

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

На правах рукописи

ИВАНОВ Антон Андреевич

**ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ – ОТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДО КОМБИНИРОВАНИЯ
С ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТАМИ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
доктор химических наук
Миронов Юрий Владимирович
доктор, профессор
Кадо Эммануэль

Новосибирск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1. <i>Октаэдрические металлокластерные комплексы</i>	13
1.1.1. <i>Методы получения металлокластерных комплексов</i>	15
1.1.1.1. <i>Получение полимерных соединений</i>	16
1.1.1.2. <i>Получение молекулярных соединений</i>	18
1.1.2. <i>Первые исследования свойств кластерных комплексов</i>	19
1.1.2.1. <i>Люминесцентные свойства</i>	19
1.1.2.2. <i>Окислительно-восстановительные свойства</i>	22
1.1.3. <i>Методы модификации внешнего лигандного окружения</i>	22
1.1.4. <i>Материалы на основе металлокластерных комплексов</i>	28
1.1.5. <i>Перспективы применения молекулярных комплексов в биологии и медицине</i>	30
1.2. <i>Циклодекстрины</i>	32
1.2.1. <i>Соединения включения с органическими соединениями</i>	34
1.2.2. <i>Соединения включения с неорганическими соединениями</i>	35
1.2.2.1. <i>Комплексы с боратными кластерами</i>	36
1.2.2.2. <i>Комплексы с полиоксометаллатами</i>	38
1.2.2.3. <i>Комплексы с кластерными соединениями</i>	43
1.2.2.4. <i>Трёхкомпонентные системы с циклодекстрином</i>	44
1.3. <i>Заключение</i>	46
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	47
2.1. <i>Материалы и измерительные приборы</i>	47
2.2. <i>Синтезы кластерных комплексов</i>	51
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	61
3.1. <i>Взаимодействие циклодекстринов с кластерными комплексами рения</i>	61
3.1.1. <i>Взаимодействие γ-CD с $\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6\}^{2+}$ ($Q = S, Se$)</i>	62
3.1.1.1. <i>Описание кристаллических структур</i>	62
3.1.1.2. <i>Исследование системы методом 1H ЯМР</i>	64
3.1.2. <i>Взаимодействие α-CD с $\{Re_6Q_8\}(CN)_6\}^{4-}$ ($Q = S, Se, Te$)</i>	64

3.1.2.1.	Описание кристаллических структур	65
3.1.2.2.	Исследование системы методом ^1H ЯМР	67
3.1.2.3.	Исследование окислительно-восстановительных свойств	68
3.1.3.	<i>Взаимодействие β-CD с $\{\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6\}^{4-}$ ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)</i>	71
3.1.3.1.	Описание кристаллических структур	72
3.1.3.2.	Исследование системы методом ^1H , ^{77}Se и ^{125}Te ЯМР	72
3.1.3.3.	Исследование окислительно-восстановительных свойств	74
3.1.4.	<i>Взаимодействие γ-CD с $\{\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6\}^{4-}$ ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)</i>	75
3.1.4.1.	Описание кристаллических структур	76
3.1.4.2.	Исследование системы методом ^1H , ^{77}Se и ^{125}Te ЯМР	78
3.1.4.3.	Исследование окислительно-восстановительных свойств	80
3.1.4.4.	Исследование люминесцентных свойств	82
3.1.5.	<i>Сравнительное исследование системы CD и $\{\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6\}^{4-}$ ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)</i>	83
3.1.5.1.	Масс-спектрометрия	84
3.1.5.2.	Изотермическое калориметрическое титрование	85
3.1.5.3.	Круговой дихроизм	88
3.1.6.	<i>Взаимодействие γ-CD с окисленным $\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6\}^{3-}$</i>	89
3.1.6.1.	Описание кристаллических структур	90
3.1.6.2.	Исследование системы растворными методами	90
3.1.7.	<i>Выводы для системы CD и $\{\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6\}^{4-/3-}$ ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)</i>	95
3.2.	<i>Трехкомпонентные системы с полиоксометаллатами</i>	96
3.2.1.	<i>Система кластерные комплексы рения / γ-CD/ $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$</i>	97
3.2.1.1.	Описание кристаллических структур	97
3.2.1.2.	Исследование системы методом ЯМР	99
3.2.2.	<i>Система кластерные комплексы рения / γ-CD/ Mo_{154} «колесо»</i>	101
3.2.2.1.	Описание кристаллических структур	102
3.2.2.2.	Исследование системы методом ЯМР	104
3.2.3.	<i>Выводы для трехкомпонентных систем</i>	105
3.3.	<i>Взаимодействие циклодекстринов с кластерными комплексами молибдена и вольфрама</i>	105
3.3.1.	<i>Получение исходных кластерных комплексов</i>	106
3.3.1.1.	Описание кристаллических структур	107
3.3.1.2.	Исследования стабильности соединений в водных растворах	108

3.3.2. <i>Взаимодействие комплексов с γ-CD</i>	111
3.3.2.1. Описание кристаллических структур	112
3.3.2.2. Исследование системы методом ^1H ЯМР	116
3.3.2.3. Исследование окислительно-восстановительных свойств	117
3.3.2.4. Исследование люминесцентных свойств	119
3.3.2.5. Исследования стабильности соединений в водных растворах.....	122
3.3.2.6. Исследования биологических свойств	125
3.3.3. <i>Выводы для системы γ-CD и комплексы молибдена или вольфрама</i>	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	131
ВЫВОДЫ	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	133
БЛАГОДАРНОСТИ	164
ПРИЛОЖЕНИЕ	165

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

CD (*Cyclodextrin*) – циклодекстрин

ИК – инфракрасное излучение

EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

МТТ – 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолийбромид

HeLa – клеточная культура рака шейки матки

ИHF (*immortalized human fibroblasts*) – иммортализованные человеческие фибробласты

ОМК – октаэдрический металлокластерный комплекс

КВЭ – кластерные валентные электроны

ФДТ – фотодинамическая терапия

ДМСО или **DMSO** – диметилсульфоксид

ДМФА или **DMF** – N,N-диметилформамид

ОВ – окислительно-восстановительный

ТВА – тетрабутиламмоний

УФ – ультрафиолетовое излучение

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СКЭ – стандартный каломельный электрод

PEt₃ – триэтилфосфин

MeCN – ацетонитрил

3,5-Me₂pzH – 3,5-диметилпиразол

EtOH – этанол

OTs – тозилат ион

ЖК – жидкие кристаллы

МОКП – металл-органический координационный полимер

ВТА – бензотриазолат ион

Ph – фенил

МАС – метакриловая кислота

CGTase – циклодекстрин гликозилтрансфераза

ПОМ – полиоксометаллат

КК – кластерный комплекс

ИКТ – изотермическое калориметрическое титрование

РСА – рентгеноструктурный анализ

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

КД – круговой дихроизм

ТГА – термогравиметрический анализ

ЭСП – электронные спектры поглощения

ЭС-МС – масс-спектрометрия с использованием ионизации распылением в электрическом поле

Диглим – бис(2-метоксиэтиловый)эфир

GPMG (*Carr-Purcell-Meiboom-Gill*) – Карр–Перселл–Мейбум–Гилл

FBS (*Fetal bovine serum*) – эмбриональная бычья сыворотка

DMEM (*Dulbecco's Modified Eagle Medium*) – модифицированная по способу Дульбекко среда

PBS (*phosphate buffered saline*) – фосфатный буфер

КМ – конфокальная микроскопия

DAPI – 4',6-диамидино-2-фенилиндол

FACS (*Fluorescence-activated cell sorter*) – проточная цитометрия

СР – скорость развертки

АК – аскорбиновая кислота

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В последние десятилетия супрамолекулярный подход к получению новых функциональных материалов активно развивается. Начиная с наблюдения систем «замок-ключ» в фермент-субстратных взаимодействиях, такой метод развился в разработку молекулярных механизмов и очень сложных самоорганизующихся структур, сенсоров и инструментов для электронного и биологического взаимодействия или синтетических самореплицирующихся систем и др. Циклодекстрины (CD) – циклические олигосахариды, образованные из глюкопиранозных звеньев, как было показано [1-12], являются удобными хозяевами для включения различных плохо растворимых в воде соединений или гидрофобных органических молекул, что привело к получению огромного разнообразия биомедицинских препаратов на их основе. В последние несколько лет было продемонстрировано, что неорганические фрагменты, как додекаборатные кластеры, полиоксометаллаты и металлокластерные комплексы могут образовывать прочные соединения с циклодекстринами. Такие системы представляют собой различные организации тесно встроенных комплексов в один или два циклодекстрина, существующих как в водном растворе, так и в твердом состоянии.

В настоящей работе предлагается использовать супрамолекулярный подход для включения октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения в циклодекстрины. Такие кластерные комплексы в индивидуальном виде обладают рядом физико-химических свойств, таких как высокая рентгеноконтрастность, люминесценция в красной и ближней ИК-области спектра с высокими квантовыми выходами и временами жизни эмиссии, обратимое одноэлектронное окисление и др. [13-20]. Благодаря таким свойствам они могут найти применение в биологии и медицине в качестве агентов для фотодинамической терапии и компьютерной томографии, компонентов люминесцентных и каталитических систем и т.д. Однако, часто такие комплексы не растворимы или не стабильны в водных растворах, что сильно снижает потенциал их применения.

Таким образом, систематическое изучение закономерностей образования соединений включения на основе циклодекстрина и кластерных комплексов, зависимостей люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств, влияния включения комплекса в циклодекстрин на токсические показатели и др. является актуальным направлением исследований в данной области. Более того, комбинирование электрон-богатых кластерных комплексов с электрон-бедными полиоксометаллатами может способствовать развитию нового вида фотокаталитических материалов.

Степень разработанности темы исследования

Химия кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения на настоящий момент очень широко развита. В литературе представлено большое разнообразие соединений и методов их получения, а их физико-химические свойства всесторонне изучены. Такой

массив накопленных данных способствовал появлению работ, направленных на поиск потенциального применения кластерных комплексов, в частности, в качестве компонентов люминесцентных материалов, каталитических систем, а также материалов для биомедицинских применений [13,18,20-31]. Поскольку, металлокластерные комплексы часто не растворимы в воде или не стабильны в водных растворах, для расширения потенциала их применения, в особенности для биологии и медицины, активно исследовалось включение комплексов в различные органические или неорганические матрицы. Однако, супрамолекулярный подход практически не был представлен в литературе, хотя он тоже может способствовать стабилизации комплексов в растворах и приданию биосовместимости.

С другой стороны, химия циклодекстринов и соединений на их основе очень широко изучена и имеет достаточное количество примеров реального применения в жизни человека [1-3,32-34]. Однако, в данной области в основном известны соединения включения гидрофобных органических молекул, а включение функциональных наноразмерных неорганических комплексов берет свое начало лишь в 2015 году и до настоящей работы представлено несколькими десятками работ с боратыми кластерами, полиоксометаллатами и одним примером включения металлокластерного комплекса [35].

Таким образом, получение металлокластерных комплексов с циклодекстринами является актуальной задачей ввиду большого потенциала их использования в различных областях жизни человека. Более того, возможность модификации циклодекстринов, а также варьирование кластерных комплексов позволит получать соединения со свойствами, необходимыми для конкретных применений.

Цель работы заключается в получении водорастворимых и стабильных в водных растворах соединений включения октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения с циклодекстринами, обладающих хорошей биосовместимостью, и их трехкомпонентных систем с полиоксометаллатами.

В рамках достижения данной цели решались следующие **задачи**:

- получение соединений включения металлокластерных комплексов с различными циклодекстринами как в твердом теле, так и в водных растворах;
- характеристика полученных соединений с целью детального изучения взаимодействий между гостем и хозяином;
- исследование влияния циклодекстринов на физико-химические свойства кластерных комплексов;
- изучение стабильности в водных растворах кластерных комплексов молибдена и вольфрама без и в присутствии циклодекстрина;
- изучение биологических свойств полученных соединений, таких как темновая и фотоиндуцированная цитотоксичности и клеточное проникновение;

- изучение взаимодействия соединений включения с полиоксометаллатами с целью получения трехкомпонентных систем.

Научная новизна работы

Впервые получена целая серия соединений включения кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения с α -, β - и γ -циклодекстринами. На примере соединений рения детально изучено взаимодействие кластерных комплексов с циклодекстринами. Продемонстрировано, что кластерные комплексы могут образовывать разные соединения включения в зависимости от внутренних и внешних лигандов, а также размера циклодекстрина, и существуют как в твердом теле, так и в водных растворах. Показано, что природа взаимодействия обусловлена двумя основными факторами: соответствием размеров гостя и хозяина и хаотропным эффектом кластерных анионов. Включение комплексов в циклодекстрины значительно изменяет их физико-химические свойства, в особенности окислительно-восстановительные и люминесцентные.

Изучена кинетика замещения внешних лигандов в кластерных комплексах молибдена и вольфрама в водных растворах. Продемонстрировано, что включение данных комплексов в γ -циклодекстрин способствует их стабилизации в водных растворах. Существование соединений включения подтверждено как в твердом теле, так и в водных растворах. Показано, что такие соединения включения обладают люминесцентными свойствами, сравнимыми с исходными кластерными комплексами. Впервые продемонстрированы окислительно-восстановительные свойства комплексов молибдена и вольфрама в водном растворе. При изучении биологических свойств показано, что такие соединения включения обладают самыми низкими показателями цитотоксичности среди известных водорастворимых комплексов молибдена и вольфрама. Показано, что соединения проникают в раковые клетки и не проникают в здоровые.

На примере соединений включения кластерных комплексов рения с циклодекстринами показана возможность комбинирования соединений с полиоксометаллатами. Продемонстрировано, что характер взаимодействия обусловлен силой взаимодействия каждого неорганического компонента с циклодекстрином. Для системы с нано «колесом» $\{Mo_{154}\}$ обнаружен темплатный эффект соединений включения, приводящий к быстрому образованию супрамолекулярных трехкомпонентных систем.

Результаты данной работы вносят существенный вклад не только в фундаментальные знания в области супрамолекулярной химии, но и имеют ценность для дальнейшего развития возможностей практического применения соединений включения кластерных комплексов с циклодекстринами.

Практическая значимость работы

Полученные данные о закономерностях образования соединений включения и трехкомпонентных систем, а также типах реализуемых взаимодействий и физико-химических и биологических свойствах демонстрируют возможность варьирования свойств и состава

для необходимых применений. В работе продемонстрированы перспективы применения соединений различного состава для биологии и медицины, в частности для биовизуализации и фотодинамической терапии. С другой стороны, разработанные подходы получения трехкомпонентных систем открывают возможности разработки новых материалов для применения в качестве компонентов фотокаталитических систем, в частности в реакциях образования молекулярного водорода.

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

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя этапы получения исходных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, соединений включения кластерных комплексов с циклодекстринами и трехкомпонентных систем с полиоксометаллатами. Кластерные комплексы $\text{Na}_2[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{X} = \text{Br}, \text{I}$) были получены метатезисом катионов в органическом растворителе. Соединения включения кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения с циклодекстринами были получены смешиванием водных растворов и упариванием растворов или проведением диффузии этилового спирта в реакционную смесь. Трехкомпонентные системы с анионом типа Доусона были получены при смешивании водных растворов каждого компонента и последующем медленном упаривании, а системы с молибденовым «колесом» получены *in situ*. Характеризация полученных соединений проводилась на современном оборудовании при использовании общепризнанных методов, таких как электронная и ИК-спектроскопии, элементные анализы CHN и EDS, рентгеноструктурный анализ и др. Поведение соединений включения в растворе изучали с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса на разных ядрах, масс-спектрометрии и др. Константы и термодинамические параметры образования соединений включения исследовали с помощью изотермического калориметрического титрования. Придание хиральности кластерным комплексам циклодекстрином исследовали с помощью кругового дихроизма. Окислительно-восстановительные свойства изучены в водных растворах хлорной кислоты относительно стандартного каломельного электрода с помощью цикловольтамперометрии. Спектры люминесценции для полученных соединений регистрировались при помощи чувствительного к красному свету детектора. Квантовые выходы определены с использованием системы измерения абсолютных квантовых выходов фотолюминесценции, содержащей интегрирующую сферу.

При проведении биологических исследований использовались раковые клетки линии HeLa и здоровые клетки линии ИНФ. Цитотоксичность материалов изучалась с использованием МТТ-теста. Визуализацию клеток проводили с использованием методов конфокальной микроскопии. Проникновение соединений в клетку изучали методом проточной цитометрии. Для определения фотоиндуцированной цитотоксичности использовалась

лампа с длиной волны $\lambda \geq 400$ нм, а жизнеспособность клеток после облучения определяли методом МТТ.

В ходе работы контроль достоверности результатов выполнялся проведением перекрестных анализов. Достоверность оценки цитотоксических эффектов соединений подтверждена тремя сходящимися данными.

Положения, выносимые на защиту:

- методы получения водорастворимых кластерных комплексов молибдена и вольфрама, соединений включения кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения с различными циклодекстринами, и их трехкомпонентных систем с полиоксометаллатами;
- результаты исследования кристаллических структур полученных соединений, а также их поведения в водных растворах, изученных разными растворными методами в зависимости от кластерного комплекса, циклодекстрина и полиоксометаллата;
- результаты изучения окислительно-восстановительных свойств в водных растворах разных комбинаций кластерных комплексов и циклодекстринов;
- результаты изучения люминесцентных свойств и фотосенсибилизации процесса генерации синглетного кислорода полученных соединений;
- результаты изучения на раковых и здоровых клеточных культурах биологических свойств, таких как цитотоксичность, проникновение в клетки, люминесцентная визуализация внутри клетки, фотоиндуцированная цитотоксичность.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Диссертантом были лично выполнены синтезы всех указанных в экспериментальной части соединений, проведены исследования в растворах с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса и оптической спектрометрии, исследования фотофизических характеристик образцов и окислительно-восстановительных свойств, а также обработка данных, полученных на клеточных культурах. Дифракционные исследования монокристаллов, а также расшифровка полученных данных проводились при непосредственном участии диссертанта. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях международного уровня: Международная конференция «Journées de Chimie de Coordination 2018» (Брест, Франция, 2018), Международный семинар «CLUSPOM-2018» (Жиф-сюр-Иветт, Франция, 2018), Международный семинар «International workshop on transition metal

clusters IWTMC-VI» (Тюбинген, Германия, 2018), Международная конференция «Journées de Chimie de Coordination de la SCF» (Монпелье, Франция, 2019) и Международная конференция «XXVII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry» (Смоленице, Словакия, 2019).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 2 статьи в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах зарубежных конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах и высокая оценка на международных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 163 страницах, основной текст работы содержит 84 рисунка и 11 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (340 наименования) и приложений на 70 страницах, в которых приведены дополнительные данные по диссертационной работе.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», номер гос.регистрации: 0300-2014-0010. Кроме того, работа была выполнена в рамках проектов РФФИ (17-53-16006) и РФФИ (15-15-10006). Также результаты исследований были поддержаны премией им. академика А.В. Николаева за успехи в научной работе в 2016-2017 и 2017-2018 гг. (ИНХ СО РАН) и стипендией им. В.И. Вернадского для аспирантов в 2017 г.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Кластерные соединения известны достаточно давно, однако лишь с появлением структурных методов анализа стало известно об особенностях их строения, что, как следствие, привело к развитию исследований в этой области. В 1964 году профессор F.A. Cotton ввел понятие “metal atom cluster” [36], которое описал словами “*Термин кластер кажется подходящим для конечной группы атомов металла, которые удерживаются вместе главным образом или, по крайней мере, в значительной степени, связями непосредственно между атомами металла, даже если некоторые неметаллические атомы также могут быть тесно связаны с кластером*”. Таким образом, кластерные комплексы – это соединения с ковалентной связью между атомами металла, в которых также возможно наличие лигандов, связанных с кластером. Под это определение подходят соединения с минимальной нуклеарностью равной двум, причем максимальная нуклеарность может быть достаточно велика, в зависимости от металла. Также в литературе существуют и гетерометаллические комплексы, т.е. комплексы содержащие разные металлы. В настоящей работе будут рассмотрены только гомометаллические шестиядерные кластерные комплексы, а именно октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама состава $[\{M_6X_8\}L_6]^n$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br, I$; $L =$ органический или неорганический лиганд) и октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения состава $[\{Re_6Q_8\}L_6]^n$ ($Q = S, Se, Te$; $L =$ органический или неорганический лиганд), которые являются одними из наиболее подробно изученных шестиядерных кластерных соединений. Истории развития данных систем будет посвящена следующая глава.

1.1. Октаэдрические металлокластерные комплексы

Октаэдрические металлокластерные комплексы (ОМК) представляют собой октаэдр из шести атомов металла (M_6), вписанный в куб из восьми внутренних лигандов X_8 (галоген или халькоген), таким образом, что каждый внутренний лиганд находится над треугольной гранью октаэдра M_6 . Получаемое таким образом кластерное ядро $\{M_6X_8\}$ является основой соединений данного класса. Также каждый атом металла дополнительно координирован одним внешним (апикальным или терминальным) лигандом L , который может быть любой природы (Рис. 1).

Для описания ОКМ и прогнозирования их свойств оказывается очень полезной теория кластерных валентных электронов. Для ОКМ рения типичная степень окисления металла составляет +3 и, следовательно, на октаэдр Re_6 приходится 24 кластерных валентных электрона (КВЭ) и, формально, 2 электрона на каждую $Re-Re$ связь. В свою очередь, в соединениях молибдена и вольфрама, степень окисления равна +2, что также дает 24 КВЭ. Таким образом, 24 КВЭ являются “магическим” числом для октаэдрических кластерных комплексов и, чаще всего, такое состояние является самым стабильными.

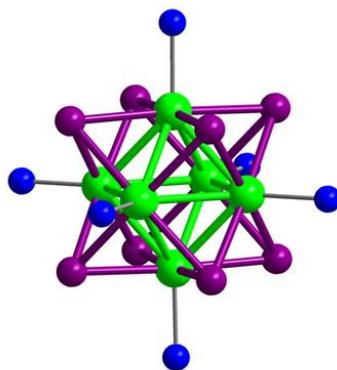


Рис. 1. Строение металлокластерных комплексов $[\{M_6X_8\}L_6]^n$. *M* – зеленый, *X* – фиолетовый, *L* – синий.

ОМК обладают рядом физико-химических свойств, а именно одноэлектронное обратимое окисление (переход от 24 к 23 КВЭ) [15,16], высокая рентгеновская контрастность за счёт высокой локальной концентрации тяжелых атомов в кластерном ядре [13,14,18,20], а также фото- и рентген-индуцированная люминесценция в видимой и ближней ИК-областях спектра [14-17,19]. Такое разнообразие свойств открывает перспективу применения кластерных комплексов в различных областях в качестве люминесцентных материалов [21,22,25], агентов для биовизуализации [26,28], фотодинамической терапии (ФДТ) [27,29], компьютерной томографии [13,18,20], катализаторов [23,24,30,31] и др.

Первым представителем класса ОМК можно назвать дихлорид молибдена, описанный в литературе ещё в 1848 году [37]. Однако развитие рентгеноструктурных методов исследования и растворных методов синтеза позволило точно установить структуру этого соединения лишь спустя столетие, когда были исследованы продукты $[\{Mo_6Cl_8\}(OH)_4(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$ и $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_4(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$, выделенные из солянокислых растворов $MoCl_2$ [38,39]. И только в 1967 году была определена кристаллическая структура самого дихлорида молибдена [40] – $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_{4/2}Cl_2]$, полученного разложением $MoCl_3$ и представляющего собой полимерное соединение, в котором кластерные ядра $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}$ связаны в экваториальной плоскости с соседними ядрами через атомы хлора, образуя слои (Рис. 2). В той же работе [40] было продемонстрировано, что и дигалогениды вольфрама WX_2 ($X = Cl, Br, I$), тоже являются кластерными соединениями с аналогичным строением.

Первые кристаллические структуры ОМК рения опубликованы для $Na_4Re_6S_{12}$, $K_4Re_6S_{12}$ и $Cs_4Re_6S_{13}$ в 1978 году [41]. Эти данные позволили пересмотреть взгляд на строение $Re_3Te_2Br_5$ [42] и $Re_3Se_2X_5$ ($X = Cl, Br$) [42,43], которые были получены в 1971 году и, как оказалось, также представляют собой кластерные комплексы с фрагментом $\{Re_6Q_8\}$.

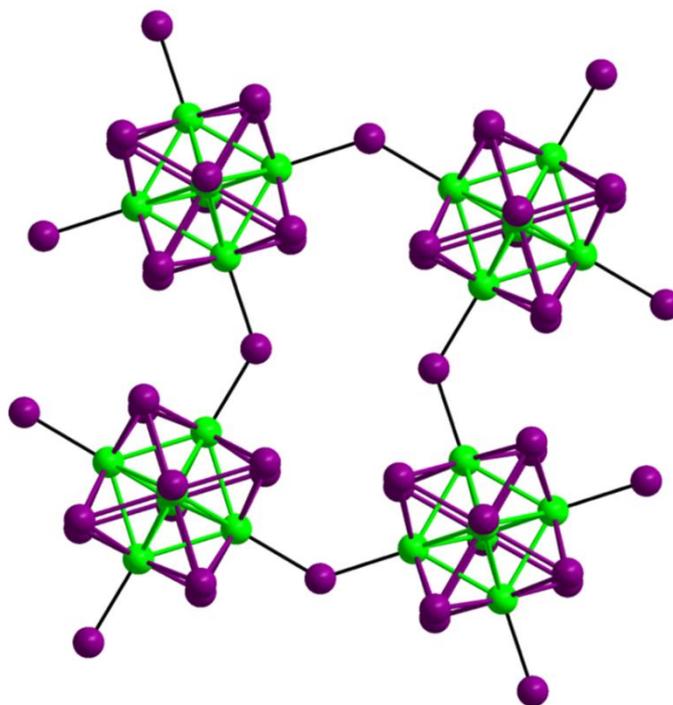


Рис. 2. Строение $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_{4/2}\text{Cl}_2$. Mo – зеленый, Cl – фиолетовый.

По мере накопления данных и различных примеров подобных соединений, которые являются достаточно сложными ввиду наличия не только мостиковых внешних лигандов, но также и внутренних, был предложен метод описания кластерных соединений [44]. Позже этот взгляд на строение кластерных соединений получил название «нотация Шеффера». Согласно данной нотации, вводятся дополнительные символы для представления внутренних L^i ($i = \text{inner}$) и апикальных L^a ($a = \text{apical}$) лигандов. А в случае, если лиганд является мостиковым, предлагается использовать два символа, как, например, L^{a-a} (мостиковый внешний для обоих соседних комплексов), L^{i-a} (мостиковый внутренний для рассматриваемого комплекса и внешний для другого) или L^{a-i} (мостиковый внешний для рассматриваемого комплекса и внутренний для другого). Таким образом, вышеупомянутые комплексы рения $\text{Na}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$, $\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$ и $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$ могут быть представлены как $\text{M}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8^i\}(\text{S}_2)^{a-a}_{2/2}\text{S}^{a-a}_{4/2}]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) и $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8^i\}(\text{S}_2)^{a-a}_{4/2}\text{S}^{a-a}_{2/2}]$ соответственно, что позволяет удобно и информативно описать не только атомный состав и стехиометрию, но и основные особенности строения соединений.

С появлением первых структурных данных для комплексов молибдена, вольфрама и рения началось развитие химии октаэдрических кластерных комплексов.

1.1.1. Методы получения металлокластерных комплексов

Основным методом получения кластерных соединений является высокотемпературный ампульный синтез. Зачастую в ходе синтеза получают полимерные соединения, содержащие кластерные фрагменты, однако со временем были найдены и способы получения молекулярных комплексов.

1.1.1.1. Получение полимерных соединений

Как отмечалось ранее, одним из первых кластерных комплексов молибдена является дихлорид молибдена $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_{4/2}\text{Cl}_2]$, полученный при разложении MoCl_3 в температурном градиенте (950 – 850 °С). Однако позже были найдены и другие способы его получения. Так, например, в работе [45] использовали алюминий для восстановления пентахлорида молибдена при температуре 450 °С. А в работе [46] представлен более простой способ, который и по сей день используется при синтезе хлоридных кластерных комплексов, а именно взаимодействие металлического молибдена и пентахлорида молибдена в запанной ампуле при 800 °С в течение 3 суток. Что же касается MoBr_2 , то первые работы также описывали разложение трибромиды MoBr_3 в инертной атмосфере при 350 °С [47]. В свою очередь MoI_2 впервые был получен из MoCl_5 и сухого HI [48]. Чуть позже были обнаружены и другие способы получения MoX_2 ($X = \text{Br}, \text{I}$), как, например, взаимодействие HBr с молибденом [49], трииодида алюминия с ди- и триоксидом молибдена [37] или MoCl_2 с галогенидами лития [50]. В настоящий момент MoX_2 ($X = \text{Br}, \text{I}$) получают более простым ампульным синтезом из стехиометрических количеств металлического молибдена и молекулярного брома/йода при температуре 500-700 °С в течение 1-3 суток [40].

Хотя ОМК вольфрама изоструктурны молибденовым аналогам, их синтез немного отличается. Так, WCl_2 был впервые получен разложением WCl_4 при 500 °С. В свою очередь, WBr_2 был получен при взаимодействии металлического вольфрама и брома в ампуле с температурным градиентом (760 – 560 °С). А WI_2 можно синтезировать либо при взаимодействии WCl_6 с HI при 110 °С и последующим нагревом в вакууме до 500 °С, либо при взаимодействии $\text{W}(\text{CO})_6$ с I_2 при 120 °С с последующим разложением продукта при 600 °С [40].

Позже было продемонстрировано, что WCl_2 можно получать восстановлением WCl_6 алюминием в условиях температурного градиента 475-200 °С [51], а также ртутью, висмутом или сурьмой в присутствии и без KCl с нагревом до 335-350 °С в зависимости от восстановителя [52]. Полученные продукты переводят в хлорвольфрамовую кислоту $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и проводят её термическое разложение в вакууме при температуре 325 °С с образованием WCl_2 . В настоящее время восстановление висмутом является основным методом получения хлоридных кластерных комплексов вольфрама. Недавно был описан другой метод получения WBr_2 по аналогии с WCl_2 , а именно восстановлением WBr_6 металлической сурьмой при температуре 350 °С [53]. А WI_2 до настоящего момента получали последовательно взаимодействием WCl_2 с избытком эвтектической смеси KI/LiI (70/30 моль%) при температуре 540 °С, промывкой реакционной смеси от реагентов и побочных продуктов и нагревом до 500 °С в динамическом вакууме [51]. В 2017-2018 году доктора М. Ströbele и Н.-J. Meyer [54,55] подробно изучили йодиды вольфрама и получили большую серию соединений кластерного строения. WI_2 в данных работах был

получен последовательной цепочкой превращений: 1) взаимодействие WCl_6 с SiI_4 при температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 16 часов и последующем удалении I_2 при нагреве в токе аргона с образованием W_3I_2 , 2) разложение W_3I_2 в запаянной кварцевой ампуле при $450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 суток с последующим охлаждением до $275\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержкой в течение 3 суток с образованием $W_6I_{12}\cdot 2I_2$, 3) удаление I_2 из $W_6I_{12}\cdot 2I_2$ с образованием $\alpha\text{-}WI_2$ (W_6I_{12}) в запаянной ампуле с температурный градиентом $350\text{-}25\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 36 часов, 4) термический переход от $\alpha\text{-}WI_2$ к $\beta\text{-}WI_2$ в запаянной ампуле при $550\text{ }^\circ\text{C}$. Именно $\beta\text{-}WI_2$ является основной модификацией для всех дигалогенидов вольфрама и молибдена. Преимуществом данного метода является высокая чистота и выход конечного продукта.

Позже всех в ряду молибден – вольфрам – рений были получены кластерные комплексы рения. Как отмечалось ранее, первые структурные данные были получены для соединений $M_4[\{Re_6S^i_8\}(S_2)^{a-a}_{2/2}S^{a-a}_{4/2}]$ ($M = Na, K$) и $Cs_4[\{Re_6S^i_8\}(S_2)^{a-a}_{4/2}S^{a-a}_{2/2}]$, синтезированных по реакции металлического рения, карбоната щелочного металла и сероводорода при $800\text{ }^\circ\text{C}$ [41]. В том же году в статье [56] были описаны те же соединения, полученные исходя из разных источников рения (металлический рений, перренат калия или дисульфид рения), карбоната калия или натрия и серы при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение одного часа. Со временем были получены и другие халькогенидные комплексы с использованием карбоната стронция или бария [57], оксида европия (III) [58] и др. [59-62]. Химия комплексов с теллуrom в кластерном ядре более скудна. Так, в литературе представлено только одно халькогенидное соединение с ядром $\{Re_6Te_8\}^{2+} - [\{Re_6Te_8\}Te_7]$ (далее по тексту Re_6Te_{15} , Рис. 3), полученное взаимодействием металлического рения с теллуrom при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение двух недель [63,64].

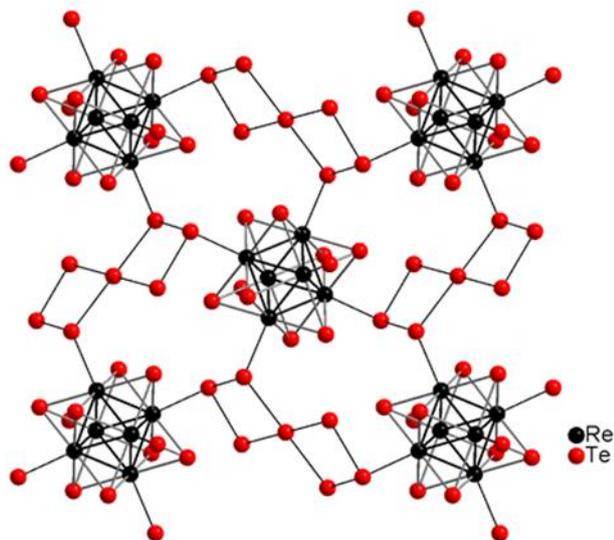


Рис. 3. Строение кластерного комплекса Re_6Te_{15} .

В современных работах большее внимание уделяется халькогалогенидным комплексам рения. В данных соединениях галоген может находиться как в кластерном ядре, так и быть терминальным лигандом. Так, в результате взаимодействия стехиометрических количеств рения, халькогена и брома при различных температурах (от 800 до $1100\text{ }^\circ\text{C}$)

были получены $[\{Re_6Q^i_7Br^i\}Br^{a-a}_{62}]$ ($Q = S, Se$) [65] и $[\{Re_6Q^i_6Q^{i-a}_{22}\}Q^{a-i}_{22}Br^{a-a}_{42}]$ ($Q = S, Se$, далее по тексту $Re_6Q_8Br_2$) [66,67]. В дальнейшем, используя в подобных реакциях хлор или $ReCl_5$ в качестве источника хлора, были получены аналогичные бромидным новые халькохлоридные комплексы рения [68-70]. Добавляя в систему рений/халькоген разные галогениды металлов была получена большая серия соединений различного состава, как с чисто халькогенидным кластерным ядром, так и со смешаннолигандным [71-81]. В настоящий момент, наиболее распространенными методами получения исходных комплексов рения является синтез $Re_6Q_8Br_2$ ($Q = S, Se$) из рения, халькогена и брома при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ [82] и синтез Re_6Te_{15} из рения и теллура при $800\text{ }^\circ\text{C}$ [63,64].

Таким образом, исходя из простых и легкодоступных соединений можно получить кластерные комплексы различного состава и строения, что в дальнейших работах позволило развить химию данного класса соединений и изучить свойства для широкого ряда его представителей. Далее в литературном обзоре будут рассмотрены только соединения с гомолигандным кластерным ядром, а именно комплексы с ядрами $\{Re_6Q_8\}^{2+}$ ($Q = S, Se, Te$) и $\{M_6X_8\}^{4+}$ ($M = Mo, W; X = Cl, Br, I$).

1.1.1.2. Получение молекулярных соединений

По аналогии с полимерными комплексами, можно получить и молекулярные соединения. Так, например, из рения, халькогена, брома/йода и галогенида цезия были получены соединения $Cs_4[\{Re_6Se_8\}I_6]$, $Cs_4[\{Re_6S_8\}X_6] \cdot CsX$ ($X = Cl, Br$), $Cs_4[\{Re_6S_8\}I_6] \cdot 2CsI$ [72,73]. В свою очередь, молибденовые соединения $Cs_2[\{Mo_6X_8\}X_6]$ ($X = Br, I$) были получены из MoX_2 и CsX при температурах 950 и $700\text{ }^\circ\text{C}$ для $X = Br$ и I , соответственно, в течение трех суток в запаянной ампуле [83]. Однако, позже в работе [84] описано получение комплекса $Cs_2[\{Mo_6I_8\}I_6]$, исходя из Mo , I_2 и CsI . Исследования для ОМК вольфрама представлены меньшим количеством работ. При взаимодействии WBr_5 , W и $A^I Br$ ($A = Li, Cu$) или $A^{II} Br_2$ ($A = Co, Mn, Cd, Ca, Eu$ и Sr) в запаянной ампуле были получены соединения $A^I[\{W_6Br_8\}Br_6]$ и $A^{II}_2[\{W_6Br_8\}Br_6]$ [85]. Значительно позже соединения $Na[\{W_6I_8\}I_6]$ и $A_2[\{W_6I_8\}I_6]$ ($A = K, Rb, Cs$) были получены из кластера меньшей нуклеарности W_3I_{12} и иодида щелочного металла при $550\text{ }^\circ\text{C}$ [86], а соединение $Cs_2[\{W_6Br_8\}Br_6]$ из WBr_6 , сурьмы и $CsBr$ [87] при той же температуре.

Важно отметить работы по “вырезанию” кластерных фрагментов, в ходе которых происходит переход от полимерных соединений, содержащих уже готовые кластерные фрагменты, к молекулярным. Для соединений молибдена, первыми экспериментами в данной области были классические исследования соединений в различных средах (кислых или щелочных водных, а также органических). Кипячением дихлорида молибдена в концентрированной соляной кислоте была получена хлормолибденовая кислота $(H_3O)_2[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]$ [88]. Заменяв соляную кислоту на другие галогенводородные кислоты можно также получить смешаннолигандные соединения $(H_3O)_2[\{Mo_6Cl_8\}X_6] \cdot 6H_2O$ ($X = Br, I$) [89]. Позже было показано, что $MoCl_2$ можно растворить в органических

растворителях – ДМСО (диметилсульфоксид) или ДМФА (N,N-диметилформаид), с образованием комплексов состава $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_4L_2]$ ($L = DMSO$ или DMF), а при добавлении в систему перхлората серебра были получены полностью замещенные комплексы $[\{Mo_6Cl_8\}L_6](ClO_4)_2$ ($L = DMSO$ или DMF) [90]. Другой метод получения молекулярных комплексов из $MoCl_2$ заключался в его растворении в абсолютном метаноле и высаживании соединений $Cat_2[\{Mo_6Cl_8\}F_6]$ ($Cat = Cs$ или NH_4) с помощью фторида цезия или аммония, соответственно [91].

Для соединений вольфрама в литературе описаны схожие методики получения молекулярных соединений из дигалогенидов. Так, в статье [51] описано большое количество соединений вольфрама, полученных из WX_2 . Было продемонстрировано получение $(H_3O)_2[\{W_6X_8\}Y_6] \cdot 6H_2O$ ($X, Y = Cl, Br, I; X \neq Y$) при кипячении WX_2 с концентрированными HY , а при добавлении в систему галогенидов цезия или тетраалкиламмония были получены их соответствующие соли.

Для ОМК рения стоит отметить две важные работы по вырезанию кластерных фрагментов – получение цианидных и гидроксидных комплексов. Так, цианидные комплексы рения $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se, Te$) были получены из полимерных соединений $Re_6S_8Br_2$, $Re_6Se_8Br_2$ или Re_6Te_{15} взаимодействием с цианидом калия в запаянных ампулах [92-94]. Данные комплексы в дальнейшем были активно использованы при получении координационных полимеров с катионами переходных и редкоземельных металлов, в том числе с добавлением аминов, аммиака и др. соединений [95-107]. В свою очередь, гидроксидные комплексы рения $[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se$) были получены из $Re_6S_8Br_2$ или $Re_6Se_8Br_2$ взаимодействием с избытком KOH в стеклоуглеродном тигле при температуре $280^\circ C$ для $Q = S$ и $200^\circ C$ для $Q = Se$ [108].

Таким образом, в данной части литературного обзора были рассмотрены основные примеры получения как полимерных, так и молекулярных комплексов и в литературе существует достаточно большое число таких работ, в том числе и с замещением внешних лигандов. Появление большого числа кластерных соединений привело к первым работам по исследованию их свойств.

1.1.2. Первые исследования свойств кластерных комплексов

В истории развития любого соединения существует этап перехода от разработки синтетических подходов к исследованию свойств. Так, с появлением большой серии соединений молибдена, вольфрама и рения, стали проводиться первые работы по изучению люминесцентных и окислительно-восстановительных (**ОВ**) свойств, которые стали основными мотивами в становлении кластерных комплексов как перспективных кандидатов для различных применений.

1.1.2.1. Люминесцентные свойства

Впервые люминесцентные свойства для ОМК были описаны в 1981 году для соединений молибдена $[\{Mo_6X_8\}X_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br$) и вольфрама $[\{W_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ [15]. Так, была

продемонстрирована флуоресценция в красной области спектра ($\lambda_{эм} \sim 760, 775$ и 825 нм), как в твердом теле (для тетрабутиламмонийных (ТВА) солей), так и в растворе (ацетонитрил для ТВА солей и солянокислого раствора (H_3O) $_2$ [{Mo₆Cl₈}Cl₆]). Для солей комплекса [{Mo₆Cl₈}Cl₆]²⁻ были также получены величины времен жизни ($\tau_{эм}$) – 120 мкс в твердом теле и 180 мкс в растворе ацетонитрила для ТВА соли и 20 мкс для солянокислого раствора хлормолибденовой кислоты. Квантовые выходы ($\Phi_{эм}$) составили 0,04 и 0,005 относительно [Ru(bipy)₃]²⁺ для ацетонитрильного и солянокислого растворов соответственно. Также была показана возможность передачи электрона с возбужденного состояния кластерного комплекса [{Mo₆Cl₈}Cl₆]²⁻ на метилвиологен (1,1'-диметил-4,4'-бипиридиinium дихлорид) [15].

В следующей своей работе [16] те же авторы уточнили данные люминесценции хлоридных кластерных комплексов молибдена (ТВА)₂[{Mo₆Cl₈}Cl₆] (в ацетонитриле $\lambda_{эм} = 805$ нм, $\tau_{эм} = 180$ мкс и $\Phi_{эм} = 0,19$), а также представили фотофизические характеристики для комплексов молибдена (ТВА)₂[{Mo₆Br₈}Br₆] и вольфрама (ТВА)₂[{W₆Cl₈}Cl₆] как в твердом теле ($\lambda_{эм} = 830$ и 825 нм соответственно), так и в ацетонитриле ($\lambda_{эм} = 825$ нм, $\tau_{эм} = 130$ мкс, $\Phi_{эм} = 0,23$ и $\lambda_{эм} = 880$ нм, $\tau_{эм} = 2$ мкс, $\Phi_{эм} = 0,017$ соответственно). Также были проведены первые попытки объяснить перенос электрона с возбужденного состояния кластерного комплекса, в дополнение к метилвиологену, на другие органические молекулы или, например, на полиоксометаллаты [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ и [PW₁₂O₄₀]³⁻ с целью разработки новых фотокаталитических систем для генерации водорода. Чуть позже в работах [109-111] были изучены люминесцентные свойства других соединений вольфрама и молибдена, схожего состава.

Важно отметить и работы, посвященные изучению зависимости люминесценции от различных условий. Так, исследования, опубликованные в работе [112], посвящены влиянию растворителей на фотофизические характеристики разных солей комплекса [{Mo₆Cl₈}Cl₆]²⁻. Было показано, что при продолжительном облучении УФ светом во всех растворителях, кроме ацетонитрила и солянокислого раствора, происходит снижение люминесценции. Такое падение характеристик авторы объясняют ослаблением связи Mo-Cl в возбужденном состоянии и замещением хлора на молекулы растворителя, что также было подтверждено изменением спектров поглощения растворов комплексов. В свою очередь, различие в фотофизических характеристиках между ацетонитрильным и солянокислым растворами объясняют обратимым замещением внешних хлоридных лигандов на воду в солянокислых растворах. Другой пример влияния условий на люминесцентные свойства – тушение молекулярным кислородом с образованием его синглетной формы. В статье [113] достаточно подробно изучен данный процесс на широкой серии комплексов молибдена и вольфрама. С помощью расчетов и экспериментальных данных были получены значения относительной свободной энергии процессов переноса энергии (образование синглетной формы) и переноса заряда (образование супероксид радикала) с

кластерного комплекса на кислород, которые показали, что для комплексов молибдена взаимодействие идет по механизму переноса энергии, в то время как для комплексов вольфрама возможно протекание по обоим путям в зависимости от строения комплекса. А с помощью исследования взаимодействия образующихся форм кислорода с 1-метилциклогексеном были подтверждены расчётные данные. Квантовые выходы генерации синглетного кислорода были изучены с помощью ^1H ЯМР (ядерный магнитный резонанс) спектроскопии: детектирование сигналов этиленгликоль дибензоата, образующегося при взаимодействии 2,3-дифенил-*para*-диоксена с синглетным кислородом (Рис. 4), полученного при облучении растворов кластерных комплексов, насыщенных кислородом.

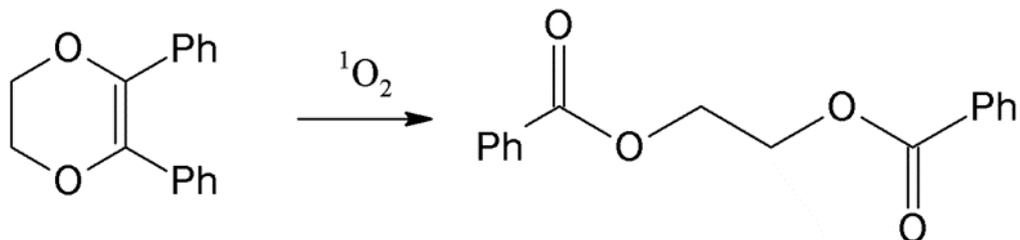


Рис. 4. Схема реакции 2,3-дифенил-*para*-диоксена с синглетным кислородом.

Что касается кластерных комплексов рения, то первые исследования были опубликованы значительно позже. В начале 1999 года выходит работа доктора R. Arratia-Pérez [114], посвященная расчетам молекулярных орбиталей кластерных комплексов рения на примере соединений $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в сравнении с молибденовыми и вольфрамовыми галогенидными комплексами. Авторы отмечают, что такие комплексы имеют основное синглетное состояние и они диамагнитны, а основное синглетное и возбужденное триплетное состояния схожи с таковыми для соединения $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, и, таким образом, комплексы должны быть люминесцентными. Чуть позже те же авторы опубликовали расчеты для подобных комплексов с селеном в кластерном ядре, которые также должны быть люминесцентными [115]. Параллельно с расчетными публикациями выходит статья, посвященная изучению люминесцентных свойств $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6]^{4-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в твердом теле и в ацетонитриле в сравнении с ранее изученными комплексами молибдена и вольфрама [116]. Так, максимум эмиссии сдвигался в длинноволновую область в ряду $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (770, 780 и 800 нм соответственно), а времена жизни (6,3, 5,4 и 4,4 мкс) и квантовый выход (0,039, 0,018 и 0,015) падали. Как можно заметить, кластерные комплексы рения обладают меньшими значениями времен жизни и квантовых выходов в сравнении с соединениями молибдена. В том же году, группа российских и японских ученых исследовала люминесцентные свойства для цианидных комплексов рения состава $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) в зависимости от халькогена в кластерном ядре в водных и ацетонитрильных растворах [17]. Авторы отмечают, что квантовый выход и времена жизни люминесценции падают в ряду $\text{Se} > \text{S} \gg \text{Te}$. В последующих работах [117-119] для комплексов различного состава отмечается тушение люминесценции молекулярным кислородом и данные в основном приводятся для деаэрированных растворов, и только в

2010 году в статье [120] показана генерация синглетного кислорода таким же способом, как и для комплексов молибдена и вольфрама – с использованием 2,3-дифенил-*пара*-диоксена (Рис. 4).

Таким образом, многочисленные исследования люминесцентных свойств широкого ряда ОМК показали, что, варьируя как внутренние, так и внешние лиганды, возможно получить соединения с разными люминесцентными свойствами, а способность фотосенсибилизировать образование синглетного кислорода открывает перспективу применения комплексов в биологии и медицине.

1.1.2.2. Окислительно-восстановительные свойства

Одновременно с исследованиями люминесцентных свойств были также продемонстрированы и изучены окислительно-восстановительные свойства металлокластерных комплексов. В работе [15] было показано одноэлектронное (контролируемое диффузией) окисление (переход от 24 к 23 КВЭ) кластерного комплекса $(TBA)_2[Mo_6Cl_8]Cl_6$ в ацетонитриле с $E_{1/2} = 1,29$ В относительно серебряного электрода (Ag/Ag^+). Чуть позже были получены данные и для других комплексов - $(TBA)_2[Mo_6Br_8]Br_6$ ($E_{1/2} = 1,07$ относительно Ag/Ag^+) и $(TBA)_2[W_6Cl_8]Cl_6$ ($E_{1/2} = 0,83$ относительно Ag/Ag^+) [16]. А в работе [110] были изучены свойства почти всех известных на тот момент галогенидных комплексов вольфрама, а именно $(TBA)_2[W_6Cl_8]Cl_6$, $(TBA)_2[W_6Cl_8]Br_6$, $(TBA)_2[W_6Br_8]Cl_6$, $(TBA)_2[W_6Br_8]Br_6$ и $(TBA)_2[W_6I_8]I_6$, для которых $E_{1/2}$ составили 1,12, 1,16, 0,93, 0,97 и 0,71 В, соответственно, относительно хлорсеребряного электрода ($Ag/AgCl$).

Первые данные для комплексов рения датируются 1996 годом для соединений $(TBA)_4[Re_6S_8]X_6$ ($X = Cl, Br$), потенциалы полуволны в ацетонитриле составили 0,27 и 0,31 В соответственно, однако в работе не указан электрод сравнения, что усложняет сравнение результатов [72]. А спустя год были продемонстрированы и данные для комплексов с органическими лигандами в ацетонитриле – *цис*- $[Re_6Se_8](PEt_3)_4(MeCN)_2]^{2+}$ ($E_{1/2} = 1,11$ В относительно стандартного каломельного электрода, СКЭ) и $[Re_{12}Se_{16}(PEt_3)_{10}]^{4+}$ (кластерный димер, соединенный через мостиковые селенидные лиганды, $E_{1/2} = 1,37$ и 1,59 В относительно СКЭ) [121]. Также важно отметить работу, посвященную изучению свойств цианидных кластерных комплексов рения $[Re_6Q_8](CN)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se, Te$) в ацетонитриле, для которых значения составили 0,60, 0,37 и 0,11 В, соответственно, относительно $Ag/AgCl$ [17].

Заметим, что как описанные выше данные, так и последующие работы по изучению окислительно-восстановительных свойств металлокластерных комплексов были проведены только в органических растворителях. Первые работы по изучению данных свойств в водных растворах принадлежат диссертанту.

1.1.3. Методы модификации внешнего лигандного окружения

С появлением первых работ, посвященных молекулярным ОМК молибдена, вольфрама и рения и изучению их фотофизических и окислительно-восстановительных

свойств, начали развиваться подходы к модификации внешнего лигандного окружения и получения комплексов как с неорганическими, так и с органическими лигандами. Стоит отметить, что во всех нижеперечисленных примерах, помимо получения новых соединений, почти всегда исследовались как люминесцентные, так и окислительно-восстановительные свойства, что показывает направленность модификации соединений с целью получения наилучших характеристик.

1.1.3.1. Замещения в кластерных комплексах рения

С появлением первых растворимых в воде или органических растворителях кластерных комплексов рения стали появляться и работы по изучению их взаимодействия с различными органическими молекулами. Спустя год после открытия способа получения органорастворимого халькогалогенидного комплекса рения $(TBA)_3[\{Re_6Se_8\}I_6]$ (23-х электронный окисленный комплекс) [72], той же группой ученых по руководством профессора R.H. Holm были получены первые соединения с органическими лигандами – триэтилфосфином (PEt_3) и ацетонитрилом [122]. Первые эксперименты проводились в ацетонитриле или ДМФА в присутствии PEt_3 и приводили к образованию смеси продуктов, которые разделялись хроматографически. При проведении реакции в избытке про-лиганда в ДМФА происходило замещение всех иод-лигандов на PEt_3 с образованием $[\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_6]I_2$. Отметим, что в ходе реакций с органическим про-лигандом происходило восстановление кластерных комплексов (образование 24 электронных соединений). Затем, как новые соединения, как и исходный гексаиодидный комплекс, вводили в реакцию с тетрафторборатом серебра ($AgBF_4$) в ацетонитриле или хлористом метиле с добавлением ацетонитрила, что приводило к замещению иод-лигандов на ацетонитрил. В следующей работе те же авторы продемонстрируют возможность координации других растворителей с использованием солей серебра – триметилацетонитрила, ДМФА и ДМСО, а ацетонитрил был замещен на пиридин [121]. В работе [123] ряд соединений с органическими лигандами был расширен комплексами с ДМФА, пиридином, 4,4'-бипридином и др., как полностью с представленными лигандами, так и в комбинации с триэтилфосфином. Стоит также отметить, что вместо $(TBA)_3[\{Re_6Se_8\}I_6]$ позже были апробированы в схожих реакциях и другие халькогалогенидные комплексы, а именно $(TBA)_4[\{Re_6S_8\}Br_6]$ и $(TBA)_4[\{Re_6S_8\}Cl_6]$, которые также привели к большой серии комплексов с PEt_3 и $MeCN$ [124,125]. Позже, используя некоторые из вышеописанных соединений и различные соли серебра ($AgCN$, $AgSbF_6$), будут получены комплексы с CN^- , OTs^- (= тозилат ион) и CO [126-129].

Соединения $[\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_{6-x}(MeCN)_x]^{2+}$, благодаря прочной связи $Re-P$ и слабосвязанным лабильным ацетонитрильным лигандам, послужили прекрасными прекурсорами для получения различных сложных структур – дендримероподобных [130,131], связанных через мостиковые лиганды, многомерных [132-134], связанных с порфирином [135] и супрамолекулярных [136], которые в последствии были обобщены в обзоре [137].

С другой стороны, лабильные MeCN лиганды были замещены на другие органические лиганды – изоникотиновую кислоту [138], никотинамид и 3,5-пиридиндикарбоксильную кислоту [139], изоникотинамид [140], тетрафульвален-фосфин или ферроцен-фосфин [141], что привело во всех случаях к получению молекулярных комплексов различного состава.

Свободные ацетонитрильные лиганды могут быть вовлечены в клик-реакции с азидом тетрабутиламмония или другими азид-содержащими молекулами, что приводит к образованию комплексов с тетразолатами [142,143], имидами [144,145], оксазином, оксазолином и карбоксамином [146]. А при пропускании аммиака через растворы комплексов с ацетонитрильными лигандами были получены комплексы с ацетамидными лигандами ($\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)$), которые являются продуктами присоединения аммиака к ацетонитрилу [147].

Другая группа ученых под руководством профессора Y. Sasaki опубликовала ряд работ по исследованию взаимодействий халькогалогенидных комплексов рения с избытком N-донорных про-лигандов в органических растворителях [119,148,149]. Так, были получены комплексы различной замещенности с пиридином, 4-цианопиридином, пиразином, 4,4'-бипиридином, 4-метилпиридином, 4-(диметиламино)пиридином, 4-фенилпиридином и 1,2-бис(4-пиридил)этаном. Отметим, что даже при проведении реакции при кипячении в присутствии 20-40 эквивалентов органического про-лиганда, чаще всего происходила координация только 2 или 3 пиридин-производных соединений. Все полученные в данных исследованиях комплексы также были выделены из смеси хроматографически. Авторы, в дополнение к синтетической работе, описывают люминесцентные и окислительно-восстановительные свойства комплексов.

Как можно заметить, все вышеописанные методы замещения лигандов были проведены в органических растворителях, а продукты реакции оказались нерастворимы в воде. Но с появлением водорастворимых кластеров, привлекают интерес исследования реакций замещения лигандов в водных растворах. Первой такой работой было замещение бромлигандов в $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Br}_6]$ на N_3^- в воде при комнатной температуре [150]. Описанные в 2005 году водорастворимые комплексы с гидроксидными лигандами $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) [108] оказались прекрасными исходными соединениями для получения комплексов с внешними галогенидными лигандами [108,151]. Со временем, при стоянии из водных растворов $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]$ выпадают нерастворимые нейтральные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ [152], которые также могут быть получены при добавлении небольшого количества разбавленной серной кислоты к водным растворам гидроксидных комплексов. А при переходе в кислый pH (<5) происходит образование гексааква-комплекса, который был закристаллизован в виде соли $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6][\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6]$ [152].

Гидроксо-лиганды могут быть замещены не только на другие неорганические лиганды, но и на органические, как, например, ацетат и формиат [153,154] или производные пиридина [155,156]. Стоит отметить также работы по получению комплексов с карбокси-фосфиновыми лигандами $(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3)$ или $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$ [13,18,157]. Полученные анионные комплексы $\{[\text{Re}_6\text{Q}_8]\text{L}_6\}^{n-}$ (n зависит от лиганда), где фосфиновые лиганды координированы через атом фосфора, оказались хорошо растворимыми в воде, что позволило авторам провести исследования их биологических свойств на клетках и мышцах.

Отдельно стоит отметить разновидность растворного метода синтеза кластерных комплексов рения с органическими лигандами, где в качестве растворителя выступает расплав про-лиганда. Одной из первых таких работ было получение $\{[\text{Re}_6\text{Q}_8](3,5\text{-Me}_2\text{pzH})_6\}\text{Br}_2 \cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{pzH})$ взаимодействием халькобромидных комплексов $\text{Cs}_4\{[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{Br}_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8]\text{Br}_6\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с 3,5-диметилпиразолом (3,5-Me₂pzH) при 200 °С в течение двух дней в запаянной стеклянной ампуле [158]. Чуть позже таким же методом были получены нейтральные комплексы *транс*- $\{[\text{Re}_6\text{Q}_8]\text{L}_4\text{X}_2\}$ с трифенилфосфином, трифениларсином, трифенилстибином и пиразином [159-162], а также катионные с 4-аминопиридином $\{[\text{Re}_6\text{Q}_8]\text{L}_6\}^{2+}$ [163]. Накопленные знания позволили выдвинуть теорию, что образование нейтральных или катионных кластерных комплексов зависит от кислотных свойств органического про-лиганда, т.е. от наличия лабильных протонов. Так, такие про-лиганды, как 3,5-диметилпиразол и 4-аминопиридин, являются “протонными”, в то время как трифенилфосфин и пиразин – “апротонными”. В случае использования протонных лигандов происходит замещение всех шести галоген-лигандов на органический, а в случае апротонных только замещение четырех, с образованием нейтральных комплексов, *транс*-изомеров. Данная теория впоследствии была подтверждена в работах по взаимодействию с 3-(дифенилфосфино)пропионовой кислотой [164] и имидазолом [165], которые являются протонными лигандами и приводят к образованию шестизамещенных соединений. Также стоит отметить работу [166], в которой проводили реакцию в расплаве про-лиганда – 1,2,3-бензотриазола, однако, в качестве исходных соединений выступали $\text{K}_4\{[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{OH})_6\}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Полученные водорастворимые анионные комплексы $\{[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{BTA})_6\}^{4-}$ ($\text{BTA}^- = \text{бензотриазолат-ион}$) также вписываются в вышеописанную теорию.

Таким образом, достаточно большое количество экспериментальных методов может быть использовано для получения комплексов рения с различным лигандным окружением. Однако, стоит отметить, что лишь немногие из полученных соединений оказались растворимы в воде. Но даже этих немногочисленных примеров было достаточно, чтобы продемонстрировать перспективы применения комплексов рения в биологии и медицине.

1.1.3.2. Замещения в кластерных комплексах молибдена

Стратегии получения ОМК молибдена с органическими лигандами немного отличаются от таковых для комплексов рения. Основным подходом является получение комплексов с лабильными лигандами, как, например, метилат (ОМе), и их дальнейшее замещение или использование солей серебра. Также важно отметить, что наибольшее количество ОМК молибдена описано с карбоновыми кислотами или О-донорными лигандами, в отличие от соединений рения, для которых известны в основном соединения с N- или P-донорными лигандами.

