterization, and guest–host properties of inverted unimolecular dendritic micelles // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118, No. 31. – P. 7398-7399.
394. Soreq H., Seidman S. Acetylcholinesterase – new roles for an old actor // *Nat. Rev. Neurosci.* – 2001. – V. 2, No. 4. – P. 294-302.
395. Miao Y., He N., Zhu J.-J. History and new developments of assays for cholinesterase activity and inhibition // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110, No. 9. – P. 5216-5234.
396. Holas O., Musilek K., Pohanka M., Kuca K. The progress in the cholinesterase quantification methods // *Expert Opin. Drug Discov.* – 2012. – V. 7, No. 12. – P. 1207-1223.

397. Pohanka M. Cholinesterases in biorecognition and biosensors construction: A review // *Anal. Lett.* – 2013. – V. 46, No. 12. – P. 1849-1868.
398. Zhang J., Luo A., Liu P., Wei S., Wang G., Wei S. Detection of organophosphorus pesticides using potentiometric enzymatic membrane biosensor based on methylcellulose immobilization // *Anal. Sci.* – 2009. – V. 25, No. 4. – P. 511-515.
399. Hoskovcova M., Koblíha Z., *Modified cholinesterase technology in the construction of biosensors for organophosphorus nerve agents and pesticides detection* // in *Environmental Biosensors*, ed. V. Somerset, InTech, Rijeka, Croatia, 2011, pp. 65-94.
400. Watson A., Opresko D., Young R.A., Hauschild V., King J., Bakshi K., Gupta R.C., *Organophosphate nerve agents* // in *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents*, ed. R.C. Gupta, Academic Press, Boston, 2015, pp. 87-109.
401. Bolognesi M.L., Andrisano V., Bartolini M., Banzi R., Melchiorre C. Propidium-based polyamine ligands as potent inhibitors of acetylcholinesterase and acetylcholinesterase-induced amyloid-beta aggregation // *J. Med. Chem.* – 2005. – V. 48, No. 1. – P. 24-27.
402. Sauvaitre T., Barlier M., Herlem D., Gresh N., Chiaroni A., Guenard D., Guillou C. New potent acetylcholinesterase inhibitors in the tetracyclic triterpene series // *J. Med. Chem.* – 2007. – V. 50, No. 22. – P. 5311-5323.
403. Darvesh S., Darvesh K.V., McDonald R.S., Mataija D., Walsh R., Mothana S., Lockridge O., Martin E. Carbamates with differential mechanism of inhibition toward acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase // *J. Med. Chem.* – 2008. – V. 51, No. 14. – P. 4200-4212.
404. Makkar R., Singh P., Danta C.C., Kakkar V., Kaur I.P., Piplani P. Newly synthesized acetylcholinesterase inhibitors for alleviating Alzheimer's disease using solid lipid nanoparticles // *Curr. Drug Ther.* – 2014. – V. 9, No. 2. – P. 111-123.
405. Rosenberry T.L. Catalysis by acetylcholinesterase: evidence that the rate-limiting step for acylation with certain substrates precedes general acid-base catalysis // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 1975. – V. 72, No. 10. – P. 3834-3838.
406. Main A.R. Mode of action of anticholinesterases // *Pharmacol. Ther.* – 1979. – V. 6, No. 3. – P. 579-628.
407. Ellman G.L., Courtney K.D., Andres jr. V., Featherstone R.M. A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity // *Biochem. Pharmacol.* – 1961. – V. 7, No. 2. – P. 88-95.
408. Naik R.S., Liu W.Y., Saxena A. Development and validation of a simple assay for the determination of cholinesterase activity in whole blood of laboratory animals // *J. Appl. Toxicol.* – 2013. – V. 33, No. 4. – P. 290-300.

409. Chance J.J., Norris E.J., Kroll M.H. Mechanism of interference of a polymerized hemoglobin blood substitute in an alkaline phosphatase method // *Clin. Chem.* – 2000. – V. 46, No. 9. – P. 1331-1337.
410. Pohanka M., Vlcek V. Preparation and performance of a colorimetric biosensor using acetylcholinesterase and indoxylacetate for assay of nerve agents and drugs // *Interdiscip. Toxicol.* – 2014. – V. 7, No. 4. – P. 215-218.
411. Wang M., Gu X., Zhang G., Zhang D., Zhu D. Convenient and continuous fluorometric assay method for acetylcholinesterase and inhibitor screening based on the aggregation-induced emission // *Anal. Chem.* – 2009. – V. 81, No. 11. – P. 4444-4449.
412. Liao D., Chen J., Zhou H., Wang Y., Li Y., Yu C. In situ formation of metal coordination polymer: A strategy for fluorescence turn-on assay of acetylcholinesterase activity and inhibitor screening // *Anal. Chem.* – 2013. – V. 85, No. 5. – P. 2667-2672.
413. Liao S., Han W., Ding H., Xie D., Tan H., Yang S., Wu Z., Shen G., Yu R. Modulated dye retention for the signal-on fluorometric determination of acetylcholinesterase inhibitor // *Anal. Chem.* – 2013. – V. 85, No. 10. – P. 4968-4973.
414. Zhang Y., Cai Y., Qi Z., Lu L., Qian Y. DNA-templated silver nanoclusters for fluorescence turn-on assay of acetylcholinesterase activity // *Anal. Chem.* – 2013. – V. 85, No. 17. – P. 8455-8461.
415. Yi Y., Zhu G., Liu C., Huang Y., Zhang Y., Li H., Zhao J., Yao S. A label-free silicon quantum dots-based photoluminescence sensor for ultrasensitive detection of pesticides // *Anal. Chem.* – 2013. – V. 85, No. 23. – P. 11464-11470.
416. Mukhametshina A.R., Fedorenko S.V., Zueva I.V., Petrov K.A., Masson P., Nizameev I.R., Mustafina A.R., Sinyashin O.G. Luminescent silica nanoparticles for sensing acetylcholinesterase-catalyzed hydrolysis of acetylcholine // *Biosens. Bioelectron.* – 2016. – V. 77. – P. 871-878.
417. Marquis J.K. Terbium binding to rat brain acetylcholinesterase. A fluorescence probe of anionic sites // *Comp. Biochem. Phys. C.* – 1984. – V. 78, No. 2. – P. 335-338.
418. Mukhopadhyay S., Mukhopadhyay S., Bhattacharyya D.K., Chatterjee G.C. Interaction of lanthanum chloride with human erythrocyte membrane in relation to acetylcholinesterase activity // *J. Biosci.* – 1988. – V. 13, No. 2. – P. 123-128.
419. Masson P., Schopfer L.M., Bartels C.F., Froment M.T., Ribes F., Nachon F., Lockridge O. Substrate activation in acetylcholinesterase induced by low pH or mutation in the π -cation subsite // *Biochim. Biophys. Acta, Protein Struct. Mol. Enzymol.* – 2002. – V. 1594, No. 2. – P. 313-324.
420. Masson P. Time-dependent kinetic complexities in cholinesterase-catalyzed reactions // *Biochemistry (Moscow).* – 2012. – V. 77, No. 10. – P. 1147-1161.