Одними из первых среди молибденовых комплексов в реакциях замещения были изучены соединения с ядрами $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Так, метилатные комплексы $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{OMe})_6]$ были получены из MoX_2 и метилата натрия в абсолютном метаноле [167,168]. Высокая лабильность OMe^- лигандов позволила исследователям получить большое количество соединений с различными алкокси-, карбокси- и тио-лигандами [169-173]. С другой стороны, комплексы с трифлатными лигандами $(\text{TBA})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$, полученные из $(\text{TBA})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_6]$ и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ [174,175], тоже оказались перспективными для получения шестизамещенных галогенидных, роданидных, ацетатных, изоционатных, пиридин-производных, фосфиноксидных и др. комплексов [174-178]. Однако, используя соли серебра (AgNO_3 , AgBF_4), можно получать комплексы *in situ*, т.е. добавлять про-лиганд в реакционную смесь. Так были получены комплексы $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^n$ с галогенидными, цианидными, роданидными и другими лигандами [179-182]. Чуть позже будет обнаружено, что и нитрат, как и нитрит, могут выступать в роли лигандов [183]. По аналогии с трифлатом серебра, можно также использовать и другие соли серебра, как, например, ацетат [184], трифторацетат [185], тозилат [186], производные бензоата серебра [187], которые также приводили к получению шестизамещенных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^{2-}$.

Отдельно выделим иодидные кластерные комплексы (с кластерным ядром $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$) с органическими лигандами, развитие которых началось с работы [188], описывающей синтез и люминесцентные свойства $(\text{TBA})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$, Рис. 5). Данная работа впервые описывает использование солей серебра для получения комплексов с органическими лигандами для кластерного ядра $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$. Синтезированные соединения обладали, на тот момент, самыми выдающимися люминесцентными свойствами для октаэдрических металлокластерных комплексов (например, в растворе ацетонитрила $\Phi_{\text{эм}} = 0,59$ и $\tau_{\text{эм}} = 303$ мкс для $\text{X} = \text{I}$, $\Phi_{\text{эм}} = 0,36$ и $\tau_{\text{эм}} = 370$ мкс для $\text{X} = \text{Br}$). После этого стали активно проводиться исследования по замещению внешних галогенидных лигандов на остатки карбоновых и бензосульфоновых кислот, производные фенола или тио-соединения, используя их серебряные соли, и изучение физико-химических свойств, в особенности люминесцентных [189-197].

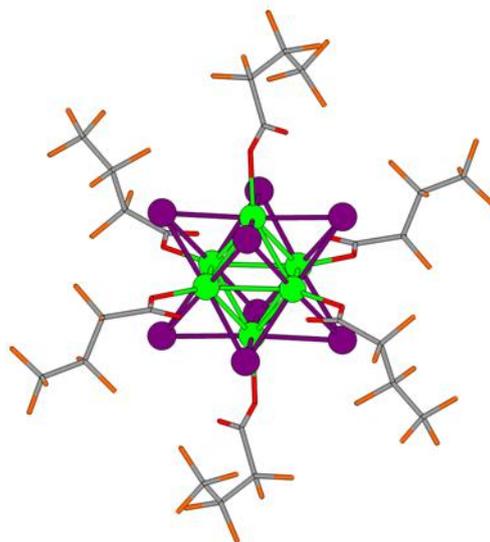


Рис. 5. Структура кластерного аниона $[\{Mo_6X_8\}(n-C_3F_7COO)_6]^{2-}$.
Mo – зеленый, X – фиолетовый, O – красный, C – серый, F – оранжевый.

Также важно отметить комплекс с нитратными лигандами $(TBA)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$ [198], полученный также, как и в случае хлор- и бром-содержащих комплексов, с помощью нитрата серебра. Нитратные лиганды оказались достаточно лабильными, чтобы заместить их на другие, такие как, например, N_3^- [199], Cl^- [200], SCN^- [201], DMSO [202] или чтобы получать различные материалы на основе кластерных комплексов.

Метилатный иодидный комплекс, аналогичный соединениям с Cl и Br в кластерном ядре, $Na_2[\{Mo_6I_8\}(OMe)_6]$ [203], также оказался перспективным для развития данного направления. Так были получены ОК молибдена с пирен-1-карбоксилатом, антрацен-9-карбоксилатом, *клозо*-дикарбоборанами (с карбоксильной группой на углероде), адамантан-1-карбоксилатом, 4-(дифенилфосфино)бензоатом [19,203,204]. А совсем недавно [205], используя метилатный комплекс, были получены катионные соединения $[\{Mo_6I_8\}(OCOC_4H_8PPh_3)_6]^{4+}$ и $[\{Mo_6I_8\}(OCOC_3H_4NMe)_6]^{4+}$.

Появление большого числа соединений, в особенности с координированными остатками карбоновых кислот, позволило выявить закономерности люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств в зависимости от pK_a кислоты, что напрямую связано со строением карбоновой кислоты и влиянием заместителей [194,206]. Так, при уменьшении pK_a соответствующей кислоты (увеличение кислотных свойств) увеличиваются фотофизические показатели (квантовый выход и время жизни), а максимум эмиссии смещается в сторону меньших длин волн. С другой стороны, при аналогичном изменении pK_a происходит увеличение потенциалов окисления ($\{Mo_6I_8\}^{4+}/\{Mo_6I_8\}^{5+}$) и восстановления ($\{Mo_6I_8\}^{4+}/\{Mo_6I_8\}^{3+}$) кластерных комплексов.

Важно отметить, что, несмотря на такую широкую серию полученных комплексов, они, как и исходные галогенидные комплексы, часто подвержены замещению внешних лигандов на H_2O/OH в водных растворах, что зачастую приводит к частично замещенным

формам или полностью замещенным и нерастворимым в воде соединениям $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot nH_2O$ [199,202,207-209].

1.1.3.3. Замещения в кластерных комплексах вольфрама

Роль догоняющего выпала на долю химии кластерных комплексов вольфрама. Однако, из-за схожего строения с соединениями молибдена, в литературе описаны такие же подходы замещения внешних галогенидных лигандов и для комплексов вольфрама. Так взаимодействием с серебряными солями были получены комплексы с такими лигандами, как CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_2F_5COO^-$, OTs^- , NO_3^- и др. [14,87,210-214]. С использованием метилата натрия был получен метилатный комплекс $Na_2[\{W_6I_8\}(OMe)_6]$ [86]. Также в ряде работ продемонстрировано замещение внешних лигандов в водных растворах, по аналогии с комплексами молибдена [14,210]. Таким образом, на данный момент область кластерных комплексов вольфрама исследована в меньшей степени, однако синтетические подходы к их синтезу только развиваются и в литературе наблюдается ежегодное возрастание публикаций, посвященных таким комплексам.

1.1.4. Материалы на основе металлокластерных комплексов

Как отмечалось ранее, чаще всего металлокластерные комплексы не растворимы в воде или обладают низкой гидролитической стабильностью. Поэтому, одним из направлений их стабилизации является включение в различные органические и неорганические матрицы. В основном в литературе представлены исследования по включению кластерных комплексов молибдена, а также некоторые работы с кластерными комплексами рения и вольфрама. В данной главе будут рассмотрены основные результаты, иллюстрирующие потенциал применения кластер-содержащих материалов в качестве люминесцентных материалов, в катализе, в биологии и медицине.

Одним из хорошо развитых направлений является получение жидких кристаллов на основе кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения. Жидкие кристаллы (ЖК) – фазовое состояние, обладающее одновременно свойствами как жидкостей (текучесть), так и кристаллов (анизотропия), в которое переходят некоторые вещества при определённых условиях (температура, давление, концентрация в растворе). Научная группа под руководством доктора Y. Molard продемонстрировала различные подходы к получению так называемых кластомезогенов (основная единица жидкого кристалла на основе кластерных комплексов): за счет введения функциональных катионов [21,215-218], координации органических соединений [22,219-222] или включения катионов кластерных комплексов в модифицированные краун-эфиры [223-225]. Во всех случаях, были получены нематические или смектические (в зависимости от строения) фазы с различными температурами фазовых переходов (в зависимости от введённого комплекса), которые можно смешивать с коммерчески-доступными ЖК без нарушения свойств и агрегации. Также стоит отметить, что полученные ЖК обладают хорошими люминесцентными свойствами,

сравнимыми с исходными кластерными комплексами, что в комбинации с высокой стабильностью может найти применение в качестве источников света и в фотоэлектронике.

Стоит отметить работы, в которых продемонстрированы фотокаталитические свойства материалов на основе оксида графена с кластерными комплексами молибдена, а именно фоторазложение воды [226] или красителей [227], восстановление углекислого газа до метанола [23] и др. [24]. Сенсорные свойства на различные молекулы были продемонстрированы для комплексов молибдена с триблоксополимерами [228,229], а исследование влияния на сорбционные свойства металл-органических координационных полимеров (МОКП) при включении кластерных комплексов проводилось в работах [230-233]. Отметим также работы, в которых кластерные комплексы были структурными единицами МОКП: $[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{fdc})\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{tdc})\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{fdc} = 2,5$ -фурандикарбоновая кислота, $\text{tdc} = 2,5$ -тиофендикарбоновая кислота). Такие вещества оказались стабильны в воде и при удалении сольватных молекул и обладали свойствами как гадолиния (парамагнетизм), так и кластерного комплекса (люминесценция и обратимое одноэлектронное окисление) [234]. А другой пример – $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_{5,4}(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{POPh}_2)_{0,6}]\text{Pd}^{\text{II}}\text{Pd}^{0}_{0,6}$ проявил себя достаточно успешно в условиях реакции Suzuki-Miyaura [235].

Достаточно широко в литературе представлены работы по получению люминесцентных материалов различной формы на основе кластерных комплексов рения и молибдена, и органических матриц [19,25,189,192,204,215,236-241] (Рис. 6) или, неорганических, например, диоксида кремния [120,192,242-247]. Однако, большее внимание стоит уделить исследованиям, посвященным демонстрации перспектив применения материалов на основе ОМК, в особенности с комплексами молибдена, в биологии и медицине. Так, материалы на основе полистирола и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{2-}$ обладают высокой противобактериальной активностью [248,249], а различные органические и неорганические материалы с ОМК молибдена проявляют низкую темновую и фотоиндуцированную цитотоксичность, что может быть использовано в биовизуализации [26,28,190,242,246,250]. Микрочастицы диоксида кремния с соединениями молибдена перспективны для адресной доставки биомолекул [251], а, с другой стороны, МОКП могут выступить в роли доставщика комплекса в клетку [252]. Также, наночастицы диоксида кремния с ОМК молибдена перспективны как агенты для ФДТ [27,253].

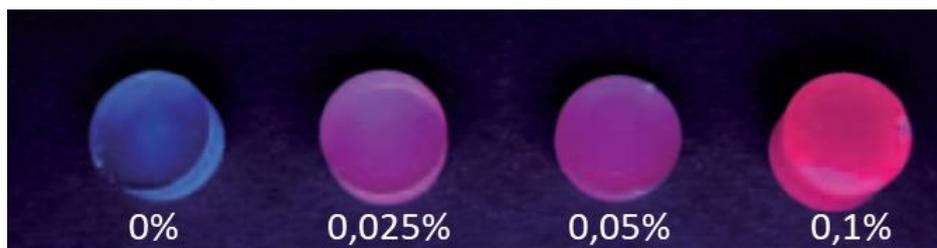


Рис. 6. Фотографии таблеток из полиметилметакрилата, содержащих кластерный комплекс $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ ($\text{MAC} = \text{метакриловая кислота}$) под УФ светом.

В общем можно заключить, что материалы на основе металлокластерных комплексов имеют перспективы для применения в различных областях, в особенности в биологии и медицине.

1.1.5. Перспективы применения молекулярных комплексов в биологии и медицине

Несмотря на низкую гидролитическую стабильность и редко наблюдаемую водорастворимость металлокластерных комплексов, в литературе присутствуют работы по изучению биологических свойств молекулярных комплексов. В основном такие работы представлены для соединений рения, для которых водорастворимых и стабильных в водных средах соединений известно гораздо больше, чем для молибдена или вольфрама. Однако, в последнее время стали появляться новые публикации касательно комплексов молибдена и вольфрама.

Группа ученых [254] изучала цитотоксичность октаэдрических кластерных комплексов состава $K_4\{Re_6Q_8(OH)_6\} \cdot 8H_2O$ ($Q = S, Se$), а также конъюгата состава $K_4\{Re_6S_8(OH)_5(OOC-LeuPheGlyLeuPheGly-NH-OCCH_2-MPEG550)\}$ на эпителиальных клетках аденокарциномы человека (HeLa). Было обнаружено, что во всей серии только $K_4\{Re_6S_8(OH)_6\} \cdot 8H_2O$ комплекс не проникает в клетки, в то время как остальные комплексы проникают и локализуются в цитоплазме. Другие исследования были посвящены изучению токсичности кластерного комплекса $(Bu_4N)_3\{Re_6Se_8\}I_6$, для которого продемонстрирована перспективность как терапевтического препарата для лечения различных онкологических заболеваний [255-257].

Также проводились исследования на крысах Вистар при внутрибрюшинном введении водного раствора комплекса $K_4\{Re_6S_8(CN)_6\}$ [258]. Однако, при вскрытии павших крыс было обнаружено, что их смерть наступала вследствие прогрессирующей сердечной недостаточности, что вызвано высоким содержанием калия. Однако, дальнейшие работы [20,29,259], посвященные изучению биологических свойств цианидных кластерных комплексов рения, значительно разовьют данную область. Из полученной большой серии результатов авторы заключили, что все кластерные комплексы обладают низкой токсичностью и высокими рентгеноконтрастными свойствами (за счет тяжелых элементов, входящих в состав комплексов). Комплекс $Na_4\{Re_6Te_8(CN)_6\}$, обладающий наилучшей рентгеноконтрастностью, перспективен как агент для компьютерной томографии и ангиографии (Рис. 7), в то время как $Na_4\{Re_6Q_8(CN)_6\}$ ($Q = S, Se$), обладающие лучшими люминесцентными свойствами и способные фотосенсибилизировать образование синглетного кислорода, перспективны как агенты для ФДТ.

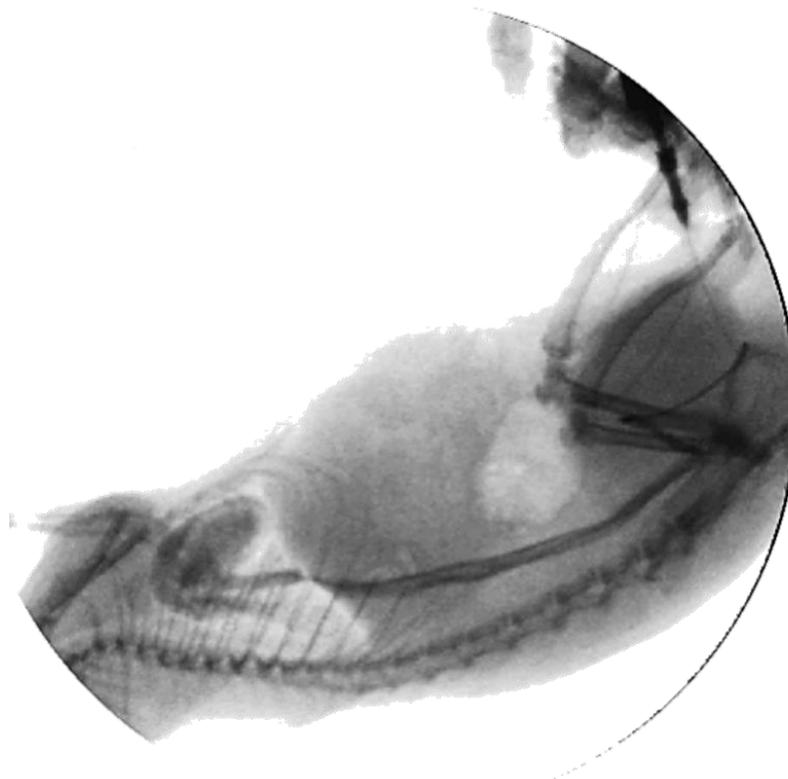


Рис. 7. Снимок крысы, полученный с помощью ангиографа, иллюстрирующий контрастирование сосудов и сердца при введении кластерного комплекса.

Также отметим комплексы рения с шестью координированными органическими лигандами – 1,2,3-бензотриазолом (**ВТА**) и замещенными фосфинами ($\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3$ и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$). Было показано, что комплексы с ВТА обладают люминесцентными свойствами и, благодаря им, способны фотосенсибилизировать образование синглетного кислорода, обладают низкой цитотоксичностью и проникают в клетки [166]. В то время как комплексы с замещенными фосфинами, также обладающие низкой цитотоксичностью и люминесцентными свойствами, могут найти применение как рентгеноконтрастные препараты или агенты для биовизуализации (Рис. 8) [13,18,157,164]. Отметим, что, варьируя заместители у фосфина ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ или Ph), можно изменять свойства комплексов, а именно изменить степень проникновения в клетку (при наличии Ph-групп комплексы проникают), а также осмоляльность растворов (меньше число карбоксильных групп, меньше осмотическая концентрация).

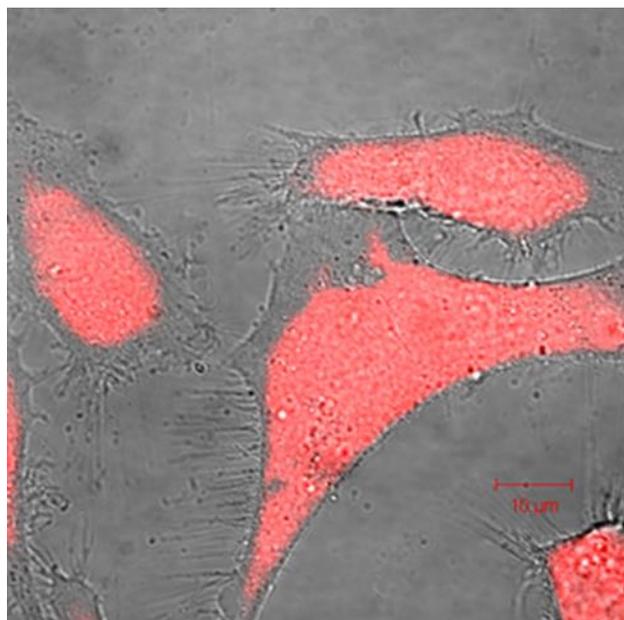


Рис. 8. Снимок клеток, инкубированных с кластерным комплексом, полученный с помощью конфокальной микроскопии. Красная люминесценция кластеров показывает их локализацию.

Что же касается соединений молибдена и вольфрама, то здесь можно отметить работу [207], в которой исследовались цитотоксичность $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$ и $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NCS})_6]$, которые, как отмечалось ранее, подвержены частичному замещению внешних лигандов в воде. Однако, низкая гидролитическая устойчивость соединений не помешала определить концентрацию полумаксимального ингибирования (**IC50**) на различных культурах клеток. Также отметим недавнюю работу по исследованию цитотоксичности комплексов $[\{\text{M}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6(\text{NO}_3)_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [202]. В первую очередь, было показано, что комплексы со временем гидролизуются в водных растворах с образованием различных форм, описываемых общей формулой $[\{\text{M}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_z(\text{OH})_y(\text{NO}_3)_{k-y}]^{4-k}$ ($x=0-6, z=0-10, y=0-3, k=0-3$), причем скорость гидролиза для соединений вольфрама в разы ниже. Затем было показано, что свежеприготовленные растворы обладают низкой темновой и заметной фотоиндуцированной токсичностью, в то время как старение водных растворов приводит к увеличению темновой токсичности, что также может найти применения в качестве агентов для ФДТ.

Таким образом, молекулярные комплексы тоже могут найти применение в биологии и медицине, однако проблема гидролиза соединений и биосовместимости до сих пор присутствует. Как было описано выше, одним из решений является включение в различные материалы. Однако, в данной работе предлагается другой путь решения проблемы, а именно супрамолекулярный подход – включение комплексов в водорастворимые биосовместимые молекулы.

1.2. Циклодекстрины

Циклодекстрины (CD) представляют собой семейство циклических олигосахаридов, состоящих из макроциклического кольца субъединиц глюкозы, соединенных

гликозидными связями α -1,4, как в амилозе (фрагменте крахмала). CD состоят из 5 или более α -D-глюкопиранозидных звеньев. Типичные CD содержат от шести до восьми единиц в кольце, создавая форму тора: α -циклодекстрин (6 звеньев, α -CD), β -циклодекстрин (7 звеньев, β -CD) и γ -циклодекстрин (8 звеньев, γ -CD) (Рис. 9).

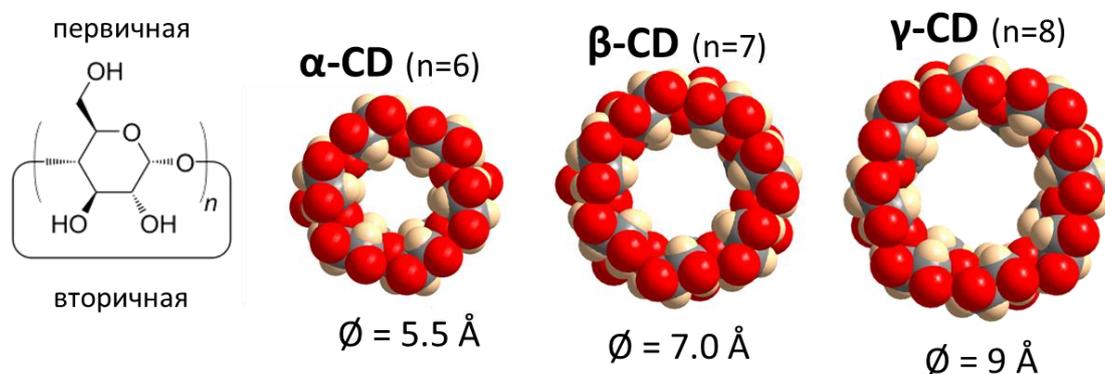


Рис. 9. Строение циклодекстринов. Снизу указан диаметр внутренней полости.

Циклодекстрины имеют тороидальную форму, причем большие и меньшие отверстия тороида оканчиваются вторичными и первичными гидроксильными группами соответственно, образуя вторичную (от англ. secondary) и первичную (от англ. primary) грани циклодекстрина. Благодаря такому расположению, внутренняя часть тороидов является гидрофобной или, по меньшей мере, значительно менее гидрофильной, чем водная среда, и, таким образом, может содержать другие гидрофобные молекулы. Напротив, внешняя поверхность является достаточно гидрофильной, чтобы придать циклодекстринам (или их комплексам) растворимость в воде.

Циклодекстрины, в том виде как они известны сегодня, назывались «целлюлозином», когда впервые были описаны А. Villiers в 1891 году [260]. Вскоре после этого F. Schardinger идентифицировал три встречающихся в природе CD: α -, β и γ -, и в дальнейшем эти соединения стали называться «сахарами Шардингера». В течение 25 лет, между 1911 и 1935 годами, Н.А. Pringsheim в Германии был ведущим исследователем в этой области, демонстрируя, что циклодекстрины образуют стабильные водные комплексы со многими другими химическими веществами [261]. К середине 1970-х годов каждый из природных циклодекстринов был структурно и химически охарактеризован, и было изучено еще много комплексов [262]. С 1970-х годов J. Szejtli и другие исследователи проделали большую работу по изучению включения различных молекул в циклодекстрины и их производные для промышленного и фармакологического применения [32].

Циклодекстрины получают ферментативной обработкой крахмала [263]. Обычно циклодекстрин гликозилтрансфераза (CGTase) используется вместе с α -амилазой. Сначала крахмал разжижается либо путем термической обработки, либо с использованием α -амилазы, затем для ферментативного превращения добавляется CGTase. Под действием

CGTase происходит образование смеси трех основных типов циклических молекул. Очистка трех типов циклодекстринов преимущественно основана на различной растворимости молекул в воде: β -CD, который очень плохо растворим в воде (18,5 г/л или 16,3 мМ) (при 25 °С), может быть легко извлечен путем кристаллизации, в то время как более растворимые α - и γ -CD (145 и 232 г/л соответственно) обычно очищают с помощью дорогих и длительных методов хроматографии. В качестве альтернативы «комплексообразующий агент» может быть добавлен во время стадии ферментативного превращения: такие агенты (обычно органические растворители, такие как толуол, ацетон или этанол) образуют комплекс с желаемым циклодекстрином, который впоследствии осаждается. Комплексообразование стимулирует превращение крахмала в осаждаемый циклодекстрин, тем самым увеличивая его содержание в конечной смеси продуктов. Компания Wacker Chemie AG использует специальные ферменты, которые могут специфически производить α -, β - или γ -циклодекстрин. Это очень ценно, особенно для пищевой промышленности, так как только альфа- и гамма-циклодекстрин можно употреблять без ограничения суточного потребления.

α -, β - и γ -циклодекстрины признаны безопасными по мнению FDA (Food and Drug Administration, "Управление еды и лекарств") США [33]. Благодаря гидрофобной внутренней полости и гидрофильным внешним группам, циклодекстрины могут образовывать комплексы с гидрофобными соединениями. Это было использовано для доставки различных лекарств, в том числе гидрокортизона, простагландина, нитроглицерина, итраконазола, хлорамфеникола [1]. Соединения включения циклодекстринов с гидрофобными молекулами способны проникать в ткани организма, их можно использовать для высвобождения биологически активных соединений в определенных условиях [2]. В большинстве случаев механизм контролируемой деградации таких комплексов основан на изменении pH водных растворов, нагреве или действии ферментов, способных расщеплять α -1,4-связи между мономерами глюкозы. Также было показано, что циклодекстрины усиливают проникновение лекарств в слизистую оболочку [3].

Таким образом, циклодекстрины являются достаточно хорошо изученными объектами и активно применяются в пищевых технологиях, фармацевтике, косметике, биотехнологии, аналитической химии, кроме того, имеют хорошие перспективы использования в текстильной промышленности, в процессах очистки воды и даже в добыче нефти.

1.2.1. Соединения включения с органическими соединениями

Наиболее вероятным способом связывания органических соединений с циклодекстрином является включение менее полярной части гостя в гидрофобную полость CD [32]. Такое включение в циклодекстрин приводит к значительной перестройке и удалению сольватированных молекул воды как у CD, так и у гостя, а также вызывает высвобождение молекул воды из полости циклодекстрина. Считается, что связывание осуществляется в основном за счёт Ван-дер-Ваальсовых и гидрофобных взаимодействий [34], хотя

водородная связь и стерические эффекты также играют определенную роль. Исследования взаимодействия циклодекстринов с органическими молекулами охватывают почти все известные классы органических соединений: углеводороды [4], спирты [5,6], амины и кислоты [7], аминокислоты [8,9], фенолы [10], азосоединения [11], производные ароматических соединений [12] и др.

Существует несколько способов получения соединений включения в зависимости от свойств гостя и циклодекстрина в роли хозяина: (1) Техника соосаждения полезна для нерастворимых в воде веществ. Молекулы гостя растворяют в органических растворителях (таких как хлороформ, бензол, диэтиловый эфир и т.п.), и соответствующее количество циклодекстрина, растворенного в воде, добавляют при перемешивании. При охлаждении образуются кристаллы комплекса, которые промывают органическим растворителем и сушат [264-267]; (2) Другой метод заключается в растворении циклодекстрина и гостя в горячей воде с последующим медленным охлаждением смеси [265]; (3) Для получения комплексов с термостабильными летучими веществами применяют нагрев в запаянном реакторе [268]. После адсорбции определенного количества водяного пара физическую смесь активного соединения и молекулы-хозяина герметично закрывают в контейнере и нагревают до температуры в диапазоне от 40 до 140 °С, чтобы получить кристаллическое соединение включения; (4) Метод сублимационной сушки подходит для термолабильных или растворимых в воде гостей [267,269].

Полученные соединения можно характеризовать различными физико-химическими методами как в твердом теле, так и в растворе [270]. К основным методам можно отнести рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопию, ЯМР спектроскопию, электронные спектры поглощения, флуоресцентную спектроскопию и круговой дихроизм (КД).

Как можно видеть из представленного обзора, большое количество органических молекул могут успешно образовывать соединения включения с циклодекстрином, причем для их синтеза могут использоваться различные экспериментальные методики. Широкий набор физико-химических методов анализа может быть использован для установления структуры и изучения свойств полученных соединений включения. В то же время, включение неорганических соединений, близких по строению к кластерным комплексам, стало активно исследоваться только в последние несколько лет.

1.2.2. Соединения включения с неорганическими соединениями

Поскольку в литературе встречается достаточно большое количество примеров по включению неорганических соединений [271-274], в данной части обзора основное внимание будет уделено наноразмерным молекулярным металлокомплексам, таким как, например, боратные кластеры, полиоксометаллаты (ПОМы) и кластерные комплексы. Отметим, что основная часть этих работ выполнена в научных группах под руководством профессора W.M. Nau и профессора E. Cadot (в коллективе которого выполнялась работа диссертанта). В отличие от органических соединений, которые чаще всего мало или

практически нерастворимы в воде, вышеописанные неорганические комплексы хорошо растворимы и зачастую стабильны в водных растворах, т.е. являются гидрофильными молекулами. В этой части литературного обзора будут рассмотрены примеры таких комплексов, причем особое внимание будет уделено причинам возникновения связывания между гидрофильными комплексами и гидрофобной полостью циклодекстрина.

1.2.2.1. Комплексы с боратными кластерами

Боратные кластеры типа $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ и $[B_{12}X_{11}Y_2]^{2-}$ ($X = H, Cl, Br, I$ и $Y = OH, SH, NH_3^+, NR_3^+$) известны ещё с 1960 годов и являются перспективными для различного применения в медицине [275,276], как, например, в нейтронозахватной терапии рака [277,278]. Соединения такого типа были одними из первых комплексов, для которых было исследовано взаимодействие с циклодекстрином.

Так, в работе [279] группой ученых под руководством профессора W.M. Nau было проведено комплексное исследование взаимодействия додекаборатных кластеров с γ -CD. В первую очередь процесс комплексообразования был изучен с помощью 1H ЯМР спектроскопии, а именно классического титрования гостем циклодекстрина при постоянной концентрации CD и детектирования изменения сигналов. Авторы отмечают значительный сдвиг сигнала протонов H3, которые находятся в полости циклодекстрина (Рис. 10), что говорит о включении гостя в молекулу хозяина. Также в ряде случаев был обнаружен сдвиг и для сигнала протонов H5, что подтверждает глубокое включение гостя в CD. Анализ изменения сигналов при увеличении количества гостя (так называемый Job plot) показал образование соединения включения в соотношении кластер:CD = 1:1, в то время как в полученных кристаллических структурах (при упаривании водных растворов кластеров с CD) были обнаружены только комплексы 1:2, где кластер взаимодействует со вторичной гранью CD (Рис. 11Б).

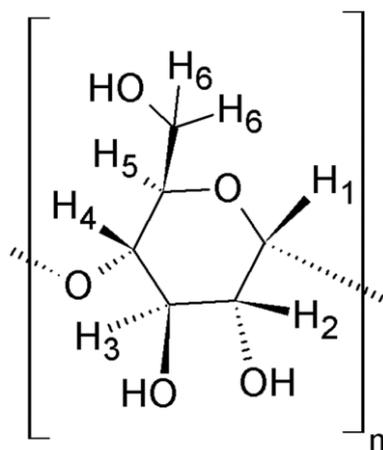


Рис. 10. Расположение OH-групп и водородов в циклодекстрине.

Однако, полученные данные не противоречат друг другу, так как при упаривании (концентрировании) водных растворов, образование комплексов со стехиометрией 1:2, по-видимому, более предпочтительно. С помощью изотермического калориметрического

титрования (ИКТ) были определены константы K связывания комплекса 1:1 и основные термодинамические параметры (энтальпия (Δ_rH^0), энтропия (Δ_rS^0) и энергия Гиббса (Δ_rG^0)).

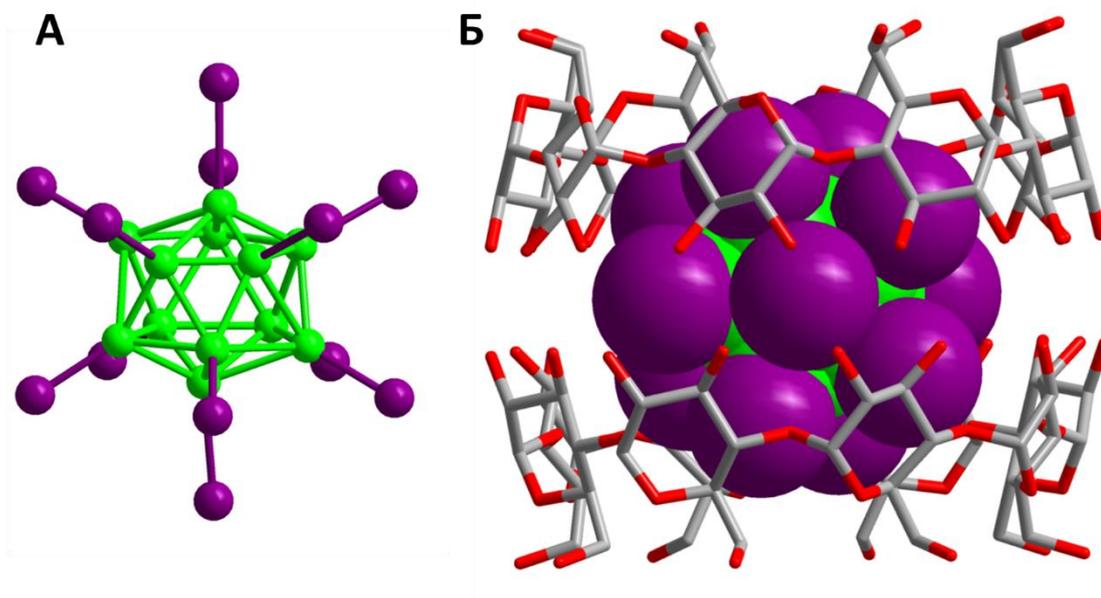


Рис. 11. Строение боратного кластера $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ (А) и его комплекса с γ -CD (Б).
B – зеленый, Br – фиолетовый.

Полученные значения K варьировались от 620 до $960 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ с максимумом для аниона $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$, которые подтверждают достаточно прочное связывание с CD, а термодинамические параметры указывают на то, что данный процесс движим энтальпией, причем величина Δ_rS^0 отрицательна. Важно также отметить, что изменение энтальпии и энтропии линейно для исследованных боратных кластеров, что хорошо известно для систем с циклодекстрином и носит название энтальпийно-энтропийной компенсации/корреляции (от англ. *enthalpy-entropy compensation/correlation*). Авторы также отмечают, что, несмотря на значительное изменение размеров исследуемых боратных кластеров (больше, чем в три раза), константы связывания изменяются незначительно (не больше, чем на 2 порядка), что говорит о слабой селективности (что, однако, является спорным утверждением) [279].

Однако, полученные данные не объясняют причин образования прочных комплексов между гидрофильными боратными комплексами и гидрофобными циклодекстринами. Для объяснения этого явления необходимо рассмотреть такие анионы с точки зрения их природы, что приводит авторов к понятиям хаотропного (т.е. разрушающего структуру воды) и космотропного (образующего структуру воды) эффектов. Данные эффекты берут свое начало с серии Hofmeister'a [280] – серии анионов, способных влиять на растворимость протеинов и на стабильность их третичной и четвертичной структур. Позднее в работе [281] будет обнаружено, что сродство таких анионов к CD параллельно их позиции в серии, а именно ClO_4^- (хаотропный ион) образует комплекс, а HPO_4^{2-} (космотропный ион) нет. Авторы изучили влияние боратных кластеров на высаживание протеинов, что позволило сравнить свойства боратных соединений с анионами ряда серии Hofmeister'a и

отнести их к классу суперхаотропных. Авторы также отмечают, что такое рассмотрение боратных кластерных анионов хорошо объясняет ранее наблюдаемую необычную сольватацию водой [282] или сильное взаимодействие с липидами и протеинами [283].

Таким образом, процесс комплексообразования боратных кластеров с CD движим хаотропным эффектом анионов. Механизм такого процесса достаточно простой: хаотропные анионы растворяясь в воде, разрушают её структуру, но при включении таких ионов в неполярные молекулы, например, в циклодекстрин, происходит восстановление структуры воды (от англ. *water structure recovery*), что способствует заметной потере в энтропии структуры воды и, как следствие, увеличению энтальпии на восстановление водородных связей, что как раз и наблюдалось по данным ИКТ. Спустя несколько лет, те же авторы опубликуют обзор, детально рассматривающий космотропный, хаотропный (не только для боратных кластеров, но и для известных на тот момент примеров соединений включения полиоксометаллатов и металлокластерных комплексов) и гидрофобный эффекты [284].

Многие последующие работы, также выполненные группой профессора W.M. Nau, посвящены изучению различных боратных и карбоборатных кластеров и их производных со всеми циклодекстринами, для которых тоже было обнаружено образование прочных комплексов [285-288]. Таким образом, полученные данные очень важны для супрамолекулярной химии (в особенности для объяснения взаимодействия с CD) и будут использованы в последующих работах.

1.2.2.2. Комплексы с полиоксометаллатами

Параллельно с боратными кластерами стали появляться работы по включению полиоксометаллатов в CD. ПОМы представляют собой многоатомные ионы, которые состоят из трех или более оксианионов переходных металлов, связанных друг с другом общими атомами кислорода с образованием замкнутых трехмерных структур (Рис. 12). Атомы металлов обычно представляют собой переходные металлы 6 группы (Mo, W) или, реже, 5 группы (V, Nb, Ta) в их высших степенях окисления. Выделяются два широких семейства: изополиметаллаты, состоящие только из одного вида металла и оксида, и гетерополиметаллаты, состоящие из одного металла, оксида и оксианиона основной группы (фосфат, силикат и т. д.). ПОМы представляют собой многообещающую область исследований, богатую тысячами неорганических соединений, проявляющих различные свойства в супрамолекулярной химии [289], медицине [290,291], магнетизме [292,293], катализе [294-298] или электрокатализе [299]. В последней отмеченной области, благодаря своей способности к накоплению электронов, ПОМы являются эффективными электрокатализаторами для уменьшения загрязнения окружающей среды [300,301] или для преобразования энергии, такой как восстановление протонов в водород (реакция выделения водорода из воды) [302].

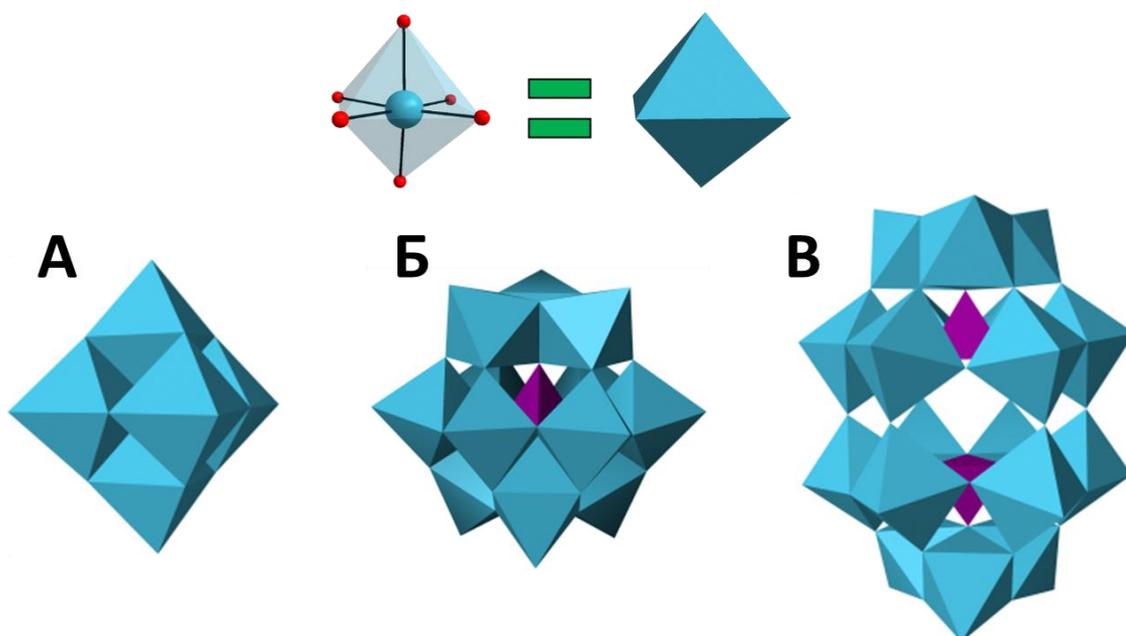


Рис. 12. Основные представители полиоксометаллатов: $[M_6O_{19}]^{2-}$ (А), $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (Б) и $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (В).
Сверху изображен основной структурный фрагмент – MO_6 .

Некоторые из ПОМов относительно стабильны, причем некоторые даже проявляют устойчивость в водных растворах при физиологических значениях pH [303]. Кроме того, ПОМы, как было показано, проявляют биологическую активность как *in vitro*, так и *in vivo*, в том числе противоопухолевую [304,305], антибактериальную [306,307], противовирусную [308,309] и антидиабетическую [290,310].

Так, под руководством Нобелевского лауреата профессора J.F. Stoddart была выполнена первая работа по изучению взаимодействию аниона типа Кеггина $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ с γ - и β -CD [311]. С помощью ЯМР спектроскопии (1H , ^{13}C и ^{31}P) было изучено образование соединений включения в растворе, поскольку при ЯМР титровании происходил значительный сдвиг сигналов протонов H5 и H6, указывающих на взаимодействие с первичной гранью циклодекстрина (противоположно взаимодействию с боратыми кластерами) и включение в полость циклодекстрина (протон H5 находится в полости), в то время как сигналы остальных протонов не сильно подвержены изменениям. Более того, Job plot показывает образование комплекса 1:2 для γ -CD и 1:1 для β -CD. ИКТ также подтверждает образование соединений включения: для γ -CD $K_{1:1}$ (образование комплекса 1:1 из свободного ПОМа и CD) и $K_{1:2}$ (образование комплекса 1:2 из комплекса 1:1) составили $4,04 \cdot 10^4$ и $1,18 \cdot 10^3 M^{-1}$ соответственно, в то время как для β -CD данным методом получить данные не удалось и $K_{1:1}$ ($= 1,97 \cdot 10^3$) была оценена из данных ЯМР. Кристаллические образцы $(La(H_2O)_9)\{[PMo_{12}O_{40}]@2CD\}$ были получены при смешивании водного раствора $H_3[PMo_{12}O_{40}]$, циклодекстрина и $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ (для улучшения кристаллизации), а монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА) были получены наслаиванием этанола на водный раствор или диффузией паров ацетона в водный раствор. Полученные кристаллические структуры хорошо соотносятся с растворными методами

анализа: образуется комплекс 1:2 для γ -CD, а также слабее связанный комплекс 1:2 для β -CD, причем в обоих случаях ПОМ взаимодействует с первичной гранью CD (Рис. 13).

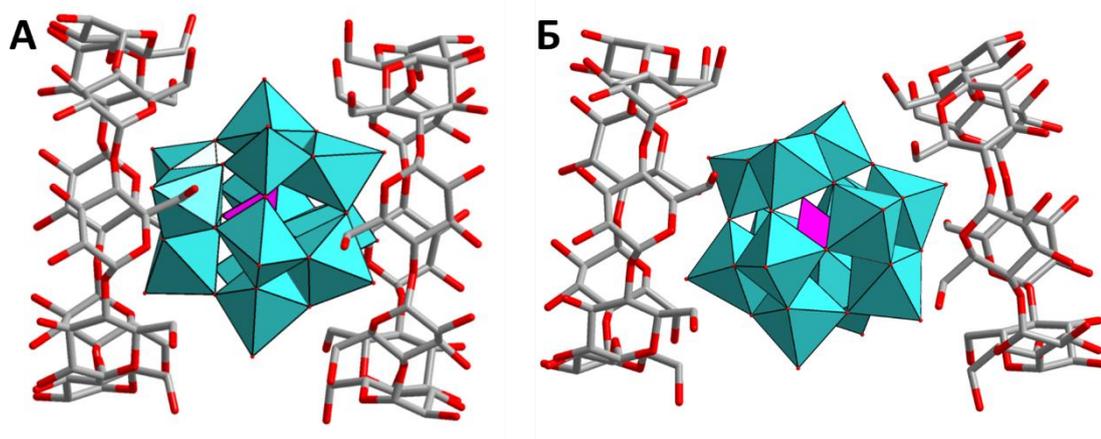


Рис. 13. Структура соединения включения $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ с γ - (А) и β -CD (Б).

Хотя для β -CD и наблюдалось образование комплекса 1:1 в растворе, в кристаллической структуре присутствует комплекс 1:2 (похожее поведение отмечалось для боратных кластеров). Однако, что более важно, авторы продемонстрировали влияние циклодекстринов на окислительно-восстановительные свойства ПОМа. Так, по данным циклической вольтамперометрии (ЦВА) при добавлении γ -CD к водному раствору $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ происходит объединение первых двух сигналов восстановления (+440 и +340 мВ) и значительное смещение в сторону меньших потенциалов (+320 мВ), в то время как при добавлении β -CD не происходит значительного изменения кривых ЦВА. Также авторы отмечают лучшую стабильность водных растворов комплекса включения с γ -CD, по сравнению с исходным ПОМ. Немного позже профессор W.M. Nau отнесет анион $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ к хаотропным анионам [284]. А в 2018 году в работе с помощью кругового дихроизма [312] будет продемонстрировано придание оптических свойств (хиральности) данным ПОМа различным циклодекстринами и будет проведено подробное изучение взаимодействия в растворе.

Позже, коллектив под руководством профессора E. Cadot получит соединения включения γ -CD с другим ПОМом – анионом типа Доусона $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ [35]. Как и в случае с $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, соединения включения $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ с γ -CD реализуется как в растворе, так и в твердом теле. При упаривании водных растворов, содержащих ПОМ и CD были получены различные структуры в соотношении 1:1, 1:2 и 1:3 (Рис. 14), причем стехиометрия напрямую зависит от соотношения между реагентами.

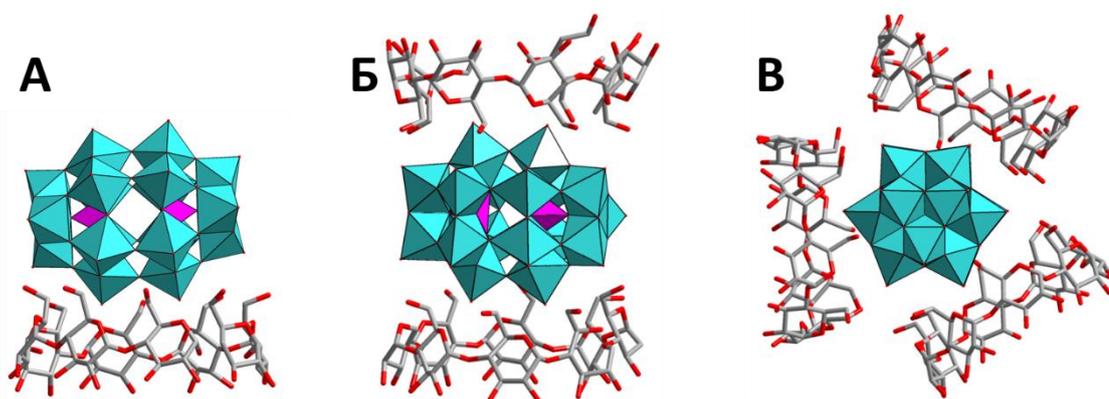


Рис. 14. Структуры соединений включения $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ с γ -CD: 1:1 (А), 1:2 (Б), 1:3 (В).

Во всех случаях наблюдалось взаимодействие ПОМов с первичной гранью CD, что также было подтверждено 1H ЯМР спектроскопией. Однако, наблюдаемое сильное смещение только сигнала протонов H6 говорит о более слабом взаимодействии по сравнению с анионом типа Кеггина, что было обнаружено и в кривых ЦВА – окислительно-восстановительные свойства практически без изменений при добавлении CD. В свою очередь, константы комплексообразования, полученные с помощью ИКТ, составили $3,2 \cdot 10^3$ и $3,7 \cdot 10^2 M^{-1}$. Полученные данные будут в последствии использованы при комбинировании ПОМов с кластерными комплексами и другими ПОМами, которые будут рассмотрены в разделе 1.2.2.4 *Трёхкомпонентные системы с циклодекстрином*, а также в обсуждении настоящей работы (раздел 3.2. *Трёхкомпонентные системы с полиоксометаллатами*).

Особенно важной для химии полиоксометаллатов, а также и супрамолекулярной химии, является работа [313], посвященная взаимодействию анионов типа Линдквиста $[M_6O_{19}]^{2-}$ ($M = Mo, W$) с γ -CD, выполненная также в коллективе профессора E. Cadot. Такие анионы известны своей неустойчивостью в водных растворах [314] и получены только в органических растворителях [315]. Однако, авторы работы [313] показали, что при подкислении (до $pH = 2$) водного раствора молибдата или вольфрамата натрия в присутствии γ -CD, происходит образование аниона $[M_6O_{19}]^{2-}$ и его включение в γ -CD с образованием комплекса 1:1, который также может быть выделен в твёрдом виде при медленном упаривании раствора.

Структура комплекса 1:1 была подтверждена данными РСА (Рис. 15), а существование в водном растворе методом 1H ЯМР – значительное смещение сигналов протонов H3 и H5, находящихся внутри полости CD. Что более важно, было показано, что хорошо известное в литературе образование ПОМов из молибдата/вольфрамата при уменьшении pH раствора, в присутствии γ -CD сводится к образованию только аниона типа Линдквиста, в то время как без CD в растворе существуют разные ПОМы в растворе (Рис. 16). Соединение с W более стабильно в водном растворе при различных pH, чем соединение Mo, при этом, увеличение концентрации γ -CD в растворе значительно увеличивает его стабильность. Достаточно высокая стабильность $\{[W_6O_{19}]@ \gamma\text{-CD}\}^{2-}$ позволила авторам

впервые изучить окислительно-восстановительные свойства в водном растворе – $E_{1/2}$ составил $-0,65$ В относительно СКЭ.

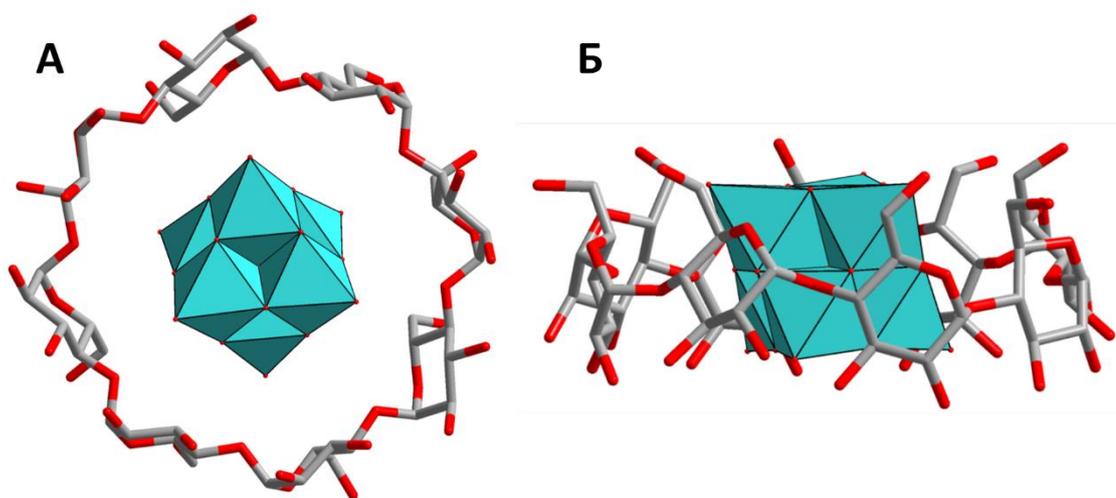


Рис. 15. Структура комплекса $\{[M_6O_{19}]@ \gamma\text{-CD}\}^{2-}$, вид сверху (А) и сбоку (Б).

Совсем недавно была опубликована ещё одна работа, посвященная взаимодействию аниона типа Кеггина $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ с $\gamma\text{-CD}$ [316]. Данная система была достаточно слабо изучена и формирование комплекса 1:1 было показано лишь по данным ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии, а полученные кристаллические образцы не были структурно охарактеризованы. Также было продемонстрировано каталитические свойства для полученного комплекса на примере реакции эпоксирирования циклооктена перекисью водорода.

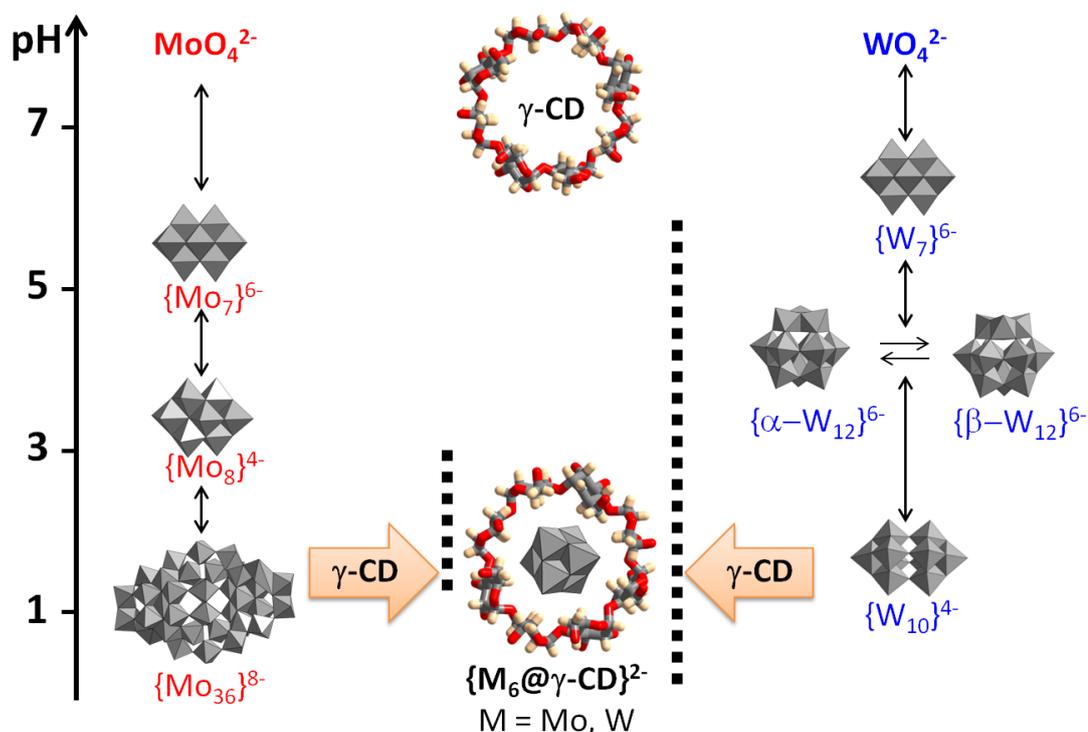


Рис. 16. Схема взаимопревращений ионов молибдата (слева) и вольфрамата (справа) при различном рН.

1.2.2.3. Комплексы с кластерными соединениями

Единственным примером образования соединений включения металлокластеров с циклодекстринами является работа [35]. В данной статье описано включение танталового комплекса $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ в γ -CD. Строение такого кластерного комплекса отличается от описанных в литературном обзоре соединений молибдена, вольфрама и рения наличием 12 μ_2 -мостиковых внутренних лигандов вместо 8 μ_3 -мостиковых (Рис. 17А). Так, при смешивании водных растворов кластерного комплекса и циклодекстрина с последующим медленным упариванием раствора был получен кристаллический продукт, который по данным РСА представляет собой соединение включения 1:2, где комплекс взаимодействует со вторичной гранью CD (Рис. 17Б). В структуре присутствует большое количество водородных связей между терминальными аква-лигандами кластерного комплекса и ОН-группами циклодекстрина, а также внутренними бромидными лигандами и С-Н3 фрагментами.

Образование комплекса также было подтверждено 1H ЯМР титрованием, однако, в отличие от полиоксометаллатов, для которых наблюдалось смещение сигналов при увеличении количества гостя (лабильная система, т.е. постоянный обмен между свободной и комплексной формами), в данном случае происходило появление новых широких сигналов, относящихся к соединению включения, и уменьшение интенсивности сигналов свободного CD (“замороженная” система, медленный обмен между свободной и комплексной формами). Более того, спектры перестают изменяться при достижении соотношения КК:CD = 1:2 (КК = кластерный комплекс), что также подтверждает образование комплекса 1:2 в растворе.

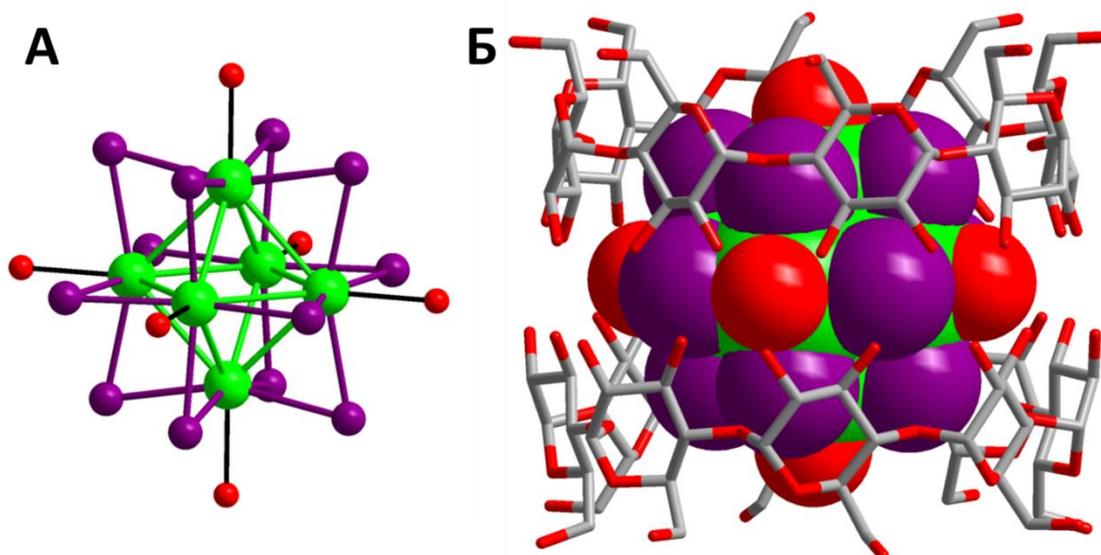


Рис. 17. Структура кластерного комплекса $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ (А) и его комплекса с γ -CD (Б).
Ta – зеленый, Br – фиолетовый, O – красный, C – серый.

Данные ИКТ подтверждают образование очень прочного комплекса – $K_{1:1}$ и $K_{1:2}$ составили $1,5 \cdot 10^5$ и $1,3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ соответственно. Кроме того, образование такого комплекса сильно повлияло на окислительно-восстановительные свойства: наблюдался значительный сдвиг в сторону больших потенциалов при увеличении концентрации CD для первого потенциала окисления на 0,13 В и небольшой сдвиг второго потенциала окисления на 0,03 В, причем изменения в кривых ЦВА незначительные после достижения отношения $KK:CD = 1:2$. Полученное соединение включения является одним из самых прочных соединений с циклодекстринами, описанных в литературе.

1.2.2.4. Трёхкомпонентные системы с циклодекстрином

Основываясь на описанных выше результатах попарного взаимодействия кластерных комплексов и полиоксометаллатов с CD, авторы работы [35] решили комбинировать полученные соединения для получения новых функциональных материалов. С одной стороны, танталовый комплекс $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ образует прочный комплекс с γ -CD, взаимодействуя со вторичной гранью CD, с другой стороны, ПОМ типа Доусона $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ также образует комплекс с γ -CD и взаимодействует с первичной гранью CD. Важным является тот факт, что данные соединения имеют разный заряд – катионный кластерный комплекс и анионный ПОМ. При смешивании водных растворов комплекса и ПОМа в присутствии CD в течении нескольких минут был получен образец консистенции гидрогеля, а состав высушенного геля по данным элементного анализа оказался $K_4[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6][\gamma\text{-CD}]_2[P_2W_{18}O_{62}] \cdot nH_2O$. В то же время, смешивание соединений без CD не приводит ни к каким изменениям, что говорит о значительной роли CD. При медленной диффузии в H-образной трубке были получены пригодные для РСА монокристаллы. Структура полученного соединения представляет собой цепочки, образованные соединениями включения танталового кластера, взаимодействующего с ПОМом, причем последний имеет четыре разные позиции вдоль оси 4 порядка (Рис. 18).

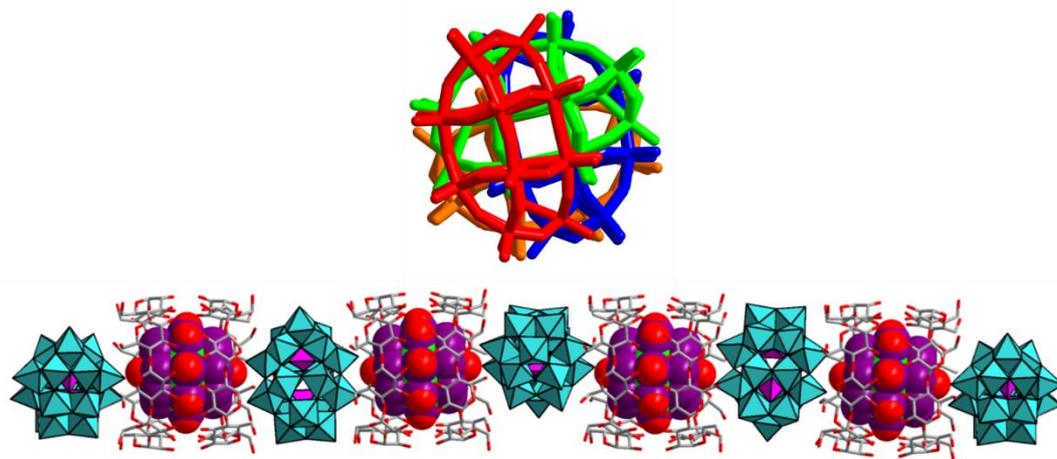


Рис. 18. Цепочки, наблюдаемые в полимерной структуре в трёхкомпонентной системе $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6][\gamma\text{-CD}]_2[P_2W_{18}O_{62}]$ (снизу) и различные позиции аниона типа Доусона (сверху).

Также, в структуре обнаружены короткие O...O контакты между аква-лигандами кластерного комплекса и кислородом ПОМа с расстояниями 2,64-2,83 Å. Элементный состав кристаллов трехкомпонентной системы хорошо сходится с полученным ранее для высушенного гидрогеля, что говорит о реализации такой полимерной структуры при смешивании двух растворов. Такое объединение ПОМов и кластерных комплексов в одном соединении является перспективной стратегией для получения новых материалов для катализа, что будет рассмотрено более подробно в главе 3.2 *Трёхкомпонентные системы с полиоксометаллатами*.

В другой работе [317] авторы изучили возможность включения систем ПОМ/CD в другие макромолекулы. Так, было изучено взаимодействие аниона типа Доусона $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, включенного в γ -CD, с молибденовым “синим колесом” (от англ. molybdenum blue wheel) $[Mo_{154}O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}]^{14-}$ (далее по тексту $\{Mo_{154}\}$) (Рис. 19).

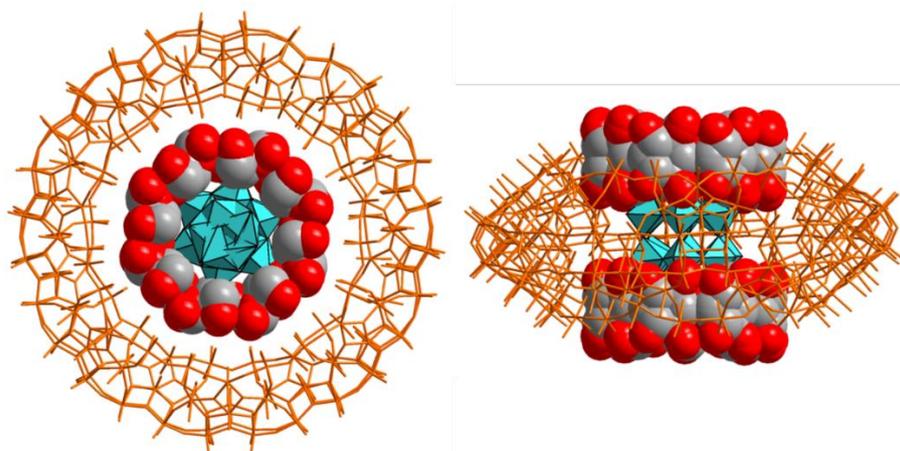


Рис. 19. Структура трёхкомпонентного комплекса $[\{[P_2W_{18}O_{62}]@2\gamma\text{-CD}\}@ \{Mo_{154}\}]^{20-}$.

Синтез комплекса проводили *in situ*: молибдат натрия растворяли в воде, добавляли дитионит натрия (для восстановления части VI валентного молибдена до V) и 1М HCl. К полученному раствору добавляли раствор ПОМа с CD и оставляли стоять на воздухе до начала образования кристаллов. По данным РСА полученных на монокристаллах, соединение построено из молибденового колеса $\{Mo_{154}\}$, во внутренней полости которого находится соединение включения аниона типа Доусона в CD (Рис. 19), причем соединение включения ПОМа достаточно глубоко и прочно размещено в полости $\{Mo_{154}\}$, что говорит о хорошей сходимости размеров полостей и внешних диаметров молекул. В структуре также дополнительно присутствуют две молекулы γ -CD, способствующие кристаллизации системы. Образование такой трёхкомпонентной системы также было изучено 1H ЯМР спектроскопией. Так в спектрах наблюдается уширение всех сигналов и сильное смещение сигналов протонов H1 и H2, что говорит о взаимодействии циклодекстрина с «колесом». Что более интересно, значительные изменения были обнаружены в ^{31}P ЯМР-спектрах. Так, спектры индивидуального ПОМа, соединение включения ПОМа в CD и просто смеси ПОМ+ $\{Mo_{154}\}$ имеют только один сигнал на -12,34 м.д. Однако, в спектре трёхкомпонентной системы появляются новые сигналы на -12.43, -12.53 и -12.69 м.д.,

относящиеся к различным трехкомпонентным формам в системе ПОМ/циклодекстрин/{Mo₁₅₄}. Таким образом, было показано, что соединения включения могут сами стать гостями для других макромолекул и такие сложные системы могут существовать и в растворах.

1.3. Заключение

Обобщая вышеописанные результаты, можно заключить, что металлокластерные комплексы являются перспективными соединениями в различных областях, в особенности в биологии и медицине, за счет люминесцентных и рентгеноконтрастных свойств. Однако, большинство известных соединений либо не растворимы, либо не стабильны в воде и, в особенности, при физиологическом pH, что является недостатком при использовании в биологических или медицинских применениях. В научной литературе описаны пути решения данной проблемы: (1) включение кластерных комплексов в различные органические и неорганические материалы и (2) получение комплексов с органическими лигандами, способными придать растворимость и улучшить стабильность в воде. В свою очередь, циклодекстрины, хорошо зарекомендовавшие себя в биологии и медицине, могут помочь решить проблему стабильности кластерных комплексов в водных растворах с помощью супрамолекулярного подхода (3), а именно образование соединений включения по аналогии с описанными в литературе боратыми кластерами и полиоксометаллатами. Более того, можно ожидать, что включение уже изученных водорастворимых ОМК в циклодекстрин может способствовать улучшению их биосовместимости. С другой стороны, люминесцентные богатые электронами ОМК с циклодекстринами могут быть комбинированы с электронобедными полиоксометаллатами для получения новых материалов для гомогенного фотокатализа. Таким образом, данная работа посвящена получению водорастворимых и стабильных в водных растворах соединений включения октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения с циклодекстринами, обладающих хорошей биосовместимостью, а также трехкомпонентных систем с полиоксометаллатами.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. *Материалы и измерительные приборы*

Исходные реагенты. $A_4[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]$ ($A = K, Na, Q = S, Se, Te$) [20,29,92,94,318,319], $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6 \cdot 8H_2O]$ ($Q = S, Se$) [108], $(H_3O)_2[\{M_6Cl_8\}Cl_6] \cdot nH_2O$ ($M = Mo$ ($n=6$), W ($n=7$)) [210,320], $(TBA)_2[\{M_6I_8\}(NO_3)_6]$ ($M = Mo, W$) [14,198], $(TBA)_2[\{Mo_6Br_8\}(NO_3)_6]$ [183] и $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 19H_2O$ [321] были получены по опубликованным методикам. Все неупомянутые реактивы и растворители относились к классу чда и выше, были коммерчески доступны и использовались без дополнительной очистки.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Кристаллы соединений отбирали под поляризационным оптическим микроскопом и помещали в паратоновое масло, чтобы предотвратить любую потерю кристаллизационной воды. Данные собирали при низкой температуре на дифрактометре Bruker D8 VENTURE, оборудованном двумерным детектором PHOTON 100 CMOS, с использованием высокоглянцевого μS микрофокусного рентгеновского $Mo K_\alpha$ монохроматического излучения ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Сокращение данных было выполнено с использованием SAINT V7.53a. Значительная избыточность данных позволяла применять полуэмпирическую поправку на поглощение (SADABS V2.10) на основе многочисленных измерений эквивалентных отражений. Используя Olex2 [322], структура была решена с помощью программного обеспечения ShelXT [323] с использованием Intrinsic Phasing и уточнена с помощью ShelXL [324] с использованием минимизации наименьших квадратов. Остальные не водородные атомы были локализованы по разностям Фурье и уточнены по анизотропным тепловым параметрам. Положения атомов водорода, принадлежащих молекулам циклодекстринов, были рассчитаны геометрически. Основные кристаллографические параметры для всех полученных кристаллических структур приведены в Приложении в Табл. П1.

Инфракрасная спектроскопия (ИК). Инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием регистрировали на спектрофотометре 6700 FT-IR Nicolet в диапазоне $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$.

Термогравиметрический анализ (ТГА). Анализ был выполнен на приборе Mettler Toledo TGA/DSC 1, STARe в токе кислорода (50 мл/мин) со скоростью нагрева 5°C/мин до 700°C .

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Все ЯМР-спектры были записаны в D_2O или смеси H_2O и D_2O при 27°C . ^{77}Se , ^{31}P , ^{35}Cl и ^{125}Te ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 на частотах Лармора 76.3, 162.0, 39.2 and 126.3 МГц. Химические сдвиги отнесены относительно стандартов: 85 масс% H_3PO_4 для ^{31}P и 2M раствор KCl ^{35}Cl , или используя H_2SeO_3 в щелочном растворе (1272.6 ppm) для ^{77}Se или водный раствор H_6TeO_6 (713 ppm) для ^{125}Te в качестве внешних вторичных эталонов. ^{183}W ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 при резонансной частоте 20.8 MHz оснащенной специальной 10-миллиметровой головкой зонда с низким содержанием гамма-ядер. Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре 300

МГц. Химические сдвиги отнесены относительно тетраметилсилана. Время поперечной и продольной релаксации, T_2 и T_1 , измеряли с использованием классической импульсной последовательности «Карр–Перселл–Мейбум–Гилл» (GPMG, Carr-Purcell-Meiboom-Gill) и последовательности инверсии-восстановления. Метод инверсии-восстановления (последовательность импульсов 180° - 90°) был использован для определения T_1 . T_2 измеряли с помощью последовательности CPMG с использованием последовательности импульсов 90° - τ - 180° . Длительность 90° -импульса составляла 8,5 мкс. Количество накоплений – 1 скан. Обработка проводилась на основании 12 точек для каждого эксперимента. Длительность релаксационной задержки составляла не менее пяти времен T_1 . Задержка перед сканом («мертвое время») – 75 мкс.

Элементный анализ. Полуколичественный анализ на тяжелые элементы проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью анализатора EX-23000BU на растровом электронном микроскопе JSM-6700F или на микроскопе SEM-FEG JSM 7001-F. Элементный CHNS анализ был выполнен на EuroVector EA3000 CHNS.

Оптическая спектроскопия. Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали для растворов соединений в соответствующем растворителе на спектрометре Ultrospec 3300 pro и Perkin-Elmer Lambda-750.

Изотермическое калориметрическое титрование (ИКТ). Константы образования, а также энтальпии, энтропии и энергии Гиббса процессов включения в циклодекстрин были одновременно определены для исследуемых систем с помощью изотермического калориметра (ITC200, MicroCal Inc., США).

Масс-спектрометрия (ЭС-МС). Масс-спектры получены на электроспрей масс-спектрометре высокого разрешения Q-TOF, поставляемого WATERS.

Люминесцентные измерения. Люминесцентные свойства изучали на спектрометре Fluorolog 3, оборудованном охлаждаемым модулем детектирования фотонов TBX-05-C (Horiba Jobin Yvon). Этот же инструмент использовался для экспериментов по изучению времени жизни люминесценции с использованием возбуждения при 390 нм (SpectraLED-390, Horiba Scientific). Кривые затухания аппроксимировались экспоненциальными функциям с помощью процедуры итеративного преобразования (программное обеспечение DAS6, v. 6.8, Horiba Jobin Yvon). Абсолютные квантовые выходы фотолюминесценции измеряли на спектрометре Quantaaurus QY C11347-1 (Hamamatsu). Кислород удаляли насыщением растворов непрерывным потоком аргона. Также, абсолютные квантовые выходы были измерены с помощью системы C9920-03 Hamamatsu, оснащенной ксеноновой лампой мощностью 150 Вт, монохроматором, интегрирующей сферой и чувствительным в ИК и ближней ИК-области детектору PMA-12. Измерения времени жизни проводились с использованием пикосекундного лазерного диода (Jobin Yvon deltadiode, 375 нм) и камеры Hamamatsu C10910-25, оснащенной блоком медленной однократной развертки.

Сигналы были интегрированы в полосе пропускания 30 нм. Экспоненциальная аппроксимация была получена с использованием программного обеспечения ORIGIN, и о качестве обработки судили по уменьшенному значению χ^2 и остаточной форме графика. Измерения O_2 ($^1\Delta_g$) в стационарном состоянии были выполнены с помощью прибора NIR-PMT Hamamatsu H12397-75, установленного на спектрометре IHR3. Возбуждение образцов осуществлялось лазерным импульсным диодом 375 нм (Jobin Yvon deltadiode). Система была также оснащена блоком TCSPC (Time-correlated single photon counting, коррелированный по времени счетчик одиночных фотонов) для измерения времени жизни излучения.

Электрохимические измерения. Кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА) были получены на Methrom Autolab PGSTAT230, управляемом компьютером с использованием программного обеспечения NOVA. Измерения проводились при комнатной температуре в обычной однокамерной ячейке. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод диаметром 3 мм, в качестве противоиэлектрода – пластина Pt, помещенная в изолирующую камеру со сплошным стеклом. Потенциалы указаны относительно стандартного каломельного электрода. Растворы готовили в водном растворе 2,5 или 25 мМ $HClO_4$ и тщательно дегазировали в течение не менее 10 минут чистым аргоном.

Круговой дихроизм (КД). Спектры кругового дихроизма регистрировали в диапазоне 200-350 нм на самодельном спектрополяриметре (Laboratoire d'Optique et Biosciences, Ecole Polytechnique, Institut polytechnique de Paris, Палезо, Франция). Принцип работы данного прибора основан на прямых измерениях КД-сигналов, что соответствует дифференциальной оптической плотности света с левой и правой круговой поляризацией: $KD = A_L - A_P$. С этой целью с помощью фотоупругого модулятора в сочетании с фазочувствительным детектированием была достигнута быстрая модуляция света. Исследования КД проводились на растворах, содержащих большой избыток CD (100 мМ для α - и γ -CD, и 14 мМ для β -CD). Для этих измерений поглощение образца на максимуме доводили до 1 (для оптического пути 1 мм). Концентрация кластеров была зафиксирована на уровне 0,3, 0,18 и 0,06 мМ для $K_4[Re_6Q_8](CN)_6$ $Q = S, Se$ и Te , соответственно. Сигналы КД также могут быть соотнесены с эллиптичностью образца, выраженной в градусах, следующим образом: $\theta \sim 32.9 \times (A_L - A_P)$.

Клеточные культуры. Линия раковых клеток HeLa (рак шейки матки) была получена из ATCC (номер ATCC CCL-2). Иммуортиализованные человеческие фибробласты (ИФ), использованные в качестве нормальных клеток, были любезно предоставлены Александром Г. Шиловым (Институт цитологии и генетики СО РАН). Клетки содержали в среде DMEM с 10% FBS (Gibco), при 37 °C, атмосфере 5% CO_2 и 90% влажности.

МТТ-анализ. МТТ-тест проводили по стандарту [325]. Клетки высевали в 96-луночный планшет с плотностью 3×10^3 клеток/лунку и через 24 часа после прикрепления

клетки обрабатывали различными концентрациями соединений и инкубировали в течение 72 часов при 37 °С в атмосфере 5% CO₂ на воздухе. Необработанные клетки использовали в качестве отрицательного контроля, а доксорубин использовали в качестве положительного контроля. После инкубационного периода в каждую лунку добавляли 10 мкл раствора реагента МТТ (3 мг/мл PBS) с последующей инкубацией в течение 3 ч в тех же условиях. Затем содержащую МТТ среду удаляли и кристаллы формазана (полученные из МТТ реагента) растворяли в 100 мкл изопропанола. Поглощение измеряли при 620 и 570 нм с использованием устройства для считывания микропланшетов (Thermo Scientific, Waltham, MA). Процент жизнеспособности клеток рассчитывали по следующей формуле: Жизнеспособность (%) = OD(обработанные клетки)/OD (необработанные клетки) × 100, где OD – оптическая плотность раствора.

Конфокальная микроскопия. Образцы для конфокальной микроскопии (**КМ**) готовили следующим образом: покровное стекло помещали на дно каждой лунки 12-луночного планшета. Клетки высевали с плотностью 5×10^3 клеток/лунку. Клетки инкубировали в течение 24 часов, а затем промывали PBS. После этого в каждую лунку добавляли растворы соединений различной концентрации. После 24 часов инкубации покровные стекла удаляли с планшета, тщательно промывали PBS и помещали в параформальдегид на ночь. Затем каждое покровное стекло помещали на предметное стекло с антифейдом, содержащим DAPI (4',6-диамидино-2-фенилиндо, Invitrogen). Образец высушивали фильтровальной бумагой, а края покровных стекол прижимали к предметным стеклам лаком. Микроскопическое исследование проводилось на конфокальном сканирующем микроскопе LSM 510 META (Carl Zeiss) в Центре микроскопического анализа биологических объектов Института цитологии и генетики СО РАН. Стандартные фильтры были использованы для кластерных комплексов (408 нм для возбуждения и 650 нм для детектирования). Результаты были обработаны с использованием программного обеспечения Zen (Carl Zeiss).

Проточная цитометрия (FACS). Для анализа проточной цитометрией клетки высевали с плотностью 10^5 клеток/лунку в 6-луночный планшет. Клетки инкубировали в течение 24 часов, а затем промывали PBS. После этого в каждую лунку добавляли растворы исследуемых соединений. После 24 ч инкубации клетки собирали с трипсином (Corning), дважды промывали PBS и сразу анализировали на цитофлуориметре BD FACSCanto II. Соединения Na-MX-2CD анализировали в канале APC (возбуждение 595, 633, 635 и 647 нм; излучение 660 нм) с образованием APC-положительной популяции P5. Соединения Na-WX-2CD анализировали в канале PE-Cy7 (возбуждение 488 и 532 нм; излучение 785 нм) с образованием PE-Cy7-позитивной популяции P6.

Оценка фотоиндуцированной цитотоксичности. Клетки линии HeLa и ИФ высевали в 96-луночные планшеты с плотностью 7×10^3 клеток/лунку и культивировали в течение 24 часов. Затем среду заменяли на свежую, содержащую Na₂{[M₆X₈]Cl₆}@(γ-

CD)₂ · nH₂O (M = Mo, W, X = Br, I) в концентрации 31,25-125 мкМ, и инкубировали в течение 24 часов. Затем клетки облучали галогеновой лампой мощностью 500 Вт ($\lambda \geq 400$ нм) в течение 30 минут. Клетки, культивируемые в свободной среде, использовали в качестве контроля. Жизнеспособность клеток оценивали после облучения с использованием МТТ-анализа, для этого по 10 мкл раствора МТТ реагента (5 мг/мл) добавляли в каждую лунку и затем инкубировали в течение 4 часов. Полученный формазан из МТТ-реагента растворяли в ДМСО (100 мкл). Оптическую плотность измеряли с помощью планшет-ридера Multiskan FC (Thermo Scientific, США) на длине волны 620 нм.

2.2. Синтезы кластерных комплексов

Синтез $\{[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{H}_2\text{O})_6\}@ \gamma\text{-CD}\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

K₄{[Re₆S₈](OH)₆} · 8H₂O (0,485 г, 0,27 ммоль) растворили в 20 мл воды, после чего 0,5 М HNO₃ добавили по каплям при перемешивании до достижения pH = 1,5. Затем навеску γ -CD (0,704 г, 0,54 ммоль) добавили к раствору при интенсивном перемешивании. После полного растворения циклодекстрина реакционную смесь оставили упариваться на воздухе до минимального объема (~1-2 мл). При этом на дне образовались желтые кристаллы продукта, которые были отделены от раствора и высушены на воздухе. Чаще всего кристаллы содержат KNO₃, поэтому вещество перекристаллизовали несколько раз из воды. Выход составил 425 мг (50% из расчета на кластерный комплекс). Для C₄₈H₁₁₆N₂O₆₄Re₆S₈ рассчитано содержание элементов: С - 18,5; Н - 3,7; N - 0,9; S - 8,2; найдено: С - 18,5; Н - 3,6; N - 0,9; S - 8,2. По данным ЭДС, отношение Re:S составило 6,0:7,9, причем в образцах отсутствует К. По данным ТГА, потеря массы составила около 9,0% в диапазоне 50-150 °С (рассчитанная потеря 12 молекул H₂O составила 8,9%).

Синтез $\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{H}_2\text{O})_6\}@ \gamma\text{-CD}\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Получили аналогично $\{[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{H}_2\text{O})_6\}@ \gamma\text{-CD}\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, используя 0,584 г (0,27 ммоль) K₄{[Re₆Se₈](OH)₆} · 8H₂O. При концентрировании раствора происходило разложение продукта, поэтому комплекс возможно выделить только в количестве нескольких кристаллов. По данным ЭДС, отношение Re:Se составило 6,0:8,2, К отсутствует.

Синтез K₄{[Re₆S₈](CN)₆}@(α -CD)₂ · 15H₂O.

K₄{[Re₆S₈](CN)₆} (0,15 г; 0,089 ммоль) и α -CD (0,259 г; 0,266 ммоль) растворили в 2 мл воды. Медленное упаривание раствора привело к образованию оранжевых кристаллов K₄{[Re₆S₈](CN)₆}@(α -CD)₂ · 15H₂O. Выход: 0,26 г (75% из расчета на кластерный комплекс). По данным ЭДС, отношение Re:S:K = 6,0:7,8:3,9. Для C₇₈H₁₅₀K₄N₆O₇₅Re₆S₈ рассчитано: С - 23,97; Н - 3,87; N - 2,15, найдено: С - 23,9; Н - 4,0; N - 2,2. По данным ТГА, потеря массы составила около 6,8% в диапазоне 50-200 °С (рассчитанная потеря 15 молекул H₂O составляет 6,9%).

Синтез K₄{[Re₆Se₈](CN)₆}·(α -CD)·6H₂O.

K₄{[Re₆Se₈](CN)₆} (0,15 г; 0,072 ммоль) и α -CD (0,211 г; 0,217 ммоль) растворили в 2 мл воды. Кристаллы K₄{[Re₆Se₈](CN)₆}·(α -CD)·6H₂O получили медленной диффузией

паров этилового спирта в водный раствор смеси реагентов (10 мл виала содержала 2 мл водного раствора и была помещена в 250 мл сосуд с плотно закрываемой крышкой, содержащий 50 мл этилового спирта) через два дня. Кристаллы отобрали, промыли водно-этанольной смесью и высушили на воздухе. Выход: 0,148 г (65% из расчета на кластерный комплекс). По данным ЭДС, отношение Re:Se:K составило 6,0:8,2:4,0. Для $C_{42}H_{72}K_4N_6O_{36}Re_6Se_8$ рассчитано: C - 15,98; H - 2,30; N - 2,66; найдено: C - 16,1; H - 2,2; N - 2,7. По данным ТГА, потеря массы составила около 3,6% в диапазоне 50-200 °С (рассчитанная потеря 6 молекул H_2O составила 3,4%). Данную методику брали за основу при получении серии образцов различного состава.

Синтез $K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\} \cdot 2(\alpha-CD) \cdot 20H_2O$.

Получили аналогично $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\} \cdot (\alpha-CD) \cdot 6H_2O$, используя $K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\}$ (0,15 г; 0,061 ммоль) и $\alpha-CD$ (0,177 г; 0,182 ммоль). Выход: 0,209 г (72% из расчета на кластерный комплекс). По данным ЭДС, отношение Re:Te:K составило 6,0:8,0:4,1. Для $C_{78}H_{160}K_4N_6O_{80}Re_6Te_8$ рассчитано: C - 19,60; H - 3,38; N - 1,76; найдено: C - 19,4; H - 3,5; N - 1,8. По данным ТГА, потеря массы составила около 7,5% в диапазоне 50-200 °С (рассчитанная потеря 20 молекул H_2O составила 7,6%).

Синтез $K_4\{[Re_6S_8](CN)_6\} @ (\beta-CD)_2 \cdot 2(\beta-CD) \cdot 25H_2O$.

Получили аналогично $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\} \cdot (\alpha-CD) \cdot 6H_2O$, используя $K_4\{[Re_6S_8](CN)_6\}$ (0,074 г; 0,044 ммоль) и $\beta-CD$ (0,15 г; 0,132 ммоль). Выход: 0,171 г (58% из расчета на кластерный комплекс). По данным ЭДС, отношение Re:S:K составило 6,0:8,2:4,1. Для $C_{174}H_{330}K_4N_6O_{165}Re_6S_8$ рассчитано: C - 31,27; H - 4,98; N - 1,26; найдено: C - 31,4; H - 5,0; N - 1,3. По данным ТГА, потеря массы составила около 6,9% в диапазоне 50-200 °С (рассчитанная потеря 25 молекул H_2O составила 6,8%).

Синтез $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\} @ (\beta-CD)_2 \cdot 2(\beta-CD) \cdot 21H_2O$.

Получили аналогично $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\} \cdot (\alpha-CD) \cdot 6H_2O$, используя $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\}$ (0,091 г; 0,044 ммоль) и $\beta-CD$ (0,15 г; 0,132 ммоль). Выход: 0,169 г (55% из расчета на кластерный комплекс). По данным ЭДС, отношение Re:Se:K составило 6,0:7,9:3,8. Для $C_{174}H_{322}K_4N_6O_{161}Re_6Se_8$ рассчитано: C - 29,88; H - 4,64; N - 1,20; найдено: C - 30,0; H - 4,5; N - 1,1. По данным ТГА, потеря массы составила около 5,4% в диапазоне 50-200 °С (рассчитанная потеря 21 молекулы H_2O составила 5,4%).

Синтез $K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\} @ (\beta-CD)_2 \cdot 2(\beta-CD) \cdot 25H_2O$.

Получили аналогично $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\} \cdot (\alpha-CD) \cdot 6H_2O$, используя $K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\}$ (0,109 г; 0,044 ммоль) и $\beta-CD$ (0,15 г; 0,132 ммоль). Выход: 0,178 г (54% из расчета на кластерный комплекс). По данным ЭДС, отношение Re:Te:K составило 6,0:8,1:3,9. Для $C_{174}H_{330}K_4N_6O_{165}Re_6Te_8$ рассчитано: C - 27,99; H - 4,46; N - 1,13; найдено: C - 28,0; H - 4,5; N - 1,1. По данным ТГА, потеря массы составила около 6,0% в диапазоне 50-200 °С (рассчитанная потеря 25 молекул H_2O составила 6,0%).

Синтез Cs₄K₈{[Re₆S₈](CN)₆}@(γ -CD)₂·2{Re₆S₈}(CN)₆·2(γ -CD)·49H₂O.

K₄{[Re₆S₈](CN)₆} (0,1 г, 0,059 ммоль) растворили в 1 мл воды, после чего добавили 1 мл раствора γ -CD (0,25 г, 0,178 ммоль) и CsCl (0,05 г, 0,297 ммоль). Кристаллический продукт получили медленной диффузией паров этилового спирта в раствор комплекса в воде. Полученные кристаллы отделили от раствора, промыли смесью вода/этиловый спирт и высушили на воздухе. Выход: 0,15 г (66 %). Для C₂₁₀H₄₁₈Cs₄K₈N₁₈O₂₀₉Re₁₈S₂₄ рассчитано: С - 21,92; Н - 3,66; N - 2,19; S - 6,69, найдено: С - 22,0; Н - 3,8; N - 2,1; S - 6,6. По данным ЭДС, отношение Re:S:K:Cs составило = 18:23,8:7,9:3,8. По данным ТГА, потеря массы составила около 7,7% в диапазоне 50-200 °С (рассчитанная потеря 49 молекул H₂O составила 7,67%).

Синтез K₄{[Re₆Se₈](CN)₆}@(γ -CD)₂·(γ -CD)·40H₂O.

K₄{[Re₆Se₈](CN)₆} (0,082 г, 0,042 ммоль) и γ -CD (0,163 г, 0,126 ммоль) растворили в 10 мл воды. При ускоренном упаривании раствора образовались оранжевые кристаллы K₄{[Re₆Se₈](CN)₆}@(γ -CD)₂·(γ -CD)·40H₂O. Выход: 0,229 г (82 % из расчета на кластерный комплекс). Для C₁₅₀H₂₉₀N₆K₄O₁₄₅Re₆Se₈ рассчитано: С - 28,14; Н - 4,56; N - 1,31, найдено: С - 28,2; Н - 4,4; N - 1,4. По данным ЭДС, отношение Re:Se:K составило 6:8,2:3,9. По данным ТГА, потеря массы составила около 7% в диапазоне 50-200 °С (рассчитанная потеря 40 молекул H₂O составила 7,3%).

Синтез Na₄{[Re₆Se₈](CN)₆}@(γ -CD)₂·(γ -CD)·21H₂O.

Получили аналогично K₄{[Re₆Se₈](CN)₆}@(γ -CD)₂·(γ -CD)·40H₂O, используя Na₄{[Re₆Se₈](CN)₆} вместо K₄{[Re₆Se₈](CN)₆}. Для C₁₅₀H₂₈₂N₆Na₄O₁₄₁Re₆Se₈ рассчитано: С - 28,74; Н - 4,54; N - 1,34; найдено: С - 28,9; Н - 4,4; N - 1,4. По данным ЭДС, отношение Re:Se:Na составило 6:7,9:4,0. По данным ТГА, потеря массы составила около 6% в диапазоне 50-200 °С (рассчитанная потеря 21 молекулы H₂O составила 6,04%).

Синтез Na₄{[Re₆Te₈](CN)₆}@(γ -CD)₂·(γ -CD)·30H₂O.

Получили аналогично K₄{[Re₆Se₈](CN)₆}@(γ -CD)₂·(γ -CD)·40H₂O, используя Na₄{[Re₆Te₈](CN)₆} (0,1 г, 0,042 ммоль) и γ -CD (0,163 г, 0,126 ммоль). Выход: 0,245 г (86 % из расчета на кластерный комплекс). Для C₁₅₀H₃₀₀N₆Na₄O₁₅₀Re₆Te₈ рассчитано: С - 26,42; Н - 4,44; N - 1,23, найдено: С - 26,5; Н - 4,2; N - 1,3. По данным ЭДС, отношение Re:Te:Na составило 6:7,8:3,9. По данным ТГА, потеря массы составила около 8% в диапазоне 50-200 °С (рассчитанная потеря 21 молекулы H₂O составила 7,9%).

Синтез K₄{[Re₆Te₈](CN)₆}@(γ -CD)₂·(γ -CD)·25H₂O.

Получили аналогично Na₄{[Re₆Te₈](CN)₆}@(γ -CD)₂·(γ -CD)·30H₂O, используя K₄{[Re₆Te₈](CN)₆} вместо Na₄{[Re₆Te₈](CN)₆}. Для C₁₅₀H₂₉₀N₆K₄O₁₄₅Re₆Te₈ рассчитано: С - 26,52; Н - 4,30; N - 1,24, найдено: С - 26,7; Н - 4,2; N - 1,2. По данным ЭДС, отношение Re:Te:K составило 6:7,8:4,1. По данным ТГА, потеря массы составила около 6% в диапазоне 50-200 °С (рассчитанная потеря 21 молекулы H₂O составила 6,6%).

Синтез $\text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\} \cdot \text{EtOH}$.

К предварительно растертому порошку $\text{K}_4\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\}$ (0,3 г, 0,145 ммоль) добавили 10 мл раствора Br_2 в ацетонитриле (~0,2 М) и перемешивали в течение 30 минут. В ходе реакции цвет порошка изменялся с оранжевого на темно-зеленый. Полученный порошок отделили от раствора на пористом фильтре и промыли несколько раз ацетонитрилом. Затем, полученный комплекс растворили в 50 мл этилового спирта, отфильтровали и упарили досуха на роторном испарителе. Выход: 0,286 г (95%). По данным ЭДС, отношение $\text{Re}:\text{Se}:\text{K}$ составило 6:7,9:3,1. По данным ТГА, потеря массы составила около 2,2% в диапазоне 40-100 °С (рассчитанная потеря одной молекулы EtOH составила 2,2%).

Синтез $\text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 33\text{H}_2\text{O}$.

Комплекс получали двумя способами:

1) $\text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\} \cdot \text{EtOH}$ (0,202 г, 0,097 ммоль) и $\gamma\text{-CD}$ (0,407 г, 0,289 ммоль) растворили в 5 мл воды. При медленном упаривании темно-зеленого раствора образовались зеленые кристаллы $\text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 33\text{H}_2\text{O}$;

2) $\text{K}_4\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\}$ (0,2 г, 0,097 ммоль) и $\gamma\text{-CD}$ (0,407 г, 0,289 ммоль) растворили в 5 мл воды. К полученному раствору добавили пару капель раствора KBr/Br_2 в воде (~ 0,2 М) до образования темно-зеленого раствора. При медленном упаривании образовались зеленые кристаллы $\text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 33\text{H}_2\text{O}$.

Выход в обоих случаях составил ~80% из расчета на кластерный комплекс. Для $\text{C}_{150}\text{H}_{306}\text{K}_3\text{N}_6\text{O}_{153}\text{Re}_6\text{Se}_8$ рассчитано: С - 27,62; Н - 4,73; N - 1,29; найдено: С - 27,5; Н - 4,5; N - 1,3. По данным ЭДС, отношение $\text{Re}:\text{Se}:\text{K}$ составило 6:8,1:3,0. По данным ТГА, потеря массы составила около 9,0% в диапазоне 50-160 °С (рассчитанная потеря 33 молекул H_2O составила 9,1%).

Синтез $\text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot \text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$.

Комплекс получали двумя способами:

1) $\text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\} \cdot \text{EtOH}$ (0,202 г, 0,097 ммоль) и $\gamma\text{-CD}$ (0,136 г, 0,097 ммоль) растворили в 5 мл воды. При медленном упаривании темно-зеленого раствора образовались зеленые кристаллы $\text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot \text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$;

2) $\text{K}_4\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\}$ (0,2 г, 0,097 ммоль) и $\gamma\text{-CD}$ (0,136 г, 0,097 ммоль) растворили в 5 мл воды. К полученному раствору добавили пару капель раствора KBr/Br_2 в воде (~ 0,2 М) до образования темно-зеленого раствора. При медленном упаривании раствора образовались зеленые кристаллы $\text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot \text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$.

Выход в обоих случаях составил ~70% из расчета на кластерный комплекс. Для $\text{C}_{108}\text{H}_{206}\text{K}_6\text{N}_{12}\text{O}_{103}\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}$ рассчитано: С - 18,32; Н - 2,93; N - 2,38; найдено: С - 18,5; Н - 3,0; N - 2,4. По данным ЭДС, отношение $\text{Re}:\text{Se}:\text{K}$ составило 6:8,0:3,1. По данным ТГА, потеря массы составила около 6,0% в диапазоне 50-160 °С (рассчитанная потеря 23 молекул H_2O составила 5,9%).

Синтез $(TBA)_2\{W_6Br_8\}(NO_3)_6$.

Комплекс получили по неопубликованной методике, разработанной в ИНХ СО РАН аспирантом Евтушок Д.В. 0,5 г (0,186 ммоль) $(TBA)_2\{W_6Br_8\}Br_6$ поместили в колбу Шленка покрытую алюминиевой фольгой и растворили в 30 мл хлористого метилена. Полученный раствор деаэрировали в течение 30 минут током аргона. К раствору при интенсивном перемешивании добавили нитрат серебра (0,188 г, 1,114 ммоль). Затем реакционную смесь перемешивали в течение трех дней при комнатной температуре и раз в день дополнительно деаэрировали аргоном, для поддержания инертной атмосферы. Затем, раствор отделили от осадка ($AgBr$), упарили досуха на роторном испарителе (чаще всего образует масло) и обработали диэтиловым эфиром до образования желтого кристаллического вещества. Полученный комплекс чувствителен к свету и кислороду воздуха. Выход: 0,31 г (64%). Для $C_{32}H_{72}Br_8N_8O_{18}W_6$ рассчитано: С - 14,82; Н - 2,8; N - 4,32; найдено: С - 14,6; Н - 2,6; N - 4,3. По данным ЭДС, отношение W:Br составило 6:8,1.

Синтез $(TBA)_2\{Mo_6I_8\}Cl_6$.

Комплекс получили, используя модифицированную опубликованную методику [200]. $(TBA)_2\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6$ (1 г, 0,407 ммоль) растворили в 200 мл ацетона и добавили 1 мл концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор кипятили в течение нескольких часов. В ходе реакции происходило выпадение оранжевого осадка, а его растворение указывало на завершение реакции. Полученный раствор упарили до минимального объема и комплекс высадили диэтиловым эфиром. Полученный кристаллический порошок (в некоторых случаях масло) промыли несколько раз водой, высушили, растворили в 150 мл ацетона и упарили раствор досуха с образованием красных кристаллов вещества $(TBA)_2\{Mo_6I_8\}Cl_6$. Выход: 0,84 г (90%). Для $C_{32}H_{72}Cl_6I_8Mo_6N_2$ рассчитано: С - 16,71; Н - 3,16; N - 1,22; найдено: С - 16,6; Н - 3,2; N - 1,3. По данным ЭДС, отношение Mo:I:Cl составило 6:8,1:6,1.

Синтез $(TBA)_2\{Mo_6Br_8\}Cl_6$.

Получили аналогично $(TBA)_2\{Mo_6I_8\}Cl_6$, используя $(TBA)_2\{Mo_6Br_8\}(NO_3)_6$ (1 г, 0,482 ммоль). Стадия образования осадка в ходе реакции не наблюдалась, поэтому реакцию проводили в течение 2 часов. Выход: 0,848 г (92%). Для $C_{32}H_{72}Cl_6Br_8Mo_6N_2$ рассчитано: С - 20,07; Н - 3,79; N - 1,46; найдено: С - 20,1; Н - 3,8; N - 1,3. По данным ЭДС, отношение Mo:Br:Cl составило 6:7,8:6,1.

Синтез $(TBA)_2\{W_6Br_8\}Cl_6$.

Получили аналогично $(TBA)_2\{Mo_6I_8\}Cl_6$, используя $(TBA)_2\{W_6Br_8\}(NO_3)_6$ (1 г, 0,386 ммоль). Стадия образование осадка в ходе реакции не наблюдалась, поэтому реакцию проводили в течение 2 часов. Выход: 0,797 г (85%). Для $C_{32}H_{72}Cl_6Br_8W_6N_2$ рассчитано: С - 15,81; Н - 2,99; N - 1,15; найдено: С - 15,9; Н - 2,8; N - 1,2. По данным ЭДС, отношение W:Br:Cl составило 6:7,9:6,0.

Синтез $(TBA)_2\{W_6I_8\}Cl_6$.

Получили аналогично $(TBA)_2\{Mo_6I_8\}Cl_6$, используя $(TBA)_2\{W_6I_8\}(NO_3)_6$ (1 г, 0,336 ммоль). Иногда, после стадии растворения осадка, небольшое количество нерастворимого комплекса оставалось в реакционной смеси. Данный осадок отделили от реакционной перед упариванием раствора. Выход: 0,756 г (80%). Для $C_{32}H_{72}Cl_6I_8W_6N_2$ рассчитано: С - 13,65; Н - 2,58; N - 1,00; найдено: С - 13,7; Н - 2,6; N - 1,1. По данным ЭДС, отношение W:I:Cl составило 6:8,0:5,9.

Синтез $Na_2\{Mo_6Br_8\}Cl_6 \cdot Me_2CO$.

$(TBA)_2\{Mo_6Br_8\}Cl_6$ (0,2 г, 0,105 ммоль) растворили в 40 мл хлористого метилена. $NaVPh_4$ (0,143 г, 0,418 ммоль) добавили к раствору комплекса при интенсивном перемешивании. Затем, реакционную смесь поместили в ультразвуковую ванну на 10 минут. Полученный порошок отделили от раствора, промыли несколько раз хлористым метиленом и растворили в минимальном количестве ацетона (~10 мл). Раствор отфильтровали от осадка нерастворимых соединений и добавили при перемешивании к 50 мл диэтилового эфира. Полученный комплекс $Na_2\{Mo_6Br_8\}Cl_6 \cdot Me_2CO$ отделили от раствора, промыли диэтиловым эфиром и высушили на воздухе. Полученное соединение чувствительно к влаге. Выход: 0,144 г (90%). По данным ЭДС, отношение Mo:Br:Cl:Na составило 6:7,9:6,0:2,1. По данным ТГА, потеря массы составила около 2,8% в диапазоне 30-100 °С (рассчитанная потеря одной молекулы ацетона составила 3,8%).

Синтез $Na_2\{Mo_6I_8\}Cl_6 \cdot 2Me_2CO$.

Получили аналогично $Na_2\{Mo_6Br_8\}Cl_6 \cdot Me_2CO$, используя $(TBA)_2\{Mo_6I_8\}Cl_6$ (0,2 г, 0,087 ммоль) и $NaVPh_4$ (0,119 г, 0,348 ммоль). Выход: 0,155 г (90%). По данным ЭДС, отношение Mo:I:Cl:Na составило 6:8,0:6,1:1,9. По данным ТГА, потеря массы составила около 5,0% в диапазоне 30-100 °С (рассчитанная потеря двух молекул ацетона составила 5,9%).

Синтез $Na_2\{W_6Br_8\}Cl_6 \cdot 2Me_2CO$.

Получили аналогично $Na_2\{Mo_6Br_8\}Cl_6 \cdot Me_2CO$, используя $(TBA)_2\{W_6Br_8\}Cl_6$ (0,2 г, 0,082 ммоль) и $NaVPh_4$ (0,113 г, 0,329 ммоль). Выход: 0,156 г (90%). По данным ЭДС отношение W:Br:Cl:Na составило 6:8,1:5,8:1,9. По данным ТГА, потеря массы составила около 4,6% в диапазоне 30-100 °С (рассчитанная потеря двух молекул ацетона составила 5,5%).

Синтез $Na_2\{W_6I_8\}Cl_6 \cdot Me_2CO$.

Получили аналогично $Na_2\{Mo_6Br_8\}Cl_6 \cdot Me_2CO$, используя $(TBA)_2\{W_6I_8\}Cl_6$ (0,2 г, 0,071 ммоль) и $NaVPh_4$ (0,097 г, 0,284 ммоль). Выход: 0,156 г (90%). По данным ЭДС отношение W:I:Cl:Na составило 6:8,0:5,8:2,0. По данным ТГА, потеря массы составила около 1,5% в диапазоне 30-100 °С (рассчитанная потеря одной молекулы ацетона составила 2,3%).

Синтез $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

$(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,163 ммоль) растворили при нагревании в 10 мл этилового спирта с добавлением 1 мл концентрированной соляной кислоты. 1 мл водного раствора $\gamma\text{-CD}$ (0,46 г, 0,327 ммоль) добавили в раствор комплекса при перемешивании. Выпавший осадок продукта $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ отделили от раствора, промыли водно-спиртовым раствором и высушили на воздухе. При стоянии в течение нескольких дней из маточного раствора выпали желтые кристаллы другого соединения $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 2((\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Выход: 0,36 г (55% из расчета на кластерный комплекс). Для $\text{C}_96\text{H}_{198}\text{Cl}_{14}\text{Mo}_6\text{O}_{98}$ рассчитано: С - 28,83; Н - 4,99; найдено: С - 28,5; Н - 5,0. По данным ЭДС, отношение Мо:Сl составило 6:14,1. По данным ТГА, потеря массы составила около 8,4% в диапазоне 50-130 °С (рассчитанная потеря 16 молекул H_2O составила 8,1%).

Синтез $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Получили аналогично $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$, используя $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,114 ммоль) и $\gamma\text{-CD}$ (0,32 г, 0,228 ммоль). При стоянии в течение нескольких дней из маточного раствора выпали желтые кристаллы другого соединения $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 0,5((\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Выход: 0,25 г (50%) из расчета на кластерный комплекс. Для $\text{C}_96\text{H}_{192}\text{Cl}_{14}\text{W}_6\text{O}_{95}$ рассчитано: С - 25,84; Н - 4,34; найдено: С - 25,6; Н - 4,3. По данным ЭДС, отношение W:Сl составило 6:14,2. По данным ТГА, потеря массы составила около 6,0% в диапазоне 50-130 °С (рассчитанная потеря 13 молекул H_2O составила 6,1%).

Синтез $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (0,15 г, 0,098 ммоль) и $\gamma\text{-CD}$ (0,275 г, 0,196 ммоль) растворили в 3 мл воды при перемешивании. В ходе медленного упаривания раствора через сутки образовались кристаллы соединения $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, которые отделили от раствора, промыли небольшим количеством холодной воды и этилового спирта и высушили на воздухе. Выход: 0,274 г (65% из расчета на кластерный комплекс). Для $\text{C}_96\text{H}_{190}\text{Br}_8\text{Cl}_6\text{Mo}_6\text{Na}_2\text{O}_{95}$ рассчитано: С - 26,56; Н - 4,41, найдено: С - 26,6; Н - 4,3. По данным ЭДС, отношение Мо:Br:Сl:Na составило 6:8,2:6,0:1,9. По данным ТГА, потеря массы составила около 6,0% в диапазоне 50-150 °С (рассчитанная потеря 15 молекул H_2O составила 6,2%).

Синтез $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot (\gamma\text{-CD})\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Получили аналогично $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, используя $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (0,150 г, 0,098 ммоль) и $\gamma\text{-CD}$ (0,412 г, 0,294 ммоль). Выход: 0,404 г (75% из расчета на кластерный комплекс). Для $\text{C}_{144}\text{H}_{260}\text{Br}_8\text{Cl}_6\text{Mo}_6\text{Na}_2\text{O}_{130}$ рассчитано: С - 31,17; Н - 4,73; найдено: С - 31,2; Н - 4,8. По данным ЭДС отношение Мо:Br:Сl:Na составило 6:8,0:6,1:1,9. По данным ТГА, потеря массы составила около 3,0% в диапазоне 50-150 °С (рассчитанная потеря 10 молекул H_2O составила 3,2%).

Синтез $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Получили аналогично $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, используя $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\}\cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ (0,150 г, 0,076 ммоль) и $\gamma\text{-CD}$ (0,213 г, 0,152 ммоль). Выход: 0,225 г (64% из расчета на кластерный комплекс). Для $\text{C}_{96}\text{H}_{182}\text{I}_8\text{Cl}_6\text{Mo}_6\text{Na}_2\text{O}_{91}$ рассчитано: С - 24,78; Н - 3,95; найдено: С - 24,8; Н - 3,8. По данным ЭДС отношение Мо:И:Сл:На составило 6:7,9:6,0:2,1. По данным ТГА, потеря массы составила около 4,2% в диапазоне 50-150 °С (рассчитанная потеря 11 молекул H_2O составила 4,3%).

Синтез $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot (\gamma\text{-CD})\cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Получили аналогично $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, используя $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\}\cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ (0,150 г, 0,076 ммоль) и $\gamma\text{-CD}$ (0,320 г, 0,228 ммоль). Выход: 0,387 г (85% из расчета на кластерный комплекс). Для $\text{C}_{144}\text{H}_{268}\text{I}_8\text{Cl}_6\text{Mo}_6\text{Na}_2\text{O}_{134}$ рассчитано: С - 28,80; Н - 4,50; найдено: С - 28,7; Н - 4,6. По данным ЭДС, отношение Мо:И:Сл:На составило 6:7,8:6,0:2,0. По данным ТГА, потеря массы составила около 4,4% в диапазоне 50-150 °С (рассчитанная потеря 14 молекул H_2O составила 4,2%).

Синтез $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Получили аналогично $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, используя $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\}\cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ (0,150 г, 0,071 ммоль) и $\gamma\text{-CD}$ (0,200 г, 0,142 ммоль). Выход: 0,242 г (72% из расчета на кластерный комплекс). Для $\text{C}_{96}\text{H}_{178}\text{Br}_8\text{Cl}_6\text{W}_6\text{Na}_2\text{O}_{89}$ рассчитано: С - 24,27; Н - 3,78; найдено: С - 24,3; Н - 3,8. По данным ЭДС, отношение W:Br:Cl:Na составило 6:7,8:5,9:2,1. По данным ТГА, потеря массы составила около 3,2% в диапазоне 50-150 °С (рассчитанная потеря 9 молекул H_2O составила 3,4%).

Синтез $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot (\gamma\text{-CD})\cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Получили аналогично $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, используя $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\}\cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ (0,150 г, 0,071 ммоль) и $\gamma\text{-CD}$ (0,300 г, 0,214 ммоль). Выход: 0,374 г (85% из расчета на кластерный комплекс). Для $\text{C}_{144}\text{H}_{270}\text{Br}_8\text{Cl}_6\text{W}_6\text{Na}_2\text{O}_{135}$ рассчитано: С - 28,01; Н - 4,42; найдено: С - 28,0; Н - 4,6. По данным ЭДС, отношение W:Br:Cl:Na составило 6:7,9:5,8:2,1. По данным ТГА, потеря массы составила около 4,5% в диапазоне 50-150 °С (рассчитанная потеря 15 молекул H_2O составила 4,4%).

Синтез $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Получили аналогично $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, используя $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\}\cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (0,150 г, 0,062 ммоль) и $\gamma\text{-CD}$ (0,173 г, 0,123 ммоль). Выход: 0,259 г (81% из расчета на кластерный комплекс). Для $\text{C}_{96}\text{H}_{186}\text{I}_8\text{Cl}_6\text{W}_6\text{Na}_2\text{O}_{93}$ рассчитано: С - 22,14; Н - 3,60; найдено: С - 22,3; Н - 3,8. По данным ЭДС, отношение W:И:Сл:На составило 6:8,0:5,9:2,0. По данным ТГА, потеря массы составила около 4,7% в диапазоне 50-150 °С (рассчитанная потеря 13 молекул H_2O составила 4,5%).

Синтез $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot (\gamma\text{-CD})\cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Получили аналогично $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, используя $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\}\cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (0,150 г, 0,062 ммоль) и $\gamma\text{-CD}$ (0,260 г, 0,185 ммоль). Выход: 0,283

г (70%) из расчета на кластерный комплекс. Для $C_{144}H_{272}I_8Cl_6W_6Na_2O_{136}$ рассчитано: С - 26,37; Н - 4,18; найдено: С - 26,2; Н - 4,2. По данным ЭДС, отношение W:I:Cl:Na составило 6:7,8:6,2:2,0. По данным ТГА, потеря массы составила около 4,5% в диапазоне 50-150 °С (рассчитанная потеря 16 молекул H_2O составила 4,4%).

Синтез $K_2\{[Re_6S_8](H_2O)_6\}_2\{[P_2W_{18}O_{62}]@(\gamma-CD)_2\}\cdot 55H_2O$.

$K_4\{[Re_6S_8](OH)_6\}\cdot 8H_2O$ (0,072 г, 0,04 ммоль) растворили в 2 мл 2М H_2SO_4 . $K_6[P_2W_{18}O_{62}]\cdot 19H_2O$ (0,1 г, 0,02 ммоль) и $\gamma-CD$ (0,057 г, 0,04 ммоль) растворили в 1,5 мл воды. Полученные растворы смешали и оставили стоять на воздухе. Через некоторое время происходило выпадение кристаллического соединения $K_2\{[Re_6S_8](H_2O)_6\}_2\{[P_2W_{18}O_{62}]@(\gamma-CD)_2\}\cdot 55H_2O$, которые отделили от раствора, промыли холодной водой и высушили на воздухе. Выход: 0,16 г (72%) из расчета на кластерный комплекс. Для $C_{96}H_{294}K_2O_{209}P_2Re_{12}S_{16}W_{18}$ рассчитано: С - 10,48; Н - 2,69; S - 4,65, найдено: С - 10,6; Н - 2,8; S - 4,5. По данным ЭДС, отношение Re:S:K:P:W составило 12:15,9:2,1:2,0:17,9. По данным ТГА, потеря массы составила около 9,1% в диапазоне 50-110 °С (рассчитанная потеря 55 молекул H_2O составила 9,0%).

Синтез $K_2\{[Re_6Se_8](H_2O)_6\}_2\{[P_2W_{18}O_{62}]@(\gamma-CD)_2\}\cdot 42H_2O$.

Получили аналогично $K_2\{[Re_6S_8](H_2O)_6\}_2\{[P_2W_{18}O_{62}]@(\gamma-CD)_2\}\cdot 42H_2O$, используя $K_4\{[Re_6Se_8](OH)_6\}\cdot 8H_2O$ (0,088 г, 0,04 ммоль) вместо $K_4\{[Re_6S_8](OH)_6\}\cdot 8H_2O$. Выход: 0,164 г (70%) из расчета на кластерный комплекс. Для $C_{96}H_{268}K_2O_{196}P_2Re_{12}Se_{16}W_{18}$ рассчитано: С - 9,99; Н - 2,34; найдено: С - 10,0; Н - 2,4. По данным ЭДС, отношение Re:Se:K:P:W составило 12:16,0:2,2:2,1:18,0. По данным ТГА, потеря массы составила около 6,4% в диапазоне 50-110 °С (рассчитанная потеря 42 молекул H_2O составила 6,4%).

Синтез $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\}@(\gamma-CD)_2\}\cdot K_6[P_2W_{18}O_{62}]\cdot 33H_2O$.

$K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\}$ (0,129 г, 0,062 ммоль) растворили в 1 мл воды. $K_6[P_2W_{18}O_{62}]\cdot 19H_2O$ (0,3 г, 0,062 ммоль) и $\gamma-CD$ (0,174 г, 0,124 ммоль) растворили в 3 мл воды. Полученные растворы смешали и оставили стоять на воздухе. В ходе медленного упаривания раствора через сутки образовались кристаллы соединения $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\}@(\gamma-CD)_2\}\cdot K_6[P_2W_{18}O_{62}]\cdot 33H_2O$, которые были отделены от раствора, промыты холодной водой и высушены на воздухе. Выход: 0,454 г (74% из расчета на кластерный комплекс). Для $C_{102}H_{226}K_{10}N_6O_{175}P_2Re_6Se_8W_{18}$ рассчитано: С - 12,41; Н - 2,31; N - 0,85; найдено: С - 12,6; Н - 2,4; N - 0,9. По данным ЭДС, отношение Re:Se:K:P:W составило 6:7,9:9,8:2,1:18,0. По данным ТГА, потеря массы составила около 6,0% в диапазоне 50-150 °С (рассчитанная потеря 33 молекул H_2O составила 6,0%).

Синтез $K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\}@(\gamma-CD)_2\}\cdot K_6[P_2W_{18}O_{62}]\cdot 33H_2O$.

Получили аналогично $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\}@(\gamma-CD)_2\}\cdot K_6[P_2W_{18}O_{62}]\cdot 33H_2O$, используя $K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\}$ (0,153 г, 0,062 ммоль) вместо $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\}$. Выход: 0,482 г (76% из расчета на кластерный комплекс). Для $C_{102}H_{226}K_{10}N_6O_{175}P_2Re_6Te_8W_{18}$ рассчитано: С - 11,93; Н - 2,22; N - 0,82; найдено: С - 12,0; Н - 2,2; N - 0,8. По данным ЭДС, отношение

Re:Te:K:P:W составило 6:8,0:9,9:2,0:18,1. По данным ТГА, потеря массы составила около 6,0% в диапазоне 50-150 °С (рассчитанная потеря 33 молекул H₂O составила 5,8%).

Синтез K₂Na₁₄H₂{[{Re₆Se₈}(CN)₆](γ-CD)₂}[Mo₁₅₄O₄₆₂H₁₄(H₂O)₇₀]}·160H₂O.

Na₂MoO₄·2H₂O (1,5 г, 6,15 ммоль) растворили в 5 мл воды. К полученному раствору добавили раствор Na₂S₂O₄ (0,1 г, 0,575 ммоль) в 1 мл воды и 14 мл 1М HCl. При этом цвет раствора изменялся на темно-синий. К полученному раствору добавили K₄{[Re₆Se₈}(CN)₆] (0,085 г, 0,041 ммоль) и γ-CD (0,115 г, 0,082 ммоль), растворенные в 2 мл воды. Реакционную смесь отфильтровали и оставили стоять в 50 мл колбе Эрленмейера. Образующиеся кристаллы вещества через несколько дней отделили от раствора и высушили на воздухе. Выход: 0,980 г (76% из расчета на кластерный комплекс). По данным ЭДС, отношение Re:Se:K:Na:Mo составило 6:8,2:2,1:13,8:154,4. По данным ТГА, потеря массы составила около 9,1% в диапазоне 50-150 °С (рассчитанная потеря 160 молекул H₂O составила 9,1%).

Синтез K₂Na₁₄H₂{[{Re₆Te₈}(CN)₆](γ-CD)₂}[Mo₁₅₄O₄₆₂H₁₄(H₂O)₇₀]}·Na₄{[Re₆Te₈}(CN)₆](γ-CD)₂}·240H₂O.

Получили аналогично K₂Na₁₄H₂{[{Re₆Se₈}(CN)₆](γ-CD)₂}[Mo₁₅₄O₄₆₂H₁₄(H₂O)₇₀]}·160H₂O, используя K₄{[Re₆Te₈}(CN)₆] (0,100 г, 0,041 ммоль) вместо K₄{[Re₆Se₈}(CN)₆]. Выход: 1,1 г (71%) из расчета на кластерный комплекс. По данным ЭДС, отношение Re:Te:K:Na:Mo составило 12:16,1:1,9:18,2:154,2. По данным ТГА, потеря массы составила около 11,2% в диапазоне 50-150 °С (рассчитанная потеря 240 молекул H₂O составила 11,3%).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотренные в литературном обзоре работы хорошо иллюстрируют высокий потенциал применения металлокластерных комплексов в различных областях, в особенности в биологии и медицине. Однако, ОМК зачастую не растворимы или не стабильны в водных растворах. Решением данной проблемы может быть включение комплексов в различные органические или неорганические материалы для стабилизации кластерных соединений в растворах, чему и посвящено большое количество работ в последнее время. Наряду с этим, существуют стабильные водорастворимые ОМК, для которых было проведено большое количество исследований, демонстрирующих их низкую токсичность как *in vitro*, так и *in vivo*.

В настоящей работе предлагается другой подход для улучшения растворимости и стабильности кластерных комплексов в водных растворах, а именно супрамолекулярный, основной идеей которого является включение ОМК в известные, хорошо зарекомендовавшие себя в биологии и медицине молекулы – циклодекстрины (CD). Так был получен большой ряд новых соединений включения кластерных комплексов рения [326-328], молибдена и вольфрама [329] с CD. Используя широкий спектр физико-химических методов, было показано, что такие соединения включения существуют как в растворе, так и в твердом теле. Более того, продемонстрировано значительное влияние циклодекстрина на свойства ОМК, в частности, на люминесцентные и окислительно-восстановительные [329,330]. Показана возможность стабилизации комплексов молибдена и вольфрама в водных растворах, что позволило провести исследование их биологических свойств. Полученные ОМК@CD обладают одними из самых низких показателей цитотоксичности и высокой стабильностью в воде среди известных в литературе ОМК молибдена и вольфрама [331]. Также было продемонстрировано, что соединения включения можно комбинировать с другими неорганическими соединениями – полиоксометаллатами, что перспективно для разработки новых материалов для фотокатализа [329,332,333].

Рассмотрим более подробно полученные результаты.

3.1. Взаимодействие циклодекстринов с кластерными комплексами рения

В связи с тем, что до настоящей работы в литературе был представлен только один пример образования соединения включения ОМК с CD [35], а именно $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$, строение которого отличается от изучаемых комплексов, было предложено начать исследования с кластерных комплексов рения, а именно $[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6]^{2+}$ ($Q = S, Se$) и $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se, Te$). Выбор данных соединений обусловлен несколькими факторами: 1) простота получения комплексов с высокими выходами; 2) высокая растворимость и стабильность в водных растворах, что позволит детально изучить взаимодействие с различными циклодекстринами; 2) проведенные исследования биологических свойств и продемонстрированный потенциал применения в биологии и медицине, в особенности

для цианидных комплексов [20,29], которые могут быть в дальнейшем улучшены при образовании соединений включения.

3.1.1. Взаимодействие γ -CD с $[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6]^{2+}$ ($Q = S, Se$)

Катионные аква-комплексы рения $[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6]^{2+}$ ($Q = S, Se$) были первыми исследованными соединениями в данной работе, поскольку они имеют строение, наиболее близкое к строению комплекса тантала $[\{Ta_6Br_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$, для которого в литературе известно образование прочного комплекса с γ -CD [35]. Для получения соединений с γ -CD, $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ растворяли в воде и добавляли по каплям HNO_3 до достижения pH 1,5. При таких условиях кластерные комплексы существуют в растворе в катионной форме $[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6]^{2+}$. Смешивание полученных растворов с γ -CD, с последующим медленным упариванием, привело к образованию кристаллических продуктов состава $\{[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6]@ \gamma\text{-CD}\}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($Q = S, n = 12$ (**1**) и $Q = Se, n = 10$ (**2**)), состав и строение которых были подтверждены элементным анализом и РСА. ИК-спектры содержат как полосы колебаний, относящиеся к циклодекстрину, так и характеристические колебания связи $Re-S$ $\nu_{Re-S} = 413 \text{ см}^{-1}$ для **1** (Рис. П1). В случае комплекса $[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_6]^{2+}$, при медленном упаривании раствора, одновременно с кристаллизацией соединения включения, происходит, по-видимому, разложение ОМК с образованием темно-коричневых и черных нерастворимых осадков неизвестного состава. В связи с этим, данное соединение было выделено только в виде нескольких кристаллов, для которых был проведен элементный и рентгеноструктурный анализ.

3.1.1.1. Описание кристаллических структур

По данным РСА, соединения **1** и **2** изоструктурны (пр. гр. $I4$) и представляют собой соединение включения катионных комплексов $[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6]^{2+}$ с γ -CD в соотношении 1:1, в котором кластерный комплекс взаимодействует со вторичной гранью CD (Рис. 20А).

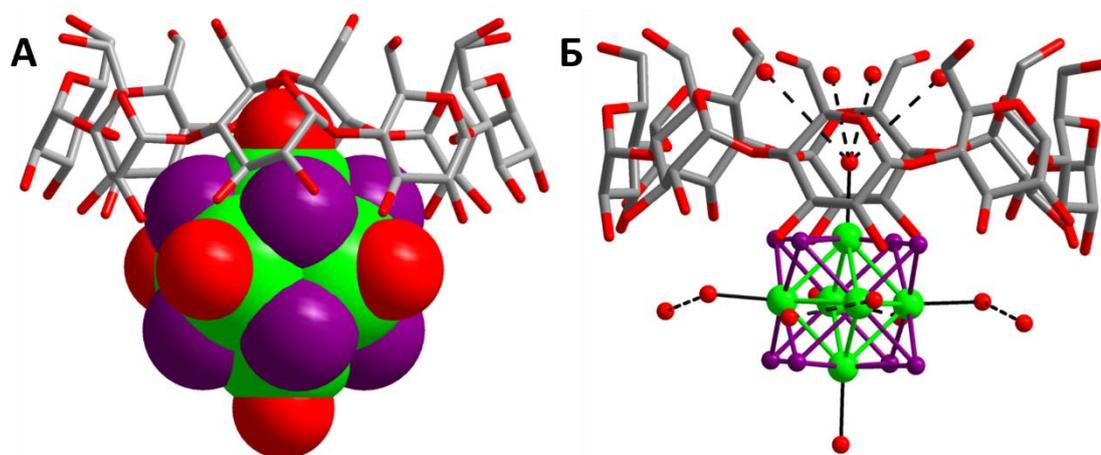


Рис. 20. Структура соединений включения $\{[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6]@ \gamma\text{-CD}\}^{2+}$ (А) и наблюдаемые водородные связи с молекулами воды (Б). *Re* – зеленый, *Q* – фиолетовый, *O* – красный, *C* – серый. Водород не изображен.

В структурах также присутствуют сольватные молекулы воды, часть из которых имеет не полностью заселенные позиции. Нитратные анионы не были локализованы из экспериментальных данных и были включены без уточнения. Наблюдаемые расстояния (Re-Re, Re-Q, Re-O) в кластерных комплексах хорошо согласуются с литературными данными (Табл. П2). Анализ полученных структур показал отсутствие каких-либо прочных водородных связей между комплексом и циклодекстрином: самые близкие расстояния между μ_3 -Q и H3 составили 3,55 и 3,18 Å для Q = S и Se, соответственно, а расстояния O...O между внешними аква-лигандами и OH-группами вторичной грани составили 3,22 Å. Для сравнения, те же расстояния в случае комплекса тантала $[\{Ta_6V_{12}\}(H_2O)_6]^{2+}$ составили около 2,83 (между μ_2 -Vг и H3, и между H₂O и OH). Такое различие во взаимодействии хорошо объясняется разницей в размерах катионных комплексов: расстояния между аква-лигандами, измеренные через центр кластерного ядра (ширина комплекса), составляют 8 Å для соединений рения и 8,75 Å для тантала. Также в структурах **1** и **2** присутствуют сольватные молекулы воды, которые расположены как в полости γ -CD, так и снаружи, и вовлечены в водородные связи с аква-лигандами комплексов (Рис. 20Б), а также с другими молекулами циклодекстрина при упаковке структуры (O...O расстояния составили 2,57 и 2,71 Å для водородных связей с молекулами воды в полости CD и в плоскости, соответственно). Соединения включения, посредством водородных связей с сольватными молекулами воды, образуют колонны вдоль направления [001] (Рис. 21).

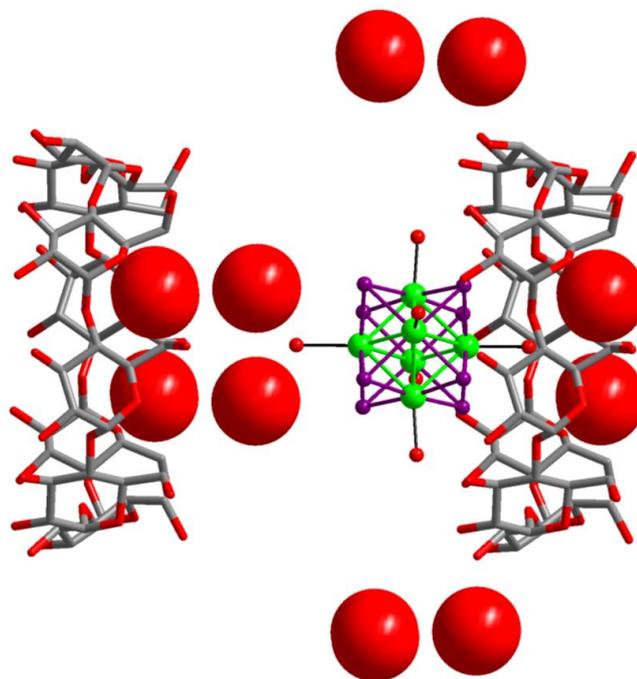


Рис. 21. Фрагмент упаковки в структурах соединений **1** и **2**. Большими красными шарами изображены сольватные молекулы воды.

3.1.1.2. Исследование системы методом ^1H ЯМР

Помимо исследования системы с помощью РСА было проведено исследование взаимодействия в водных растворах методом ^1H ЯМР титрования (Рис. 22). При увеличении концентрации комплекса в растворе на спектрах ЯМР не наблюдалось смещение сигналов циклодекстрина, что говорит об отсутствии взаимодействия или очень слабом его характере. Такое наблюдение хорошо соотносится со структурными данными, в которых не наблюдалось водородных связей между молекулами гостей и хозяином.

Таким образом, в данной системе наблюдается очень слабое взаимодействие между катионным кластерным комплексом $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и γ -CD. Образование соединений включения было обнаружено только в кристаллических структурах, причем взаимодействие может быть описано как слабое. Также стоит отметить, что, используя меньшие по размеру CD, получить соединения включения не удалось.

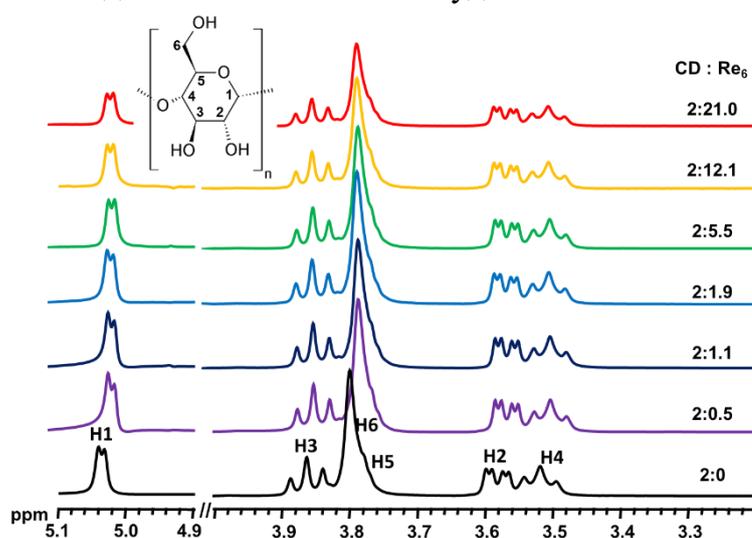


Рис. 22. ^1H ЯМР-спектры γ -CD в присутствии различного количества кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Концентрация CD варьируется от 0,27 до 10 мМ, концентрация комплекса фиксирована и составляет 3 мМ.

3.1.2. Взаимодействие α -CD с $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Перейдем к рассмотрению взаимодействий цианидных кластерных комплексов рения и циклодекстринов. Такие кластерные комплексы обладают высокой растворимостью и стабильностью в водных растворах без использования дополнительных условий, таких как, например, низкий pH, используемый для стабилизации аква-комплексов, а также проявляют люминесцентные и окислительно-восстановительные свойства. Благодаря этим преимуществам, кластеры данного типа являются отличными кандидатами для детального исследования их взаимодействия с циклодекстринами. Также, варьирование внутренних лигандов позволит изменять размер кластерного комплекса, что также важно в процессах образования соединений включения. Поэтому, помимо γ -CD, для получения соединений включения изучались CD меньшего размера – α -CD и β -CD.

Так, при растворении кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и $\alpha\text{-CD}$ в воде, с последующим упариванием раствора ($\text{Q} = \text{S}$) или диффузией паров этилового спирта в водный раствор ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$), были получены кристаллические продукты – $\text{K}_4\{[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]@(\alpha\text{-CD})_2\} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{K}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6\} \cdot (\alpha\text{-CD}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4) и $\text{K}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6\} \cdot 2(\alpha\text{-CD}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (5). Состав соединений был подтвержден элементным анализом и ТГА, а ИК-спектры содержат все полосы колебаний $\alpha\text{-CD}$ и колебания $\nu_{\text{CN}} \sim 2100 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к кластерным комплексам (Рис. П2).

3.1.2.1. Описание кристаллических структур

По данным РСА только в случае меньшего по размеру тию-комплекса наблюдается образование соединения включения 3. Соединение кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе $C2$, и его структура содержит два кристаллографически независимых кластерных комплекса рения, которые включены в два $\alpha\text{-CD}$ за счет взаимодействий с вторичной гранью CD (Рис. 23А). Экваториальные цианидные группы комплекса расположены параллельно вторичной грани циклодекстрина, а две другие расположены в полостях CD.

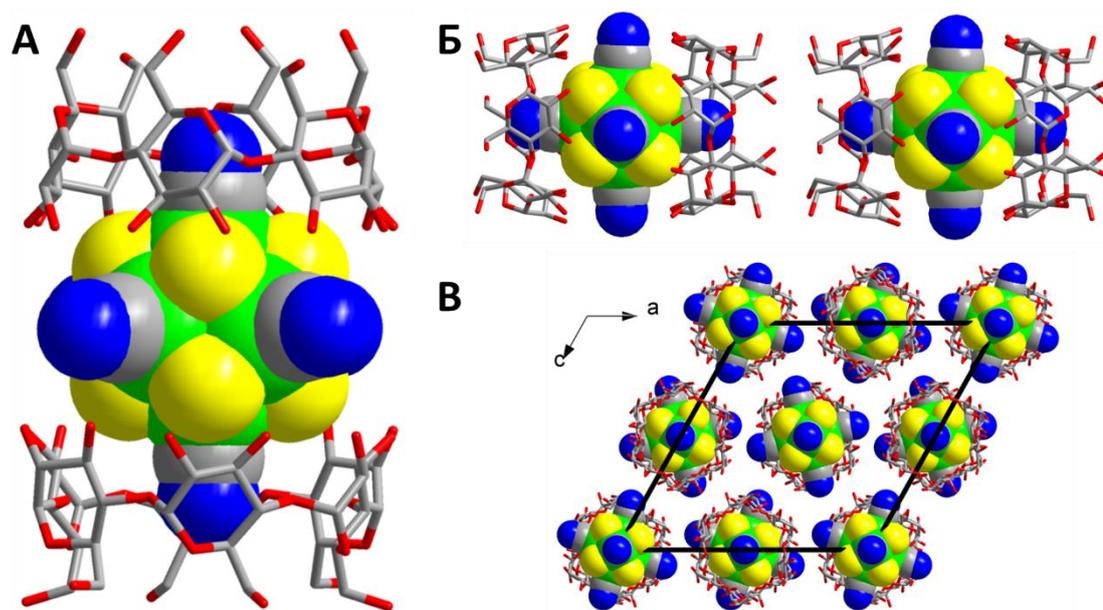


Рис. 23. Структура кластерного аниона $[\{\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6\}@(\alpha\text{-CD})_2]^{4-}$ (А). Бамбукоподобные структуры (Б) и их упаковка вдоль оси b (В). *Re* – зеленый, *S* – желтый, *O* – красный, *C* – серый, *N* – синий. Калий, водород и молекулы воды не изображены.

Такая организация стабилизирована множеством водородных связей: экваториальные цианидные группы взаимодействуют с ОН-группами вторичной грани, для которых расстояния $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ составляют $3,04 \text{ \AA}$, а внутренние лиганды взаимодействуют с водородами H_3 с расстояниями $\text{S} \cdots \text{H} \cdots \text{C}$ в диапазоне $2,6 - 2,9 \text{ \AA}$. В свою очередь, расстояния между ОН-группами вторичной грани разных $\alpha\text{-CD}$ составляют $5,8 \text{ \AA}$, что говорит об отсутствии взаимодействия между ними. Соединения включения упаковываются через первичные грани CD, образуя бамбукоподобную структуру (Рис. 23Б). Трехмерная структура

достигается с помощью катионов калия, которые расположены в полостях между соединениями включения (Рис. 23В).

Два других соединения представляют собой кластерные комплексы, сокристаллизованные с молекулами циклодекстрина. Соединение **4** кристаллизуется в пространственной группе $P2_1$, и его структура содержит один кристаллографически независимый кластерный комплекс рения и один α -CD. $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ комплексы расположены в центре прямоугольника, определяемого четырьмя CD, ориентированными в плоскости bc (Рис. 24А).

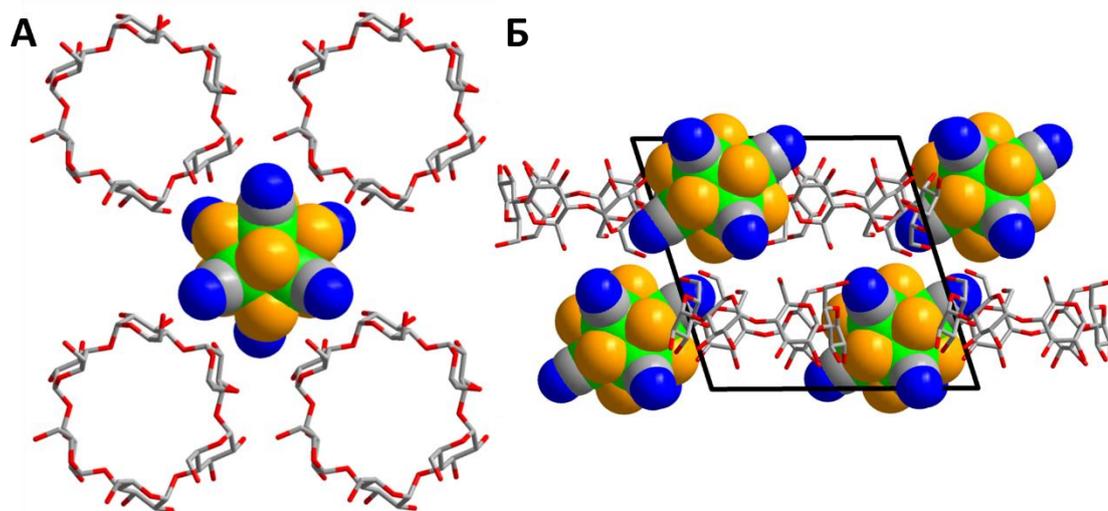


Рис. 24. Фрагменты структуры **4**: слой вдоль плоскости bc (А) и упаковка слоев (Б).

Re – зеленый, Se – оранжевый, O – красный, C – серый, N – синий.

Калий, водород и молекулы воды не изображены.

Ось S_3 октаэдрического кластерного комплекса ориентирована перпендикулярно плоскости α -CD. В такой конфигурации ОКК слабо взаимодействует с внешней стенкой первичной грани α -CD. Три циано-группы участвуют в образовании трех водородных связей с ближайшими OH-группами первичной грани CD с $N \cdots H-O$ расстояниями 2,75-3,04 Å. Эти слабые взаимодействия между кластерными комплексами и α -CD способствуют образованию двумерных гибридных органо-неорганических слоев. Гибридные слои имеют чередующуюся ориентацию, где первичные грани слоя обращены к первичным граням соседнего слоя. Трехмерная структура обеспечивается катионами калия, которые расположены между плоскостями (Рис. 24Б).

Соединение **5** кристаллизуется в пространственной группе $P2_12_12_1$, и его структура содержит один кристаллографически независимый кластерный комплекс рения и два независимых α -CD. Структура соединения во многом схожа с **4**, так как в структуре также присутствуют слои из циклодекстринов вдоль плоскости ab , в центре которых расположен комплекс (Рис. 25А). Четыре циано-группы каждого $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ взаимодействуют с внешней стенкой макроциклического хозяина посредством двух типов водородных связей.

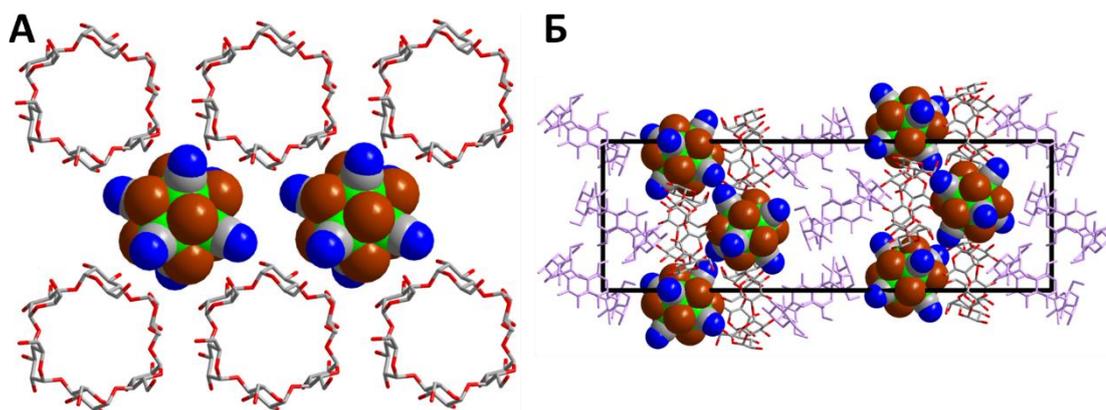


Рис. 25. Фрагменты структуры **5**: слои вдоль плоскости *ab* (А) и упаковка слоев (Б). Слои из α -CD, не содержащие кластерный комплекс, изображены сиреневым цветом. Re – зеленый, Te – коричневый, O – красный, C – серый, N – синий. Калий, водород и молекулы воды не изображены.

Более сильные водородные связи наблюдаются между двумя циано-группами и ближайшими ОН-группами вторичной грани ($N \cdots H-O$ расстояния около 2,72 Å). Две дополнительные слабые водородные связи между двумя циано-группами и гидроксильной группой первичных граней CD ($N \cdots H-O = 3.1$ Å), способствуют стабилизации слоев. Каждый слой связан с соседним посредством взаимодействия с первичной гранью CD, образуя «двойные слои». Дополнительный слой из α -CD без кластерных комплексов расположен между этими «двойными слоями», создавая упаковку двух типов слоев, расположенных в направлении *z* (Рис. 25Б). Трехмерная структура образована водородными связями между молекулами CD, а также катионами калия.

3.1.2.2. Исследование системы методом 1H ЯМР

В кристаллических структурах было обнаружено два типа взаимодействия – образование соединения включения 1:2 для $Q = S$ и сокристаллизация для других комплексов ($Q = Se, Te$). 1H ЯМР титрование в D_2O , как растворный метод исследования системы, также подтвердил данное наблюдение. Так, в случае добавления комплекса $[{Re_6Te_8}(CN)_6]^{4-}$ к раствору α -CD не наблюдалось каких-либо изменений в спектре (Рис. П3). Слабые сдвиги сигналов были обнаружены при добавлении комплекса с селеном в кластерном ядре (Рис. П4). В то же время, в случае тио-комплекса наблюдалось значительное смещение сигналов протонов Н3, Н5 и Н6 и незначительное смещение Н2 и Н4, что говорит о взаимодействии в растворе и об образовании соединения включения (Рис. П5). Для сравнения, на Рис. 26 изображены ЯМР-спектры при добавлении четырех эквивалентов каждого из комплексов.

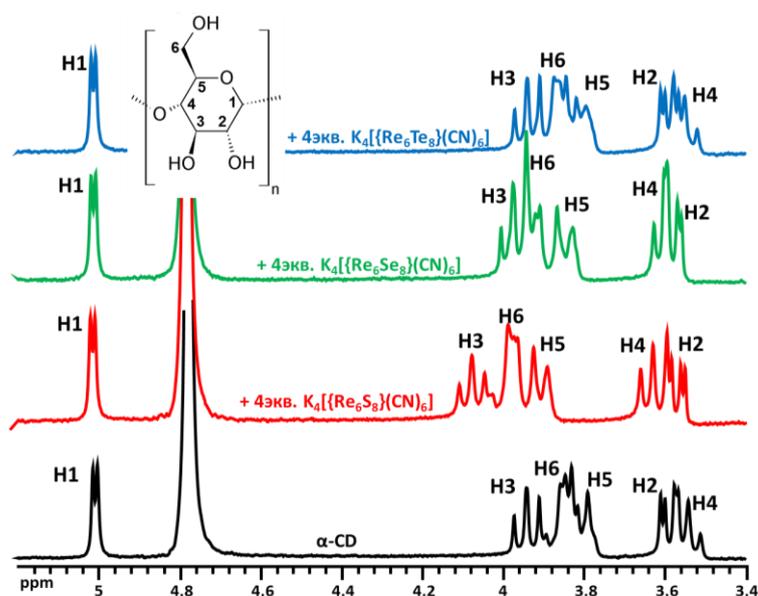


Рис. 26. ^1H ЯМР-спектры α -CD в D_2O без и в присутствии цианидных кластерных комплексов рения. Концентрация CD = 2 мМ.

Также важно отметить, что в данных системах наблюдалось только смещение сигналов при увеличении количества кластерного комплекса в растворе, что указывает на лабильную систему и быстрый обмен в растворе.

3.1.2.3. Исследование окислительно-восстановительных свойств

Образование соединений включения, как известно из литературы, значительно влияет на свойства гостевых молекул, в том числе и на окислительно-восстановительные. Поэтому, данный метод был использован как альтернативный способ подтверждения взаимодействия в водном растворе. Хорошо известно, что кластерные комплексы рения обладают обратимым одноэлектронным окислением, а именно переход от 24 к 23 КВЭ. Однако данные свойства до настоящей работы исследовались только в органических растворителях. Для цианидных комплексов рения окислительно-восстановительные свойства были изучены только для тетрафенилфосфониевых солей в ацетонитриле (в качестве электролита выступал $(\text{TBA})\text{PF}_6$) [17]. Потенциалы полуволны для $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ составили 0,60, 0,37 и 0,11 В для $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, соответственно, относительно Ag/AgCl электрода.

Так, в первую очередь были подобраны условия для получения хорошего качества кривых ЦВА в водных растворах. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод диаметром 3 мм, противоэлектрод – пластина Pt, помещенная в изолирующую камеру со сплошным стеклом, электрод сравнения – стандартный каломельный электрод. Измерения проводили в 0,025 М растворе хлорной кислоты (HClO_4), выступающей в роли электролита, а скорость развертки составляла 50 мВ/с. Концентрация кластерного комплекса была равна 0,5 мМ. Перед измерениями растворы тщательно дегазировали в течение не менее 10 минут чистым аргоном и поддерживали атмосферу аргона в ходе всего эксперимента.

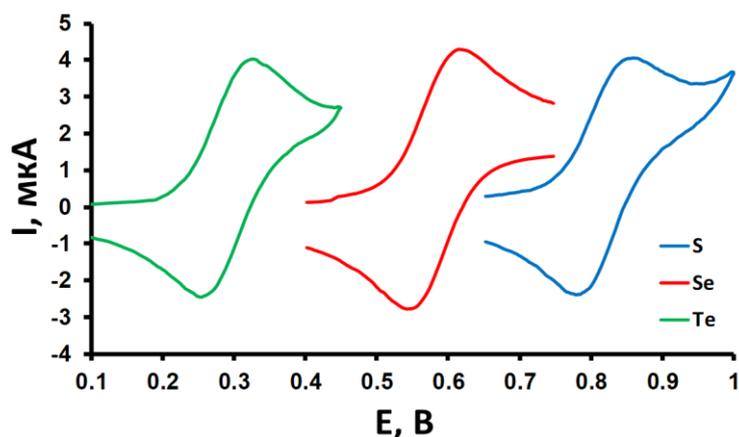


Рис. 27. Кривые ЦВА кластерных комплексов $K_4\{[Re_6Q_8](CN)_6\}$ $Q = S, Se, Te$.

Таким образом, были получены кривые ЦВА в водном растворе для всех цианидных комплексов рения $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ $Q = S, Se, Te$ (Рис. 27); потенциалы полуволны составили 0,82, 0,58 и 0,29 В, соответственно, и хорошо согласуются с опубликованными данными со сдвигом кривых из-за смены растворителя и электрода сравнения ($\Delta \sim 0,2$ В). Кроме того, вариация значений тока анодного (E_a) пика имеет линейную зависимость от квадратного корня скорости развертки (\sqrt{CP}), что говорит об управляемой диффузией кинетике передачи электронов (Рис. Пб). Следующим этапом было исследование влияния α -CD на свойства комплексов. Необходимое количество циклодекстрина добавляли к раствору при перемешивании и раствор дегазировали перед измерением. Поскольку, из литературы хорошо известно, что как α -CD, так и β -CD, образуют комплексы с перхлорат ионом (ClO_4^-), были проведены эксперименты при разной концентрации электролита для тио-комплекса, поскольку, как было установлено с помощью ЯМР, только в этом случае наблюдалось взаимодействие с CD (Рис. 28). Было показано, что при добавлении циклодекстрина происходит смещение кривой ЦВА в сторону меньших потенциалов. Более того, степень смещения зависит от концентрации электролита (чем больше концентрация, тем меньше сдвиг), что подтверждает наличие конкурирующей реакции с перхлорат ионом, поэтому для дальнейших исследований концентрация электролита была снижена до минимально возможной, при которой влияние ClO_4^- незначительно ($C = 0,0025$ М).

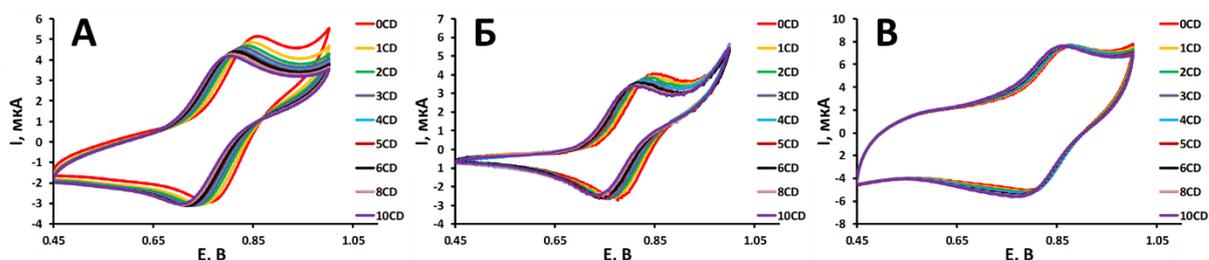


Рис. 28. ЦВА водных растворов кластерных комплексов в присутствии α -CD при различных концентрациях электролита ($HClO_4$): 0,25 М (А), 0,025 М (Б) и 0,0025М (В).

На Рис. 29 изображены все полученные данные при добавлении различного количества α -CD ко всем цианидным кластерным комплексам. Так, в случае комплексов с селеном и теллуrom в кластерном ядре не наблюдалось заметных изменений в кривых ЦВА при добавлении CD. В свою очередь, для тио-комплекса наблюдалось уменьшение $E_{1/2}$ и слабое уменьшение интенсивности сигнала, что хорошо соотносится с быстрым образованием/диссоциацией соединений включения, а также с медленной диффузией соединений включения.

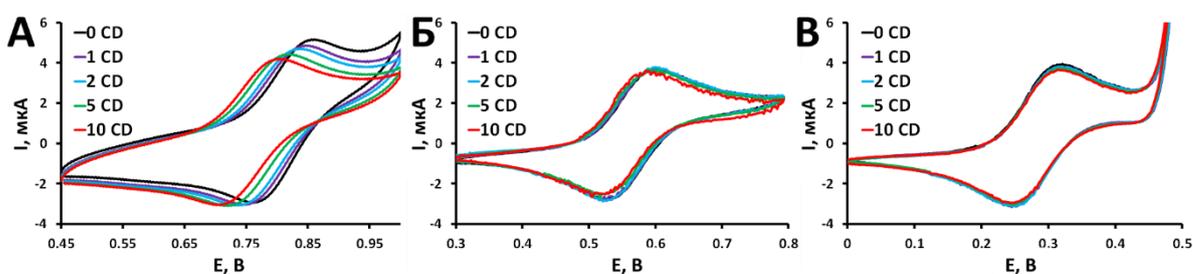


Рис. 29. Кривые ЦВА комплексов $K_4\{[Re_6Q_8](CN)_6\}$, где $Q = S$ (А), Se (Б), Te (В), в присутствии различного количества α -CD в $0,0025$ М $HClO_4$.

Более того, уменьшение потенциала полуволны свидетельствует о том, что систему с CD легче перевести в окисленную форму, что, по-видимому, связано с большим сродством окисленного комплекса к CD, чем восстановленного. Линейная зависимость значений тока анодного (E_a) и катодного (E_k) пиков от квадратного корня скорости развертки подтверждает отсутствие влияния CD на быструю кинетику переноса электрона (Рис. П7). Неожиданно для нас, изменение кривой ЦВА продолжалось, даже при добавлении 50 эквивалентов α -CD к $\{[Re_6S_8](CN)_6\}^{4-}$ (Рис. 30А), что говорит о постоянном участии циклодекстрина в окислительно-восстановительной реакции. Такой процесс может быть описан двумя реакциями (учитывая образование только соединения включения 1:1 по данным ИКТ, которые будут описаны дальше в главе 3.1.5.2. *Изотермическое калориметрическое титрование*):



Однако, используя $K_{1:1} = 727 \text{ M}^{-1}$, можно рассчитать преобладание той или иной формы в растворе и при использовании больше 20 эквивалентов, основной формой в растворе будет комплекс 1:1 (Рис. 30Б). Таким образом, только уравнение 2 описывает окислительно-восстановительный процесс при большом избытке CD.

Используя уравнение Нернста и $pCD = -\lg[CD]$, можно получить уравнение 3, которое описывает линейную зависимость потенциала полуволны от pCD , где $E_{1/2}^{CD}$ является потенциалом полуволны окислительно-восстановительной пары $[\{Re_6\}_{\text{окисл}}@2CD]^{3-}/[\{Re_6\}_{\text{восст}} \cdot CD]^{4-}$ из уравнения 2.

$$E_{1/2}^{\text{набл}} = E_{1/2}^{CD} + 0.059 pCD \quad (3)$$

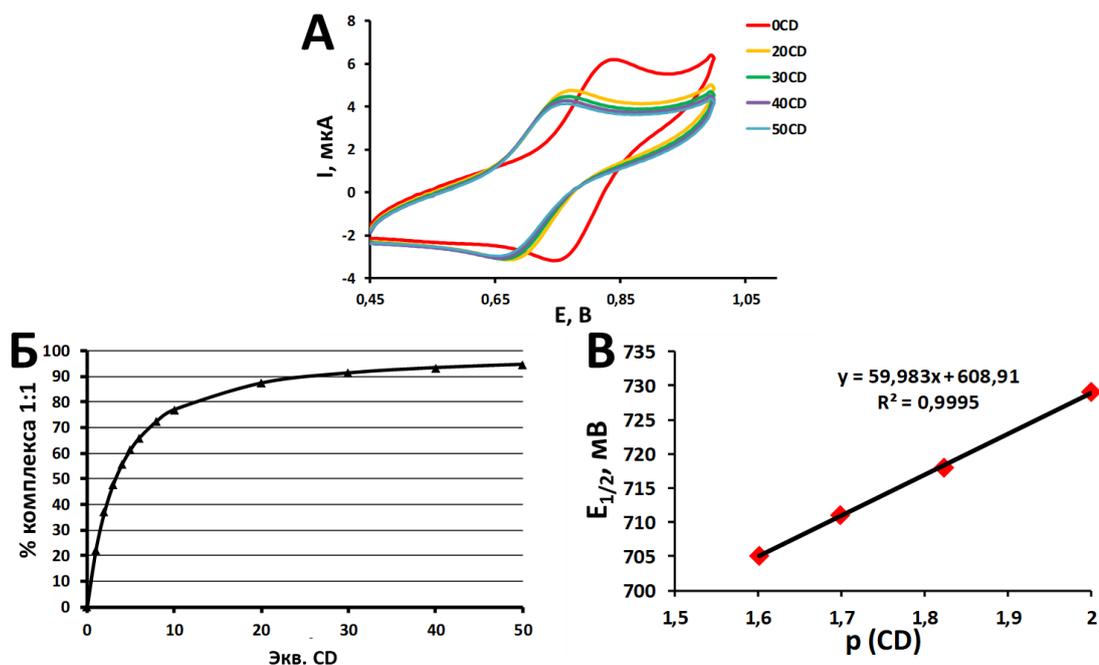


Рис. 30. Кривые ЦВА $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$ в присутствии избытка α -CD (А), распределение форм в растворе при разном количестве α -CD (Б) и линейная зависимость потенциала полуволны от $p(CD)$ (В).

Для нашей системы также наблюдается линейная зависимость, где тангенс угла наклона близок к значению 59 мВ (Рис. 30В), а значение $E_{1/2}^{CD}$ составляет 609 мВ. Полученные данные можно использовать в уравнении 4, которое легко получить из процесса в уравнении 2, где $K_{1:1}$ является константой образования соединения включения 1:1, а β'_2 является глобальной константой образования, полученного из уравнения 5, и $E_{1/2}^0$ потенциал полуволны ОВ процесса без CD.

$$E_{1/2}^0 = E_{1/2}^{CD} + 0.059 \text{ Log} \frac{\beta'_2}{K_{1:1}} \quad (4)$$



Так, используя $E_{1/2}^0 = 0,82$ В, $K_{1:1} = 727 \text{ M}^{-1}$ и $E_{1/2}^{CD} = 0,609$ В, была рассчитана β'_2 , которая составила $2,3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-2}$, что подтверждает образование прочного соединения включения с окисленным комплексом.

Таким образом, с помощью ЦВА показано влияние α -CD на ОВ свойства цианидных кластерных комплексов, что соответствует образованию соединений включения, что было установлено РСА и исследованиями спектроскопией ЯМР. Более того, полученные данные из ЦВА позволяют оценить константу связывания окисленного кластерного комплекса с CD.

3.1.3. Взаимодействие β -CD с $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se, Te$)

Перейдем к рассмотрению взаимодействия с большим по размеру β -CD. Поскольку β -CD обладает значительно меньшей растворимостью в воде и упаривание растворов, содержащих β -CD и кластерный комплекс, зачастую приводило в первую очередь к кристаллизации CD, все продукты реакции были получены диффузией паров этилового

спирта в водный раствор реагентов. Состав соединений $K_4\{[\{Re_6Q_8\}(CN)_6\}@\beta\text{-CD}]_2\} \cdot 2(\beta\text{-CD}) \cdot nH_2O$, где $Q = S$ ($n = 25$, соединение **6**), Se ($n = 21$, соединение **7**), и Te ($n = 25$, соединение **8**). был подтверждён элементным анализом, ТГА и ИК-спектроскопией (Рис. П8), и хорошо согласуется с результатами РСА, подробное описание которых приведено ниже.

3.1.3.1. Описание кристаллических структур

Методом РСА комплексов **6**, **7** и **8** (пр. гр. $P1$) установлено, что все три соединения изоструктурны и содержат кластерный комплекс $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$, включенный в две молекулы $\beta\text{-CD}$ (Рис. 31А), причем взаимодействие наблюдается с первичной гранью циклодекстрина (обратная ситуация соединению **3**). Экваториальная плоскость октаэдрических комплексов, представленная четырьмя циано-группами, не параллельна $\beta\text{-CD}$, причем только половина этих групп участвует во взаимодействии с первичными гранями посредством водородных связей ($N \cdots H-C = 2,8-3,0 \text{ \AA}$). Две оставшиеся циано-группы расположены в полости $\beta\text{-CD}$ и слабо взаимодействуют с внутренней поверхностью хозяина ($N \cdots H-C = 3,0-3,2 \text{ \AA}$). Также в структуре присутствуют две сокристаллизованные молекулы $\beta\text{-CD}$, которые взаимодействуют с вторичной гранью соединений включения ($O \cdots O = 2,7-3,2 \text{ \AA}$), образуя трубчатые структуры вдоль направления $[011]$ (Рис. 31Б).

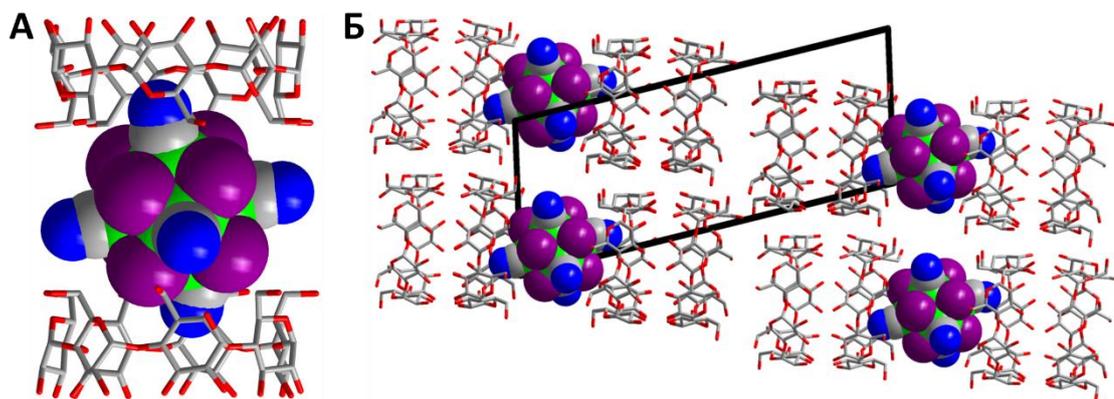


Рис. 31. Структура соединения включения $\{[\{Re_6Q_8\}(CN)_6\}@\beta\text{-CD}]_2\}^{4-}$ (А) и его упаковка в **6**, **7** и **8** (Б).
Re – зеленый, Q – фиолетовый, O – красный, C – серый, N – синий.
Калий, водород и молекулы воды не изображены.

Каждая трубчатая структура соединена с шестью соседними через сложную сеть водородных связей, включающих первичные грани ($O \cdots O = 2,7-2,9 \text{ \AA}$). В дополнение к этой сети водородных связей, катионы K^+ и молекулы воды, интеркалированные между трубчатыми структурами, способствуют супрамолекулярной стабилизации гибридной архитектуры. Таким образом, по данным РСА способ взаимодействия всех комплексов $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ ($Q = S, Se, Te$) с $\beta\text{-CD}$ одинаковый.

3.1.3.2. Исследование системы методом 1H , ^{77}Se и ^{125}Te ЯМР

С помощью 1H ЯМР спектроскопии было изучено взаимодействие всех цианидных кластерных комплексов рения с $\beta\text{-CD}$. Так, при увеличении содержания комплекса в

растворе во всех случаях наблюдался значительный сдвиг сигналов протонов H3, H5 и H6 циклодекстрина (лабильная система), а также незначительные изменения сигналов протонов H2 и H4 (Рис. П9-П11). Более того, кластерные комплексы по-разному влияют на спектр ЯМР (Рис. 32). Информативнее всего проследить изменение сигнала протонов H3, для которого наблюдается сильный сдвиг в присутствии комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$, меньший сдвиг для $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и наиболее слабый в случае комплекса с теллуrom в кластерном ядре. Такое различие во влиянии комплексов на CD указывает на разную степень включения гостя в полость молекулы хозяина, что говорит о важности соответствия их размеров.

Помимо хорошо известного в литературе для соединений включения ^1H ЯМР титрования, мы также продемонстрировали возможность изучить данный процесс со стороны гостя, т.е. с помощью ^{77}Se и ^{125}Te ЯМР.

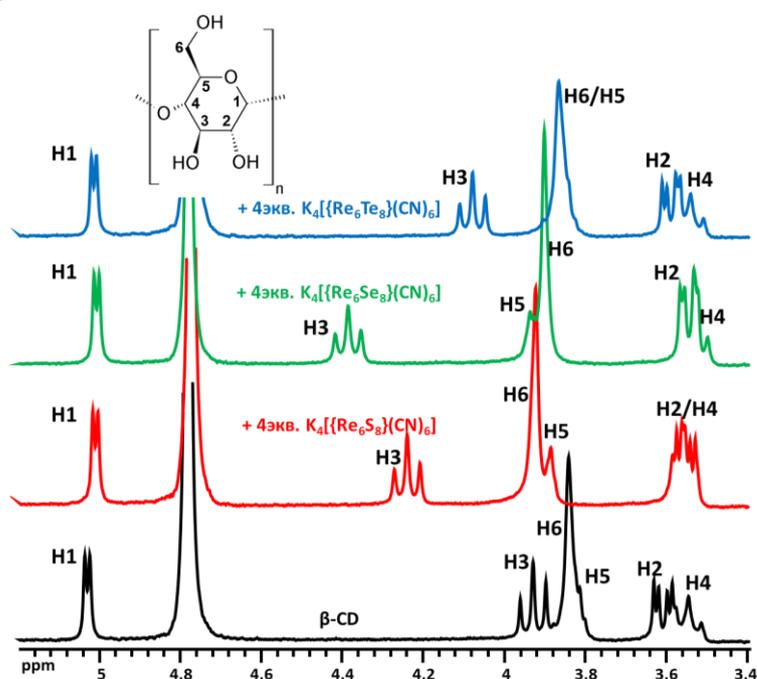


Рис. 32. ^1H ЯМР-спектры β -CD в D_2O без и в присутствии цианидных кластерных комплексов рения.
Концентрация CD = 2 мМ.

Однако, в данных ЯМР-спектрах при увеличении концентрации β -CD наблюдалось лишь незначительное смещение сигналов: с -388 до -384 м.д. для ^{77}Se и с $-1127,0$ до $-1126,6$ м.д. для ^{125}Te (Рис. 33).

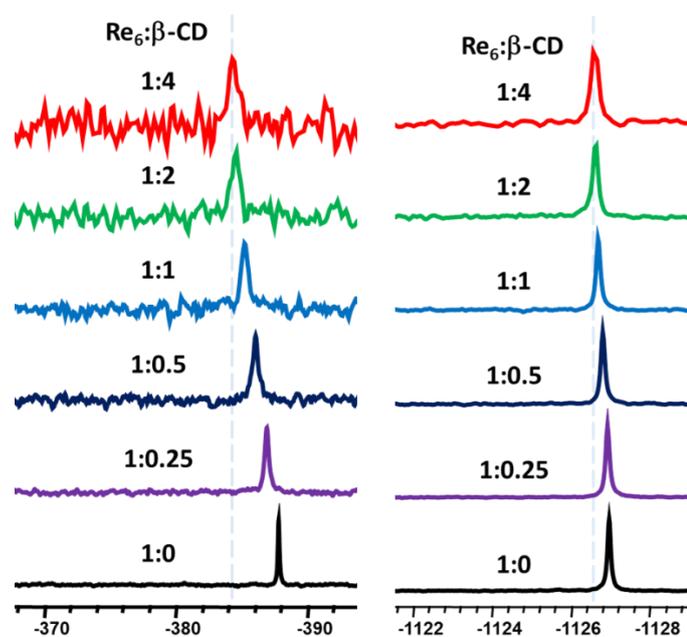


Рис. 33. Фрагменты ^{77}Se (слева) и ^{125}Te (справа) ЯМР-спектров растворов комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$) в D_2O в присутствии различного количества $\beta\text{-CD}$.

Таким образом, в отличие от РСА, ЯМР спектроскопия, как со стороны хозяина, так и гостя, указывает на разную силу взаимодействий с $\beta\text{-CD}$. Наиболее сильное взаимодействие наблюдается для комплекса с $\text{Q} = \text{Se}$, а для $\text{Q} = \text{Te}$ – самое слабое.

3.1.3.3. Исследование окислительно-восстановительных свойств

Как и для $\alpha\text{-CD}$, ЦВА исследования проводились для системы с $\beta\text{-CD}$, используя те же условия. Так, при увеличении количества циклодекстрина наблюдался сдвиг кривых ЦВА в сторону меньших потенциалов для комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в случае $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$, а для $\text{Q} = \text{Te}$ влияние CD не было обнаружено (Рис. 34), что хорошо соотносится с данными ^1H ЯМР.

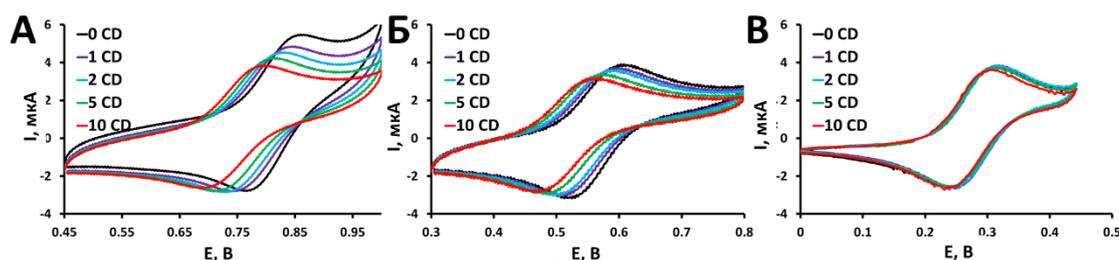


Рис. 34. Кривые ЦВА комплексов $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$, где $\text{Q} = \text{S}$ (А), Se (Б), Te (В), в присутствии различного количества $\beta\text{-CD}$ в $0,0025 \text{ M HClO}_4$.

Также, отсутствие влияния CD на быструю кинетику процесса переноса электрона было подтверждено линейной зависимостью значений тока анодного (E_a) и катодного (E_k) пиков от квадратного корня скорости развертки (Рис. П12). Смещение сигналов наблюдалось даже при 30 эквивалентах $\beta\text{-CD}$ (максимально возможная концентрация) (Рис. 35А и В), что указывает на участие CD в окислительно-восстановительной реакции. По аналогии с $\alpha\text{-CD}$ была построена зависимость наблюдаемого потенциала полувольты от ρCD

(Рис. 35Б и Г) при избытке CD (>15 эквивалентов). Как можно видеть из полученных графиков, зависимость линейна и тангенс угла наклона близок к 59 мВ, что позволяет применять те же методы расчета, какие были описаны для системы с α -CD. Из полученных данных были рассчитаны β'_2 для образования соединения включения окисленных комплексов с β -CD, которые составили $3 \cdot 10^6$ и $1.6 \cdot 10^6 \text{ M}^{-2}$ для $Q = S$ и Se , соответственно. Полученные значения близки к рассчитанным для системы $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и α -CD, что также как и в случае с α -CD говорит о возможном прочном связывании окисленных комплексов с β -CD.

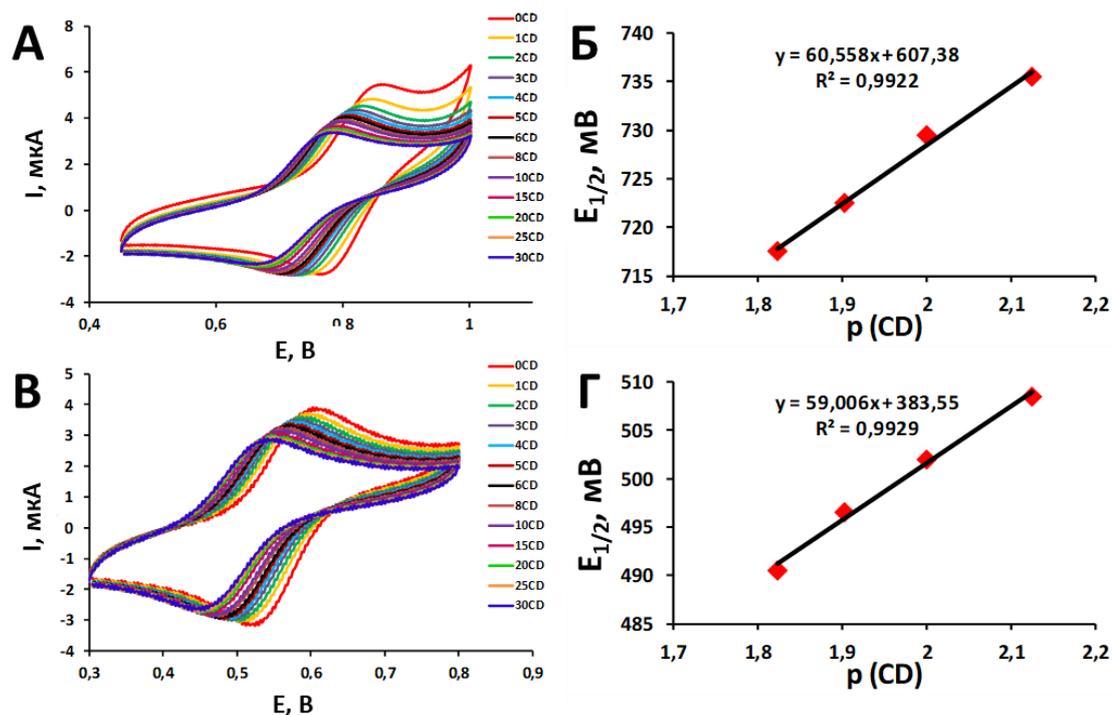


Рис. 35. Кривые ЦВА $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$ в присутствии различного количества β -CD (А и В) и линейная зависимость потенциала полуволны от $p(\text{CD})$ (Б и Г) ($Q = S$ сверху, $Q = Se$ снизу).

Таким образом, с помощью ЦВА было подтверждено слабое влияние β -CD на комплекс с теллуrom в кластерном ядре и более сильное влияние в других случаях, а также полученные данные хорошо коррелируют с ЯМР исследованиями, указывая на существование систем по типу гость-хозяин в водном растворе.

3.1.4. Взаимодействие γ -CD с $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($Q = S, Se, Te$)

Перейдем к результатам взаимодействия с самым большим из исследуемых циклодекстринов, а именно γ -CD. Так, при смешивании водных растворов кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($Q = Se, Te$) и γ -CD, с последующим упариванием раствора, были получены кристаллы соединений включения $\text{M}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = Na, K$, n зависит от халькогена и катиона). В свою очередь, кристаллы соединений включения $\text{Na}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (9) и $\text{K}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ (10) были пригодны для проведения РСА. В случае тию-комплекса схожая реакция привела к образованию белых кристаллов циклодекстрина, поэтому

соответствующее соединение включения было получено диффузией паров этилового спирта в водный раствор реакционной смеси с добавлением хлорида калия и цезия. Полученные кристаллы соединения $\text{Cs}_4\text{K}_8\{[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]@(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 2(\gamma\text{-CD})\cdot 49\text{H}_2\text{O}$ (**11**) были также пригодны для проведения PCA. Все соединения были характеризованы элементным анализом, ТГА и ИК-спектроскопией (Рис. П13), результаты которых хорошо согласуются с дифракционным методом.

3.1.4.1. Описание кристаллических структур

Соединения **9** и **10** изоструктурны (пр. гр. $I422$) и представляют собой цианидный кластерный комплекс рения, практически полностью заключенный в полости двух γ -CD и взаимодействующий со вторичной гранью CD (Рис. 36А). Расстояния между циклодекстринами одного соединения включения находятся в диапазоне 2,8-3,1 Å ($\text{O}\cdots\text{O}$). Структура образована множеством водородных связей между гостем и хозяином: каждая цианидная группа в экваториальной плоскости участвует в водородных связях с OH-группами вторичной грани CD ($\text{N}\cdots\text{O} = 2,8\text{-}3,0$ Å) (Рис. 36А), а внутренние лиганды взаимодействуют с протонами H3, которые находятся в полости CD ($\text{H}\cdots\text{Se} = 3,2\text{-}3,5$ Å и $\text{H}\cdots\text{Te} = 3,1\text{-}3,4$ Å) (Рис. 36Б).

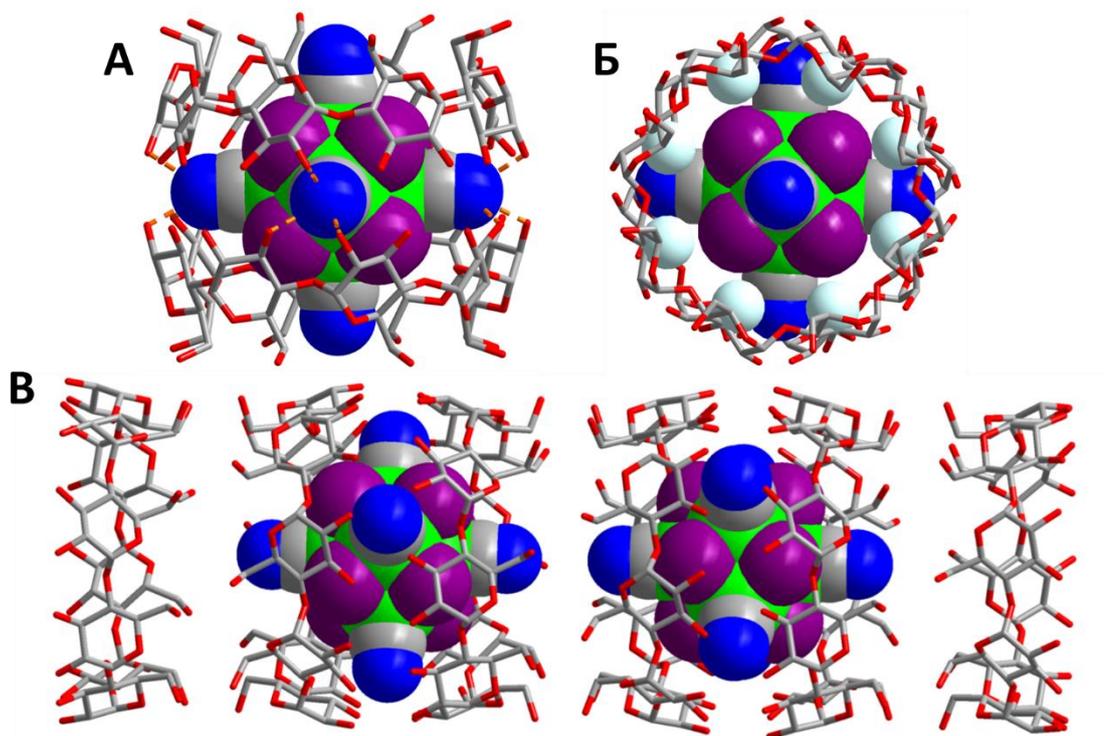


Рис. 36. Фрагменты структур **9** и **10**. Соединение включения, где оранжевым пунктиром указаны водородные связи $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ (А). Вид сверху, где показаны близкие контакты H3 (голубой цвет) и Q (Б). Трубочатые структуры, образованные соединениями включения и свободным CD (В).

Re – зеленый, Q – фиолетовый, O – красный, C – серый, N – синий.

Упаковка происходит за счет взаимодействия двух соединений включения через первичные грани циклодекстринов вдоль направления $[001]$, образуя трубочатую структуру (Рис. 36В). Также, структура соединений дополнительно содержит свободный CD (на

одно соединение включение), который закрывает с двух сторон первичные грани трубчатой структуры (Рис. 36В). Такая организация очень похожа на структуру, наблюдаемую для додекаборного кластера $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ с γ -CD [279]. Так же, как и для соединения $Na_2\{[B_{12}Br_{12}]@(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot(\gamma\text{-CD})$, в нашем случае кристаллическая упаковка в основном представлена структурными свойствами CD, в то время как молекулы воды и разупорядоченные катионы (Na^+ или K^+) распределены внутри больших пустот между трубчатыми узлами.

Соединение **11** (пр. гр. C_2) сильно отличается от описанных выше соединений включения. В его структуре присутствует два типа кластерных комплексов (Рис. 37). Первый представляет собой соединение включения $[\{Re_6S_8\}(CN)_6]^{4-}$ в два γ -CD, причем комплекс взаимодействует с первичной гранью CD (Рис. 37А). В такой структуре, четыре цианидные группы, лежащие в экваториальной плоскости, располагаются перпендикулярно граням CD во внутренней полости, в то время как оставшиеся циано-группы расположены между первичными гранями CD.

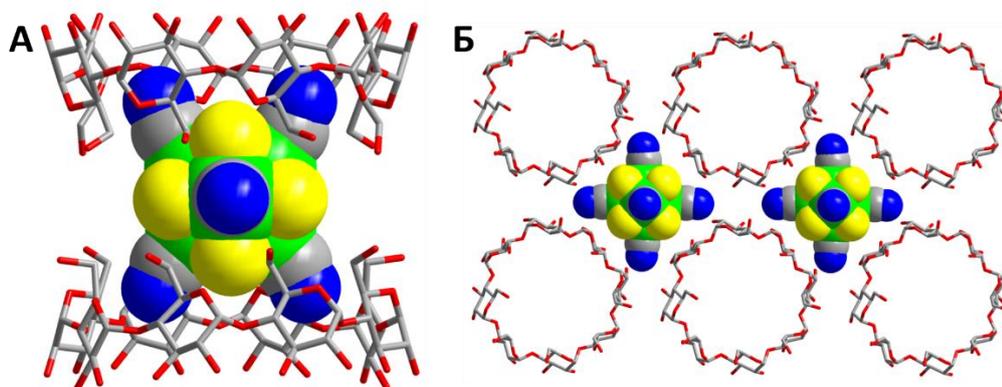


Рис. 37. Основные структурные фрагменты, наблюдаемые в соединении **11**.
Re – зеленый, S – желтый, O – красный, C – серый, N – синий.

Второй тип ОМК входит в состав слоя, состоящего из свободного комплекса и свободного γ -CD, наподобие структур $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ ($Q = Se, Te$) с α -CD (соединения **4** и **5**) (Рис. 37Б). Такие два структурных фрагмента участвуют в упаковке соединения **11**, как показано на Рис. 38. Катионы цезия и калия, найденные в структуре, располагаются преимущественно около ОН-групп циклодекстрина и также участвуют в образовании супрамолекулярного ансамбля.

Таким образом, нами были получены два соединения включения (**9** ($Q = Te$) и **10** ($Q = Se$)) в соотношении 1:2, в которых кластерный комплекс очень тесно связан с вторичной гранью γ -CD. Соединение **11** в случае меньшего по размеру комплекса ($Q = S$) образовано посредством менее прочного связывания комплекса с первичной гранью γ -CD.

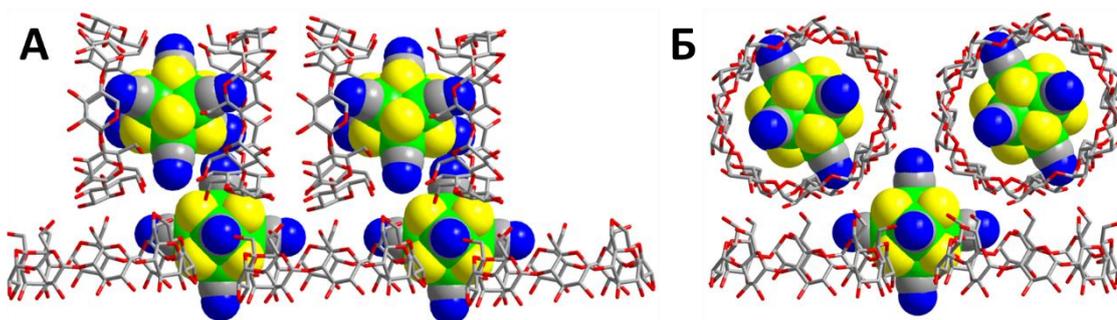


Рис. 38. Упаковка структурных фрагментов в соединении **11**: вид вдоль оси *c* (А) и вдоль оси *b* (Б).
Re – зеленый, *S* – желтый, *O* – красный, *C* – серый, *N* – синий.

3.1.4.2. Исследование системы методом ^1H , ^{77}Se и ^{125}Te ЯМР

Следующим этапом было исследование взаимодействия в водном растворе с помощью ^1H ЯМР титрования. Так, при добавлении комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ к раствору γ -CD наблюдался значительный сдвиг сигналов протонов H3 и H5, что подтверждает образование соединения включения (Рис. 39). Для сигналов протонов H2, H4 и H6 также наблюдается смещение.

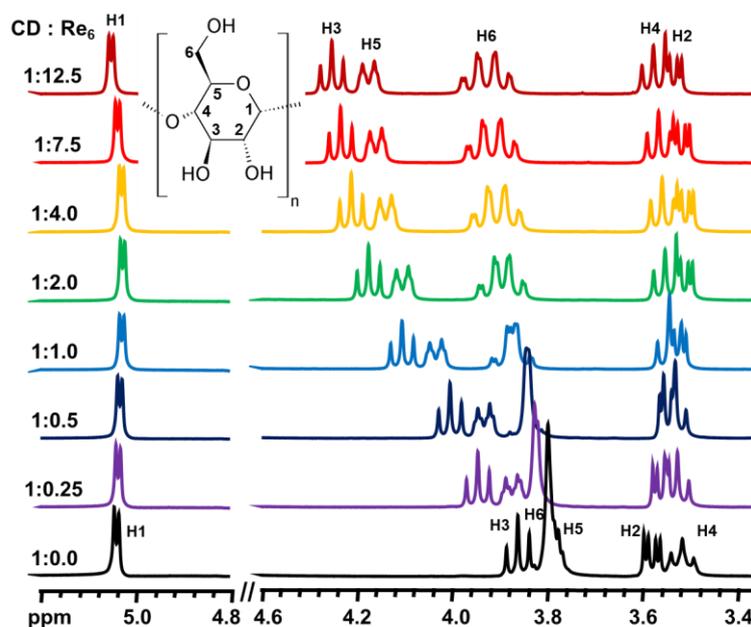


Рис. 39. ^1H ЯМР-спектры γ -CD в D_2O в присутствии различного количества комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$.
 Концентрация CD = 3 мМ.

Однако, хотя и наблюдается более сильное влияние комплекса на ЯМР-спектр (в сравнении с взаимодействием с α - или β -CD), данная система все ещё является лабильной и изменение сигналов происходит даже при добавлении 12 эквивалентов комплекса к CD. В свою очередь, при исследовании взаимодействия γ -CD с комплексом $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ наблюдалось смещение всех сигналов протонов CD: сильный сдвиг для H3 и в меньшей мере других, что хорошо согласуется со структурными данными, в которых наблюдались близкие контакты между внутренними лигандами и H3 (Рис. 40). Что более интересно, изменение сигналов протонов (лабильная система) останавливается при достижении

отношения КК:CD = 1:1, что указывает на, по-видимому, более предпочтительное существование такой формы в растворе.

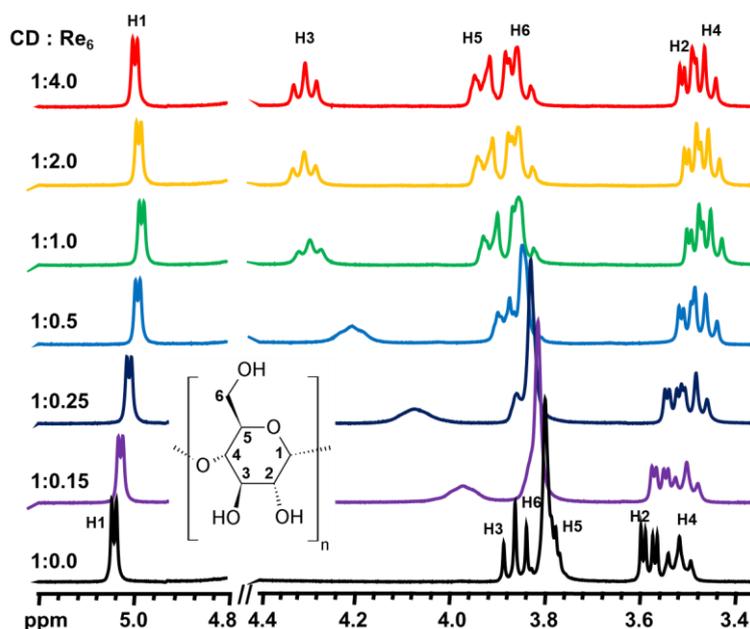


Рис. 40. ^1H ЯМР-спектры γ -CD в D_2O в присутствии различного количества комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$. Концентрация CD = 3 мМ.

Совсем другая ситуация была обнаружена в случае большего по размеру комплекса с теллурием в кластерном ядре. При добавлении ОМК к раствору CD происходило появление новых сигналов всех протонов (“замороженная” система) и их уширение, которое точно указывает на образование соединения включения в растворе (Рис. 41).

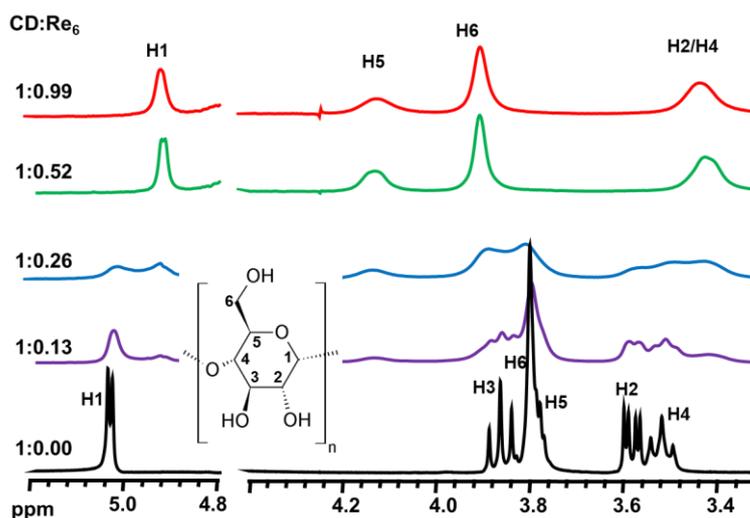


Рис. 41. ^1H ЯМР-спектры γ -CD в D_2O в присутствии различного количества комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$. Сигнал протонов H3 для соединения включения перекрывается с сигналом воды. Концентрация CD = 3 мМ.

Более того, изменение спектров прекращаются при достижении соотношения КК:CD = 0,5:1, что подтверждает образование комплекса включения 1:2 в растворе, что хорошо согласуется с кристаллической структурой.

Помимо исследования взаимодействия со стороны хозяина, мы также изучили влияние циклодекстрина на спектры гостя (Рис. 42). Полученные данные хорошо согласуются с ^1H ЯМР-спектрами, при этом наблюдается более сильный эффект, чем для систем с β -CD. Так, при увеличении концентрации CD (лабильная система) происходило смещение сигналов ^{77}Se с -389 до $-392,6$ м.д., в то время как в спектрах ^{125}Te появлялись новые сигналы (-1165 м.д. против -1127 м.д. для исходного комплекса), относящиеся к соединению включения (“замороженная” система).

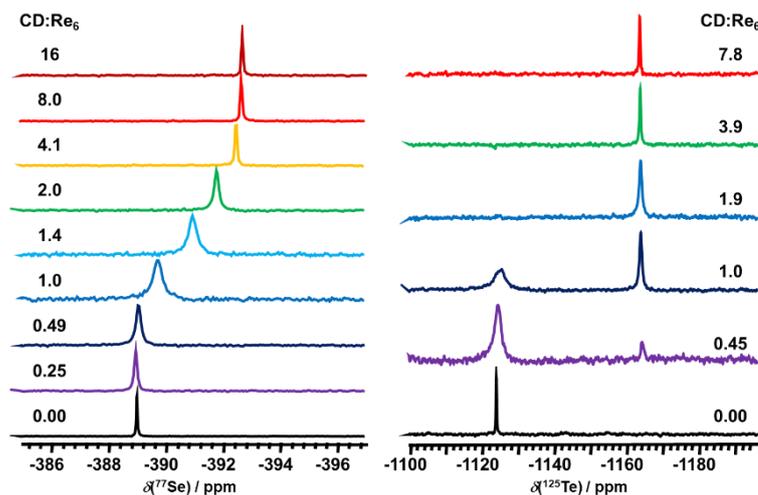


Рис. 42. ^{77}Se (слева) и ^{125}Te (справа) ЯМР-спектры комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$) в D_2O в присутствии различного количества γ -CD.

Таким образом, с помощью ЯМР было продемонстрировано более сильное взаимодействие цианидных кластерных комплексов с γ -CD, в сравнении с его меньшими по размерам аналогами, что, по-видимому, указывает на лучшее соответствие размеров комплексов и внутренней полости γ -CD.

3.1.4.3. Исследование окислительно-восстановительных свойств

ЦВА исследования также были проведены для системы с γ -CD. В частности, был обнаружен сдвиг кривой ЦВА для тио-комплекса (Рис. 43А), причем степень смещения значительно больше, чем наблюдалось ранее для меньших циклодекстринов. С другой стороны, было найдено абсолютно другое влияние CD на ЦВА кривые комплексов с $\text{Q} = \text{Se}$ и Te (Рис. 43Б и В). При увеличении концентрации хозяина в растворе происходило одновременно появление нового сигнала окисления комплекса при меньших потенциалах (относящегося к соединению включения), и уменьшение сигнала для свободного комплекса. Более того, процесс окисления становится необратимым, а изменения в кривых останавливаются при достижении 2 эквивалентов CD в растворе. Однако, токи анодных пиков линейно зависят от квадратного корня скорости развертки (Рис. П14). Такое наблюдение указывает на то, что окислительный процесс все ещё быстрый в присутствии γ -CD и контролируем диффузией, в то время как обратное восстановление становится очень медленным во временной шкале эксперимента или полностью необратимым.

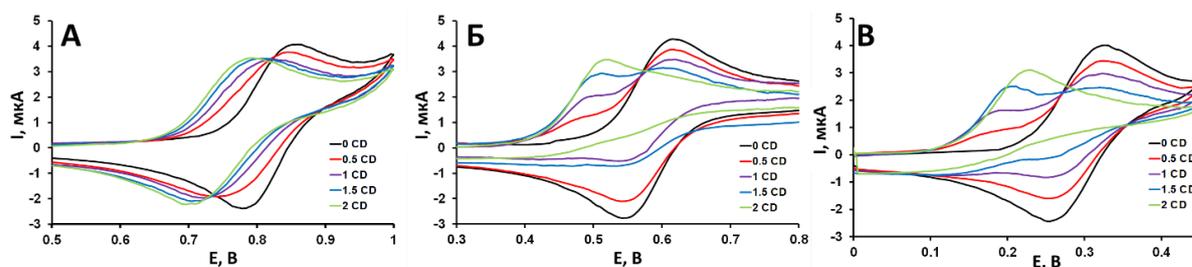


Рис. 43. Кривые ЦВА комплексов $K_4[Re_6Q_8](CN)_6$, где Q = S (А), Se (Б), Te (В), в присутствии различного количества γ -CD в 0,025 М $HClO_4$.

Таким образом, такое окислительно-восстановительное поведение хорошо согласуется с медленным образованием/диссоциацией соединений по типу гость-хозяин.

Полученные данные хорошо согласуются с ЯМР исследованиями и дополняют их, в особенности схожая лабильная система со смещением сигналов для Q = S и “замороженная” система с появлением новых сигналов для Q = Te. Комплекс с селеном в кластерном ядре в данном случае комбинирует две системы: лабильная по данным ЯМР и “замороженная” по данным ЦВА, что, по-видимому, может быть предпосылкой разного взаимодействия комплексов с 24 и 23 КВЭ с γ -CD.

Как и для меньших по размерам циклодекстринов, из кривых ЦВА могут быть оценены константы взаимодействия окисленных комплексов с γ -CD. Так, аналогично системам с α - и β -CD, в случае тио-комплекса наблюдалось смещение кривых ЦВА даже при добавлении 50 эквивалентов γ -CD (Рис. 44А). Наблюдаемый потенциал полуволны линейно зависит от pCD , а тангенс угла наклона близок к 59 мВ (Рис. 44Б). Используя вышеописанную теорию, была оценена глобальная константа комплексообразования β'_2 , которая составила $2.2 \cdot 10^7 M^{-2}$, что на порядок выше, чем для комплексов с α - и β -CD. Поскольку для комплексов с Q = Se и Te процесс становится необратимым с увеличением количества γ -CD, а также возможно образование как 1:1, так и 1:2 соединений (по данным ИКТ описанным ниже), проанализировать можно только кривые с минимальным содержанием циклодекстрина.

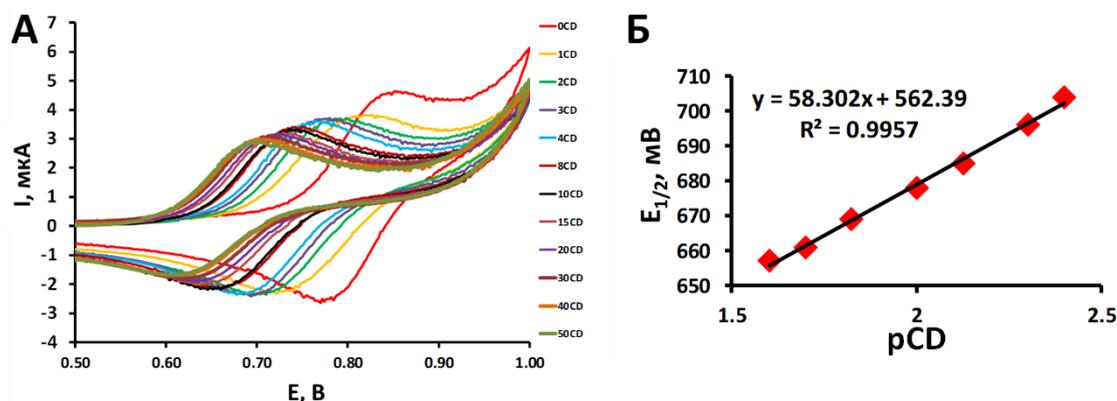


Рис. 44. Кривые ЦВА $K_4[Re_6S_8](CN)_6$ в присутствии различного количества γ -CD (А) и линейная зависимость потенциала полуволны от pCD (Б).

Так, при введении 0,5 эквивалентов CD в раствор, новый анодный пик должен соответствовать в основном ОВ процессу для “замороженных” систем 1:1 (уравнение 6).



Используя уравнение Нернста, можно оценить константу устойчивости ($K'_{1:1}$) соединений включения окисленного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$) в γ -CD из уравнения 7, где E_a^0 и E_a^{CD} потенциалы анодных пиков в отсутствии и присутствии CD, а $K_{1:1}$ – константа образования соединения 1:1 комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$) с γ -CD (из данных ИКТ).

$$E_a^0 = E_a^{\text{CD}} + 0.059 \text{ Log} \frac{K'_{1:1}}{K_{1:1}} \quad (7)$$

Так, $K'_{1:1}$ для $\text{Q} = \text{Se}$ и Te составили $2,4 \cdot 10^5$ и $1,0 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$, соответственно. Полученные значения констант, как и смещение кривых ЦВА в сторону меньших потенциалов, указывают на большее сродство окисленных комплексов к γ -CD и образование прочных комплексов в водных растворах, в сравнении с восстановленными формами.

3.1.4.4. Исследование люминесцентных свойств

Поскольку для систем с γ -CD наблюдалось образование наиболее прочных комплексов, что кардинально изменяло ОВ свойства комплексов, было дополнительно изучено влияние CD на люминесцентные свойства в водном растворе. Электронные спектры поглощения кластерных комплексов незначительно изменялись в присутствии циклодекстрина (Рис. П15), что говорит о неизменности природы возбуждённого состояния.

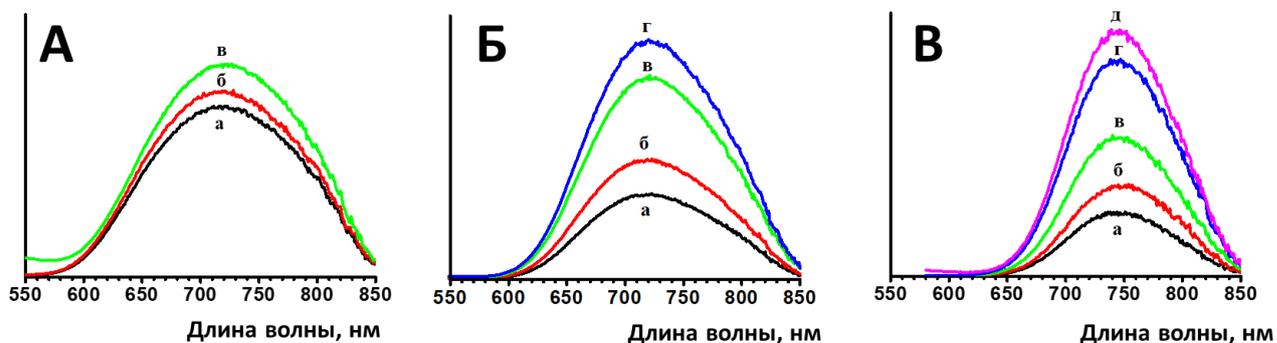


Рис. 45. Спектры люминесценции комплексов $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]$ ($\text{Q} = \text{S}$ (А), Se (Б), Te (В)) ($\text{C} = 0,08 \text{ mM}$) в аэрированном (а) и деаэрированном (б) водном растворе и в присутствии различного количества γ -CD (5,1 mM ($\text{Q} = \text{S}$); 2,8 и 5,4 mM ($\text{Q} = \text{Se}$); 0,1, 0,4 и 5,0 mM ($\text{Q} = \text{Te}$)) (в,г,д).

Кластерные комплексы рения и их соединения включения имеют спектр люминесценции в видимой и ближней ИК (Рис. 45) областях спектра с почти одинаковыми максимумами эмиссии (в рамках одного внутреннего лиганда), что подтверждает отсутствие влияния CD на триплетное состояние комплексов. Во всех случаях наблюдалось увеличение интенсивности люминесценции и фотофизических характеристик при добавлении γ -CD (Табл. 1).

Фотофизические характеристики комплексов $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ в воде при комнатной температуре

Q	$\Phi^{[a]}$ [17]	$\Phi^{CD[a]}$	$\tau_0/мкс^{[a]}$	$\tau/мкс^{[6]}$	$\tau_0^{CD}/мкс^{[a]}$	$\tau^{CD}/мкс^{[6]}$
S	0,009	< 0,01	1,17	1,06	1,27	1,15
Se	0,015	0,03	2,12	1,50	4,25	2,53
Te	0,004	0,01	0,43	0,34	0,75	0,69

Φ – квантовый выход люминесценции свободного комплекса, Φ^{CD} – квантовый выход люминесценции в присутствии γ -CD (> 5 мМ), τ_0 и τ – времена жизни люминесценции, τ_0^{CD} и τ^{CD} – времена жизни люминесценции в присутствии γ -CD (> 20 мМ). ^[a]Деаэрированный раствор. ^[6]Аэрированный раствор.

Изменения были незначительны для тио-комплекса, что согласуется с другими методами, указывающими на слабый характер взаимодействия. Напротив, для соединений, где Q = Se или Te, происходит значительное изменение характеристик. Такое наблюдение, в первую очередь, объясняется уменьшением контакта комплексов с молекулами воды вследствие включения во внутреннюю полость CD, что, следовательно, уменьшает передачу энергии возбужденных состояний комплексов в колебательные моды H₂O, приводящую к обширной безызлучательной дезактивации [29]. С другой стороны, такое включение также защищает от другого источника тушения люминесценции – молекулярного кислорода (Табл. 1).

Для лучшего представления эффекта экранирования от молекулярного кислорода сравним значения $1-(\tau/\tau_0)$, которые указывают на фракцию триплетного состояния, тушение которой произошло с помощью кислорода. Для тио-комплекса с γ -CD это значение составило 9%, что не сильно отличается от свободного комплекса. Для $[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]^{4-}$ фракция увеличилась с 29 до 40 %, в то время как для $[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]^{4-}$ произошло падение с 21 до 8%. Эти эффекты хорошо отражают тот факт, что, хотя образование комплексов включения увеличивает время жизни триплетных состояний, способствуя тем самым увеличению доли их тушения кислородом, оно также сопровождается затруднением диффузии, что приводит к снижению тушения триплетных состояний кислородом. В случае $[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]^{4-}$ увеличение времени жизни вносит больший вклад, чем уменьшение диффузии соединения включения. Для комплекса $[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]^{4-}$ с γ -CD увеличение времени жизни ограничено из-за дезактивации возбужденных состояний за счет внутреннего преобразования и не может компенсировать более медленную диффузию, что приводит к уменьшению доли триплетных состояний, тушение которой произошло с помощью кислорода.

Таким образом, было показано, что люминесцентные свойства могут быть изменены при включении кластерного комплекса в циклодекстрин, что важно для возможного применения таких систем в качестве агентов для биовизуализации.

3.1.5. Сравнительное исследование системы CD и $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te)

Помимо вышеописанных методов характеристики систем с циклодекстринами, в настоящей работе использовались другие растворные методы анализа, такие как масс-

спектрометрия, изотермическое калориметрическое титрование и круговой дихроизм. Однако, их представление целесообразно приводить для всех комбинаций «кластерный комплекс – циклодекстрин» в сравнении друг с другом.

3.1.5.1. Масс-спектрометрия

В первую очередь, масс-спектры были получены для растворенных в воде кристаллов соединений включения. Во всех случаях были найдены сигналы соединений с CD в соотношении 1:1 или 1:2 (Рис. П16-П24 и Табл. ПЗ-П8), что подтверждает существование комплексов в растворе даже при низких концентрациях. Стоит отметить, что наблюдаемое уменьшение заряда комплекса во многих масс-спектрах можно объяснить окислением соединения в ходе ионизации раствора. Однако, так называемая конкурентная масс-спектрометрия является более интересным экспериментом. В литературе описаны исследования, в ходе которых в раствор хозяина добавляют два разных гостя и сравнивают интенсивности полученных сигналов соединений включения [334]. Основываясь на полученных результатах, делаются выводы о том, какой гость более предпочтителен для комплексообразования с хозяином. В настоящей работе был проведен обратный эксперимент, а именно введение всех циклодекстринов (α , β и γ , 2 эквивалента каждый) одновременно в водный раствор цианидного кластерного комплекса. Было найдено, что $\{[Re_6S_8](CN)_6\}^{4-}$ образует соединение 1:1 со всеми CD ($\{[Re_6S_8](CN)_6\}(\alpha-CD)\}^{3-}$ ($m/z = 833,93$), $\{[Re_6S_8](CN)_6\}(\beta-CD)\}^{3-}$ ($m/z = 887,94$) и $\{[Re_6S_8](CN)_6\}(\gamma-CD)\}^{3-}$ ($m/z = 941,97$)) с приблизительно одинаковой интенсивностью сигналов (Рис. 46 и Табл. П9).

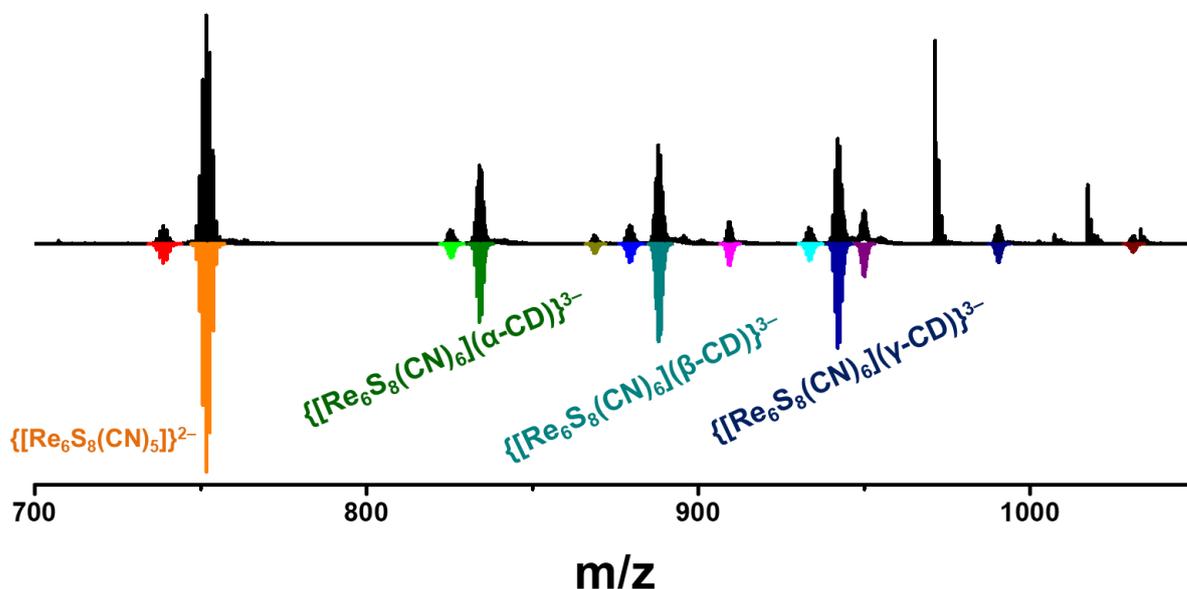


Рис. 46. Фрагмент масс-спектра комплекса $\{[Re_6S_8](CN)_6\}^{4-}$ в присутствии двух эквивалентов каждого циклодекстрина (α , β и γ).

В случае комплекса с селеном в кластерном ядре наблюдались формы с β - и γ -CD ($\{[Re_6Se_8](CN)_6\}(\beta-CD)\}^{3-}$ ($m/z = 1013,78$) и $\{[Re_6Se_8](CN)_6\}(\gamma-CD)\}^{3-}$ ($m/z = 1067,79$)), для которых интенсивность сигнала с γ -CD была в два раза больше, чем для β -CD, а также отсутствовали какие-либо формы с меньшим по размеру α -CD (Рис. П25 и Табл. П10). В

свою очередь, для комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ были найдены только формы с γ -CD ($(\{\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6\}(\gamma\text{-CD})\}^{3-} (m/z = 1197,10))$ (Рис. П26 и Табл. П11). Полученные результаты указывают на способность меньшего по размеру комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ образовывать соединения включения со всеми циклодекстринами, в то время как комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ предпочтительнее взаимодействуют с γ -CD, что хорошо согласуется с ранее описанными результатами РСА и ЯМР спектроскопии.

3.1.5.2. Изотермическое калориметрическое титрование

ИКТ является очень информативным методом для исследования систем с циклодекстрином. Так были определены термодинамические параметры: энтальпия ($\Delta_r H^*$), энтропия ($\Delta_r S^*$) и энергия Гиббса ($\Delta_r G^*$), а также константа связывания (K) цианидных кластерных комплексов рения $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ со всеми циклодекстринами (Табл. 2). Заметим, что данные не удалось получить для ряда систем: $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и α - или β -CD, $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и α -CD, поскольку при проведении эксперимента не было обнаружено значительного нагрева, что свидетельствует об отсутствии сильного супрамолекулярного взаимодействия. Для систем с γ -CD обработка данных производилась, используя модель образования соединения включения в две стадии (1:1 и 1:2), за исключением тимо-комплекса, для которого вторая стадия (1:2) была незначительна. Во всех остальных случаях использовалась модель образования соединения включения в одну стадию (1:1).

Т а б л и ц а 2

Константы связывания (K) кластерных комплексов рения $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и циклодекстринов и их термодинамические параметры при 298 К

CD	Q	Стадия	K, M ⁻¹	$\Delta_r H^*$, кДж/моль	$T\Delta_r S^*$, кДж/моль	$\Delta_r G^*$, кДж/моль
α -CD	S	1:1	727	-40,6	-24,3	-16,3
	Se	1:1	-	-	-	-
	Te	1:1	-	-	-	-
β -CD	S	1:1	884	-40,6	-23,8	-16,8
	Se	1:1	749	-27,4	-11,0	-16,4
	Te	1:1	-	-	-	-
γ -CD	S	1:1	900	-63,2	-46,4	-16,8
		1:2	1500	-30,4	-12,3	-18,1
	Se	1:2	300	-56,5	-42,7	-13,8
		1:1	37700	-25,3	+0,8	-26,1
	Te	1:2	12700	-51,0	-27,7	-23,4

Так, в первую очередь, самое сильное взаимодействие было найдено для соединений $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ с γ -CD. Значительно ниже константы были получены для $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и γ -CD. Все остальные системы показали сравнимые результаты, указывающие на слабое взаимодействие в растворе. Полученные данные прекрасно согласуются со всеми ранее описанными методами анализа.

Все взаимодействия с CD движимы энтальпией, однако одновременно с этим имеют отрицательные значения энтропии. Более того, для исследуемых систем наблюдается близкая к линейной зависимость энтальпии от энтропии, что хорошо известно в литературе как энтальпийно-энтропийная корреляция (Рис. 47). Таким образом, наблюдаемые значения энтальпии компенсируют негативные значения энтропии, образующиеся вследствие удаления сольватных молекул комплексов при их включении в CD. Такое наблюдение указывает на хаотропный эффект кластерных анионов, по аналогии с ранее описанными додекаборатными кластерами [279]. Заметим, что энтальпия образования соединения включения уменьшается с увеличением размера внутреннего лиганда. Однако, такая тенденция прямо противоположна тому, что наблюдали авторы работы [279] для соединений $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ ($X = Cl, Br, I$), которые логически обосновали такое поведение увеличением дисперсионных взаимодействий. Такое явное несоответствие означает, что в сольватации октаэдрических кластерных комплексов рения в основном участвуют шесть терминальных циано-лигандов, а не восемь внутренних Q лигандов.

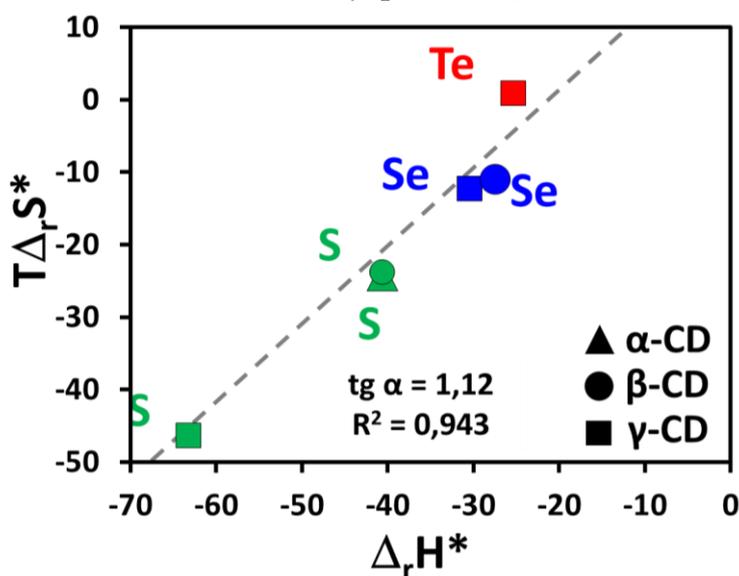


Рис. 47. Энтальпийно-энтропийная корреляция для всех систем кластерный комплекс рения – циклодекстрин, учитывая только образование соединений 1:1.

Так, с увеличением донорной способности Q лигандов к Re, ослабляется Re-C σ -связь, что увеличивает полярность связи {C-N}, что, следовательно, усиливает электростатические взаимодействия с молекулами воды сольватной сферы. Таким образом, хаотропный эффект уменьшается в ряду S, Se, Te и является одной из движущих сил образования соединений включения.

С другой стороны, тио-комплекс взаимодействует со всеми циклодекстринами примерно с одинаковой константой связывания, а комплексы с селеном и теллуром в кластерном ядре взаимодействуют предпочтительно с γ -CD. Такие наблюдения указывают на другой фактор взаимодействия с CD – соответствие размеров гостя и полости хозяина. Для лучшего представления введем геометрический параметр соответствия гостя и

хозяина (R), соответствующий соотношению между средней диагональю грани куба Q_8 и средним внутренним диаметром CD (Рис. 48).

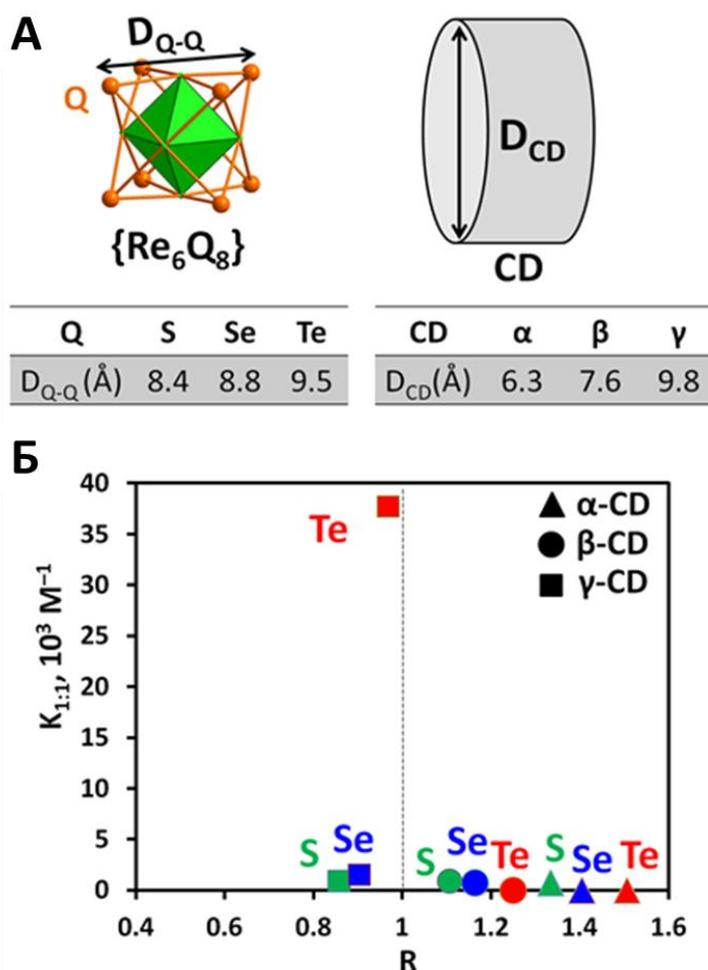


Рис. 48. Схематическое представление, показывающее структурные параметры, использованные для расчета R, определенного из следующего уравнения: $R = D_{Q-Q} / D_{CD}$ (A). Константа связывания в зависимости от параметра соответствия гостя и хозяина (B).

В зависимости от системы гость-хозяин значения параметра R варьируются от 0,82 до 1,5, включая значение $R = 1$, которое, как ожидается, будет соответствовать наилучшему соответствию гость-хозяин. На самом деле, теллур-содержащий комплекс с γ -CD характеризуется значением R, наиболее близким к значению 1 ($R = 0,97$), в то время как эта супрамолекулярная система демонстрирует самое высокое значение $K_{1:1}$ (Рис. 48). Следует отметить, что по обе стороны от значения $R = 0,97$ все системы демонстрируют очень низкие значения $K_{1:1}$ в диапазоне от 1000 до нуля. Например, сопоставление среднего размера между β -CD и Se ($R = 1.16$) и производными S ($R = 1.10$) приводит к низким значениям констант $K_{1:1}$ ($K_{1:1} < 1000$). Таким образом, существование соединений включения в основном зависит от двух факторов – хаотропный эффект и соответствие размеров.

Отметим, что есть и другие факторы, как, например, различные взаимодействия циклодекстрина как с внутренними, так и с внешними лигандами комплексов, а также симметрия гостя и хозяина, однако, их доля в процессе включения, по всей видимости,

значительно ниже. Так, для тио-комплекса наибольший вклад в образование соединений включения вносит хаотропный эффект и не наблюдается предпочтительности образования комплекса с тем или иным CD. Однако, из-за несоответствия размеров, во всех случаях константы образования соединений включения достаточно малы. С другой стороны, менее хаотропные комплексы с $Q = Se$ или Te , взаимодействуют только с большим по размеру циклодекстрином, что говорит о большем влиянии соответствия размеров, и в этом случае образуются наиболее прочносвязанные соединения включения.

3.1.5.3. Круговой дихроизм

Индукцированный циркулярный дихроизм обычно наблюдается, когда ахиральный гость сильно взаимодействует с хиральным хозяином, таким как циклодекстрины [312], наночастицы диоксида кремния [335] или белки [336]. Исследования кругового дихроизма проводились в водных растворах, содержащих $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ и большой избыток CD. Спектр КД $[Re_6Te_8(CN)_6]^{4-}$ в присутствии γ -CD содержит интенсивный отрицательный сигнал Коттона при 212 нм, интенсивный положительный сигнал, расположенный при 228 нм, и два слабых и широких отрицательных сигнала при 248 и 300 нм (Рис. 49). С другой стороны, в присутствии α - и β -CD сигналы в спектрах КД не были обнаружены (Рис. 49).

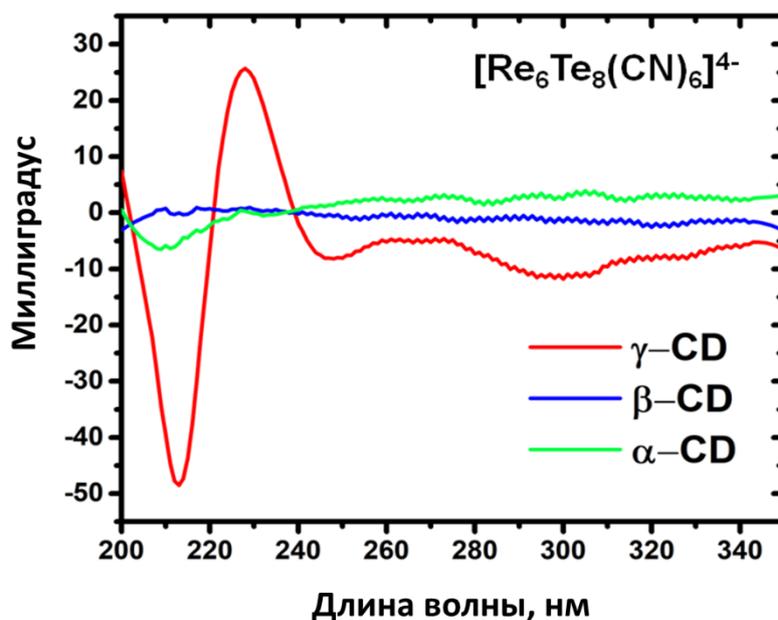


Рис. 49. Сравнение спектров кругового дихроизма для комплекса $[Re_6Te_8(CN)_6]^{4-}$ в присутствии избытка циклодекстринов.

В случае комплекса $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ наблюдается схожая картина: отсутствие сигналов при добавлении α - и β -CD и два интенсивных сигнала Коттона при 215 нм (отрицательный) и 237 нм (положительный) (Рис. П27). Другая ситуация наблюдается для тио-комплекса, для которого присутствуют только слабые положительные сигналы на 224 и 281 нм (Рис. П28), а в присутствии α - и β -CD, также, как и для $Q = Se, Te$, не были обнаружены сигналы.

Исследование кругового дихроизма показывает, что придание хиральности циклодекстрином кластерным комплексам четко коррелирует с силой и специфичностью взаимодействий гость-хозяин в растворе. Фактически, придание хиральности требует глубокого включения, и поэтому происходит исключительно в присутствии наибольшего циклодекстрина (γ -CD). Такое наблюдение может способствовать потенциальному применению в энантиоселективных каталитических процессах, поскольку известно, что ОМК являются эффективными катализаторами [23,30,31,226].

3.1.6. Взаимодействие γ -CD с окисленным $\{Re_6Se_8\}(CN)_6\}^{3-}$

Как было ранее показано, при исследовании ОВ свойств кластерных комплексов с циклодекстринами наблюдалась тенденция смещения сигналов в сторону меньших потенциалов. Обработка полученных данных и проведение дополнительных расчетов, привели нас к выводу, что окисленные комплексы обладают большим сродством к циклодекстринам, чем восстановленные. Поэтому, было предложено получить окисленный комплекс $\{Re_6Se_8\}(CN)_6\}^{3-}$ в индивидуальном виде и изучить его взаимодействие с γ -CD.

Так, при обработке кластерного комплекса $K_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$ раствором брома в ацетонитриле был получен окисленный комплекс $K_3[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$ (23 КВЭ). Последующее растворение комплекса в этаноле и упаривание досуха позволяет получить соединение $K_3[\{Re_6Se_8\}(CN)_6] \cdot EtOH$ в чистом виде. Состав соединения был подтвержден элементным анализом. Более того, с помощью ЦВА с вращающимся электродом, было показано, что полученное соединение является полностью окисленным комплексом (Рис. 50).

Следующим этапом было смешивание полученного комплекса с γ -CD в соотношении 1:1 и 1:3 в воде. Последующее упаривание растворов привело к кристаллическим продуктам $K_3[\{Re_6Se_8\}(CN)_6] @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot K_3[\{Re_6Se_8\}(CN)_6] \cdot 23H_2O$ (12) и $K_3[\{Re_6Se_8\}(CN)_6] @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 33H_2O$ (13), соответственно, строение которых будет рассмотрено ниже. Состав соединений был подтвержден элементным анализом, а ИК-спектры содержат все необходимые полосы колебаний комплекса рения и циклодекстрина (Рис. П29), что хорошо согласуется с данными РСА. Отметим, что смешивание в соотношении 1:2 чаще всего приводит к кристаллизации продукта 13.

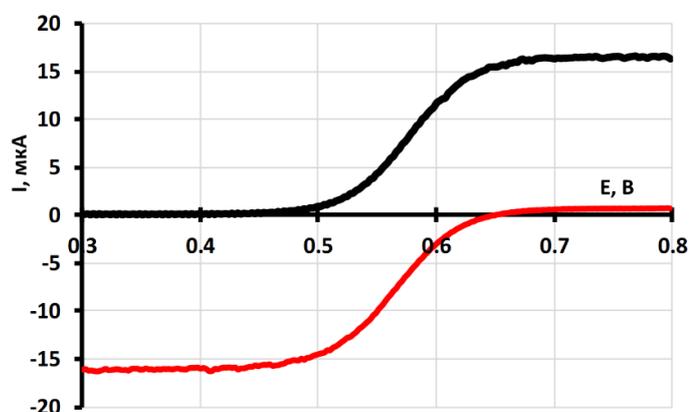


Рис. 50. ЦВА кривые комплексов $K_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$ (черный) и $K_3[\{Re_6Se_8\}(CN)_6] \cdot EtOH$ (красный), полученные, используя вращающийся рабочий электрод.

3.1.6.1. Описание кристаллических структур

Перейдем к рассмотрению полученных кристаллических структур окисленного комплекса с γ -CD. Соединение **13** (пр. гр. $I422$) изотипно ранее описанному $K_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6\}(\gamma-CD)_2] \cdot (\gamma-CD) \cdot 40H_2O$ (**10**) и представляет собой соединение включения кластерного комплекса рения в CD в соотношении 1:2, а также один сокристаллизованный γ -CD. Однако, проведение реакции в недостатке циклодекстрина привело к новой организации. Соединение **12** (пр. гр. $P2_12_12$) также представляет собой соединение включения кластерного комплекса рения в CD в соотношении 1:2 (Рис. 51А), с которым дополнительно взаимодействует сокристаллизованный окисленный комплекс через катионы калия (Рис. 51Б).

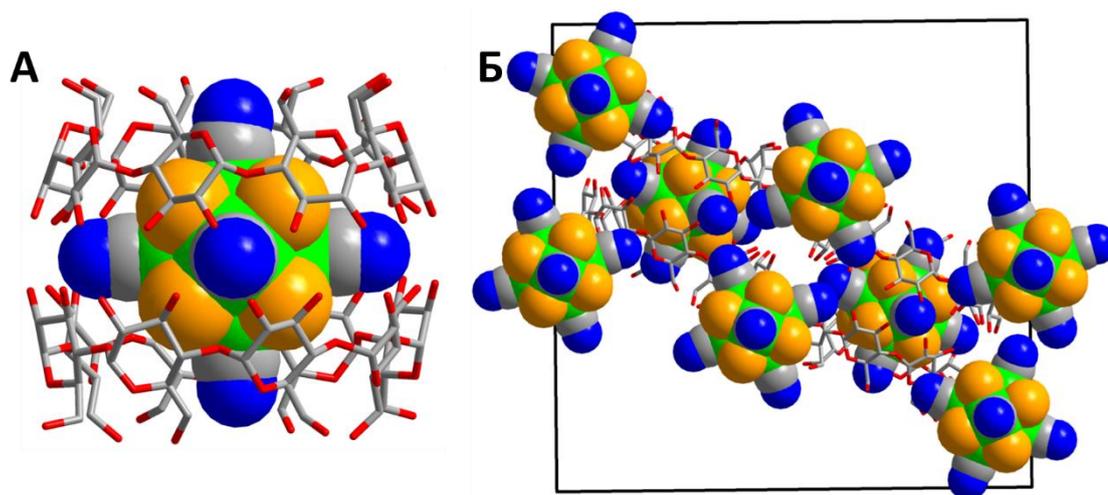


Рис. 51. Фрагменты кристаллической структуры соединения **12**. Соединение включения 1:2 (А); упаковка соединений включения и свободного кластерного комплекса (Б).

Re – зеленый, Se – оранжевый, O – красный, C – серый, N – синий.

Калий, водород и молекулы воды не изображены.

В структуре наблюдаются схожие водородные связи в соединении включения между кластерным комплексом и CD, а также между двумя CD, как и для соединения **10**. Соединения включения связаны через катионы калия как между собой ($K \cdots O \sim 2,7 \text{ \AA}$), так и с соседними свободными кластерными комплексами ($K \cdots O \sim 2,7-2,9 \text{ \AA}$ и $K \cdots N \sim 2,8-3,2 \text{ \AA}$). Финальное соотношение КК:CD в соединении **12** составляет 1:1, что соответствует исходно заданному соотношению реагентов. Отметим, что проведение подобной реакции для $K_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$ не приводило к каким-либо новым продуктам, что указывает на разное поведение соединений с γ -CD в растворе.

3.1.6.2. Исследование системы растворными методами

Взаимодействие окисленного кластерного комплекса и γ -CD изучали в растворе с помощью ЯМР-спектроскопии, изотермического калориметрического титрования и ЦВА. Так, в первую очередь было проведено ЯМР титрование циклодекстрина кластерным комплексом $K_3[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$, которое показало отличные от системы $K_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$ с γ -CD результаты (Рис. 52). В то время как для восстановленного

комплекса наблюдалось смещение сигналов, в случае окисленного кластерного комплекса появляются новые сигналы, относящиеся к соединению включения. Таким образом, наблюдается переход от лабильной системы к “замороженной”, что чаще всего свидетельствует о более прочной ассоциации гостя и хозяина.

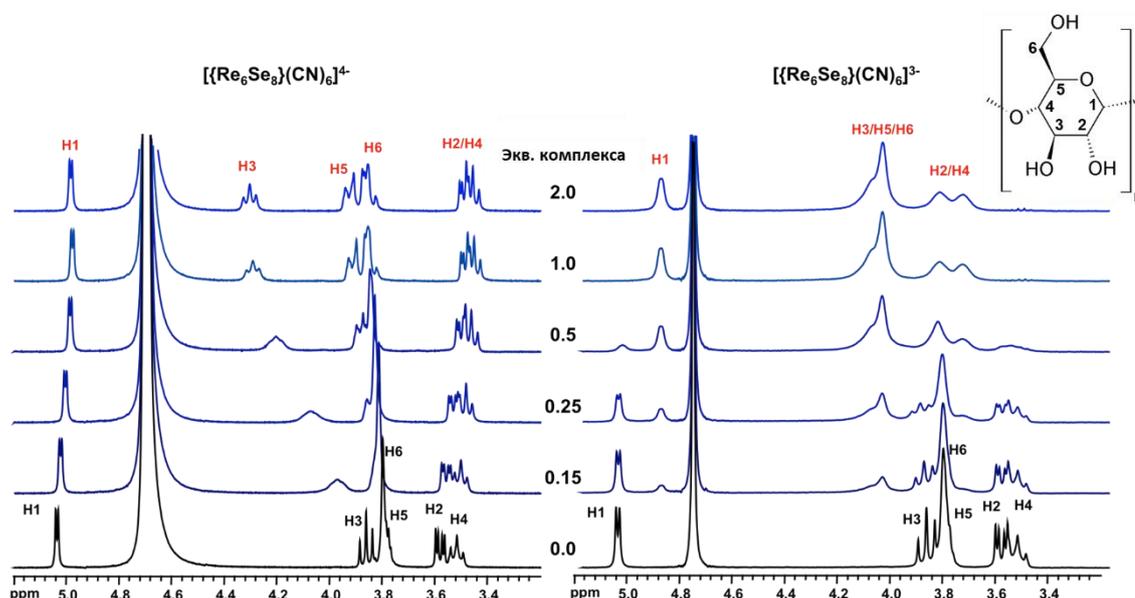


Рис. 52. Фрагменты ^1H ЯМР-спектров γ -CD в D_2O в присутствии различного количества комплекса $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ (слева) и $\text{K}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ (справа). Концентрация CD = 4 мМ.

Более того, все сигналы протонов CD сильнее подвержены влиянию окисленного комплекса, а также сильно уширены. Заметим, что изменения в спектрах останавливаются при достижении отношения 1:1. Таким образом, ЯМР титрование подтверждает более сильное взаимодействие окисленного комплекса с γ -CD, чем не окисленного.

Уширение линий, наблюдаемое в спектрах, может быть обусловлено как ограниченными движениями в “замороженном” комплексе, так и дипольным взаимодействием с неспаренным электроном в окисленном кластерном комплексе. Поэтому, были проведены измерения времен релаксации (T_1 и T_2) протонов циклодекстрина в присутствии и без кластерных комплексов (Табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Время релаксации T_1 и T_2 (мс) протонов γ -CD в отсутствии и в присутствии 4 эквивалентов кластерных комплексов

	Система	Протоны γ -CD					
		H1	H2	H3	H4	H5	H6
T_1 ^[a]	Свободный γ -CD	700	1120	1410	650	460	410
	γ -CD + $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$	640	1100	1330	680	540	310
	γ -CD + $\text{K}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$	300	120	20	210	32	110
T_2 ^[б]	Свободный γ -CD	291	304	308	299	222	194
	γ -CD + $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$	255	283	280	248	220	135
	γ -CD + $\text{K}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$	113	54	42	67	44	57

[a] Точность измерения около 5-10%; [б] Точность измерения около 2-4%.

Времена релаксации T_1 и T_2 протонов CD незначительно уменьшаются при комплексообразовании с $K_4[Re_6Se_8(CN)_6]$, тогда как при добавлении окисленного комплекса наблюдается резкое уменьшение времен, особенно для протонов H3 и H5, находящихся во внутренней полости. Предполагается, что в соединении включения эти протоны находятся в тесном контакте с комплексом, что сокращает скорость их релаксации. Эти результаты также подтверждают существование окисленной формы комплекса в водном растворе в виде соединения с CD.

ИКТ было использовано для количественной оценки термодинамических параметров процессов образования соединений включения окисленного комплекса с γ -CD (Табл. 4). Из полученных данных видно, что при удалении одного электрона (переход от 24 к 23 КВЭ) происходит значительное увеличение констант комплексообразования: на два порядка для $K_{1:1}$ и на один порядок для $K_{1:2}$.

Т а б л и ц а 4

Константы связывания (K) кластерных комплексов рения $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4+}$ и $[Re_6Se_8(CN)_6]^{3-}$ с γ -CD и термодинамические параметры при 298 К

Комплекс	Стадия	K, M^{-1}	$\Delta_r H^*,$ кДж/моль	$T\Delta_r S^*,$ кДж/моль	$\Delta_r G^*,$ кДж/моль
$K_4[Re_6Se_8(CN)_6]$	1:1	1500	-30,4	-12,3	-18,1
	1:2	300	-56,5	-42,7	-13,8
$K_3[Re_6Se_8(CN)_6]$	1:1	224500	-48,2	-17,7	-30,5
	1:2	2100	-20,9	-2	-19,0

Значения энтальпии и энтропии в данной системе больше, что говорит о более сильном хаотропном эффекте. При удалении одного электрона с комплекса не происходит значительных изменений в размере соединения, т.е. соответствие размеров комплекса и CD остается на том же уровне. Однако, в ходе окисления изменяется заряд комплекса – он становится ниже и, следовательно, плотность заряда тоже уменьшается, что играет большую роль для сольватного и хаотропного эффектов. Чем ниже плотность заряда, тем меньше будет образовываться упорядоченных связей с сольватными молекулами воды, что увеличивает эффект разрушения структуры воды, а значит увеличивает хаотропный характер кластерного комплекса. Таким образом, значительное увеличение констант связывания обусловлено увеличением хаотропного характера комплекса и его вклада в образование соединения включения, что дополнительно подтверждает присвоение такого свойства кластерным комплексам рения.

Используя полученные константы, можно рассчитать распределение форм в растворе и сравнить с данными ЯМР эксперимента, для которого по изменению интегралов сигналов протонов H1 свободного циклодекстрина и соединения включения также можно получить информацию о соотношении форм в растворе (Рис. 53). Из полученных данных хорошо видно, что результаты ИКТ и ЯМР хорошо сходятся, а наблюдаемый сигнал для

соединения включения на ^1H ЯМР-спектрах относится к обеим формам с CD (1:1 и 1:2). Также, расчетные данные хорошо соотносятся с тем фактом, что в спектрах ЯМР изменения сигналов останавливаются при достижении соотношения 1:1.

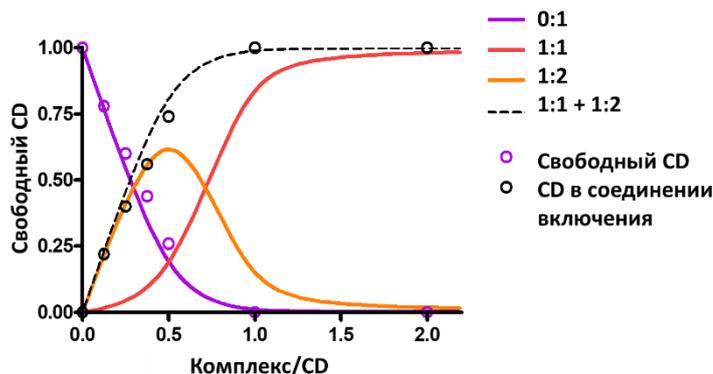


Рис. 53. Распределение форм CD в растворе, как функция изменения содержания циклодекстрина в растворе от соотношения окисленный комплекс:CD при фиксированной концентрации CD (4 мМ). Точками показаны данные из ЯМР, а линиями расчетные кривые из данных ИКТ.

Система окисленный КК: γ -CD была изучена с помощью ЦВА. Полученные данные представлены на Рис. 54 в сравнении с результатами для не окисленного комплекса. По аналогии с не окисленным комплексом, при добавлении γ -CD в раствор происходит уменьшение интенсивности сигналов свободного комплекса. Однако, появление новых сигналов практически не наблюдается, поскольку процесс восстановления комплекса (от 23 к 24 КВЭ) становится необратимым. Такое наблюдение подтверждает очень медленный процесс восстановления (или даже отсутствие) комплекса в присутствии γ -CD во временных рамках эксперимента.

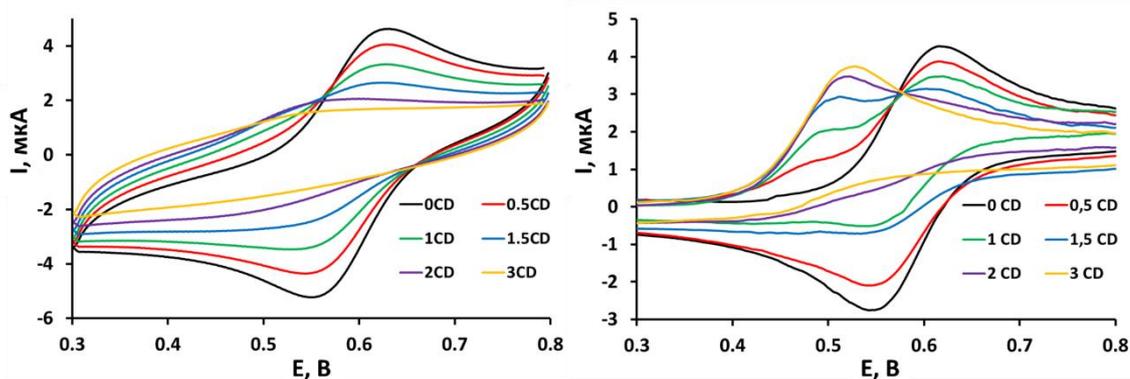


Рис. 54. ЦВА кривые комплекса $\text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\}$ (слева) и $\text{K}_4\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\}$ (справа) в присутствии различного количества γ -CD.

В заключение стоит отметить практическую важность такого различия в процессах комплексообразования не окисленного и окисленного комплексов с γ -CD в водных растворах. Так, с одной стороны, окисленный комплекс (23 КВЭ) образует очень прочный комплекс с CD, причем в растворе не наблюдается обмена между свободной и комплексной формами (“замороженная” система). С другой стороны, не окисленный комплекс (24 КВЭ) образует менее прочный комплекс с CD и существует в виде лабильной системы в

растворе, т.е. частый обмен. Хорошо известно, что окисленный комплекс парамагнитный, а не окисленный обладает люминесцентными свойствами. Таким образом, можно представить использование окисленного комплекса с γ -CD в концепции про-лекарства (от англ. pro-drug), хорошо известной в литературе для соединений платины [337]. Основная идея этой концепции заключается в переходе биологически неактивного соединения в активное при попадании в клетку с помощью ОБ активных молекул – антиоксидантов. Так, в теории, окисленный комплекс с γ -CD, попадая в клетку, будет активно взаимодействовать с антиоксидантами, образуя комплекс с 24 КВЭ, который, как было хорошо продемонстрировано в литературе [29], перспективен с точки зрения ФДТ, т.е. способен образовывать синглетный кислород, приводя к гибели клеток. Более того, такой переход от окисленного комплекса к не окисленному будет сопровождаться уменьшением концентрации антиоксидантов в клетке, что будет способствовать увеличению генерации активных форм кислорода, что может увеличить фотодинамический эффект. Для возможности проведения подобного эксперимента в будущем, в первую очередь, необходимо продемонстрировать, что окисленный комплекс с γ -CD легко восстановить. Для этого был проведен дополнительный эксперимент, в ходе которого к раствору соединения включения $K_3\{[Re_6Se_8(CN)_6]@(\gamma-CD)_2\} \cdot (\gamma-CD) \cdot 33H_2O$ (**13**) добавляли пошагово определенное количество аскорбиновой кислоты (АК, известный антиоксидант, присутствующий в живых организмах), а изменения в растворе детектировали с помощью электронных спектров поглощения по уменьшению сигнала окисленного комплекса (Рис. 55).

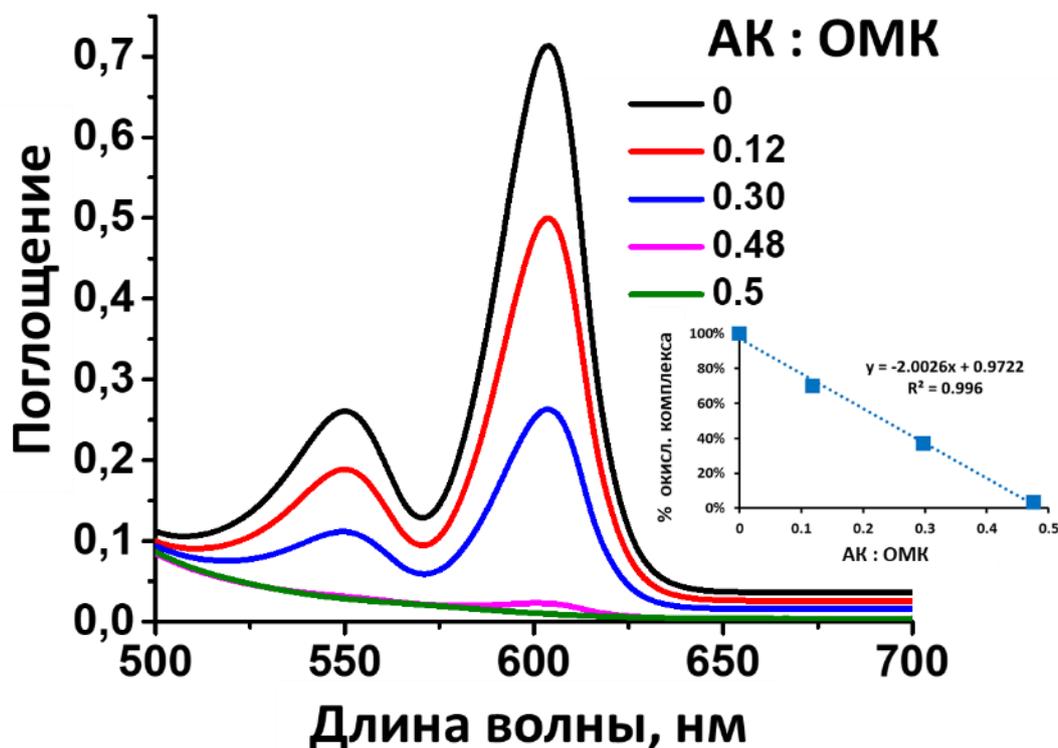


Рис. 55. ЭСП соединения **13** при добавлении различного количества аскорбиновой кислоты (АК).

Из полученных данных хорошо видно, что кластерный комплекс с 23 КВЭ сразу восстанавливается при добавлении аскорбиновой кислоты, а изменения в спектрах прекращаются при достижении 0,5 эквивалентов кислоты, что говорит о полном восстановлении комплекса, т.к. АК отдает два электрона за один элементарный ОВ процесс. Таким образом, данная система перспективна с точки зрения концепции про-лекарства и исследования в данном направлении будут проведены в последующих работах.

3.1.7. Выводы для системы CD и $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-/3-}$ ($Q = S, Se, Te$)

Система CD (α -, β - и γ -CD) – цианидные кластерные комплексы рения $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-/3-}$ ($Q = S, Se, Te$) была детально изучена различными физико-химическими методами. При растворении реагентов в воде и последующем упаривании раствора или проведении диффузии паров этанола в раствор, были получены кристаллические продукты, которые содержали сокристаллизованные с CD фрагменты без образования соединений по типу гость-хозяин (α -CD и $Q = Se, Te$) или соединения включения со слабыми взаимодействиями с первичной или вторичной гранью CD (β -CD и все комплексы, γ -CD/ α -CD и $Q = S$), или очень прочно связанные соединения включения с участием вторичной грани CD (γ -CD и $Q = Se, Te$), что было подтверждено PCA (11 новых структур). Более того, схожее поведение было обнаружено в водных растворах, используя широкий спектр таких методов, как ЯМР спектроскопия (как со стороны хозяина, так и со стороны гостя), ИКТ, масс-спектрометрия и др. Также, было продемонстрировано, что включение в циклодекстрины сильно влияет на свойства кластерных комплексов, в особенности на окислительно-восстановительные и люминесцентные. С помощью КД было показано, что с помощью циклодекстрина можно придать хиральные свойства кластерным комплексам. Все данные, полученные растворными методами, приводят к выделению двух основных факторов взаимодействия с CD, а именно: (1) соответствие размеров гостя и хозяина и (2) хаотропный характер гостя. Хаотропный эффект (разрушение структуры воды) комплексов вносит значительный вклад в образование соединений включения, однако, когда дополнительно наблюдается соответствие размеров, взаимодействие становится ещё более сильным. Хаотропный эффект был также подтвержден исследуя два комплекса, имеющих разные заряды (24 и 23 КВЭ), а именно $[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]^{n-}$ ($n = 3$ и 4). Размер данных соединений практически не отличается, однако из-за разного заряда сильно изменяется их взаимодействие с сольватной оболочкой. Таким образом, увеличение хаотропного эффекта без изменения размеров комплекса привело к увеличению констант связывания с γ -CD примерно в 1000 раз.

В итоге, такое детальное исследование систем, где варьировались как внутренние лиганды, так и размер циклодекстринов, дало нам большое количество информации о природе взаимодействия, и о способах его усиления. Более того, в дальнейшем планируется изучить биологические свойства полученных систем, в особенности прочно связанных комплексов с γ -CD, которые могут найти применение в качестве агентов для ФДТ, компьютерной томографии и т.п.

3.2. Трехкомпонентные системы с полиоксометаллатами

Как уже было показано выше, исследование включения ОМК в циклодекстрины представляет практический интерес для получения новых материалов для различных биомедицинских применений. Однако, данное направление не единственное для таких систем. Так, из литературных данных известно, что полиоксометаллаты – электрон-дефицитные соединения, способны образовывать соединения включения с CD. С другой стороны, в данной работе было показано, что октаэдрические металлокластерные комплексы – электрон-богатые соединения, тоже образуют комплексы с CD. Более того, зачастую взаимодействие ПОМ и ОМК происходит с разными гранями CD: с первичной и вторичной, соответственно. Поэтому, интерес представляет комбинирование таких соединений с помощью циклодекстрина для создания новых материалов для фотокаталитических применений, в особенности в реакциях образования водорода из воды.

Суть такого подхода можно представить следующим образом (Рис. 56): если в растворе или в твердом теле существует ОМК с ПОМ, соединенных с помощью CD, то можно предположить, что при возбуждении кластерного комплекса УФ или солнечным светом будет происходить перенос электрона с ОМК на ПОМ, который, в свою очередь, будет затем взаимодействовать с протоном из воды, образуя молекулярный водород. Затем, процесс может быть дальше зациклен за счет «жертвенных» молекул – доноров электронов, которые будут восстанавливать ОМК. Таким образом, подобная комбинация соединений может оказаться крайне перспективной для получения молекулярного водорода – альтернативного источника энергии.

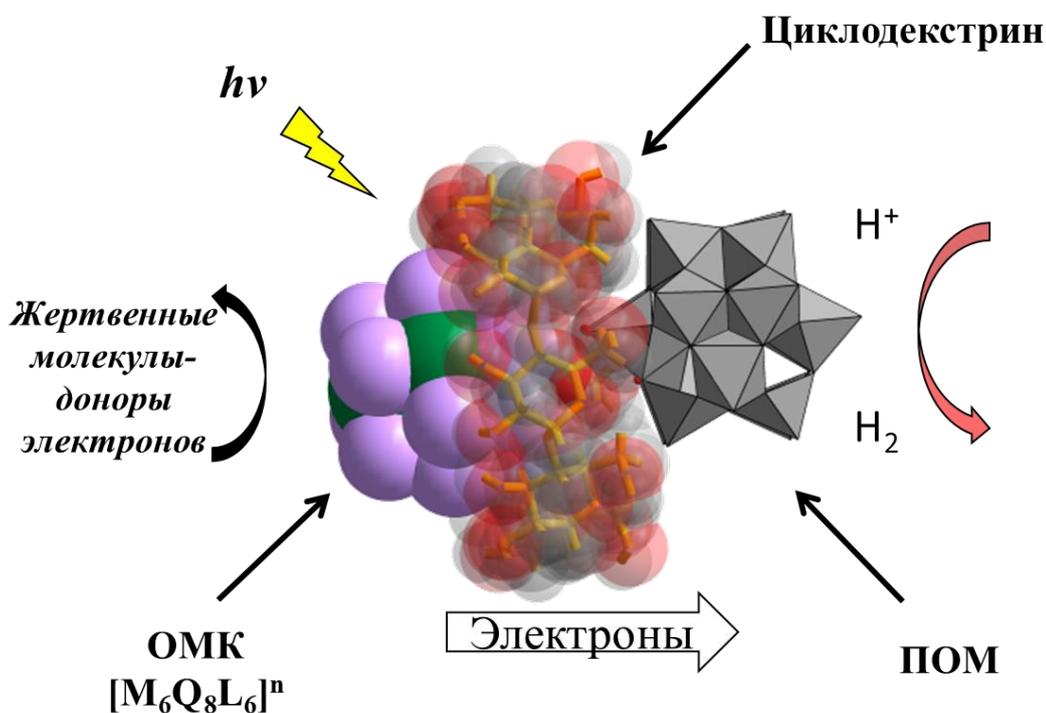


Рис. 56. Схема фотокаталитической реакции с применением соединений ПОМ-CD-ОМК.

Однако в первую очередь необходимо показать возможность комбинирования ОМК и ПОМ с помощью циклодекстрина. Именно изучению этого аспекта и посвящена данная часть диссертационной работы.

3.2.1. Система кластерные комплексы рения / γ -CD / $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$

Для иллюстрации возможности комбинирования ОМК и ПОМ были выбраны кластерные комплексы рения в качестве ОМК и анион типа Доусона в качестве ПОМ. Так, исследования в данных системах начали с логичного соединения комплексов с противоположными зарядами. При смешивании раствора кластерного комплекса рения $[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6]^{2+}$ ($Q = S, Se$) (полученного при растворении $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ в кислой среде) в 2М серной кислоте с водным раствором, содержащим $K_6[P_2W_{18}O_{62}]$ и γ -CD, в соотношении КК:CD:ПОМ = 2:2:1, происходило выпадение соединений $K_2[\{Re_6S_8\}(H_2O)_6]_2\{[P_2W_{18}O_{62}]@(\gamma-CD)_2\} \cdot 55H_2O$ (**14**) и $K_2[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_6]_2\{[P_2W_{18}O_{62}]@(\gamma-CD)_2\} \cdot 42H_2O$ (**15**). Поскольку при таком смешивании выпадение соединений происходит достаточно быстро, монокристаллы **14** и **15** были получены при медленном упаривании раствора, содержащего только один эквивалент КК вместо двух. Состав соединений был подтверждён элементным анализом, ТГА и ИК-спектроскопией (Рис. П30), и хорошо согласуется с результатами РСА, подробное описание которых приведено ниже.

Затем мы провели исследование взаимодействия анионных кластерных комплексов рения с ПОМ и CD. Так, при смешивании водных растворов КК рения $K_4[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]$ ($Q = Se, Te$), $K_6[P_2W_{18}O_{62}]$ и γ -CD в соотношении КК:CD:ПОМ = 1:2:1 и медленном упаривании, были получены соединения $K_4[\{\{Re_6Se_8\}(CN)_6\}@(\gamma-CD)_2\} \cdot K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 33H_2O$ (**16**) и $K_4[\{\{Re_6Te_8\}(CN)_6\}@(\gamma-CD)_2\} \cdot K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 33H_2O$ (**17**). В случае использования комплекса $K_4[\{Re_6S_8\}(CN)_6]$ в аналогичной реакции, при медленном упаривании происходило образование только кристаллов соединения включения ПОМа в γ -CD. Состав полученных соединений был также подтверждён элементным анализом, ТГА и ИК-спектроскопией (Рис. П31) и хорошо согласуется с результатами РСА.

Отметим, что все полученные соединения не проявляют люминесценцию, а при длительном облучении УФ-светом переходят из желтого/оранжевого в синий цвет, что говорит о восстановлении ПОМа. По-видимому, в данной системе наблюдается перенос электрона с возбужденного состояния кластерного комплекса на ПОМ. В настоящий момент ведутся работы по изучению данного аспекта.

3.2.1.1. Описание кристаллических структур

Соединения **14** и **15** изоструктурны (пр. гр. $P1$) и представляют собой соединение включения аниона типа Доусона в два γ -CD $\{[P_2W_{18}O_{62}]@(\gamma-CD)_2\}^{6-}$ с участием первичной грани CD, в то время как вторичные грани этих циклодекстринов взаимодействуют с двумя катионными кластерными комплексами рения $[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6]^{2+}$ (Рис. 57А). Такой фрагмент является основной структурной единицей данных соединений. Если рассмотреть по отдельности взаимодействие ПОМ с CD или КК с CD, можно заметить, что они

практически не отличаются от наблюдаемых в двухкомпонентных системах, за исключением того факта, что кластерный комплекс менее прочно связан с CD, по-видимому, из-за взаимодействия последнего с ПОМ. Такой факт хорошо согласуется с прочностью связи данных неорганических соединений с CD: анион типа Доусона образует прочный комплекс с γ -CD, в то время как КК практически не взаимодействует с γ -CD. Самое короткое расстояние между ПОМ и КК в **14** и **15** составляет 3,3 Å, что достаточно близко, чтобы происходил перенос электрона. В полостях CD между КК и ПОМ располагаются катионы калия (Рис. 57Б), которые взаимодействуют как с комплексом рения ($O \cdots K = 2,6-2,7$ Å), так и с анионом типа Доусона ($O \cdots K = 2,7-3,2$ Å), а также с CD одной и той же трехкомпонентной системы ($O \cdots O = 2,8-3,1$ Å). Упаковка фрагментов (Рис. 57В) $[[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6]_2\{[P_2W_{18}O_{62}]@(\gamma-CD)_2\}]^{2-}$ в кристаллических структурах **14** и **15** происходит за счет других катионов калия (Рис. 57Б) и молекул воды. Все катионы калия в данных структурах имеют 50% заселенность позиции.

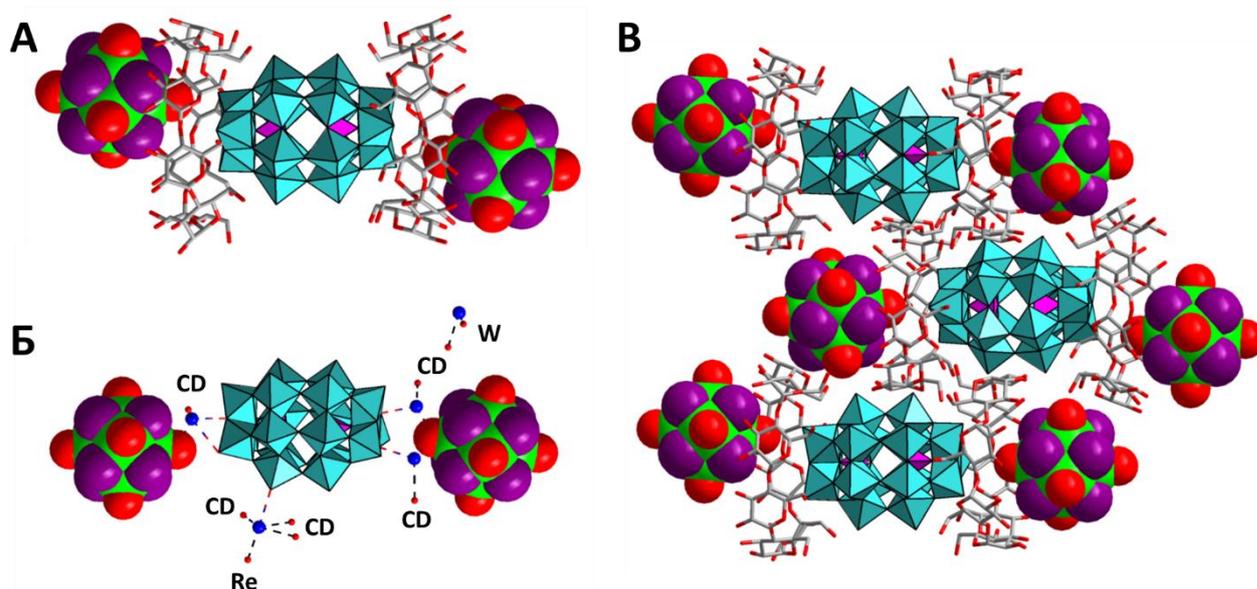


Рис. 57. Фрагмент $[[\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6]_2\{[P_2W_{18}O_{62}]@(\gamma-CD)_2\}]^{2-}$ (А) соединений **14** и **15**, взаимодействия с катионами калия (Б, *CD* не изображены) и упаковка данных фрагментов в кристаллической структуре (В). *Re* – зеленый, *Q* – фиолетовый, *O* – красный, *C* – серый, *K* – синий, WO_6 – бирюзовый октаэдр, PO_4 – розовый тетраэдр. Подписи *CD*, *W* и *Re* указывают на отношение кислорода к *CD*, ПОМ и КК, соответственно. Водород и молекулы воды не изображены.

В свою очередь, соединения **16** и **17** имеют другое строение. Соединения изоструктурны (пр. гр. *C222*) и представляют собой слои вдоль плоскости *ac*, состоящие из одного соединения включения цианидного кластерного комплекса рения в два γ -CD ($[[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]@(\gamma-CD)_2]^{4-}$, $Q = Se, Te$) и двух анионов типа Доусона, таким образом, что каждое соединение включения взаимодействует с 8 соседними ПОМами, а каждый ПОМ – с 4 соседними соединениями включения (Рис. 58). Слои связаны между собой с помощью другого фрагмента $[[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]@(\gamma-CD)_2]^{4-}$, из-за чего итоговое соотношение КК:CD:ПОМ равняется 1:2:1, что соответствует изначальной стехиометрии в

реакции. Строение соединений включения ничем не отличается от описанных ранее в данной работе (соединения **9** и **10**). ПОМ, в свою очередь, не образует комплексы включения с CD и взаимодействует только с внешней поверхностью CD ($O \cdots O = 3,2-3,5 \text{ \AA}$). Таким образом, наблюдаемая ситуация обратна соединениям с катионными комплексами, т.е. γ -CD образует более прочные соединения с КК, нежели с ПОМ. Из-за этого самое короткое расстояние между ПОМ и КК составляет $5,8 \text{ \AA}$. Однако, в данном случае, также можно ожидать перенос электрона с КК на ПОМ. Катионы калия и молекулы воды расположены в свободном пространстве между слоями.

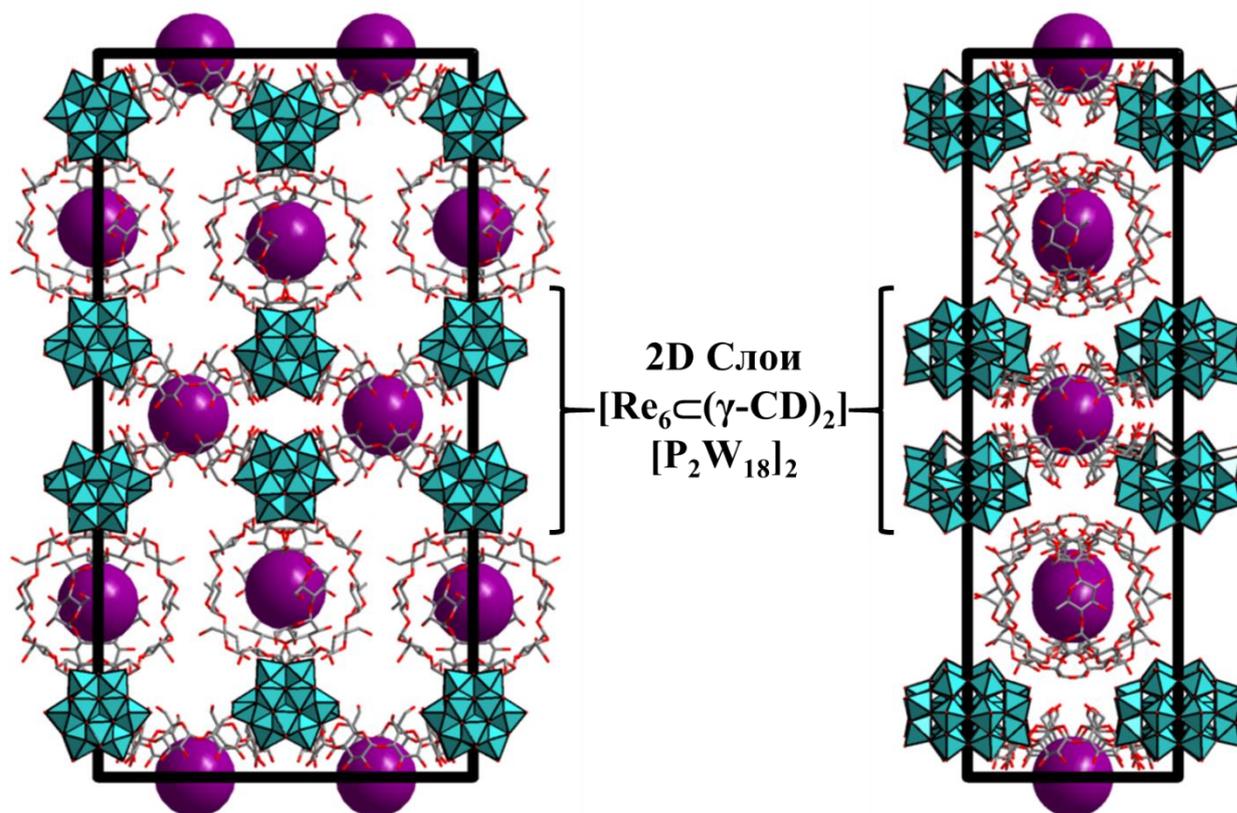


Рис. 58. Упаковка трехкомпонентных систем в структурах соединений **16** и **17** вдоль оси c (слева) и a (справа). $[Re_6Q_8](CN)_6]^{4-}$ – фиолетовый шар, O – красный, C – серый, WO_6 – бирюзовый октаэдр, PO_4 – розовый тетраэдр. Водород, калий и молекулы воды не изображены.

Таким образом, нами были получены трехкомпонентные системы, содержащие кластерный комплекс рения, циклодекстрин и полиоксометаллат. Было показано, что такие системы можно образовывать как с катионными, так и с анионными КК, а характер взаимодействия сильно зависит от прочности соединений КК или ПОМ с γ -CD.

3.2.1.2. Исследование системы методом ЯМР

В прошлом пункте мы показали, что можно получить трехкомпонентные системы в твердом теле. Однако также важно изучить поведение и существование систем в водном растворе. Для того, чтобы детально описать взаимодействия между КК, ПОМ и CD в воде, были проведены ЯМР эксперименты на различных ядрах (1H , ^{31}P , ^{77}Se , ^{125}Te , ^{183}W).

Так, для системы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}/\gamma\text{-CD}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) исследовались следующие соотношения КК:СД:ПОМ – 1:2:1, 0:2:1, 1:2:0, а также каждый компонент по отдельности. Отметим, что при увеличении количества КК до 2 эквивалентов (2:2:1) происходит быстрое выпадение трехкомпонентных систем в осадок, из-за чего невозможно проведение ЯМР исследований, как и для растворенных кристаллов соединений **14** и **15** из-за их слабой растворимости. По данным ^1H ЯМР-спектров сигналы СД подвержены влиянию только ПОМа и добавление КК не приводит к изменениям (Рис. П32-П33). В ^{31}P или ^{183}W ЯМР-спектрах наблюдаются в основном сигналы соединения включения ПОМа в СД и влияние КК незначительно (Рис. П34-П37). То же самое наблюдается и в ^{77}Se спектрах, где как СД, так и ПОМ практически не влияют на спектр КК (Рис. П38). Таким образом, в данной системе в растворе в основном наблюдается взаимодействие ПОМ с СД и очень слабое влияние КК, что говорит об отсутствии трехкомпонентной системы в растворе или об очень слабых взаимодействиях между компонентами. Такое наблюдение хорошо согласуется с кристаллическими структурами соединений. Однако, хотя взаимодействие в растворе слабое, растворы, как и твердые соединения, не люминесцируют, что указывает на возможный перенос энергии или электрона с возбужденного состояния КК на ПОМ.

Для системы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}/\gamma\text{-CD}$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$) были обнаружены взаимодействия в растворе, согласующиеся с данными исследований кристаллических структур. Так, по данным ^1H ЯМР-спектров (Рис. 59) для $\text{Q} = \text{Se}$ сигналы протонов циклодекстрина подвержены влиянию обоих компонентов (КК и ПОМ) и находятся между системами $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}/2\gamma\text{-CD}$ и $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}/2\gamma\text{-CD}$, в то время как для $\text{Q} = \text{Te}$ в трехкомпонентной системе наблюдается только взаимодействие КК с СД (Рис. П39). Такое поведение говорит о том, что в случае $\text{Q} = \text{Se}$ соединения включения ПОМ в СД и КК в СД существуют одновременно в растворе и при этом наблюдается быстрый обмен между свободным СД и соединениями включения. С другой стороны, для $\text{Q} = \text{Te}$, СД существует в основном в форме соединения включения КК в СД. Схожие результаты были получены в ^{77}Se и ^{125}Te ЯМР-спектрах (Рис. П40-П41). Однако исследования со стороны аниона типа Доусона оказались более сложными. Так, в ^{31}P ЯМР-спектрах практически нет влияния КК на ПОМ, однако в присутствии СД появляются новые сигналы, которые, скорее всего, относятся к восстановленным формам полиоксометаллата (Рис. П42-П43). То же самое наблюдается и в ^{183}W ЯМР-спектрах (Рис. П44-П45). По-видимому, при добавлении СД в раствор, анионы КК и ПОМ сближаются, что приводит к спонтанной ОВ реакции между ними. Отметим, что ЯМР-спектры растворенных кристаллов соединений **16** и **17** хорошо соотносятся со спектрами трехкомпонентных систем в соотношении 1:2:1 (Рис. П46-П50).

Растворы трехкомпонентных систем не проявляют люминесцентные свойства, что тоже указывает на перенос электрона с КК на ПОМ. Однако, скорее всего, в растворе присутствует очень слабое взаимодействие между КК и ПОМ через СД. С другой

стороны, даже такого слабого взаимодействия достаточно, чтобы происходило восстановление ПОМа кластерным комплексом.

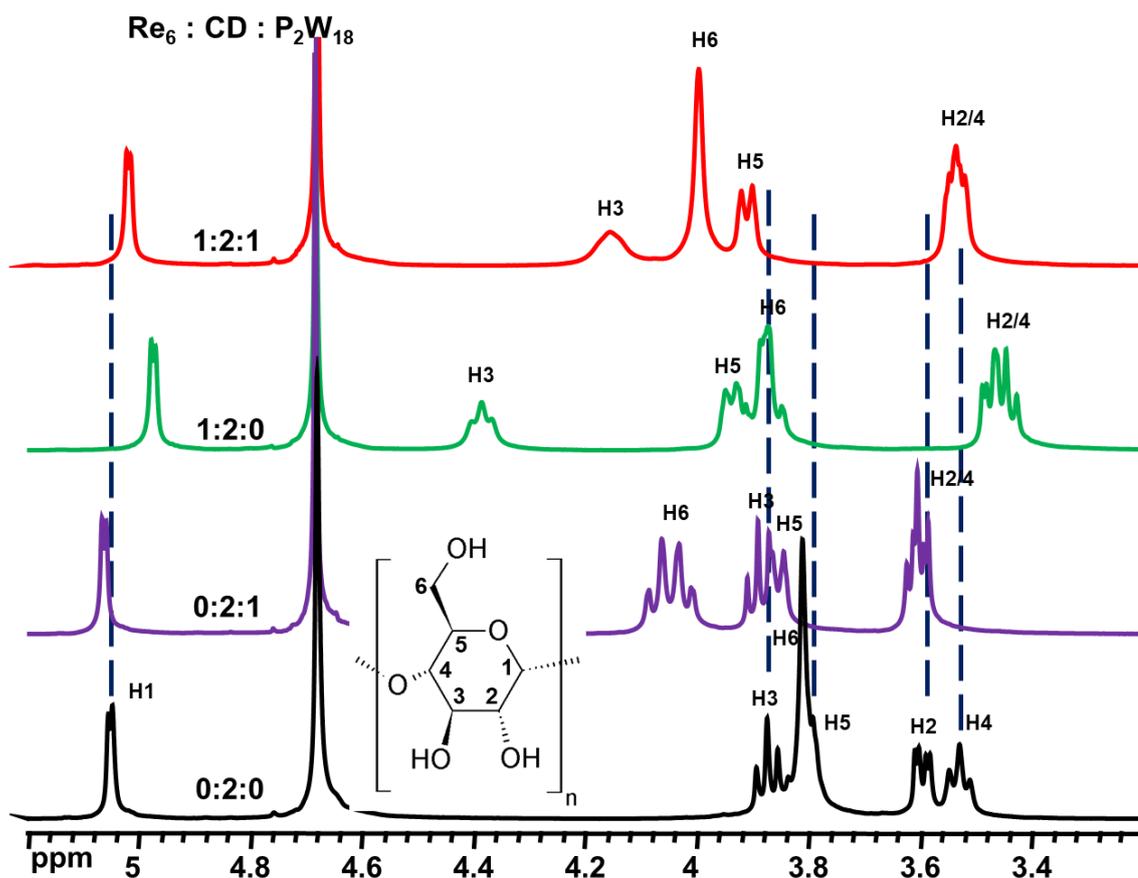


Рис. 59. ^1H ЯМР-спектры γ -CD в D_2O в присутствии и без кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

Таким образом, нами было показано, что трехкомпонентные системы имеют очень слабые взаимодействия между компонентами, и ЯМР-спектры в основном указывают на взаимодействия более сильного компонента с CD: ПОМ в случае системы с катионным комплексом и цианидного комплекса в системе $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}/\gamma\text{-CD}$, при этом практически отсутствует влияние второго компонента.

3.2.2. Система кластерные комплексы рения / γ -CD/ Mo_{154} «колесо»

Завершающая часть данной работы, касательно трехкомпонентных систем, посвящена комбинированию соединений включения кластерных комплексов рения в γ -CD с наноразмерным ПОМом, а именно «молибденовыми колесом» (molybdenum wheel) $[\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$ (далее по тексту $\{\text{Mo}_{154}\}$), имеющим свободное пространство внутри с диаметром 17\AA (Рис. 60). $\{\text{Mo}_{154}\}$ содержит 140 октаэдров MoO_6 и 14 пентагональных бипирамид MoO_7 и, зачастую, кристаллизуется вместе с $\{\text{Mo}_{152}\}$, в котором один из $\{\text{Mo}_2\}$ фрагментов внутри «колеса» отсутствует [338]. Поскольку, часть атомов молибдена имеет валентность V, растворы данных соединений имеют темно-синий цвет.

В литературном обзоре было рассмотрено комбинирование соединения включения ПОМа типа Доусона в γ -CD с $\{\text{Mo}_{154}\}$ [317], эта работа побудила нас провести схожие

эксперименты с кластерными комплексами рения. Данная часть нашей работы демонстрирует возможность получения супрамолекулярных ансамблей сложного строения, что в дальнейшем может быть использовано для получения многофункциональных материалов.

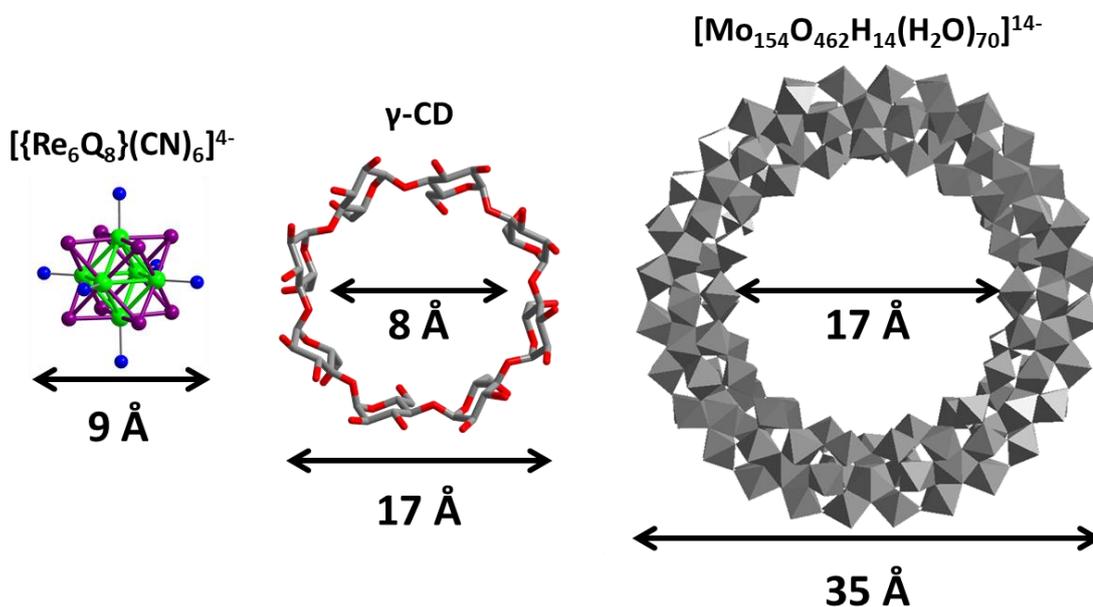


Рис. 60. Сравнение размеров кластерных комплексов рения, γ -CD и «молибденового колеса».

Re – зеленый, Q – фиолетовый, CN – синий, C – серый, O – красный, MoO_6 октаэдры и MoO_7 пентагональные бипирамиды – серый.

Так, трехкомпонентные системы $\text{K}_2\text{Na}_{14}\text{H}_2\{ \{ [\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] @ (\gamma\text{-CD})_2 \} @ [\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}] \} \cdot 160\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Na}_{14}\text{H}_2\{ \{ [\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] @ (\gamma\text{-CD})_2 \} @ [\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}] \} \cdot \text{Na}_4\{ \{ [\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] @ (\gamma\text{-CD})_2 \} \cdot 240\text{H}_2\text{O}$ были получены *in situ*, а именно добавляя растворы соединений включения $\{ \{ [\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6] @ (\gamma\text{-CD})_2 \}^{4-}$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$) в ходе синтеза $\{ \text{Mo}_{154} \}$. При стоянии на воздухе уже через несколько часов из водных растворов начинают выпадать кристаллы трехкомпонентных соединений, которые только в случае $\text{Q} = \text{Te}$ оказались пригодны для проведения РСА. Заметим, что кристаллизация индивидуального $\{ \text{Mo}_{154} \}$ происходит значительно медленнее, на получение осадков с количественными выходами чаще всего требуется несколько дней. Такое ускорение образования «колеса» указывает на темплатный эффект соединений включения, т.е. $\{ \text{Mo}_{154} \}$ «колесо», по-видимому, формируется вокруг $\{ \{ [\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6] @ (\gamma\text{-CD})_2 \}^{4-}$. Состав полученных соединений был подтвержден элементным анализом и ИК-спектроскопией, а также хорошо согласуется с данными РСА, которые будут описаны ниже.

3.2.2.1. Описание кристаллических структур

Так, по данным РСА соединение $\text{K}_2\text{Na}_{18}\text{H}_2\{ \{ \{ [\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] @ (\gamma\text{-CD})_2 \} @ [\text{Mo}_{152}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}] \} \cdot \text{K}_4\{ \{ [\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] @ (\gamma\text{-CD})_2 \} \cdot 240\text{H}_2\text{O}$ (**18**) (пр. гр. C_2) представляет собой соединение включения кластерного комплекса в два γ -CD, которые включены во внутреннюю полость $\{ \text{Mo}_{152} \}$ «колеса» (Рис. 61). Строение соединения

включения кластерного аниона рения в CD не отличается от описанного ранее в данной работе соединения **10**. Как можно видеть, для трехкомпонентной системы наблюдается хорошее соответствие размеров, из-за чего происходит полное проникновение соединения включения в $\{Mo_{152}\}$. Для сравнения, соединение включения аниона типа Доусона с γ -CD не полностью располагается внутри «колеса» (Рис. 19), поскольку имеет значительно больший размер, чем соединение с КК [317]. В соединении **18** наблюдается большое количество водородных связей между CD и $\{Mo_{152}\}$ ($C \cdots O = 3-3,5 \text{ \AA}$) (Рис. 62А).

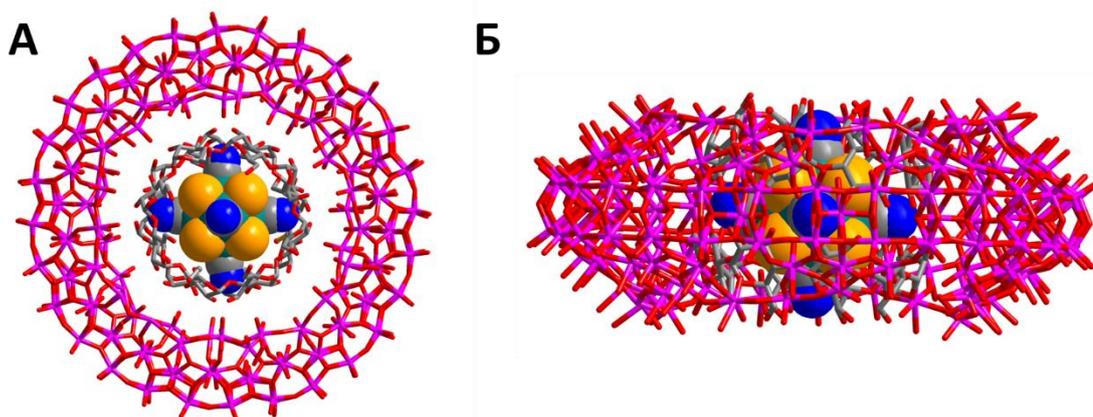


Рис. 61. Фрагмент структуры соединения **18**. Вид сверху (А) и сбоку (Б) на трехкомпонентный супрамолекулярный ансамбль. *Re* – сине-зеленый, *Te* – оранжевый, *N* – синий, *C* – серый, *O* – красный, *Mo* – розовый.

Также отметим, что в данном случае кристаллизуется «колесо» с дефектом, а именно, отсутствующим $\{Mo_2\}$ фрагментом, что часто наблюдается для таких систем (Рис. 62А). Упаковка соединений происходит за счет второго соединения включения $[\{Re_6Te_8\}(CN)_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2\}^{4+}$, которое взаимодействует с четырьмя соседними трехкомпонентными системами и, по-видимому, способствует получению пригодных для РСА кристаллов (Рис. 62Б).

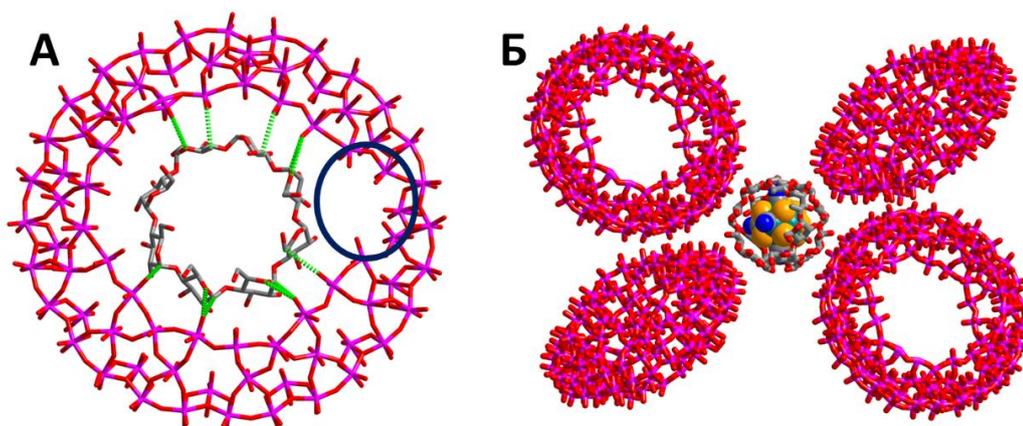


Рис. 62. Фрагменты структуры соединения **18**. Демонстрация водородных связей (светло-зеленый пунктир) между CD и $\{Mo_{152}\}$, синим выделен дефект (отсутствие $\{Mo_2\}$ фрагмента) (А); упаковка трехкомпонентных систем (изображен только $\{Mo_{152}\}$) за счет $[\{Re_6Te_8\}(CN)_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2\}^{4+}$ (Б).

Re – сине-зеленый, *Te* – оранжевый, *N* – синий, *C* – серый, *O* – красный, *Mo* – розовый.

Катионы, молекулы воды не изображены.

Заметим, что в данном соединении финальное соотношение КК:CD:Mo₁₅₂ составляет 2:4:1, в то время как для соединения с Q = Se всегда наблюдается соотношение 1:2:1, даже при использовании избытка КК@2CD, из-за чего, скорее всего, нам не удалось получить пригодные для РСА кристаллы.

Таким образом, мы продемонстрировали возможность образования трехкомпонентного супрамолекулярного ансамбля по типу «русской матрешки».

3.2.2.2. Исследование системы методом ЯМР

Следующим этапом было изучение данной системы в водном растворе методом ¹H и ⁷⁷Se или ¹²⁵Te ЯМР. Так, в ¹H ЯМР-спектрах наблюдается сильное уширение всех сигналов протонов циклодекстрина (Рис. П51), что говорит о взаимодействии с {Mo₁₅₄}, однако, это единственный вывод, который можно заключить из полученных данных. При проведении ¹²⁵Te ЯМР экспериментов не наблюдаются сигналы кластерного комплекса, как для растворенных кристаллов соединения **18**, так и для смеси, содержащей каждый компонент, что, скорее всего, связано с окислением кластерного комплекса в таких растворах, из-за чего проведение такого ЯМР эксперимента невозможно (парамагнитный комплекс). Однако, ⁷⁷Se ЯМР оказалась крайне информативна (Рис. 63).

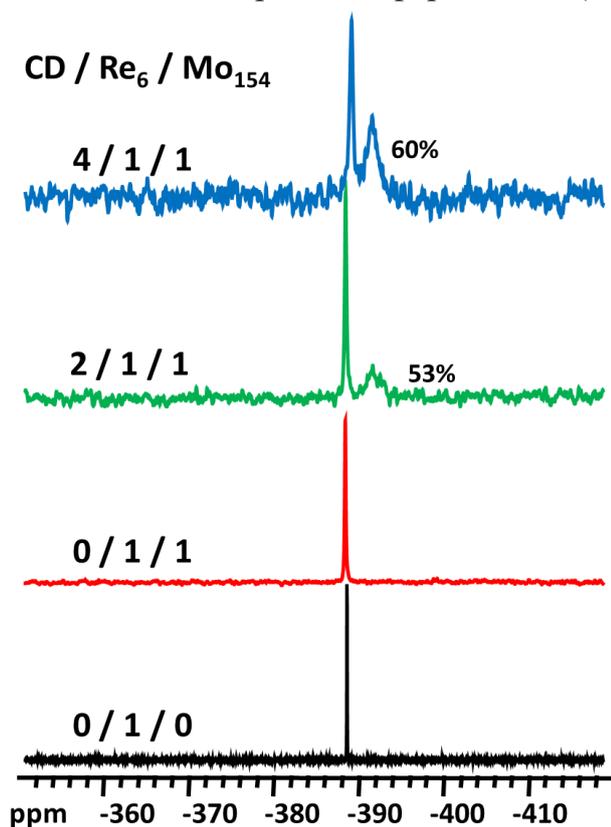


Рис. 63. Фрагмент ⁷⁷Se ЯМР-спектров в D₂O для разных соотношений кластерный комплекс рения/циклодекстрин/{Mo₁₅₄}.

Так, при добавлении {Mo₁₅₄} к раствору кластерного комплекса K₄[{Re₆Se₈}(CN)₆] в D₂O не наблюдается изменений сигнала. Однако при добавлении в данный раствор двух эквивалентов CD появляется новый очень широкий сигнал, который относится к

образованию трехкомпонентной системы. А при добавлении ещё двух эквивалентов процент трехкомпонентной системы увеличивается, что указывает на продолжение формирования такой системы. Также наблюдается небольшой сдвиг сигнала свободного комплекса из-за обмена в растворе между свободной и комплексной формой с CD, что было показано ранее в данной работе (Рис. 42). Более того, ЯМР-спектр растворенных кристаллов близок к спектру с соотношением КК:CD:Мо₁₅₄ = 1:2:1 (Рис. П52), что подтверждает наличие трехкомпонентных систем, а также соотношение компонентов в полученных кристаллических образцах.

Таким образом, было показано, что трехкомпонентные системы существуют не только в твердом теле, но и в водных растворах.

3.2.3. Выводы для трехкомпонентных систем

В данной части работы было продемонстрировано, что соединения включения кластерных комплексов рения в циклодекстрин возможно комбинировать с другими функциональными неорганическими соединениями – полиоксометаллатами. В таких трехкомпонентных системах циклодекстрин играет роль связующего агента. Так, в случае логичного соединения противоположно заряженных катионного кластерного комплекса рения и аниона типа Доусона система, в основном, образована за счет прочной связи между ПОМом и CD поскольку КК очень слабо взаимодействует с CD. С другой стороны, соединения ионов одного заряда (анионный КК и анионный ПОМ) также могут образовывать трехкомпонентные системы, которые в основном построены на соединениях включения КК в CD. Более того, соединения включения кластерных комплексов в CD могут участвовать в образовании наноразмерных супрамолекулярных ансамблей с нано «колесом» {Мо₁₅₄}, которые существуют как в твердом теле, так и в водном растворе. Полученные примеры комбинирования соединений послужат отправной точкой для создания новых функциональных материалов, которые могут найти применение, например, в фотокатализе.

3.3. Взаимодействие циклодекстринов с кластерными комплексами молибдена и вольфрама

ОМК молибдена и вольфрама чаще всего представлены в литературе в виде солей с органическими катионами, благодаря чему растворимы в органических растворителях. Более того, такие соединения, при попытках перевода их в водные растворы, чаще всего подвержены гидролизу с образованием нерастворимых в воде соединений. Однако кластерные комплексы молибдена и вольфрама обладают лучшими люминесцентными свойствами, в сравнении с ОК рения, что делает их более перспективными с точки зрения применения в биологии и медицине. Поэтому разработка методов стабилизации комплексов в водных растворах является актуальной задачей.

Самыми распространёнными и легкодоступными соединениями молибдена и вольфрама являются галогенидные комплексы состава (H₃O)₂[{M₆Cl₈}Cl₆] и

(TBA)₂[{M₆X₈}Y₆], где M = Mo, W и X или Y = Cl, Br, I. Так, в первую очередь, в данной работе была проведена серия экспериментов по экстракции соединений в водный раствор, а также по высаживанию комплексов из этилового спирта циклодекстрином (хорошо известный в литературе метод получения соединений включения с органическими соединениями). Отметим, что в данной части работы использовался только γ -CD, поскольку, как было показано для комплексов рения, он имеет более подходящий размер внутренней полости для образования прочных соединений. Так, попытки перевести комплексы в водный раствор не увенчались успехом, в то время как при смешивании ряда растворов кластерных комплексов в этиловом спирте с водным раствором циклодекстрина происходило высаживание комплекса с образованием соединений предположительного состава H₂[{M₆X₈}Cl₆]·2 γ -CD·nH₂O (M = Mo, W, X = I, Br, Cl).

Все полученные соединения растворимы в воде, однако, при растворении соединений с X = Cl, в течение нескольких минут происходит выпадение нерастворимого осадка. Отметим, что только в случае комплексов с внешними хлоридными лигандами наблюдалось взаимодействие с CD, в то время как комплексы с внешними иодидными и бромидными лигандами, по-видимому, имеют значительно больший размер, чем внутренняя полость CD, и не высаживаются из растворов. Также важно отметить, что в случае использования растворов комплексов (H₃O)₂[{M₆Cl₈}Cl₆] происходит не полное высаживание комплекса циклодекстрином, а из маточного раствора удалось получить кристаллы соединений включения, структура которых будет обсуждена ниже. Поэтому, из наблюдаемого высаживания таких комплексов ([{M₆Cl₈}Cl₆]²⁻) циклодекстрином из этилового спирта и слабой стабильности водных растворов полученных соединений включения, можно заключить, что взаимодействие между гостем и хозяином очень слабое и значительной стабилизации водных растворов не происходит. Такие соединения включения будут рассмотрены только при анализе полученных кристаллических структур, поскольку их изучение в водных растворах невозможно.

С другой стороны, комплексы [{M₆X₈}Cl₆]²⁻ (X = I, Br) взаимодействуют с CD, что позволяет получить стабильные водные растворы. Чтобы более подробно изучить их взаимодействие с γ -CD в воде были впервые получены натриевые соли кластерных анионов [{M₆X₈}Cl₆]²⁻ (M = Mo, W, X = Br, I). Также была изучена стабильность таких солей в водных растворах в присутствии и без γ -CD.

3.3.1. Получение исходных кластерных комплексов

В литературе водорастворимые соли галогенидных комплексов со щелочными металлами представлены очень скудно. Так, соединения [K(diglyme)(CH₃CN)]₂[{Mo₆I₈}I₆] и [K₂(diglyme)(CH₃CN)₅][{Mo₆I₈}I₆], полученные из Mo, I₂ и KI при 650 °C с последующей экстракцией диглимом (diglyme, диметилловый эфир диэтиленгликоля), растворяются в воде, однако их растворы быстро становятся мутными и происходит выпадение

аморфного осадка [229]. А в работе [86] отмечается растворимость в воде соединения $\text{Na}[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$, однако отсутствует информация о стабильности его в растворе.

Натриевые соли комплексов $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ были получены метатизисом катионов ТВА на натрий с помощью NaBPh_4 в хлористом метиле. В ходе замещения катионов происходит выпадение необходимого соединения, которое затем было выделено в чистом виде после растворения в ацетоне и высаживания диэтиловым эфиром. Отметим, что такой способ получения натриевых солей из ТВА солей можно применять и для других комплексов молибдена и вольфрама. Состав комплексов $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6] \cdot n\text{Me}_2\text{CO}$ ($\text{X} = \text{Br}$, $n = 1$ и $\text{X} = \text{I}$, $n = 2$) и $\text{Na}_2[\{\text{W}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6] \cdot n\text{Me}_2\text{CO}$ ($\text{X} = \text{Br}$, $n = 2$ и $\text{X} = \text{I}$, $n = 1$) был подтвержден элементным анализом, а кристаллы, пригодные для РСА, были получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор комплекса в ацетоне. Полученные комплексы растворимы в воде, однако, как и описанные ранее соединения, подвержены замещению внешних лигандов, что будет описано ниже. Также соединения чувствительны к влажности воздуха и их следует хранить в сухой атмосфере или сразу использовать в реакциях с циклодекстрином.

3.3.1.1. Описание кристаллических структур

Диффузией паров диэтилового эфира были получены кристаллы соединений $\text{Na}_2[\{\text{M}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 7\text{Me}_2\text{CO}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (**19**), W (**20**)) и $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 4\text{Me}_2\text{CO}$ (**21**), структура которых была установлена с помощью РСА. Все полученные кристаллические структуры подтверждают замещение катионов ТВА на натрий. Так, соединения **19** и **20** изоструктурны (пр. гр. $C2/c$) и представляют собой анионный комплекс $[\{\text{M}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, два катиона натрия и семь сокристаллизованных молекул ацетона, которые образуют сложные слои, построенные на водородных связях и $\text{Na} \cdots \text{O}$ взаимодействиях (Рис. 64). Катионную часть комплексов можно представить как $[(\text{Me}_2\text{CO})_2\text{Na}(\mu\text{-Me}_2\text{CO})_3\text{Na}(\text{Me}_2\text{CO})_2]^{2+}$, с расстояниями $\text{Na} \cdots \text{O}$ в диапазоне от 2,3 до 2,4 Å. Также в структурах наблюдаются водородные связи между внешними Cl лигандами и CH_3 -фрагментами ацетона с $\text{Cl} \cdots \text{H-C}$ расстояниями равными 2,9-3,3 Å, которые участвуют как в образовании слоев, так и их упаковке.

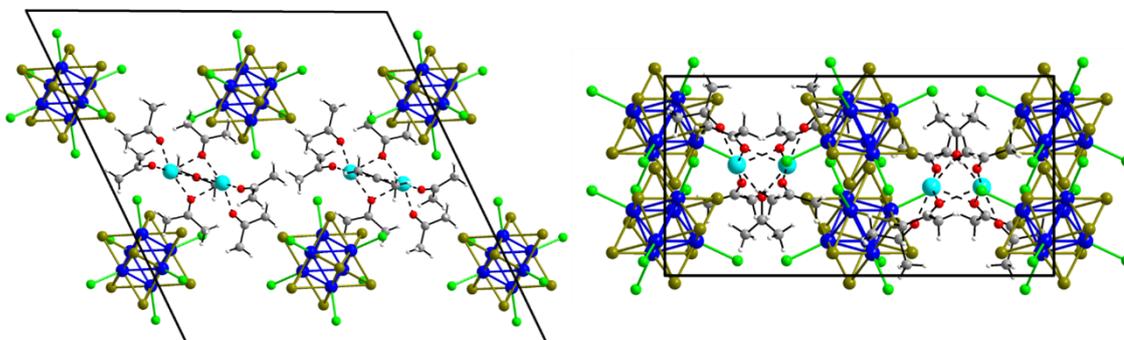


Рис. 64. Слои в структурах соединений **19** и **20** вдоль оси b (слева) и a (справа).

M – синий, Br – коричневый, Cl – зеленый, Na – бирюзовый, O – красный, C – серый, H – белый.

Структура соединения **21** (пр. гр. $Ibam$) немного отличается от **19** и **20**. Соединение состоит из анионного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, двух катионов натрия и четырех

сокристаллизованных молекул ацетона, которые образуют слои, построенные на $\text{Na}\cdots\text{O}$ ($\sim 2,3 \text{ \AA}$) и $\text{Na}\cdots\text{Cl}$ ($\sim 2,7 \text{ \AA}$) взаимодействиях (Рис. 65). Слои в свою очередь упаковываются за счет взаимодействий между внешними Cl лигандами и внутренними I лигандами с $\text{Cl}\cdots\text{I}$ расстояниями равными $3,5 \text{ \AA}$.

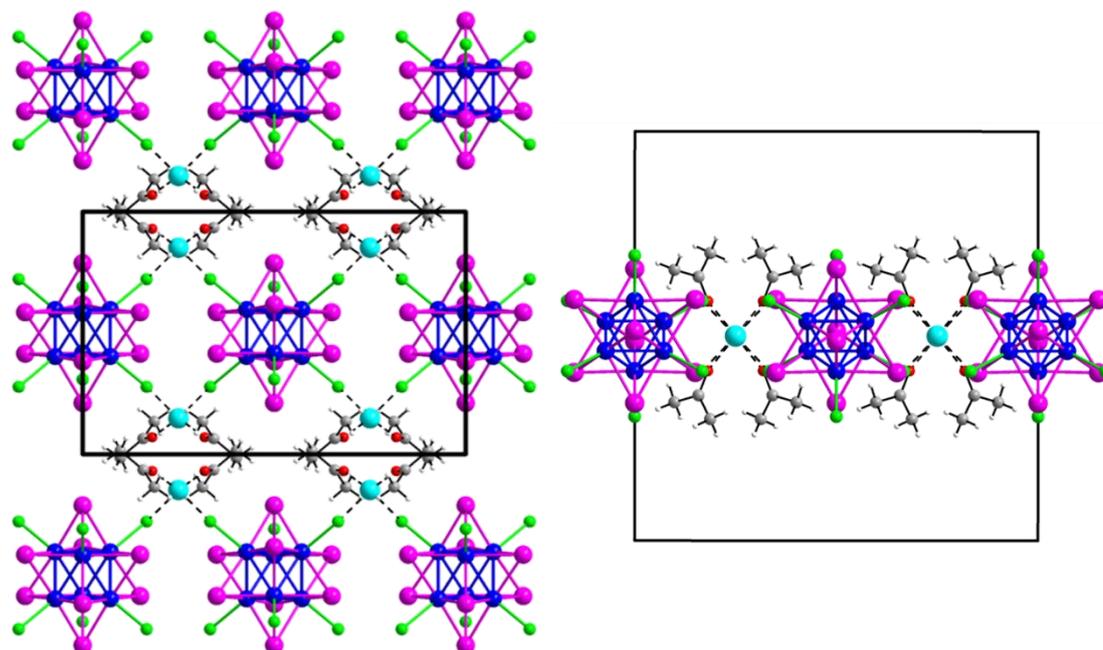


Рис. 65. Слои в структуре соединения **21** вдоль оси *a* (слева) и *b* (справа).

Mo – синий, *I* – розовый, *Cl* – зеленый, *Na* – бирюзовый, *O* – красный, *C* – серый, *H* – белый.

3.3.1.2. Исследования стабильности соединений в водных растворах

Чтобы в последующем качественно оценить стабилизацию комплексов молибдена и вольфрама в водных растворах с γ -циклодекстрином, было детально изучено поведение соединений $\text{Na}_2[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{X} = \text{Br}, \text{I}$) в воде. Так, при стоянии водные растворы ОМК становятся мутными, причем скорость помутнения и выпадения осадка отличается для каждого комплекса.

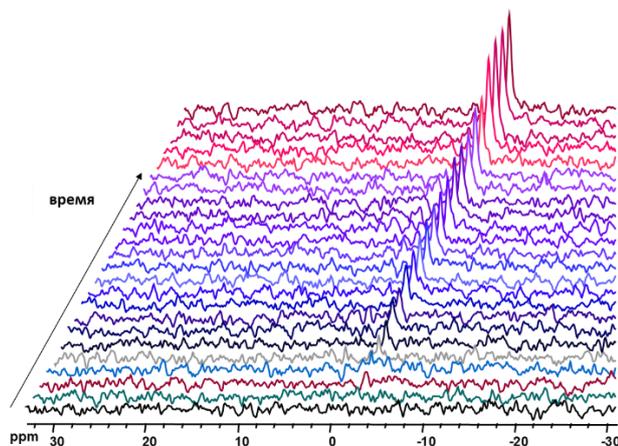


Рис. 66. ^{35}Cl ЯМР-спектры раствора $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ в D_2O в зависимости от времени.

Концентрация комплекса $\sim 2\text{ мМ}$.

Поэтому кинетика замещения внешних лигандов соединений была изучена с помощью ^{35}Cl ЯМР спектроскопии и спектрофотометрии. Так, в ^{35}Cl ЯМР-спектрах

анализировали сигналы анионов Cl^- в растворе в течение времени (Рис. 66, П53-П55). Из полученных спектров можно видеть, что со временем интенсивность сигнала Cl^- увеличивается и выходит на плато. Для количественного анализа интегрированных значений была построена калибровочная прямая, используя растворы NaCl с концентрацией 1-16 мМ (Рис. П56), с помощью которой были получены концентрации Cl^- в растворе от времени (Рис. 67).

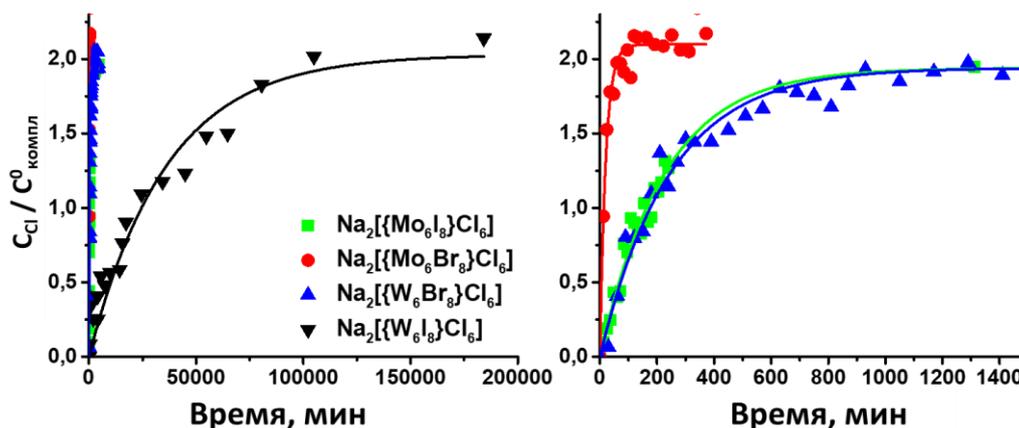


Рис. 67. Высвобождение Cl^- в раствор как функция $C_{\text{Cl}}/C^0_{\text{компл}}$ от времени. Справа изображён увеличенный фрагмент левого графика в диапазоне 0–1500 минут.

Изменение концентрации Cl^- в растворе экспоненциально зависит от времени и описывается уравнением 8 (кинетикой псевдопервого порядка), где C_{max} – конечная концентрация Cl^- в растворе, а k – константа скорости реакции.

$$C = C_{\text{max}} \times (1 - e^{-kt}) \quad (8)$$

Более того, конечная концентрация Cl^- в растворе во всех случаях близка к двойной исходной концентрации кластерного комплекса, что говорит о замещении только двух хлор-лигандов (Табл. 5). Для качественного сравнения кинетики процесса, в Табл. 5 приведены значения времени полуреакции $\tau_{1/2}$. Из этих данных видно, что кинетика сильно зависит как от металла, так и от внутренних лигандов. Быстрее всего замещение лигандов происходит для комплекса $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]$, затем в 10 раз медленнее для $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ и $\text{Na}_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]$ и самый стабильный в исследуемой серии оказался $\text{Na}_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$. Также отметим, что ОМК вольфрама значительно стабильнее ОМК молибдена, что согласуется с ранее изученным гидролизом соединений $[\{\text{M}_6\text{I}_8\}(\text{DMSO})_6]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) в воде [202]. Элементный анализ полученных выпавших из раствора порошков подтверждает замещение двух Cl^- -лигандов с образованием, по-видимому, $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$.

О соединениях такого состава, полученных при гидролизе галогенидных комплексов водными растворами минеральных кислот, ранее сообщались в литературе [49,339,340], однако до настоящей работы кинетика данного процесса не изучалась.

Концентрация анионов хлора (C_{Cl}), константа скорости реакции (k) и время полуреакции ($\tau_{1/2}$), полученные при обработке данных ^{35}Cl ЯМР комплексов $Na_2[\{Mo_6X_8\}Cl_6] \cdot nMe_2CO$ ($X = Br, n = 1$ и $X = I, n = 2$) и $Na_2[\{W_6X_8\}Cl_6] \cdot nMe_2CO$ ($X = Br, n = 2$ и $X = I, n = 1$) в D_2O

M, X	$C_{\text{компл}}^0$, мМ	C_{Cl} , мМ	$C_{Cl} / C_{\text{компл}}^0$	$k \cdot 10^6$, мин $^{-1}$	$\tau_{1/2}$, мин
Mo, Br	1,89	$3,91 \pm 0,05$	$2,07 \pm 0,03$	51000 ± 4000	14 ± 1
Mo, I	2,08	$4,04 \pm 0,08$	$1,94 \pm 0,04$	4400 ± 200	158 ± 7
W, Br	1,80	$3,50 \pm 0,03$	$1,94 \pm 0,02$	4100 ± 200	169 ± 7
W, I	1,79	$3,64 \pm 0,2$	$2,03 \pm 0,03$	27 ± 3	28097 ± 3936 (~19,5 дней)

Для более детального изучения процесса замещения внешних лигандов мы привлекли спектрофотометрические данные. На первый взгляд, результаты ЭСП (Рис. 68 слева и П57-П59) отличаются от данных ЯМР исследований.

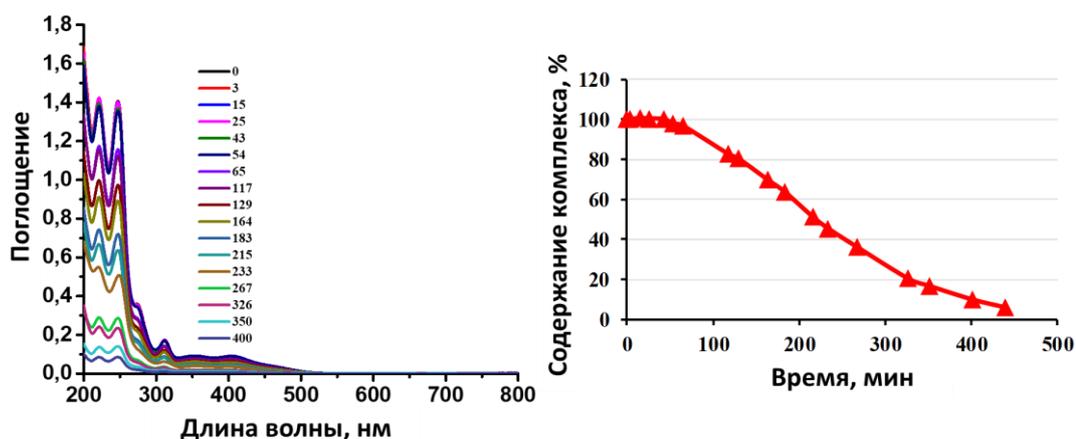
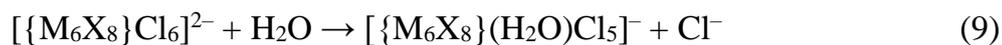


Рис. 68. ЭСП комплекса $Na_2[\{Mo_6I_8\}Cl_6] \cdot 2Me_2CO$ в воде в зависимости от времени (в минутах) (слева) и функция содержания комплекса в растворе от времени (справа).

Так, построенная функция зависимости количества кластерного комплекса в растворе от времени не имеет экспоненциальную зависимость, которую она должна была бы иметь при кинетике псевдопервого порядка (Рис. 68 справа). Однако, на самом деле, противоречий нет, и данные ЭСП хорошо дополняют данные ^{35}Cl ЯМР (Рис. 69А).

Так, с самого начала растворения комплекса в воде, наблюдается образование Cl^- анионов, что говорит о начале замещения лигандов, однако, в ЭСП в первые 10 минут значительных изменений интенсивности не наблюдается. Здесь важно отметить, что, хотя по данным ЯМР процесс описывается кинетикой псевдопервого порядка, данный процесс должен происходить в две стадии, согласно уравнениям 9 и 10.



Поэтому, в самом начале растворения соединения происходит процесс перехода комплекса с шестью Cl^- -лигандами (далее по тексту Cl_6) в комплекс с пятью (далее по тексту Cl_5), ЭСП которых, по-видимому, не отличаются или отличаются незначительно. Можно предположить, что реакция, описанная уравнением 10, имеет кинетику псевдопервого

порядка, благодаря чему возможно оценить концентрацию Cl_6 формы в растворе (Рис. 69Б). С другой стороны, форма с четырьмя Cl -лигандами (Cl_4) легко рассчитывается из ЭСП, поскольку образующееся нейтральное соединение уходит из раствора в виде осадка. Исходя из этого, удастся получить распределение всех форм комплекса в растворе (Cl_6 , Cl_5 и Cl_4) в зависимости от времени (Рис. 69В и П60-П62). Такой анализ ЭСП объясняет отсутствие экспоненциальной зависимости концентрации кластера в растворе от времени и хорошо описывает замещение лигандов в кластерных комплексах, дополняя данные ^{35}Cl ЯМР.

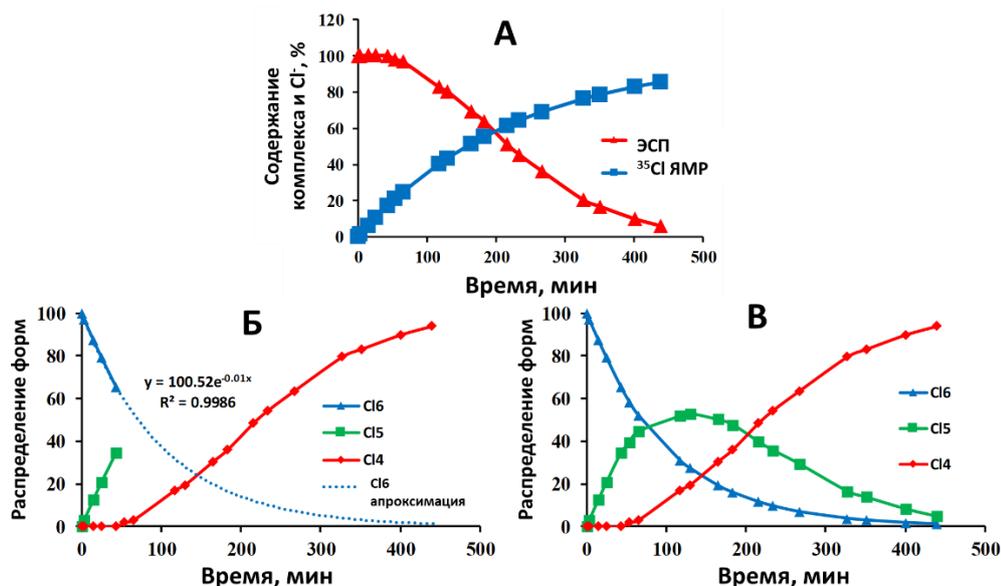


Рис. 69. Содержание комплекса $[Mo_6I_8Cl_6]^{2-}$ и хлор-анионов в водном растворе полученные с помощью ЭСП и ^{35}Cl ЯМР, соответственно, (А) и рассчитанное распределение форм Cl_6 , Cl_5 и Cl_4 в растворе, используя эти данные (Б, В). Кривая ^{35}Cl ЯМР является теоретической, используя полученную ранее константу реакции.

3.3.2. Взаимодействие комплексов с γ -CD

Как было обнаружено с помощью предварительных экспериментов, γ -CD способен стабилизировать полученные кластерные комплексы в водных растворах. Так, при растворении комплексов $Na_2\{[M_6X_8]Cl_6\} \cdot nMe_2CO$ в воде, содержащей необходимое количество γ -CD (2 или 3 эквивалента), были получены стабильные водные растворы кластерных комплексов. При медленном упаривании растворов были получены кристаллические продукты $Na_2\{[M_6X_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot nH_2O$ и $Na_2\{[M_6X_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot (\gamma-CD) \cdot nH_2O$ ($M = Mo, W, X = Br, I$, n зависит от M и X см. Экспериментальную часть). Почти все вышеописанные соединения были охарактеризованы методом РСА, результаты которого будут представлены ниже. В свою очередь, комплексы $(H_3O)_2\{[M_6Cl_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Mo, W$) были получены при добавлении раствора γ -CD в воде к растворам $(H_3O)_2\{[M_6Cl_8]Cl_6\} \cdot nH_2O$ в этиловом спирте (соотношение КК:CD = 1:2). К сожалению получить кристаллы данных соединений, пригодные для РСА, не удалось, однако при стоянии маточных растворов на стенках образовывались монокристаллы комплексов

$(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot x((\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $x = 2$ (**22**) и $\text{M} = \text{W}$, $x = 0,5$ (**23**)). Увеличение количества эквивалентов $\gamma\text{-CD}$ не влияет на выпадение комплексов из этилового спирта, однако из маточного раствора в этом случае удалось получить новое соединение $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (**24**). Состав всех полученных комплексов был подтвержден элементным анализом и ИК-спектроскопией (Рис. П63-П67), которые согласуются с РСА.

3.3.2.1. Описание кристаллических структур

Соединения **22** и **23** не изоструктурны и имеют разную организацию, хотя содержат в своем составе соединения включения $\{[\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}^{2-}$ с участием вторичной грани CD (Рис. 70А и 71А), сокристаллизованное с исходным кластерным комплексом, из-за чего финальное соотношение КК:CD составляет 3:2 для **22** и 3:4 для **23**. Так, в $\{[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}^{2-}$ фрагменте структуры **22** (пр. гр. $P1$) четыре внешних Cl-лиганда в экваториальной плоскости располагаются параллельно вторичной грани CD, а оставшиеся два лиганда располагаются внутри полости CD. В структуре присутствуют водородные связи между терминальными Cl-лигандами в экваториальной плоскости и OH-группами CD с $\text{Cl}\cdots\text{O}$ расстояниями равными 3,1 Å. Внутренние Cl-лиганды взаимодействуют с протоном H3, а расстояния $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$ составляют 3,1 Å. Упаковка соединений в структуре происходит за счет свободных сокристаллизованных кластерных комплексов, которые образуют водородные связи с соседними циклодекстринами соединений включения, а также с молекулами воды (Рис. 70Б, В).

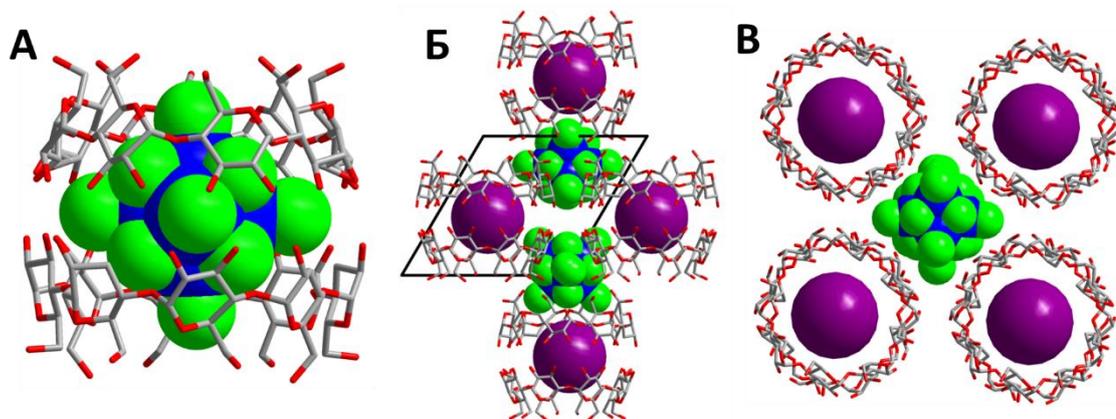


Рис. 70. Фрагменты кристаллической структуры соединения **22**. Соединение включения $\{[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}^{2-}$ (А). Упаковка соединений с участием свободного КК вдоль оси b (Б). Вид сверху на упаковку (В). Mo – синий, Cl – зеленый, O – красный, C – серый. Кластерный комплекс внутри CD изображен как фиолетовый шар. Молекулы воды и водород не изображены.

В свою очередь, **23** (пр. гр. $I422$) тоже имеет соединение включения $\{[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}^{2-}$, однако его строение немного отличается от **22** (Рис. 71А). Так, четыре терминальных Cl-лиганда в экваториальной плоскости располагаются внутри полостей CD, причем данная плоскость перпендикулярна вторичной грани CD, а оставшиеся два лиганда располагаются параллельно этой грани.

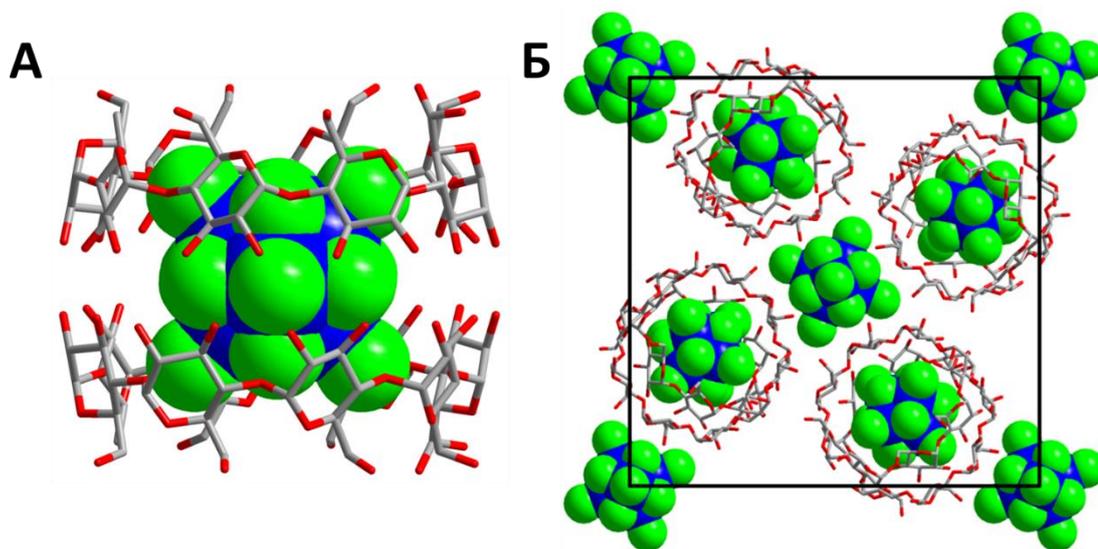


Рис. 71. Фрагменты кристаллической структуры соединения **23**.

Соединение включения $\{[\{W_6Cl_8\}Cl_6]@(\gamma\text{-CD})_2\}^{2-}$ (А). Слои вдоль оси *c* (Б).

Mo – синий, *Cl* – зеленый, *O* – красный, *C* – серый. Молекулы воды и водород не изображены.

В структуре присутствуют водородные связи между внешними хлор-лигандами и ОН-группами вторичной грани CD с $Cl \cdots O$ расстояниями равными 3,4 Å. Также другие терминальные лиганды взаимодействуют с протонами Н5 (внутри полости), а расстояния $Cl \cdots H-C$ находятся в диапазоне 2,7-2,9 Å. Соединения включения и свободные кластерные комплексы упаковываются в слои вдоль оси *c* с помощью водородных связей между CD и КК, CD и CD, а также сольватных молекул воды таким образом, что каждый свободный комплекс взаимодействует с четырьмя соединениями включения, а каждое соединение включения с двумя свободными комплексами (Рис. 71Б).

Соединение **24** (пр. гр. $P2_12_12$) имеет такой же фрагмент соединения включения $\{[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]@(\gamma\text{-CD})_2\}^{2-}$, как в **22** (Рис. 72). Однако, в структуре также присутствует сокристаллизованный циклодекстрин (Рис. 72). Трубочатая организация соединений включения и свободного циклодекстрина схожа с таковой для соединений **9** и **10** ($Cat_4\{[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot nH_2O$), однако вместо последовательности (CD)-(КК@2CD)-(КК@2CD)-(CD) наблюдается последовательность (КК@2CD)-(CD)-(КК@2CD)-(CD) (Рис. 72), т.е. вместо упаковок с помощью первичных граней циклодекстринов в данном случае есть фрагмент с упаковкой вторичной грани свободного CD с первичной гранью циклодекстрина соединения включения. В остальном, молекулы воды и катион H_3O^+ распределены внутри больших пустот между трубочатыми узлами по аналогии с соединениями рения.

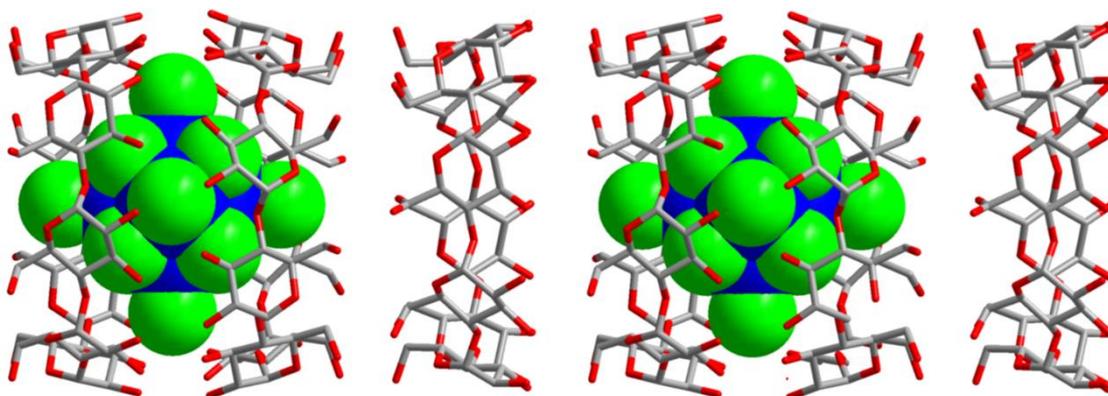


Рис. 72. Фрагмент трубчатой структуры соединения **24**. *Mo* – синий, *Cl* – зеленый, *O* – красный, *C* – серый. Молекулы воды и водород не изображены.

При смешивании водного раствора γ -CD (3 эквивалента) и $\text{Na}_2\{[\text{M}_6\text{X}_8]\text{Cl}_6\}$ были получены следующие соединения: $\text{Na}_2\{[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Cl}_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**25**), $\text{Na}_2\{[\text{Mo}_6\text{I}_8]\text{Cl}_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**26**), $\text{Na}_2\{[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Cl}_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (**27**) и $\text{Na}_2\{[\text{W}_6\text{I}_8]\text{Cl}_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**28**). По данным PCA соединения изотипны (пр. гр. *I422*) ранее описанным **9** и **10** ($\text{Cat}_4\{[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{CN})_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и имеют такую же организацию, только вместо цианидных комплексов рения в данном случае включены галогенидные комплексы молибдена или вольфрама, а вместо четырех катионов калия/натрия – два катиона натрия (Рис. 73). В структурах также наблюдается большое количество водородных связей между кластерными анионами $[\text{M}_6\text{X}_8]\text{Cl}_6^{2-}$ и CD.

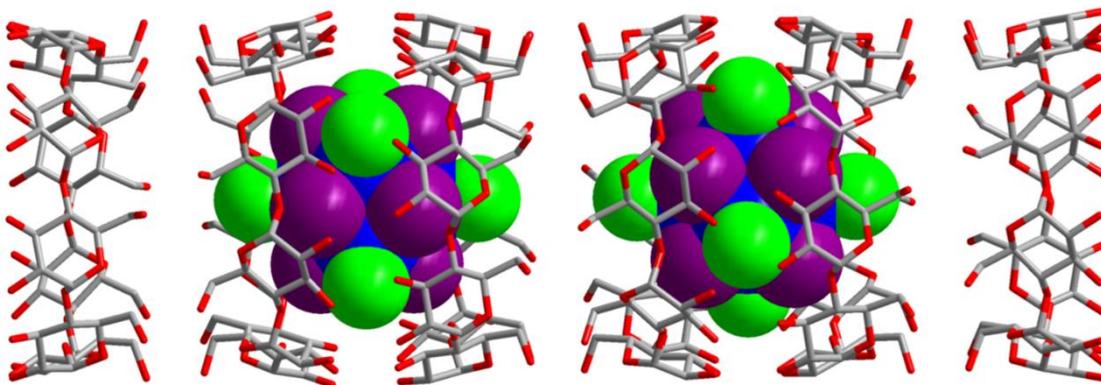


Рис. 73. Трубочатые структуры, образованные соединениями включения и свободным CD в структурах **25-28**. *Mo/W* – синий, *Br/I* – фиолетовый, *Cl* – зеленый, *O* – красный, *C* – серый. Водород, молекулы воды и катионы не изображены.

Так, *Cl*-лиганды в экваториальной плоскости образуют водородные связи с протонами Н3 с $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{C}$ расстояниями 2,8-2,9 и 2,7 Å для $\text{X} = \text{Br}$ и I , соответственно. Внутренние лиганды также участвуют в водородных связях с протонами Н3 циклодекстрина с $\text{X} \cdots \text{H}-\text{C}$ расстояниями 3,2-3,3 и 2,9-3,4 Å для $\text{X} = \text{Br}$ и I , соответственно, а также с протонами Н5 ($\text{X} \cdots \text{H}-\text{C} = 3,3-3,4$ Å) в случае $\text{X} = \text{I}$. Более того, наблюдаемые расстояния не зависят от металла в кластерном ядре. Полученные расстояния близки к ранее наблюдавшимся для комплексов рения, что подтверждает достаточно прочное взаимодействие и глубокое включение. Более близкие расстояния в случае комплексов с иодом в

кластерном ядре могут свидетельствовать об образовании более прочных соединений с γ -CD, чем для комплексов с бромом.

Изменив соотношение реагентов на 1:2, были получены соединения $\text{Na}_2\{[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, монокристаллы которых, к сожалению, оказались не пригодны для проведения РСА. Однако было обнаружено, что при добавлении в раствор NaCl качество кристаллов значительно улучшалось, что позволило провести РСА для следующих соединений: $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 2\text{NaCl} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (**29**), $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 2\text{NaCl} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**30**) и $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 2\text{NaCl} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**31**). Структуры соединений (пр. гр. $P2_1$) также содержат соединение включения $\{[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}^{2-}$ как и в **25-28**, однако, расположение кластерного комплекса внутри CD отличается (Рис. 74А).

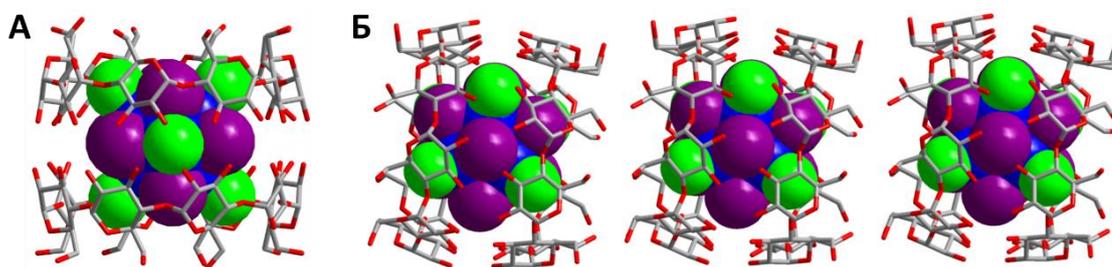


Рис. 74. Строение соединения включения $\{[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}^{2-}$ (А).

Трубчатые структуры, образованные соединениями включения в структурах **29-31** (Б).

Mo/W – синий, Br/I – фиолетовый, Cl – зеленый, O – красный, C – серый.

Водород, молекулы воды и катионы не изображены.

Такой фрагмент уже наблюдался в соединении **23** $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В структуре также присутствует большое количество водородных связей между гостем и хозяином. Так, помимо описанных выше взаимодействий между протонами Н3 и внешними Cl-лигандами с теми же расстояниями, наблюдаются связи Cl-лигандов с протонами Н5 ($\text{X} \cdots \text{H}-\text{C} = 2,7 \text{ \AA}$). В случае комплекса с $\text{X} = \text{I}$ водородные связи между внутренними лигандами и протонами Н5 становятся короче ($\text{X} \cdots \text{H}-\text{C} = 3,2\text{-}3,3 \text{ \AA}$). Однако, только половина $\mu_3\text{-X}$ остается связана с протонами Н3. Разное расположение комплексов в полученных структурах указывает на относительную подвижность КК внутри полости CD. Соединения включения в **29-31** упаковываются за счет водородных связей между первичными гранями CD в трубчатые структуры, как показано на Рис. 74. Организация таких структур в дальнейшем происходит за счет молекул воды и катионов натрия, расположенных в пространстве между трубками.

Таким образом, была получена большая серия кристаллических структур комплексов молибдена и вольфрама с γ -CD. Во всех случаях наблюдалось образование соединений включения 1:2 через взаимодействия с вторичной гранью CD. Прочность связи, в особенности водородных связей, уменьшается в ряду I, Br, Cl, выступающих в роли внутренних лигандов. В то же время, значительной разницы между комплексами молибдена и вольфрама с одинаковым кластерным ядром обнаружено не было.

3.3.2.2. Исследование системы методом ^1H ЯМР

С помощью ^1H ЯМР титрования было изучено взаимодействие комплексов $\text{Na}_2[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6] \cdot n\text{Me}_2\text{CO}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{X} = \text{Br}, \text{I}$) с $\gamma\text{-CD}$ в водных растворах. Так, во всех случаях при добавлении комплекса наблюдалось появление новых сигналов, относящихся к соединениям включения, и уменьшение интенсивностей сигналов свободного циклодекстрина, т.е. данная система является “замороженной” (Рис. 75 и П68-П70).

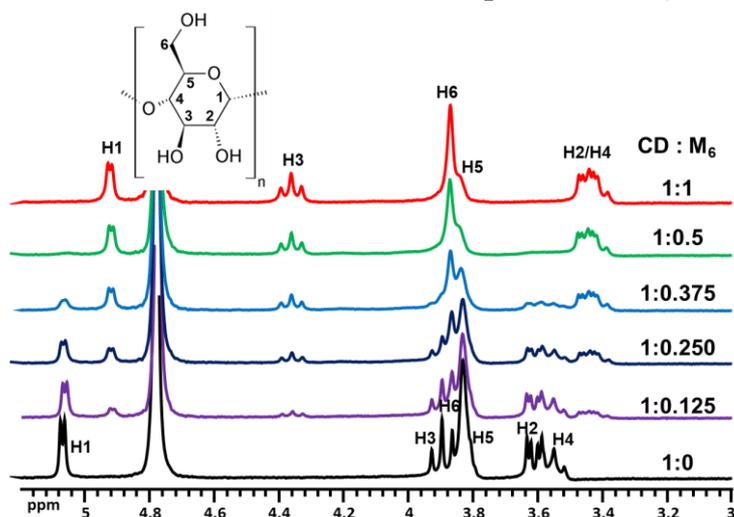


Рис. 75. Фрагменты ^1H ЯМР-спектров $\gamma\text{-CD}$ в D_2O в присутствии различного количества комплекса $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$. Концентрация $\text{CD} = 2 \text{ mM}$.

В случае комплексов с $\text{X} = \text{I}$ дополнительно происходило сильное уширение сигналов, в особенности протонов H_3 и H_5 , которые, как было найдено в кристаллических структурах, образуют сильные водородные связи с внешними и внутренними лигандами. Также, такое сильное уширение сигналов протонов H_3 и H_5 может указывать на большую подвижность комплекса внутри CD , например, между двумя положениями, обнаруженными в структурах с и без сокристаллизованного CD . В свою очередь, для комплексов с $\text{X} = \text{Br}$, не наблюдается уширение сигналов, так как в структуре присутствуют более слабые водородные связи между комплексом и CD , и даже возможное вращение комплекса в соединении включения не будет сильно влиять на спектры ЯМР. Важно отметить, что изменения в спектрах в присутствии всех комплексов останавливаются при достижении соотношения $\text{KK}:\text{CD} = 1:0,5$, что подтверждает образование соединения включения 1:2 в растворе. Схожие изменения в спектрах ранее наблюдались в случае прочного взаимодействия с комплексами рения $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$, что также указывает на сильное взаимодействие соединений молибдена и вольфрама с CD . На Рис. 76 приведены ^1H ЯМР-спектры $\gamma\text{-CD}$ в присутствии 0,5 эквивалентов каждого комплекса для сравнения. Как можно видеть, в спектрах не наблюдается значительных отличий при замене молибдена на вольфрам в кластерном ядре. В свою очередь, внутренние лиганды играют большую роль во взаимодействии комплексов с $\gamma\text{-CD}$.

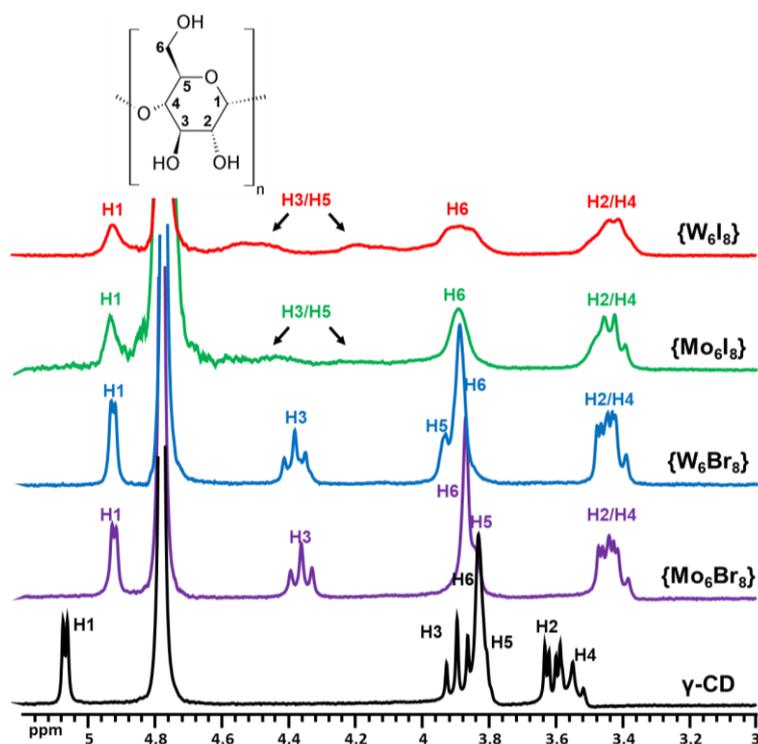


Рис. 76. Фрагменты ^1H ЯМР-спектров γ -CD в D_2O в присутствии 0,5 эквивалентов кластерных комплексов $\text{Na}_2\{[\text{M}_6\text{X}_8]\text{Cl}_6\} \cdot n\text{Me}_2\text{CO}$. Концентрация CD = 2 мМ.

Таким образом, полученные данные ЯМР спектроскопии хорошо согласуются со структурными данными и подтверждают существование соединений включения в водных растворах и образование прочных комплексов с γ -CD.

3.3.2.3. Исследование окислительно-восстановительных свойств

До настоящей работы, в литературе сообщалось об изучении ОВ свойств кластерных комплексов молибдена и вольфрама только в органических растворителях. Чаще всего кластерные комплексы в этих работах были в виде солей с органическими катионами, такими как, например, ТВА. Более того, потенциалы полуволн окисления КК (переход от 24 к 23 КВЭ) в основном имеют значения выше 1 В, из-за чего исследование свойств в водных средах невозможно (окисление воды происходит при потенциале >1). Однако, при включении в CD, как было показано ранее для комплексов рения, происходит значительное смещение кривых ЦВА в сторону меньших потенциалов. Благодаря этому нам удалось впервые изучить ОВ свойства комплексов молибдена и вольфрама в водном растворе. Поскольку исходные кластерные комплексы подвержены замещению внешних лигандов в водном растворе, ЦВА проводили только для полученных соединений включения.

Используя те же условия, как и для комплексов рения, были получены кривые ЦВА растворов соединений $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6\}@\text{(\gamma-CD)}_2\} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6\}@\text{(\gamma-CD)}_2\} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в 0,025 М HClO_4 (Рис. 77). В Табл. 6 приведены основные электрохимические потенциалы исследованных соединений в сравнении с исходными кластерными комплексами (ТВА соли в органических растворителях).

Так, соединения включения демонстрируют обратимый процесс окисления с $E_{1/2}$ равным 1,0 и 0,7 В для $M = Mo, W$, соответственно.

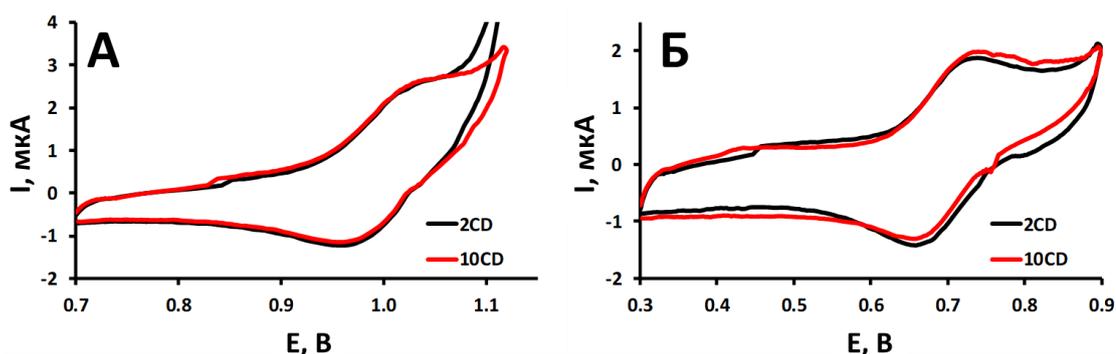


Рис. 77. Кривые ЦВА соединений $Na_2\{[Mo_6I_8]Cl_6\}@(γ-CD)_2 \cdot 11H_2O$ (А) и $Na_2\{[W_6I_8]Cl_6\}@(γ-CD)_2 \cdot 13H_2O$ (Б) в 0,025 М $HClO_4$. Концентрация соединений равна 1,0 и 0,5 мМ, соответственно.

Т а б л и ц а 6

Основные электрохимические потенциалы (относительно СКЭ^[а]) кластерных комплексов $(TBA)_2\{[M_6X_8]Cl_6\}$ и $Na_2\{[M_6X_8]Cl_6\}@(γ-CD)_2 \cdot nH_2O$ (вода, 0,025М $HClO_4$) ($M = Mo, W, X = Br, I$)

Соединение	E_a , В	E_k , В	$E_{1/2}$, В
$(TBA)_2\{[Mo_6Br_8]Cl_6\}^{[б]}$ [206]	1,45	1,38	1,41
$Na_2\{[Mo_6Br_8]Cl_6\}@(γ-CD)_2 \cdot 15H_2O$	–	–	–
$(TBA)_2\{[Mo_6I_8]Cl_6\}$	1,13 ^[б] 1,28 ^[в]	1,07 ^[б] 1,15 ^[в]	1,10 ^[б] [206] 1,22 ^[в] [200]
$Na_2\{[Mo_6I_8]Cl_6\}@(γ-CD)_2 \cdot 11H_2O$	1,04	0,96	1,00
$(TBA)_2\{[W_6Br_8]Cl_6\}$	1,23 ^[в,г] –	1,12 ^[в,г] –	1,18 ^[в,г] 0,93 ^[д] [110]
$Na_2\{[W_6Br_8]Cl_6\}@(γ-CD)_2 \cdot 9H_2O$	–	–	–
$(TBA)_2\{[W_6I_8]Cl_6\}^{[в,г]}$	1,00	0,92	0,97
$Na_2\{[W_6I_8]Cl_6\}@(γ-CD)_2 \cdot 13H_2O$	0,74	0,66	0,70

[а] литературные данные для комплексов $(TBA)_2\{[M_6X_8]Cl_6\}$ пересчитаны относительно СКЭ; [б] 0,1М $(TBA)PF_6$ в ацетоне; [в] 0,15М $(TBA)ClO_4$ в ацетоне; [г] неопубликованные данные, полученные в ИНХ СО РАН (Евтушок Д.В. и Новожилов И.Н.); [д] 0,1М $(TBA)PF_6$ в ацетонитриле.

Из полученных данных можно видеть, что потенциал полуволны сильно смещен в сторону меньших потенциалов относительно исходных кластерных комплексов: $\Delta E = 0,22$ или 0,1 (в зависимости от литературных данных) и 0,27 В для $M = Mo, W$, соответственно. Такое смещение больше наблюдаемого для соединений рения, где максимальный сдвиг был в случае комплекса $K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\}$ и составлял 0,15 В, что может указывать на образование более прочных комплексов в водных растворах. Однако, из-за смены растворителя – органический для исходных комплексов и вода для соединений включения, сложно оценить реальное смещение. Важно отметить, что добавление избытка циклодекстрина не повлияло на кривые ЦВА (Рис. 77). В свою очередь, при исследовании соединений включения комплексов $[M_6Br_8]Cl_6^{2-}$ в γ -CD, кривые ЦВА не были получены. По-видимому, включение таких комплексов в γ -CD недостаточно сильно изменяет потенциал полуволны и $E_{1/2}$ оказывается больше 1 В, что согласуется с большими

потенциалами исходных кластерных комплексов и более слабым взаимодействием с γ -CD в сравнении с иодидными аналогами.

Таким образом, впервые были изучены ОВ свойства кластерных комплексов молибдена и вольфрама в водных растворах. Более того, было показано, что CD значительно влияет на свойства КК, а именно, сильно смещает кривые ЦВА в сторону меньших потенциалов.

3.3.2.4. *Исследование люминесцентных свойств*

Одно из главных свойств кластерных комплексов молибдена и вольфрама – люминесценция в ближней ИК-области. Поэтому данное свойство было изучено для всех полученных соединений включения как в твердом теле, так и в водном растворе. Поскольку, исходные комплексы обладают низкой гидролитической стабильностью и чувствительны к влажности воздуха, для сравнения с соединениями включения были изучены свойства ТВА солей исходных комплексов $((\text{TVA})_2[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6])$ в твердом теле и в ацетоне, а также $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для упрощения представления результатов, введем следующие сокращения: $(\text{TVA})_2[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6] = \text{TVA-MX}$, $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{H-MCl}$, $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}@\{\gamma\text{-CD}\}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{H-MCl-2CD}$, $\text{Na}_2[\{\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6\}@\{\gamma\text{-CD}\}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Na-MX-2CD}$ и $\text{Na}_2[\{\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6\}@\{\gamma\text{-CD}\}_2] \cdot \gamma\text{-CD} \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Na-MX-3CD}$.

Так, в Табл. 7 сведены все полученные основные фотофизические характеристики (максимум эмиссии – λ , время жизни – τ и квантовый выход – Φ) исходных комплексов и соединений включения, а на Рис. 78 и П71-П83 изображены спектры люминесценции при возбуждении лазерным диодом с длиной волны 375 нм. В ряде случаев наблюдалось два времени жизни эмиссии, что часто встречается при исследовании люминесценции кластерных комплексов, поэтому для более наглядного сравнения в Табл. 7 приведены средние времена жизни ($\tau = \sum \tau_n \times A_n$, где A – амплитуда), а полные данные содержатся в Табл. П12.

В первую очередь отметим, что фотофизические характеристики исходных кластерных комплексов хорошо согласуются с литературными данными [16,110,206]. Так, для порошковых образцов наблюдается уменьшение времени жизни и квантового выхода при включении в γ -CD, что можно объяснить увеличением молекул-гасителей люминесценции в соединениях включения, поскольку безызлучательный перенос энергии с возбужденного состояния комплекса возможен как на сам CD, так и на большое количество сольватных молекул воды. Влияние сольватных молекул хорошо видно при сравнении Na-MX-2CD и Na-MX-3CD. Так, соединения с большим количеством CD чаще всего имеют значения фотофизических характеристик ниже, что, скорее всего, обусловлено большим свободным объемом в кристаллических структурах, который заполнен сольватными молекулами воды. Сильнее всего включение в γ -CD влияет на свойства комплексов $[\{\text{W}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ (X = Br, Cl).

Основные фотофизические характеристики кластерных комплексов $(TBA)_2\{M_6X_8\}Cl_6$, $(H_3O)_2\{M_6Cl_8\}Cl_6 \cdot nH_2O$ и соединений включения $(H_3O)_2\{[M_6Cl_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot nH_2O$, $Na_2\{[M_6X_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot \gamma-CD \cdot nH_2O$ или $Na_2\{[M_6X_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot \gamma-CD \cdot nH_2O$ ($M = Mo, W, X = Br, I$) в твердом теле и в растворе (ацетон или вода)

Соединение	В твердом теле			В ацетоне (для исходных соединений) или в воде (для соединений включения)				
				Аэрированный			Деаэрированный	
	λ , нм	τ , мкс	Φ	λ , нм	τ , мкс	Φ	τ , мкс	Φ
H-MoCl	760	52	0,10	–	–	–	–	–
H-MoCl-2CD	760	61	0,08	–	–	–	–	–
TBA-MoBr	740	110	0,23	745	–	–	185	0,26
Na-MoBr-2CD	720	67	0,07	710	31	0,04	70	0,05
Na-MoBr-3CD	720	79	0,09	710	24	0,02	48	0,04
TBA-MoI	710	163	0,56	700	–	–	192	0,47
Na-MoI-2CD	690	103	0,29	690	43	0,08	119	0,16
Na-MoI-3CD	690	79	0,20	690	41	0,09	117	0,25
H-WCl	770	3,5	0,05	–	–	–	–	–
H-WCl-2CD	740	1,4	0,01	–	–	–	–	–
TBA-WBr	740	13	0,28	760	–	–	13	0,19
Na-WBr-2CD	755	1,9	0,03	730	2,1	0,02	2,0	0,01
Na-WBr-3CD	755	2,9	0,03	740	1,6	0,02	1,6	0,01
TBA-WI	695	14,3	0,30	700	–	–	20	0,38
Na-WI-2CD	665	9,4	0,26	665	4,9	0,08	12	0,11
Na-WI-3CD	665	6,0	0,18	665	4,9	0,08	10	0,10

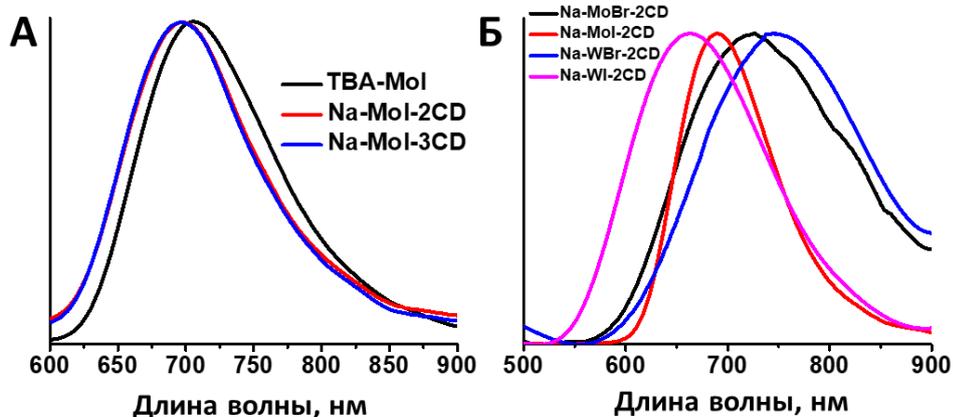


Рис. 78. Нормированные спектры люминесценции на примере сравнения исходного комплекса и соединений включения в деаэрированных растворах (А) или сравнения разных соединений включения в твердом теле (Б).

Также, максимум эмиссии соединений включения смещен в сторону меньших длин волн, за исключением H-MoCl-2CD и Na-WBr-nCD. Квантовые выходы уменьшаются в ряду MoI > WI > MoBr > MoCl > WBr > WCl, что соотносится со сравнением исходных соединений за исключением WBr, который исходно располагается после WI. Времена жизни соединений молибдена (~100 мкс) в среднем больше, чем вольфрама (~10 мкс).

При исследовании свойств в растворах наблюдается схожая тенденция. Так, в сравнении с исходными комплексами в ацетоне, характеристики соединений включения в воде заметно ниже. Однако, такое различие не удивительно, поскольку для ОМК хорошо известно сильное тушение люминесценции за счет безызлучательного переноса энергии с возбужденного состояния комплекса на колебательные моды H_2O [29,207]. Дополнительный эксперимент для соединений с лучшими фотофизическими характеристиками в D_2O подтвердил данный факт (Табл. 8).

Т а б л и ц а 8

Сравнение времен жизни эмиссии соединений $Na_2\{[Mo_6I_8]Cl_6\}@(γ-CD)_2 \cdot 11H_2O$ и $Na_2\{[W_6I_8]Cl_6\}@(γ-CD)_2 \cdot 13H_2O$ в H_2O и D_2O

Соединение	Растворитель	τ, мкс	
		Аэрированный	Деаэрированный
Na-MoI-2CD	H_2O	43	119
	D_2O	46	374
Na-WI-2CD	H_2O	4,9	12
	D_2O	7,3	29

Более того, время жизни люминесценции в деаэрированном D_2O значительно больше, чем у исходных комплексов в деаэрированном ацетоне, что указывает на улучшение свойств комплексов при включении в CD. С другой стороны, можно заметить, что влияние кислорода также наблюдается для соединений включения, что говорит о переносе энергии с триплетного возбуждённого состояния комплекса на триплетный кислород с образованием 1O_2 . Чтобы подтвердить данный факт, были зарегистрированы спектры в ИК-области, поскольку известно, что деактивация синглетного кислорода сопровождается фосфоресценцией с длиной волны ~ 1270 нм (Рис. 79 и П84-П89). Так, при исследовании порошковых образцов, образование синглетного кислорода не было обнаружено как для исходных комплексов, так и для соединений включения (Рис. П84-П86). Однако, в спектрах исходных комплексов ТВА-МХ в аэрированном ацетоне хорошо детектируется генерация 1O_2 (Рис. 79А). С другой стороны, спектры аэрированных водных растворов Na-MX-nCD указывают на отсутствие образования синглетного кислорода (Рис. П87-П88), что кажется странным, поскольку при измерениях квантового выхода и времен жизни хорошо заметно влияние кислорода. Поэтому, данный эксперимент был также проведен в D_2O (Рис. 79Б и П89) для уменьшения влияния тушения люминесценции молекулами воды.

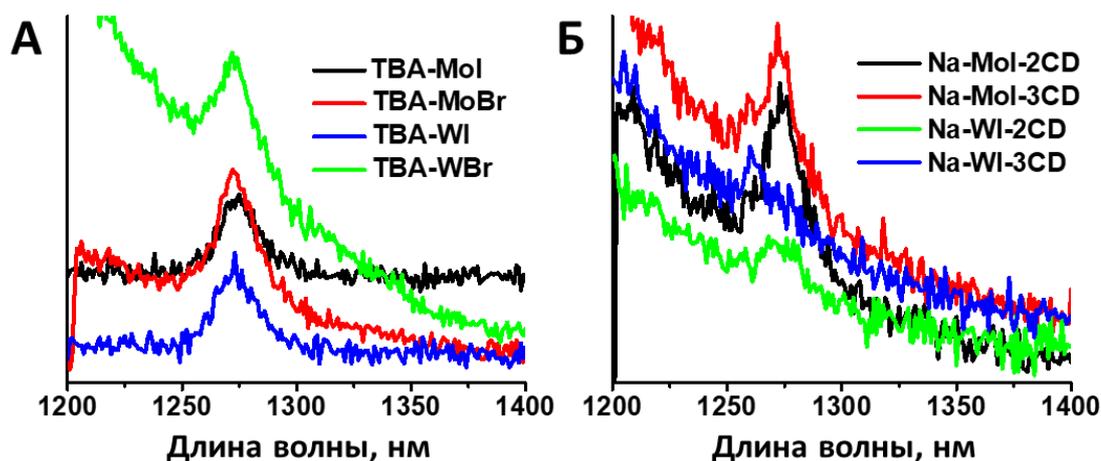


Рис. 79. Спектры эмиссии $^1\text{O}_2$, записанные при облучении кластерных комплексов (А) и соединений включения (Б) с длиной волны возбуждения 375 нм в аэрированных ацетоне и D_2O , соответственно.

Из полученных спектров видно, что все соединения, за исключением Na-WBr-nCD, способны фотосенсибилизировать образование синглетного кислорода, при этом интенсивность сигнала сильно зависит от люминесцентных свойств соединений: чем лучше характеристики, тем больше образуется $^1\text{O}_2$. По-видимому, в водных растворах детектирование синглетного кислорода оказалось затруднительным из-за его быстрого взаимодействия с различными молекулами в растворе, как, например, CD в соединениях включения. Также отметим, что фотофизические характеристики соединений Na-MX-2CD и Na-MX-3CD в водных растворах чаще всего близки, что указывает на существование в растворе только в виде основной формы соединения включения $\{[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\}^{2-}$, а дополнительный CD не сказывается на свойствах.

В литературе описано несколько примеров исследования люминесцентных свойств молекулярных соединений молибдена и вольфрама в водных растворах: $\{[\text{W}_6\text{I}_8](\text{DMSO})_6(\text{NO}_3)_4\}$ ($\tau_1 = 6,61$ и $\tau_2 = 185$ мкс, $\Phi = 0,02$, аэрированный раствор) [202], $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{N}_3)_6]$ ($\tau = 108$ мкс, $\Phi = 0,20$, деаэрированный раствор) [207] и $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NCS})_6]$ ($\tau = 38$ мкс, $\Phi = 0,07$, деаэрированный раствор) [207]. Заметим, что фотофизические характеристики полученных соединений включения не уступают известным комплексам и в ряде случаев даже превосходят.

Таким образом, было показано, что соединения включения имеют сравнительно хорошие фотофизические характеристики с квантовыми выходами вплоть до 25%. Более того, было продемонстрировано, что включение в CD не влияет на способность кластеров фотосенсибилизировать образование синглетного кислорода, что перспективно для исследования полученных соединений как агентов для ФДТ.

3.3.2.5. Исследования стабильности соединений в водных растворах

Важной частью исследования взаимодействия комплексов молибдена и вольфрама с $\gamma\text{-CD}$ является подтверждение стабилизации соединений в водных растворах. Так, помимо ^{35}Cl ЯМР и ЭСП, использованных ранее для исходных КК, дополнительно

проводили ^1H ЯМР эксперименты, поскольку замещение внешних лигандов и выпадение соединений будет сопровождаться высвобождением свободного циклодекстрина. Также отметим, что в качестве исследуемых соединений были выбраны только $\text{Na}_2\{[\text{M}_6\text{X}_8]\text{Cl}_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{X} = \text{Br}, \text{I}$). В данной серии наибольшую стабильность проявил комплекс $\text{Na}_2\{[\text{W}_6\text{I}_8]\text{Cl}_6\}$ (Na-WI), ЭСП соединения включения которого практически не изменялись даже по прошествии почти 3 месяцев (Рис. П90), что говорит о его высокой стабильности в водном растворе. Поэтому ЯМР эксперименты для данной системы не проводились. Также отметим, что такая высокая стабильность соединения делает его одним из самых перспективных для дальнейших исследований биологических свойств.

Для всех остальных соединений результаты ^{35}Cl ЯМР (Рис. П91-П93) приведены в Табл. 9, в сравнении с данными исходных комплексов из Табл. 5, и описываются кинетикой псевдопервого порядка (Рис. 80).

Т а б л и ц а 9

Концентрация анионов хлора (C_{Cl}), константа скорости реакции (k) и время полуреакции ($\tau_{1/2}$), полученные при обработке данных ^{35}Cl ЯМР исходных комплексов и соединений включения в D_2O

Вещество	$C^0_{\text{компл}}$, мМ	C_{Cl} , мМ	$C_{\text{Cl}}/C^0_{\text{компл}}$	$k \cdot 10^6$, мин $^{-1}$	$\tau_{1/2}$, мин
Na-MoBr	1,89	$3,91 \pm 0,05$	$2,07 \pm 0,03$	51000 ± 4000	14 ± 1
Na-MoBr-2CD	1,99	$3,87 \pm 0,05$	$1,94 \pm 0,03$	8000 ± 500	87 ± 5
Na-MoI	2,08	$4,04 \pm 0,08$	$1,94 \pm 0,04$	4400 ± 200	158 ± 7
Na-MoI-2CD	2,09	$1,71 \pm 0,08$	$0,82 \pm 0,04$	130 ± 30	5530 ± 1060
Na-WBr	1,80	$3,50 \pm 0,03$	$1,94 \pm 0,02$	4100 ± 200	169 ± 7
Na-WBr-2CD	2,83	$3,20 \pm 0,2$	$1,13 \pm 0,07$	140 ± 40	4950 ± 1420

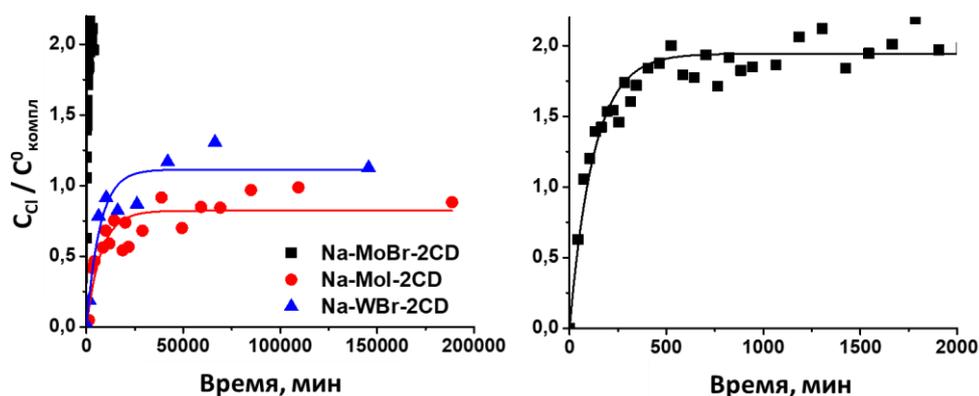


Рис. 80. Высвобождение Cl^- в раствор как функция $C_{\text{Cl}}/C^0_{\text{компл}}$ от времени. Справа изображён увеличенный фрагмент левого графика в диапазоне 0–2000 минут.

В изученной серии наименее стабильным оказался комплекс $\text{Na}_2\{[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Cl}_6\}$ (Na-MoBr), для которого в присутствии $\gamma\text{-CD}$ замещение лигандов происходит примерно в 6 раз медленнее, в то время как для $\text{Na}_2\{[\text{Mo}_6\text{I}_8]\text{Cl}_6\}$ (Na-MoI) и $\text{Na}_2\{[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Cl}_6\}$ (Na-WBr) добавление CD уменьшает скорость процесса более чем в 30 раз. Важно отметить, что для

Na-MoI-2CD и Na-WBr-2CD конечная концентрация Cl^- в растворе не равняется двукратной концентрации исходного соединения, как это наблюдалось для комплексов без CD (раздел 3.2.1.2), и примерно равна исходной (погрешность в измерениях больше, чем для исходных комплексов, из-за менее интенсивного сигнала). По-видимому, в данных системах образуются в основном частично замещенные формы $[\{\text{M}_6\text{X}_8\}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$, которые также могут взаимодействовать с CD. Для более детального понимания данной системы необходимо рассмотреть ЭСП и спектры ^1H ЯМР. Так, в спектрах ЯМР со временем происходит уменьшение сигналов соединений включения и появление новых сигналов, относящихся к свободному циклодекстрину (Рис. П94-П96). Также важно отметить, что, помимо появления сигналов свободного циклодекстрина, наблюдается значительное изменение сигналов соединения включения, в особенности протонов H3, что подтверждает образование других форм (замещенных) кластерного комплекса, которые по-другому взаимодействуют с CD. Из соотношения интегралов протонов H1 свободного и комплексного CD можно рассчитать содержание свободного CD от времени. Данный процесс имеет кинетику псевдопервого порядка, а значение свободного CD выходит на плато, не достигая значения в 100% и зависит от исследуемого комплекса (Рис. 81А). Результаты обработки данных обобщены в Табл. 10. ЭСП хорошо согласуются с таким наблюдением, а именно со временем происходит выпадение кластерного комплекса (без CD по данным ИК спектроскопии) и уменьшение поглощения соединения включения (Рис. П97-П99).

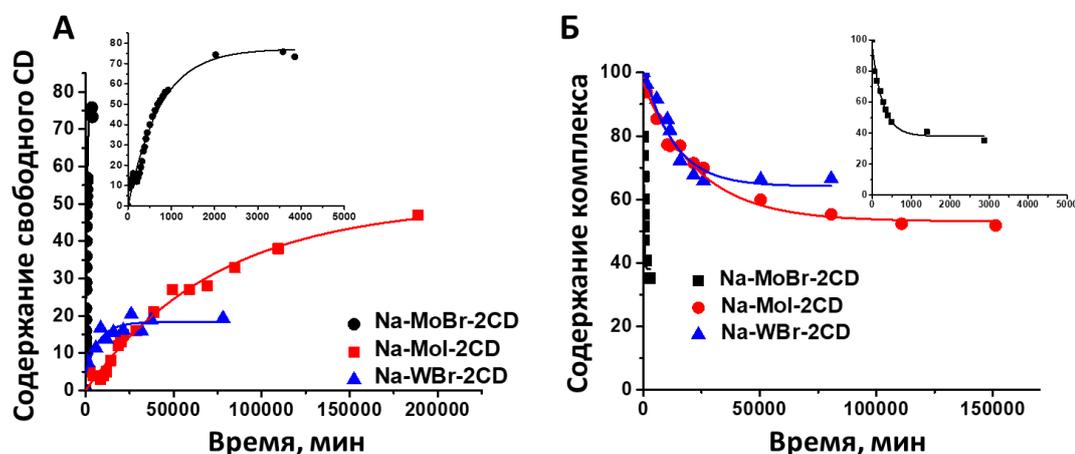


Рис. 81. Зависимость содержания свободного циклодекстрина или кластерного комплекса в растворе от времени по данным ^1H ЯМР (А) или ЭСП (Б), соответственно. Вставки демонстрируют увеличенный фрагмент в интервале 0-5000 минут.

Значение концентрации выходит на плато, а изменения описываются кинетикой псевдопервого порядка (Рис. 81Б). Полученные результаты коррелируют с данными ^1H ЯМР-спектров, в частности, наблюдается одинаковый порядок кинетики реакции (Табл. 10).

Более того, % свободного циклодекстрина по данным ЯМР и % оставшегося соединения включения по данным ЭСП хорошо согласуются, т.е. уменьшение содержания

комплекса соответствует увеличению содержания свободного CD, что указывает на описание одного и того же процесса, только с разных сторон.

Т а б л и ц а 10

Содержание свободного циклодекстрина (A_{CD}) или соединения включения ($A_{соед}$), константа высвобождения свободного CD или скорости реакции (k) и время полуреакции ($\tau_{1/2}$), полученные при обработке данных 1H ЯМР и ЭСП соединений включения $Na_2\{[M_6X_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Mo, X = Br, I; M = W, X = Br$)

Вещество	Метод	A_{CD} или $A_{соед}$, %	$k \cdot 10^6$, мин ⁻¹	$\tau_{1/2}$, мин
Na-MoBr-2CD	1H ЯМР	77 ± 3	1400 ± 100	495 ± 35
	ЭСП	38 ± 3	3600 ± 500	193 ± 27
Na-MoI-2CD	1H ЯМР	51 ± 4	11 ± 2	63000 ± 11000
	ЭСП	53 ± 2	42 ± 5	17000 ± 2000
Na-WBr-2CD	1H ЯМР	14 ± 2	130 ± 40	5300 ± 1600
	ЭСП	64 ± 3	77 ± 15	9000 ± 2000

Для всех соединений замещение внешних лигандов и выпадение соединений происходит в разной степени: 38, 53 и 64 % соединения остается в растворе для Na-MoBr-2CD, Na-MoI-2CD и Na-WBr-2CD, соответственно. По-видимому, образующиеся в ходе замещения лигандов Cl^- анионы, как и высвобождающиеся молекулы CD, влияют на равновесия в растворе, в особенности на замещение лигандов, из-за чего данный процесс не проходит полностью. Заметим, что данные 1H ЯМР и ЭСП хорошо согласуются с данными ^{35}Cl ЯМР. Однако константы, оцененные из разных методов (1H ЯМР, ^{35}Cl ЯМР и ЭСП) немного различаются, по-видимому, из-за условий проведения эксперимента: для 1H ЯМР достаточно одной минуты для регистрации спектров, для ^{35}Cl ЯМР – около 11 минут, а в случае ЭСП необходимо разбавить раствор в 100 раз перед измерением.

Таким образом, было показано, что циклодекстрин способствует стабилизации кластерных комплексов в растворе. Замещение лигандов в соединениях включения соотносится с данными исходных комплексов, однако протекает гораздо медленнее. Более того, данный процесс не проходит полностью, и часть соединения включения остается в растворе длительное время. В случае комплекса Na-WI-2CD наблюдалась стабильность раствора в течение более чем 3 месяцев, что делает его самым перспективным в серии соединений молибдена и вольфрама с γ -CD для дальнейших исследований.

3.3.2.6. Исследования биологических свойств

Результаты, описанные выше, хорошо демонстрируют, что циклодекстрин значительно стабилизирует комплексы в водном растворе. Поэтому, следующим этапом было проведение исследований биологических свойств. В качестве объектов были выбраны все водорастворимые соединения включения $Na_2\{[M_6X_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot nH_2O$ и $Na_2\{[M_6X_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot \gamma-CD \cdot nH_2O$ ($M = Mo, W, X = Br, I$). В первую очередь, цитотоксичность соединений оценили с помощью МТТ-теста на клетках линии HeLa

(эпителиоидная карцинома шейки матки) и ИФ (иммортиализованные человеческие фибробласты) (Рис. 82).

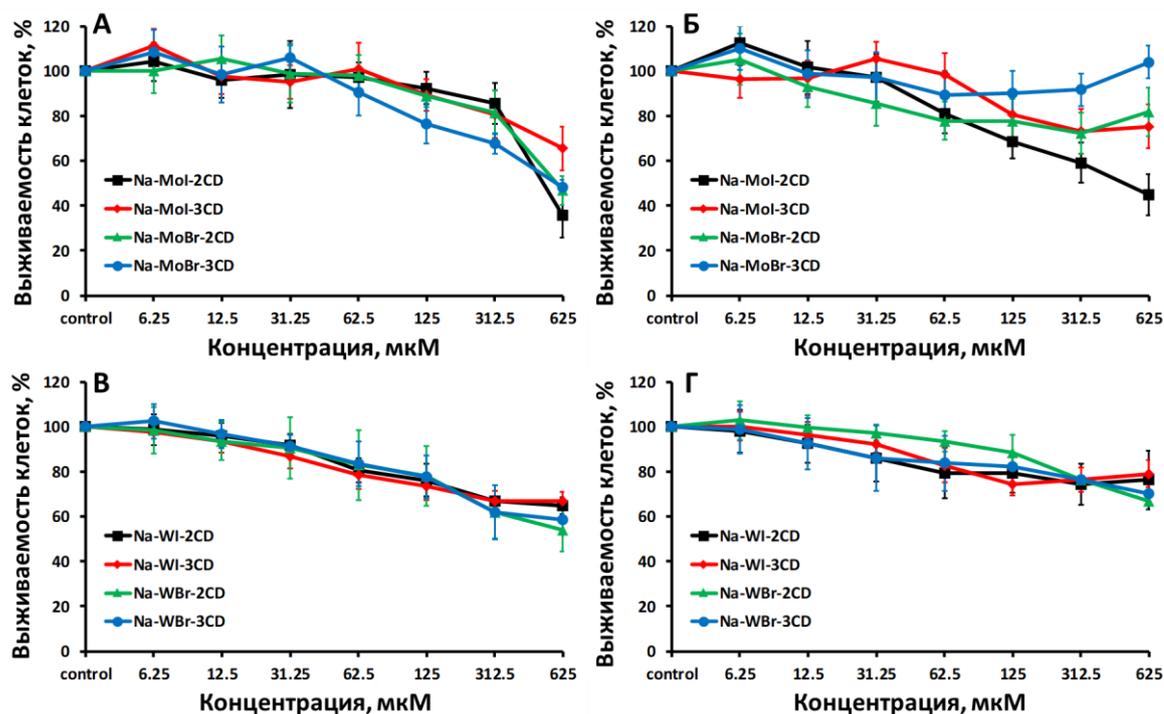


Рис. 82. Влияние соединений включения $\text{Na}_2\{[\text{M}_6\text{X}_8]\text{Cl}_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ (Na-MX-2CD) и $\text{Na}_2\{[\text{M}_6\text{X}_8]\text{Cl}_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot \gamma\text{-CD} \cdot \text{nH}_2\text{O}$ (Na-MX-3CD) на жизнеспособность клеток линии HeLa (A, B) и ИФ (B, Г).

Использование в качестве объектов клеток двух типов, а именно раковых клеток и нормальных здоровых клеток, позволяет сравнить цитотоксичность изучаемых соединений и выявить избирательность их влияния. Полученные значения IC50 приведены в Табл. 11. Видно, что, в основном, в исследуемом диапазоне концентраций IC50 достичь не удалось. Соединения вольфрама в целом проявляют меньшую цитотоксичность (Рис. 82 В,Г), чем соединения молибдена (Рис. 82 А,Б). Токсичность соединений Na-WX-2CD и Na-WX-3CD незначительно зависит как от галогена в кластерном ядре, так и от количества циклодекстрина. С другой стороны, данные комплексы имеют разное влияние на разные культуры клеток: гибель 30-40% клеток при максимальной концентрации в случае HeLa и 20-25% в случае ИФ, что указывает на избирательность токсичного эффекта именно против раковых клеток.

Цитотоксичность соединений молибдена немного отличается. В первую очередь, токсичность соединений зависит от количества CD: чем его больше, тем меньше показатели. В свою очередь, влияние внутренних лигандов не имеет четкой корреляции. Отметим, что наблюдаемый рост жизнеспособности клеток с ростом концентрации Na-MoBr-2CD и Na-MoBr-3CD на линии ИФ (Рис. 82Б), по-видимому, связан с перекрыванием поглощения формазана и кластерного комплекса, выпавшего из раствора вследствие замещения лигандов, т.к. данное соединение обладает самой низкой стабильностью.

Значения IC50 для $\text{Na}_2\{[\text{M}_6\text{X}_8]\text{Cl}_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Na-MX-2CD) и $\text{Na}_2\{[\text{M}_6\text{X}_8]\text{Cl}_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot \gamma\text{-CD} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Na-MX-3CD) в сравнении с литературными данными

Соединение	IC50, мкМ	
	HeLa	ИHF
Na-MoBr-2CD	600±100	> 625
Na-MoBr-3CD	600±100	> 625
Na-MoI-2CD	600±200	400±100
Na-MoI-3CD	> 625	> 625
Na-WBr-2CD	> 625	> 625
Na-WBr-3CD	> 625	> 625
Na-WI-2CD	> 625	> 625
Na-WI-3CD	> 625	> 625
$\text{Na}_2\{[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{NCS})_6\}$ [207]	48	–
$\text{Na}_2\{[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{N}_3)_6\}$ [207]	183	–
$[\text{W}_6\text{I}_8](\text{DMSO})_6(\text{NO}_3)_4$ [a] [202]	> 1060 (свежий) 890 (4-х дневный)	–
$[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{OCOC}_4\text{H}_8\text{PPh}_3)_6\text{Br}_4$ [б] [205]	5	–
$[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{OCOC}_5\text{H}_4\text{NMe})_6\text{Cl}_4$ [б] [205]	> 20	–

[a] МТТ-тест на клеточной линии Нер-2, вместо HeLa; [б] не растворимы в воде, раствор приготовлен добавлением концентрированного раствора комплекса в DMSO в воду

Из Табл. 11 видно, что значения IC50 полученных соединений значительно выше литературных значений для азидных и роданидных комплексов молибдена $\text{Na}_2\{[\text{Mo}_6\text{I}_8]\text{L}_6\}$ (L = N_3^- и NCS⁻), а также катионных комплексов $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{OCOC}_4\text{H}_8\text{PPh}_3)_6\text{Br}_4$ и $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{OCOC}_5\text{H}_4\text{NMe})_6\text{Cl}_4$, и находятся на одном уровне с $[\text{W}_6\text{I}_8](\text{DMSO})_6(\text{NO}_3)_4$, который подтверждён гидролизу ($\tau_{1/2} = 5,9$ дней).

Таким образом, соединения включения обладают одними из самых низких показателей цитотоксичности среди комплексов молибдена и вольфрама. Более того, принимая во внимание значительно более высокую стабильность их водных растворов, особенно в случае Na-WI-2CD, и лучшие люминесцентные показатели, данные соединения более перспективны для различных биомедицинских приложений.

Следующим этапом было исследование клеточного проникновения. Так, по данным конфокальной микроскопии (КМ) только соединение Na-WI-2CD (исследовались только соединения $\text{Na}_2\{[\text{M}_6\text{X}_8]\text{Cl}_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – NaMX-2CD) проникает в клетки линии ИHF и в основном локализуется в цитоплазме (Рис. 83).

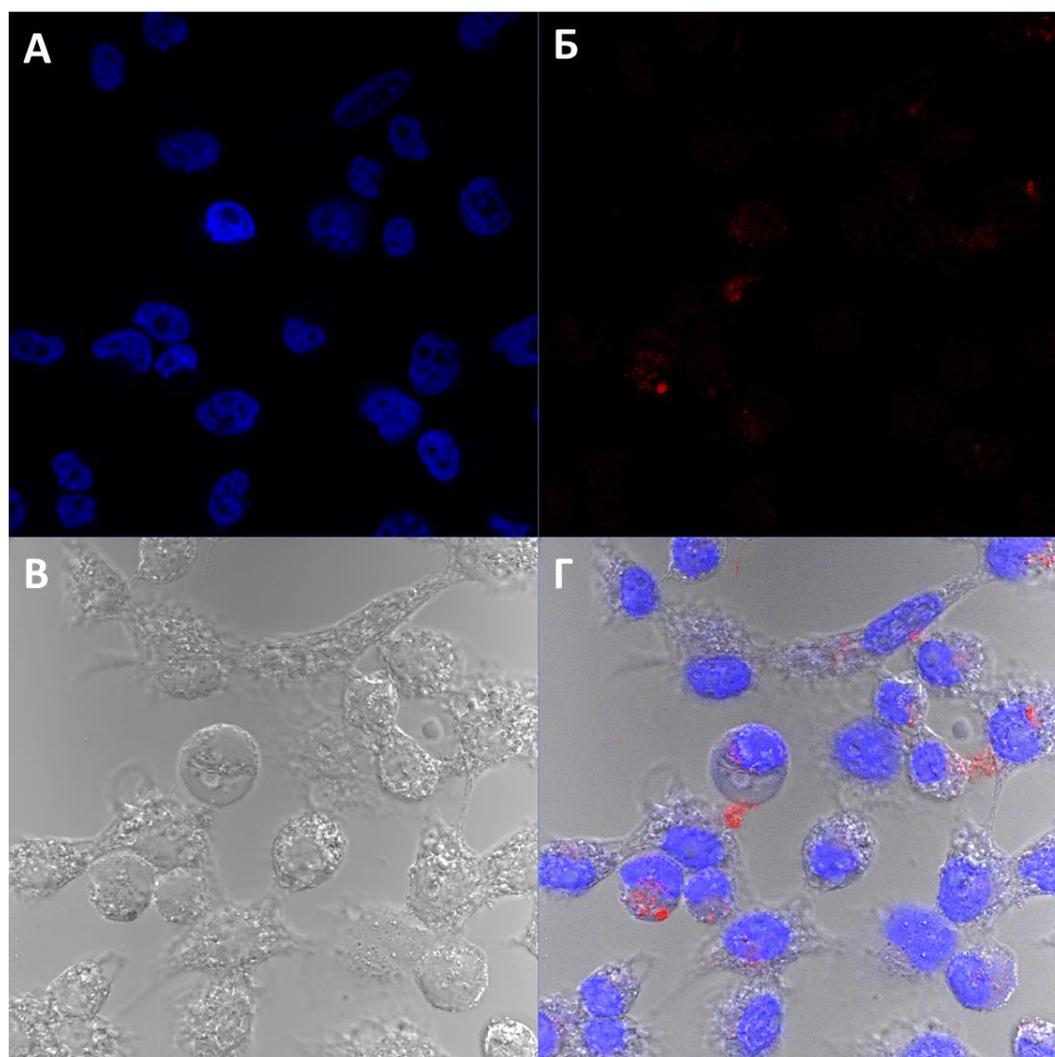


Рис. 83. Снимки клеток линии IHF, инкубированных с соединением Na-WI-2CD, полученные с помощью КМ. ДНК клеток подсвеченные DAPI (А); при облучении лазером с длиной волны 408 нм (Б); снимок при солнечном свете (В); наложение снимков А, Б и В (Г).

В свою очередь, во всех других случаях не было обнаружено люминесценции кластерных комплексов внутри клеток (П100-П101). Однако, более чувствительный метод – проточная цитометрия (FACS) показал, что все кластерные комплексы проникают в клетки линии HeLa (Рис. П102) и только Na-WI-2CD проникает в IHF (Рис. П103). Во всех случаях, степень проникновения комплекса примерно одинаковая и составляет 35-42% для HeLa и 24% для IHF. Такое различие в проникновении в клетки разных линий крайне важно для дальнейшего применения кластерных комплексов. С одной стороны, они перспективны с точки зрения ФДТ, поскольку соединения проникают в раковые клетки и не проникают в здоровые, что указывает на избирательность, а также способны фотоиндуцировать генерацию синглетного кислорода. С другой стороны, перспективны для компьютерной томографии и ангиографии, поскольку обладают рентгеноконтрастными свойствами (за счет тяжелых элементов в кластерном ядре) и не проникают в здоровые клетки, а значит, будут быстро выводиться из организма и обладать меньшей токсичностью.

Поскольку, как было показано, соединения включения обладают низким цитотоксическим эффектом и проникают в клетки, а также способны фотосенсибилизировать образование синглетного кислорода, завершающим этапом работы было изучение фотоиндуцированной цитотоксичности. Так, клетки линии HeLa и ИФ инкубировали с кластерными комплексами при нетоксичной концентрации (31,25-125 мкМ) в течение 24 часов и облучали светом с длиной волны ≥ 400 нм в течение 30 минут. Жизнеспособность после облучения оценивали с помощью МТТ-теста. Так, только в случае инкубации Na-MoI-2CD и Na-WBr-2CD с HeLa был обнаружен слабый фотодинамический эффект: уменьшение выживаемости клеток с 99 до 90% и 96 до 91%, соответственно (Рис. 84). Во всех остальных случаях, фотоиндуцированная цитотоксичность не наблюдалась (Рис. П104-П105). По-видимому, такой слабый эффект происходит из-за экранирования кластерного комплекса циклодекстрином, что значительно уменьшает количество генерируемого синглетного кислорода, а также из-за его возможного тушения циклодекстрином.

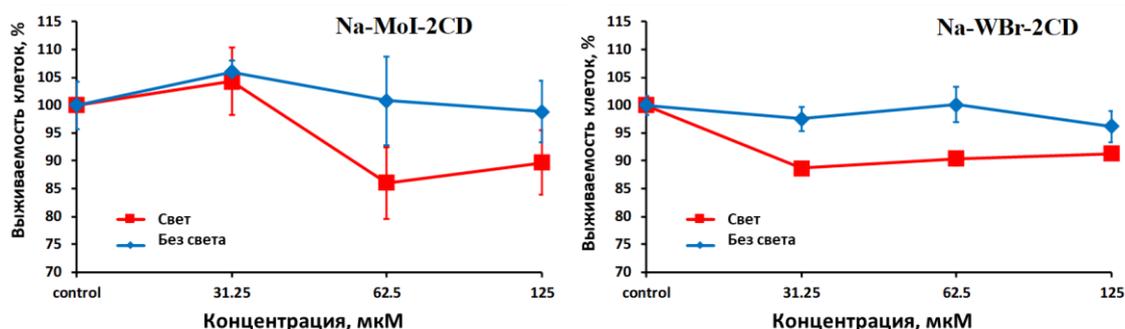


Рис. 84. Жизнеспособность клеток линии HeLa, инкубированных с соединениями включения, после облучения светом с длиной волны $\lambda \geq 400$ нм.

Таким образом, было продемонстрировано, что соединения включения кластерных комплексов молибдена и вольфрама обладают одними из самых низких показателей цитотоксичности и проникают в клетки. Более того, было обнаружено проникновение в раковые клетки и не проникновение в здоровые. Таким образом, данные системы перспективны для применения в биологии и медицине и, в будущем, планируется провести дополнительные исследования в данных направлениях.

3.3.3. Выводы для системы γ -CD и комплексы молибдена или вольфрама

В данной части работы было продемонстрировано, что, используя супрамолекулярный подход, можно стабилизировать в водных растворах кластерные комплексы молибдена и вольфрама, обладающие низкой гидролитической устойчивостью. Так, впервые были получены водорастворимые комплексы $\text{Na}_2[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{X} = \text{Br}, \text{I}$) и детально изучена кинетика замещения внешних лигандов в воде. Добавление в систему γ -CD приводит к образованию прочных соединений включения в соотношении 1:2 с участием вторичной грани циклодекстрина, что было подтверждено различными растворными методами, а природа взаимодействия зависит от внутреннего лиганда. Более того,

включение в γ -CD значительно снижает скорость замещения внешних лигандов и позволяет получать растворы, стабильные в течение минимум нескольких месяцев, как, например, в случае $\text{Na}_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$. Полученные соединения обладают наилучшими среди кластерных комплексов молибдена и вольфрама фотофизическими характеристиками люминесценции в водных растворах. Также, включение в CD позволило нам впервые изучить окислительно-восстановительные свойства комплексов в воде. И в заключение, было продемонстрировано, что такие системы обладают самыми низкими показателями цитотоксичности, что делает их перспективными для дальнейших исследований для применения в биологии и медицине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы была получена большая серия соединений включения октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения с различными циклодекстринами (α , β , γ). Полученные соединения существуют как в твердом теле, так и в водном растворе. Так, на примере соединений рения, было детально изучено взаимодействие кластерных комплексов с циклодекстринами. Было показано, что прочность образуемых соединений зависит как от внутренних и внешних лигандов комплексов, так и от размера циклодекстрина. Самое лучшее связывание наблюдается в случае соединений с γ -циклодекстрином. Было выявлено, что в образовании соединений включения немало важную роль играют два основных фактора: хаотропный эффект кластерных ионов (сольватный эффект) и соответствие размеров гостя и хозяина.

Продемонстрирована возможность комбинирования кластерных комплексов и полиоксометаллатов посредством молекул циклодекстрина в трехкомпонентные системы, причем характер реализуемых взаимодействий зависит от прочности связывания с циклодекстрином как полиоксометаллата, так и кластерного комплекса.

Также было показано, что образование соединений включения с циклодекстрином сильно замедляет замещение внешних хлоридных лигандов в $\text{Na}_2[\{\text{M}_6\text{X}_8\}\text{Cl}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{X} = \text{Br}, \text{I}$) и способствует получению стабильных в течение нескольких месяцев водных растворов соединений. Супрамолекулярные системы обладают окислительно-восстановительными и люминесцентными свойствами, а также способны фотосенсибилизировать процесс генерации синглетной формы кислорода. Образование соединений включения не только увеличило стабильность комплексов молибдена и вольфрама, но и привело к наименьшим показателям цитотоксичности среди такого класса комплексов. Более того, обнаруженная избирательность проникновения только в раковые клетки и способность образования активных форм кислорода способствовали проведению успешного эксперимента по изучению фотоиндуцированной цитотоксичности.

Помимо полученных новых фундаментальных знаний, важных как для развития супрамолекулярной, так и кластерной химии, настоящая работа раскрывает потенциал применения исследуемых соединений и демонстрирует перспективы продолжения работ в данном направлении. Так, соединения включения кластерных комплексов, обладающие низкой токсичностью и проникающие избирательно только в раковые клетки, могут впоследствии развиться до новых агентов для биомедицинских применений, в особенности рентгенодиагностики и фотодинамической терапии. Трехкомпонентные системы кластерный комплекс/циклодекстрин/полиоксометаллат, благодаря наличию в одной системе электрон-богатых люминесцентных и электрон-дефицитных активных в окислительно-восстановительных процессах фрагментов, могут представлять интерес для фотокаталитических систем для получения альтернативных источников энергии, таких как, например, молекулярного водорода.

ВЫВОДЫ

1. Предложены методики и оптимизированы условия получения соединений включения октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама $[\{M_6X_8\}Cl_6]^{2-}$ ($M = Mo, W, X = Cl, Br, I$) и рения $[\{Re_6Q_8\}L_6]^n$ ($Q = S, Se, Te, L = CN, H_2O$) с α -, β -, γ -циклодекстринами, а также их трехкомпонентных систем с полиоксометаллатами. Структурно охарактеризовано 31 соединение.

2. Показано, что соединения включения существуют как в твердом теле, так и в водном растворе. Образование таких соединений обусловлено двумя основными факторами – хаотропным эффектом кластерных ионов и соответствием размеров гостя (кластерный комплекс) и хозяина (циклодекстрин). Наиболее прочное связывание наблюдается для систем с γ -циклодекстрином ($K_{1:1}$ вплоть до $2,25 \cdot 10^5 M^{-1}$).

3. Выявлено, что при образовании соединений включения наблюдается значительное изменение физико-химических свойств кластерных комплексов. Так, например, в большинстве случаев происходит увеличение времен жизни и квантовых выходов люминесценции (вплоть до двух раз), а также в ЦВА наблюдается уменьшение потенциала окисления кластерного комплекса (Δ до 0,16 В).

4. Продемонстрировано, что с помощью циклодекстрина возможно комбинировать кластерные комплексы рения и полиоксометаллаты в трехкомпонентные супрамолекулярные ансамбли, а характер взаимодействия между компонентами зависит от силы взаимодействия каждого компонента с циклодекстрином.

5. Показано, что при растворении кластерных комплексов молибдена и вольфрама $Na_2[\{M_6X_8\}Cl_6]$ ($M = Mo, W; X = Cl, Br, I$) в воде происходит замещение двух хлоридных лигандов на H_2O с образованием нерастворимого соединения $[\{M_6X_8\}(H_2O)_2Cl_4]$. Добавление γ -циклодекстрина замедляет замещение внешних лигандов и значительно стабилизирует кластерные комплексы в водных растворах. Наилучший эффект наблюдается для $Na_2\{[\{W_6I_8\}Cl_6]@(\gamma-CD)_2\}$, водные растворы которого стабильны в течение трех месяцев.

6. Показано, что соединения включения кластерных комплексов молибдена и вольфрама с γ -циклодекстрином обладают самыми низкими показателями цитотоксичности ($IC_{50} > 625 \text{ мкМ}$) среди известных водорастворимых кластерных соединений молибдена и вольфрама. Данные соединения проникают в раковые клетки (HeLa) и локализуются в цитоплазме, в то время как проникновение в здоровые клетки (ИФ) не обнаружено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wimmer T., Cyclodextrins, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry // American Cancer Society. - 2003 - New York. 31p.
2. Becket G., Schep L.J., Tan M.Y., Improvement of the in vitro dissolution of praziquantel by complexation with α -, β - and γ -cyclodextrins // Int. J. Pharm. - 1999. - V. 179, No. 1. - P. 65-71.
3. Morrison P.W.J., Connon C.J., Khutoryanskiy V.V., Cyclodextrin-mediated enhancement of riboflavin solubility and corneal permeability // Mol. Pharmaceutics - 2013. - V. 10, No. 2. - P. 756-762.
4. Tucker E.E., Christian S.D., Vapor pressure studies of benzene-cyclodextrin inclusion complexes in aqueous solution // J. Am. Chem. Soc. - 1984. - V. 106, No. 7. - P. 1942-1945.
5. Matsui Y., Mochida K., Binding forces contributing to the association of cyclodextrin with alcohol in an aqueous solution // BCSJ - 1979. - V. 52, No. 10. - P. 2808-2814.
6. Barone G., Castronuovo G., Vecchio P.D., Elia V., Muscetta M., Thermodynamics of formation of inclusion compounds in water. α -Cyclodextrin-alcohol adducts at 298.15 K // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 - 1986. - V. 82, No. 7. - P. 2089-2101.
7. Rekharsky M.V., Schwarz F.P., Tewari Y.B., Goldberg R.N., A thermodynamic study of the reactions of cyclodextrins with primary and secondary aliphatic alcohols, with D- and L-phenylalanine, and with L-phenylalanine amide // J. Phys. Chem. - 1994. - V. 98, No. 40. - P. 10282-10288.
8. Kinoshita T., Iinuma F., Tsuji A., Microanalysis of proteins and peptides. I. Enhancement of the fluorescence intensity of dansyl amino acids and dansyl proteins in aqueous media and its application to assay of amino acids and proteins // Chem. Pharm. Bull. - 1974. - V. 22, No. 10. - P. 2413-2420.
9. Castronuovo G., Elia V., Fessas D., Giordano A., Velleca F., Thermodynamics of the interaction of cyclodextrins with aromatic and α , ω -amino acids in aqueous solutions: a calorimetric study at 25°C // Carbohydr. Res. - 1995. - V. 272, No. 1. - P. 31-39.
10. Bertrand G.L., Faulkner J.R., Han S.M., Armstrong D.W., Substituent effects on the binding of phenols to cyclodextrins in aqueous solution // J. Phys. Chem. - 1989. - V. 93, No. 18. - P. 6863-6867.
11. Yoshida N., Seiyama A., Fujimoto M., Dynamic aspects in host-guest interactions: mechanism for molecular recognition by α -cyclodextrin of alkyl-substituted hydroxyphenylazo derivatives of sulfanilic acid // J. Phys. Chem. - 1990. - V. 94, No. 10. - P. 4246-4253.
12. Connors K.A., Lin S.-F., Wong A.B., Potentiometric study of molecular complexes of weak acids and bases applied to complexes of α -cyclodextrin with para-substituted benzoic acids // J. Pharm. Sci. - 1982. - V. 71, No. 2. - P. 217-222.

13. Krasilnikova A.A., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Kirilova I.A., Khripko O.P., Zubareva K.E., Khripko Y.I., Podorognaya V.T., Shestopalova L.V., Fedorov V.E., Mironov Y.V., Prospects of molybdenum and rhenium octahedral cluster complexes as X-ray contrast agents // *J. Inorg. Biochem.* - 2015. - V. 144 - P. 13-17.
14. Evtushok D.V., Melnikov A.R., Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Ryadun A.A., Kuratieva N.V., Kozyr K.V., Obedinskaya N.R., Kretov E.I., Novozhilov I.N., Mironov Y.V., Stass D.V., Efremova O.A., Shestopalov M.A., A comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes // *Dalton Trans.* - 2017. - V. 46, No. 35. - P. 11738-11747.
15. 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.
16. 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.
17. 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. - V. 28, No. 10. - P. 1121-1122.
18. Krasilnikova A.A., Solovieva A.O., Trifonova K.E., Brylev K.A., Ivanov A.A., Kim S.-J., Shestopalov M.A., Fufaeva M.S., Shestopalov A.M., Mironov Y.V., Poveshchenko A.F., Shestopalova L.V., Cellular internalization and morphological analysis after intravenous injection of a highly hydrophilic octahedral rhenium cluster complex – a new promising X-ray contrast agent // *Contrast Media Mol. Imaging* - 2016. - V. 11, No. 6. - P. 459-466.
19. Kiracki K., Kubát P., Fejfarová K., Martinčík J., Nikl M., Lang K., X-ray inducible luminescence and singlet oxygen sensitization by an octahedral molybdenum cluster compound: a new class of nanoscintillators // *Inorg. Chem.* - 2016. - V. 55, No. 2. - P. 803-809.
20. Krasilnikova A.A., Solovieva A.O., Ivanov A.A., Trifonova K.E., Pozmogova T.N., Tsygankova A.R., Smolentsev A.I., Kretov E.I., Sergeevichev D.S., Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Shestopalov A.M., Poveshchenko A.F., Shestopalova L.V., Comprehensive study of hexarhenium cluster complex $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ – in terms of a new promising luminescent and X-ray contrast agent // *Nanomedicine: NBM* - 2017. - V. 13, No. 2. - P. 755-763.
21. Molard Y., Ledneva A., Amela-Cortes M., Cîrcu V., Naumov N.G., Mériadec C., Artzner F., Cordier S., Ionically self-assembled clustomesogen with switchable

- magnetic/luminescence properties containing $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n = 3, 4$) anionic clusters // *Chem. Mater.* - 2011. - V. 23, No. 23. - P. 5122-5130.
22. 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.
 23. Kumar P., Mungse H.P., Cordier S., Boukherroub R., Khatri O.P., Jain S.L., Hexamolybdenum clusters supported on graphene oxide: Visible-light induced photocatalytic reduction of carbon dioxide into methanol // *Carbon* - 2015. - V. 94 - P. 91-100.
 24. Kumar S., Khatri O.P., Cordier S., Boukherroub R., Jain S.L., Graphene oxide supported molybdenum cluster: first heterogenized homogeneous catalyst for the synthesis of dimethylcarbonate from CO_2 and methanol // *Chem. Eur. J.* - 2015. - V. 21, No. 8. - P. 3488-3494.
 25. Molard Y., Labbé C., Cardin J., Cordier S., Sensitization of Er^{3+} infrared photoluminescence embedded in a hybrid organic-inorganic copolymer containing octahedral molybdenum clusters // *Adv. Funct. Mater.* - 2013. - V. 23, No. 38. - P. 4821-4825.
 26. Svezhentseva E.V., Solovieva A.O., Vorotnikov Y.A., Kurskaya O.G., Brylev K.A., Tsygankova A.R., Edeleva M.V., Gyrylova S.N., Kitamura N., Efremova O.A., Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Shestopalov A.M., Water-soluble hybrid materials based on $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) cluster complexes and sodium polystyrene sulfonate // *New J. Chem.* - 2017. - V. 41, No. 4. - P. 1670-1676.
 27. Solovieva A.O., Vorotnikov Y.A., Trifonova K.E., Efremova O.A., Krasilnikova A.A., Brylev K.A., Vorontsova E.V., Avrorov P.A., Shestopalova L.V., Poveshchenko A.F., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Cellular internalisation, bioimaging and dark and photodynamic cytotoxicity of silica nanoparticles doped by $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ metal clusters // *J. Mater. Chem. B* - 2016. - V. 4, No. 28. - P. 4839-4846.
 28. Vorotnikova N.A., Efremova O.A., Tsygankova A.R., Brylev K.A., Edeleva M.V., Kurskaya O.G., Sutherland A.J., Shestopalov A.M., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Characterization and cytotoxicity studies of thiol-modified polystyrene microbeads doped with $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) // *Polym. Adv. Technol.* - 2016. - V. 27, No. 7. - P. 922-928.
 29. Solovieva A.O., Kirakci K., Ivanov A.A., Kubát P., Pozmogova T.N., Miroshnichenko S.M., Vorontsova E.V., Chechushkov A.V., Trifonova K.E., Fufaeva M.S., Kretov E.I., Mironov Y.V., Poveshchenko A.F., Lang K., Shestopalov M.A., Singlet oxygen production and biological activity of hexanuclear chalcocyanide rhenium cluster complexes $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) // *Inorg. Chem.* - 2017. - V. 56, No. 21. - P. 13491-13499.

30. Nagashima S., Nagashima H., Furukawa S., Kamiguchi S., Kurokawa H., Chihara T., Catalytic ring-opening addition of thiols to epoxides in the gas-phase over molecular rhenium sulfide cluster complexes $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}$) with retention of their octahedral metal frameworks // *Appl. Catal. A Gen.* - 2015. - V. 497, No. - P. 167-175.
31. Nagashima S., Furukawa S., Kamiguchi S., Kajio R., Nagashima H., Yamaguchi A., Shirai M., Kurokawa H., Chihara T., Catalytic activity of molecular rhenium sulfide clusters $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{(4-n)-}$ ($n = 0, 2, 4, 6$) with retention of the octahedral metal frameworks: dehydrogenation and dehydration of 1,4-butanediol // *J. Clust. Sci.* - 2014. - V. 25, No. 5. - P. 1203-1224.
32. Szejtli J., *Cyclodextrin technology* // Springer. - 1988 - Netherlands. 450p.
33. Uekama K., Hirayama F., Irie T., *Cyclodextrin drug carrier systems* // *Chem. Rev.* - 1998. - V. 98, No. 5. - P. 2045-2076.
34. Hallén D., Schön A., Shehatta I., Wadsö I., Microcalorimetric titration of α -cyclodextrin with some straight-chain alkan-1-ols at 288.15, 298.15 and 308.15 K // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* - 1992. - V. 88, No. 19. - P. 2859-2863.
35. Moussawi M.A., Leclerc-Laronze N., Floquet S., Abramov P.A., Sokolov M.N., Cordier S., Ponchel A., Monflier E., Bricout H., Landy D., Haouas M., Marrot J., Cadot E., Polyoxometalate, cationic cluster, and γ -cyclodextrin: from primary interactions to supramolecular hybrid materials // *J. Am. Chem. Soc.* - 2017. - V. 139, No. 36. - P. 12793-12803.
36. Cotton F.A., Wing R.M., Zimmerman R.A., Far-infrared spectra of metal atom cluster compounds. I. $\text{Mo}_6\text{X}_8^{4+}$ derivatives // *Inorg. Chem.* - 1967. - V. 6, No. 1. - P. 11-15.
37. Опаловский А.А., Тычинская И.И., Кузнецова З.М., Самойлов П.П., Галогениды молибдена // «Наука». Сибирское отделение. - 1972 - Новосибирск. 260с.
38. Brosset C., On the structure of complex compounds of bivalent molybdenum. I. X-ray analysis of $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{14}$ // *Ark. Kemi, Mineral. Geol.* - 1945. - V. 20 - P. 1-16.
39. Brosset C., On the structure of complex compounds of bivalent molybdenum // *Ark. Kemi, Mineral. Geol.* - 1946. - V. 22, No. 1. - P. 1-10.
40. Schäfer H., Schnering H.G.V., Tillack J., Kuhnen F., Wöhrle H., Baumann H., Neue untersuchungen über die chloride des molybdäns // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1967. - V. 353, No. 5-6. - P. 281-310.
41. Spangenberg M., Bronger W., Ternäre rheniumsulfide mit $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -clustern // *Angew. Chem.* - 1978. - V. 90, No. 5. - P. 382-383.
42. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Лобков Е.У., Эренбург Б.Г., Новые галогенхалькогениды рения // *Журн. неорг. химии* - 1971. - Т. 16, № 11. - С. 3175-3177.
43. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Лобков Е.У., Взаимодействие селенидов молибдена, вольфрама и рения с газообразным бромом // *Журн. неорг. химии* - 1971. - Т. 16, № 6. - С. 1494-1496.

44. Schäfer H., Schnering H.G., Metall-metall-bindungen bei niederen halogeniden, oxyden und oxydhalogeniden schwerer übergangsmetalle thermochemische und strukturelle prinzipien // *Angew. Chem.* - 1964. - V. 76, No. 20. - P. 833-849.
45. Dorman W.C., McCarley R.E., Chemistry of the polynuclear metal halides. XII. Preparation of molybdenum and tungsten $M_6X_8^{4+}$ clusters by reduction of higher halides in molten sodium halide-aluminum halide mixtures // *Inorg. Chem.* - 1974. - V. 13, No. 2. - P. 491-493.
46. Nägele A., Gibson K., Lachgar A., Meyer H.-J., Synthesis, structure, and decomposition of $(NH_4)_2[Mo_6Cl_{14}] \cdot H_2O$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1999. - V. 625, No. 5. - P. 799-802.
47. Blomstrand W., Ueber unorganische haloidverbindungen, die sich wie radicale verhalten // *J. Prakt. Chem.* - 1859. - V. 77, No. 1. - P. 88-119.
48. Guichard M., Sur un iodure de molybdène // *Compt. Rend.* - 1896. - V. 123 - P. 821-823.
49. Guggenberger L.J., Sleight A.W., Structural and bonding characterizations of molybdenum dibromide, $Mo_6Br_{12} \cdot 2H_2O$ // *Inorg. Chem.* - 1969. - V. 8, No. 10. - P. 2041-2049.
50. Sheldon J.C., 76. Bromo- and iodo-molybdenum(II) compounds // *J. Chem. Soc.* - 1962. - P. 410-415.
51. Hogue R.D., McCarley R.E., Chemistry of polynuclear metal halides. V. reactions and characterization of compounds containing tungsten halide cluster species // *Inorg. Chem.* - 1970. - V. 9, No. 6. - P. 1354-1360.
52. Kolesnichenko V., Messerle L., Facile reduction of tungsten halides with nonconventional, mild reductants. 2. Four convenient, high-yield solid-state syntheses of the hexatungsten dodecachloride cluster W_6Cl_{12} and cluster acid $(H_3O)_2[W_6(\mu_3-Cl)_8Cl_6](OH_2)_x$, including new cation-assisted ternary routes // *Inorg. Chem.* - 1998. - V. 37, No. 15. - P. 3660-3663.
53. Ströbele M., Meyer H.-J., Low-temperature preparation of tungsten halide clusters: crystal structure of the adduct $W_5Br_{12} \cdot SbBr_3$ // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2012. - V. 38, No. 3. - P. 178-182.
54. Ströbele M., Meyer H.-J., A reaction cycle for octahedral tungsten iodide clusters // *Inorg. Chem.* - 2017. - V. 56, No. 10. - P. 5880-5884.
55. Ströbele M., Meyer H.-J., Pandora's box of binary tungsten iodides // *Dalton Trans.* - 2019. - V. 48, No. 5. - P. 1547-1561.
56. Chen S., Robinson W.R., An octahedral rhenium(III) cluster: X-ray crystal structure of $Na_4Re_6S_{10}(S_2)$ // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* - 1978. - No. 20. - P. 879-880.
57. Bronger W., Miessen H.-J., Synthesis and crystal structures of $Ba_2Re_6S_{11}$ and $Sr_2Re_6S_{11}$, compounds containing $[Re_6S_8]$ clusters // *J. Less Common Met.* - 1982. - V. 83, No. 1. - P. 29-38.

58. Bronger W., Mießen H.-J., Schmitz D., $\text{Eu}_2\text{Re}_6\text{S}_{11}$, darstellung, kristallstruktur und magnetische eigenschaften // *J. Less Common Met.* - 1983. - V. 95, No. 2. - P. 275-282.
59. Bronger W., Loevenich M., Schmitz D., Schuster T., $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$ und $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13,5}$ – zwei verbindungen mit $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -baueinheiten in geringfügig variierten gerüststrukturen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1990. - V. 587, No. 1. - P. 91-102.
60. Bronger W., Miessen H.-J., Neugröschel R., Schmitz D., Spangenberg M., Alkalimetallrheniumsulfide und -selenide mit $[\text{Re}_6\text{X}_8]$ -baueinheiten // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1985. - V. 525, No. 6. - P. 41-53.
61. Bronger W., Schuster T., $\text{Cs}_6\text{Re}_6\text{S}_{15}$ – eine verbindung, in der $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -baueinheiten über disulfidbrücken verknüpft eine gerüststruktur bilden // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1990. - V. 587, No. 1. - P. 74-79.
62. Huan G., Greaney M., Tsai P.P., Greenblatt M., Rhenium chalcogenides $\text{Tl}_4\text{Re}_6\text{X}_{12}$ (X = S, Se): crystal growth, structure and properties // *Inorg. Chem.* - 1989. - V. 28, No. 12. - P. 2448-2451.
63. Fedorov V.E., Podberezskaya N.V., Mischenko A.V., Khudorozko G.F., Asanov I.P., A physico-chemical characterization of the cluster-type rhenium telluride $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ // *Mater. Res. Bull.* - 1986. - V. 21, No. 11. - P. 1335-1342.
64. Klaiber F., Petter W., Hulliger F., The structure type of 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.
65. 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.
66. Fischer C., Alonso-Vante N., Fiechter S., Tributsch H., Reck G., Schulz W., Structure and photoelectrochemical properties of semiconducting rhenium cluster chalcogenides: $\text{Re}_6\text{X}_8\text{Br}_2$ (X = S, Se) // *J. Alloy Compd.* - 1992. - V. 178, No. 1. - P. 305-314.
67. Speziali N.L., Berger H., Leicht G., Sanjinés R., Chapis G., Lévy F., Single crystal growth, structure and characterization of the octahedral cluster compound $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ // *Mater. Res. Bull.* - 1988. - V. 23, No. 11. - P. 1597-1604.
68. Fischer C., Fiechter S., Tributsch H., Reck G., Schultz B., Crystal structure and thermodynamic analysis of the new semiconducting chevrel phase $\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_2$ // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* - 1992. - V. 96, No. 11. - P. 1652-1658.
69. Gabriel J.C., Boubekour 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.
70. Leduc L., Padiou J., Perrin A., Sergent M., Synthèse et caractérisation d'un nouveau chalcogénure à clusters octaédriques de rhénium à caractère bidimensionnel: $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ // *J. Less Common Met.* - 1983. - V. 95, No. 1. - P. 73-80.

71. Fontaine B., Gautier R., Pilet G., Cordier S., Perrin C., Perrin A., Mironov Y.V., Isomery of $[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8]$ and $[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Br}_9]$ units in a rhenium cluster thiobromide: experimental and theoretical approaches // *J. Clust. Sci.* - 2009. - V. 20, No. 1. - P. 145-151.
72. 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.
73. Long J.R., Williamson A.S., Holm R.H., Dimensional reduction of $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$: sheets, chains, and discrete clusters composed of chloride-terminated $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ (Q = S, Se) cores // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1995. - V. 34, No. 2. - P. 226-229.
74. Perrin A., Leduc L., Potel M., Sergent M., New quaternary rhenium chalcogenides with octahedral Re_6 clusters: $\text{MRe}_6\text{Y}_5\text{X}_9$ M = univalent cation, X = halogen, Y = chalcogen // *Mater. Res. Bull.* - 1990. - V. 25, No. 10. - P. 1227-1234.
75. Pilet G., Cordier S., Perrin C., Perrin A., Single-crystal structure of $\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8$ rhenium thiobromide with acentric Re_6 octahedral cluster units // *J. Struct. Chem.* - 2007. - V. 48, No. 4. - P. 680-689.
76. 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 $\text{K}_2\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8$ // *J. Clust. Sci.* - 1997. - V. 8, No. 3. - P. 349-359.
77. Slougui A., Perrin A., Sergent M., Structure of potassium hexarhenium nonabromide pentasulfide: $\text{KRe}_6\text{S}_5\text{Br}_9$ // *Acta Cryst. C* - 1992. - V. 48, No. 11. - P. 1917-1920.
78. Slougui A., Perrin A., Sergent M., Trinegative $[\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}_7]^{3-}$ anionic cluster unit synthesized via direct high-temperature route in the quaternary system M–Re–S–Br (M=Alkaline) and its tetrahydrate $\text{Rb}_3[\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}_7]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *J. Solid State Chem.* - 1999. - V. 147, No. 1. - P. 358-365.
79. 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 $\text{Cs}_3\text{Re}_6\text{Se}_7\text{Br}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Mater. Res. Bull.* - 1999. - V. 34, No. 8. - P. 1345-1351.
80. Yarovoi S.S., Solodovnikov S.F., Mironov Y.V., Fedorov V.E., Crystal structure of the octahedral $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cluster complex // *J. Struct. Chem.* - 2003. - V. 44, No. 2. - P. 318-321.
81. Yarovoi S.S., Solodovnikov S.F., Tkachev S.V., Mironov Y.V., Fedorov V.E., Synthesis, structure, and ^{77}Se NMR study of the $(\text{PPh}_4)_2[\text{Re}_6\text{Se}_6\text{Br}_8]$ complex // *Russ. Chem. Bull.* - 2003. - V. 52, No. 1. - P. 68-72.
82. 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. Ed.* - 1996. - V. 35, No. 23-24. - P. 2854-2856.

83. Kirakci K., Cordier S., Perrin C., Synthesis and characterization of $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$ (X = Br or I) hexamolybdenum cluster halides: efficient Mo_6 cluster precursors for solution chemistry syntheses // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2005. - V. 631, No. 2-3. - P. 411-416.
84. Vorotnikov Y.A., Mikhailov M.A., Brylev K.A., Piryazev D.A., Kuratieva N.V., Sokolov M.N., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Synthesis, crystal structure, and luminescence properties of complexes $(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{M}_6(\mu_3\text{-I})_8\}\text{I}_6]$ (M = Mo, W; $(4\text{-ViBnNMe}_3)^+$ is trimethyl(4-vinylbenzyl)ammonium) // *Russ. Chem. Bull.* - 2015. - V. 64, No. 11. - P. 2591-2596.
85. Ihmaine S., Perrin C., Sergent M., Octahedral cluster compounds in the tungsten bromide chemistry: $\text{MW}_6\text{Br}_{14}$ and ${}_2\text{W}_6\text{Br}_{14}$. The crystal structure of $\text{CdW}_6\text{Br}_{14}$ // *Croat. Chem. Acta* - 1995. - V. 68, No. 4. - P. 877-884.
86. Hummel T., Ströbele M., Schmid D., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.-J., Characterization of $\text{A}_x[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ as key compounds for ligand-substituted $\text{A}_2[\text{W}_6\text{I}_8\text{L}_6]$ clusters // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2016. - V. 2016, No. 31. - P. 5063-5067.
87. Fuhrmann A.-D., Seyboldt A., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.-J., Preparation and luminescence of cluster compounds $[\text{W}_6\text{Br}_8\text{L}_6]^{2-}$ with L = CF_3COO and $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2017. - V. 643, No. 21. - P. 1451-1455.
88. Lindner K., Über die chloride des zweiwertigen molybdäns, wolframs und tantals. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 1922. - V. 55, No. 5. - P. 1458-1465.
89. Sheldon J.C., 208. Chloromolybdenum(II) compounds // *J. Chem. Soc.* - 1960. - P. 1007-1014.
90. Cotton F.A., Curtis N.F., Some new derivatives of the Octa- μ_3 -chlorohexamolybdate(II), $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, ion // *Inorg. Chem.* - 1965. - V. 4, No. 2. - P. 241-244.
91. Schäfer H., Plautz H., Abel H.-J., Lademann D., Einige Reaktionen mit $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1985. - V. 526, No. 7. - P. 168-176.
92. Imoto H., Naumov N.G., Virovets A.V., Saito T., Fedorov V.E., Primitive cubic packing of anions in $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ crystals // *J. Struct. Chem.* - 1998. - V. 39, No. 5. - P. 720-727.
93. Naumov N.G., Virovets A.V., Mironov Y.V., 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 // *Ukr. Chem. J.* - 1999. - V. 65, No. 5-6. - P. 21-27.
94. Naumov N.G., Virovets A.V., Podberezskaya N.V., Fedorov V.E., Synthesis and crystal structure of $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ // *J. Struct. Chem.* - 1997. - V. 38, No. 5. - P. 857-862.
95. Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.V., Gromilov S.A., Fenske D., Fedorov V.E., New polymeric structure of rhenium octahedral chalcocyanide complex: Ln^{3+} -derived

- network with one-dimensional channels // *Inorg. Chem. Comm.* - 2001. - V. 4, No. 8. - P. 423-426.
96. 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.
 97. 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.
 98. Brylev K.A., Naumov N.G., Fedorov V.E., Ibers J.A., New complex compounds based on $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ cluster anions and $[\text{M}(\text{dien})_2]^{2+}$ (M = Co^{2+} and Cu^{2+}) cations: adjustment of the crystal structure by the blocking of coordination sites // *J. Struct. Chem.* - 2005. - V. 46, No. 1. - P. S130-S136.
 99. Brylev K.A., Naumov N.G., Peris G., Llusar R., Fedorov V.E., Novel inorganic ionic compounds based on Re_6 chalcocyanide cluster complexes: synthesis and crystal structures of $[\text{CuNH}_3(\text{trien})]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuNH}_3(\text{trien})]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ and $[\text{CuNH}_3(\text{trien})]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Polyhedron* - 2003. - V. 22, No. 25. - P. 3383-3387.
 100. 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 (M = Mn, Ni, Cu) // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2005. - V. 2005, No. 3. - P. 461-466.
 101. 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.
 102. Naumov N.G., Tarasenko M.S., Virovets A.V., Kim Y., Kim S.-J., Fedorov V.E., Glycerol as ligand: the synthesis, crystal structure, and properties of compounds $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_3\text{L})_4][\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$, Ln = La, Nd, Gd, Q = S, Se // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2006. - V. 2006, No. 2. - P. 298-303.
 103. Naumov N.G., Virovets A.V., Artemkina S.B., Naumov D.Y., Howard J.A.K., Fedorov V.E., A family of three-dimensional porous coordination polymers with general formula $(\text{Kat})_2[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n\}_3\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Q=S, Se; n=1.5, 2) // *J. Solid State Chem.* - 2004. - V. 177, No. 6. - P. 1896-1904.
 104. Naumov N.G., Virovets A.V., Fedorov V.E., Octahedral rhenium(III) chalcocyanide cluster anions: synthesis, structure, and solid state design // *J. Struct. Chem.* - 2000. - V. 41, No. 3. - P. 499-520.
 105. Naumov N.G., Virovets A.V., Sokolov M.N., Artemkina S.B., Fedorov V.E., A novel framework type for inorganic clusters with cyanide ligands: crystal structures of $\text{Cs}_2\text{Mn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Co}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1998. - V. 37, No. 13-14. - P. 1943-1945.

106. Tarasenko M.S., Naumov N.G., Naumov D.Y., Kim S.-J., Fedorov V.E., A series of three-dimensional coordination polymers with general formula $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n\}\{\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6\}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb; n=3, 4, x=0, 2.5) // *Polyhedron* - 2008. - V. 27, No. 11. - P. 2357-2364.
107. Tarasenko M.S., Naumov N.G., Virovets A.V., Naumov D.Y., Kuratieva N.V., Mironov Y.V., Ikorskii V.N., Fedorov V.E., New coordination polymers based on paramagnetic cluster anions $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ and rare earth cations: The synthesis and structure of $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ // *J. Struct. Chem.* - 2005. - V. 46, No. 1. - P. S137-S144.
108. 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. - V. 2005, No. 19. - P. 3945-3949.
109. 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.
110. 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.
111. 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.
112. Tanaka H.K., Sasaki Y., Ebihara M., Saito K., Solvent effect on the emission lifetime and its quantum yield of $[(\text{Mo}_6^{\text{II}}\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ // *Inorg. Chim. Acta* - 1989. - V. 161, No. 1. - P. 63-66.
113. 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.
114. Arratia-Pérez R., Hernández-Acevedo L.a., The hexanuclear rhenium cluster ions $\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6^{4-}$ (X=Cl, Br, I): Are these clusters luminescent? // *J. Chem. Phys.* - 1999. - V. 110, No. 5. - P. 2529-2532.
115. Arratia-Pérez R., Hernández-Acevedo L.a., 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.
116. 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. - V. 28, No. 7. - P. 697-698.
117. 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.
118. 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.
 119. 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*- $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{Cl}_4(\text{L})_2]^{2-}$, where L is a pyridine derivative or pyrazine // *Inorg. Chem.* - 2000. - V. 39, No. 8. - P. 1765-1772.
 120. Gao L., Peay M.A., Gray T.G., Encapsulation of phosphine-terminated rhenium(III) chalcogenide clusters in silica nanoparticles // *Chem. Mater.* - 2010. - V. 22, No. 23. - P. 6240-6245.
 121. 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.
 122. Zheng Z., Long J.R., Holm R.H., A basis set of Re_6Se_8 cluster building blocks and demonstration of their linking capability: directed synthesis of an $\text{Re}_{12}\text{Se}_{16}$ dicluster // *J. Am. Chem. Soc.* - 1997. - V. 119, No. 9. - P. 2163-2171.
 123. 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.
 124. Szczepura L.F., Cedeño 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.
 125. Willer M.W., Long J.R., McLauchlan C.C., Holm R.H., Ligand substitution reactions of $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6]^{4-}$: a basis set of re_6s_8 clusters for building multicluster assemblies // *Inorg. Chem.* - 1998. - V. 37, No. 2. - P. 328-333.
 126. 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.
 127. Edwards J.A., McDonald R., Szczepura L.F., Crystal structure of octa- μ_3 -selenido-(p-toluene-sulfonato- κO)penta-kis-(tri-ethyl-phosphane- κP)-octa-hedro-hexa-rhenium(III) p-toluene-sulfonate di-chloro-methane disolvate // *Acta Cryst. E* - 2015. - V. 71, No. 9. - P. m158-m159.
 128. 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.

129. 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. - V. 2008, No. 32. - P. 4247-4253.
130. Roland B.K., Carter C., Zheng Z., Routes to metallo-dendrimers 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.
131. 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.
132. 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. - P. 205-209.
133. 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. - V. 2008, No. 43. - P. 6030-6038.
134. 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.
135. 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 $(\mu_3\text{-selenido})\text{hexa}(5\text{-}(4\text{-pyridyl})\text{-}10,15,20\text{-tritolylporphyrin})\text{hexarhenium(III)} (2+)$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2002. - V. 41, No. 3. - P. 463-466.
136. Selby H.D., Orto P., Zheng Z., 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.
137. 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.
138. 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. Clust. Sci.* - 2015. - V. 26, No. 1. - P. 279-290.
139. 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. - V. 2003, No. 22. - P. 4307-4312.

140. 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.
141. 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.
142. 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.
143. Szczepura L.F., Oh M.K., Knott S.A., Synthesis and electrochemical study of the first tetrazolate hexanuclear rhenium cluster complex // *Chem. Commun.* - 2007. - V. 2008, No. 44. - P. 4617-4619.
144. Tu X., Boroson E., Truong H., Muñoz-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.
145. Tu X., Truong H., Alster E., Muñoz-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.
146. Chin C.P., Ren Y., Berry J., Knott S.A., McLauchlan C.C., Szczepura L.F., Small molecule activation of nitriles coordinated to the $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ core: formation of oxazine, oxazoline and carboxamide complexes // *Dalton Trans.* - 2018. - V. 47, No. 13. - P. 4653-4660.
147. Corbin W.C., Nichol G.S., Zheng Z., Amidine production by the addition of NH_3 to nitrile(s) bound to and activated by the lewis acidic $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ cluster core // *Inorg. Chem.* - 2016. - V. 55, No. 19. - P. 9505-9508.
148. 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.
149. 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.
150. Pilet G., Cordier S., Golhen S., Perrin C., Ouahab L., Perrin A., Syntheses and structures of two new $\text{M}_6\text{L}_8^i(\text{N}_3)_6^a$ 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.

151. Ivanov A.A., Kuratieva N.V., Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Crystal structure of a $[\text{CsK}_2(\mu_3\text{-DMF})_2(\mu\text{-DMF})_3(\text{DMF})_4][\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8\}\text{Br}_6]$ cluster complex // J. Struct. Chem. - 2017. - V. 58, No. 5. - P. 989-993.
152. 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.
153. 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.
154. 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.
155. 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 $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S, Se) to neutral *trans*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_4\text{L}'_2]$ hybrid building blocks // Dalton Trans. - 2009. - V. 2009, No. 8. - P. 1297-1299.
156. Osta R.E., 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-phosphor-escence *trans*- Re_6 cluster building blocks: one pot synthesis, crystal structures, and DFT investigations // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2015. - V. 641, No. 6. - P. 1156-1163.
157. Krasilnikova A.A., Solovieva A.O., Ivanov A.A., Brylev K.A., Pozmogova T.N., Gulyaeva M.A., Kurskaya O.G., Alekseev A.Y., Shestopalov A.M., Shestopalova L.V., Povichenko A.F., Efremova O.A., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., A comparative study of hydrophilic phosphine hexanuclear rhenium cluster complexes' toxicity // Toxicol. Res. - 2017. - V. 6, No. 4. - P. 554-560.
158. Mironov Y.V., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Yarovoi S.S., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.-J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Kraus W., Octahedral rhenium cluster complexes with organic ligands: Synthesis, structure and properties of $[\text{Re}_6\text{Q}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_6]\text{Br}_2\cdot 2(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})$ (Q=S, Se) // Inorg. Chim. Acta - 2006. - V. 359, No. 4. - P. 1129-1134.
159. 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.
160. Shestopalov M.A., Ivanov A.A., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Crystal structure of the octahedral cluster complex *trans*-[$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{pyz})_4\text{I}_2\} \cdot 2\text{pyz}$ // *J. Struct. Chem.* - 2014. - V. 55, No. 1. - P. 139-141.
 161. Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Brylev K.A., Fedorov V.E., First molecular octahedral rhenium cluster complexes with terminal As- and Sb-donor ligands // *Russ. Chem. Bull.* - 2008. - V. 57, No. 8. - P. 1644-1649.
 162. 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.
 163. 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 $[\text{Re}_6\text{Q}_8(4\text{-NH}_2\text{-py})_6]^{2+}$ // *J. Coord. Chem.* - 2016. - V. 69, No. 5. - P. 841-850.
 164. Ivanov A.A., Konovalov D.I., Pozmogova T.N., Solovieva A.O., Melnikov A.R., Brylev K.A., Kuratieva N.V., Yanshole V.V., Kirakci K., Lang K., Cheltygmasheva S.N., Kitamura N., Shestopalova L.V., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Water-soluble Re_6 -clusters with aromatic phosphine ligands – from synthesis to potential biomedical applications // *Inorg. Chem. Front.* - 2019. - V. 6, No. 4. - P. 882-892.
 165. Konovalov D.I., Ivanov A.A., Vorotnikov Y.A., Smolentsev A.I., Eltsov I.V., Efremova O.A., Kitamura N., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Octahedral chalcogenide rhenium cluster complexes with imidazole // *Polyhedron* - 2019. - V. 165, No. - P. 79-85.
 166. 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.
 167. Brničević N., Bašić I., Hoxha B., Planinić P., McCarley R.E., Molybdenum and tungsten methoxo clusters with differently bonded methoxo groups: crystal structure of $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5]_2[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Br})_8(\text{OCH}_3)_6]$ // *Polyhedron* - 2003. - V. 22, No. 12. - P. 1553-1559.
 168. Nannelli P., Block B.P., Molybdenum(II) cluster compounds involving alkoxy groups // *Inorg. Chem.* - 1968. - V. 7, No. 11. - P. 2423-2426.
 169. Perchenek N., Simon A., A molybdenum(II) halide cluster with (E)-cinnamyl alcoholate ligands // *Acta Cryst. C* - 1991. - V. 47, No. 11. - P. 2354-2356.

170. Perchenek N., Simon A., Molybdänhalogenidcluster mit zwei terminalen alkoholatliganden: synthese und kristallstrukturen von $(C_{18}H_{36}N_2O_6Na)_2[Mo_6Cl_{12}(OCH_3)_2]$ und $(C_{18}H_{36}N_2O_6Na)_2[Mo_6Cl_{12}(OC_{15}H_{11})_2] \cdot 2C_4H_6O_3$ // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1993. - V. 619, No. 1. - P. 98-102.
171. Perchenek N., Simon F.A., Molybdänhalogenidcluster mit sechs terminalen alkoholatliganden: $(C_{18}H_{36}N_2O_6Na)_2[Mo_6Cl_8(OCH_3)_6] \cdot 6CH_3OH$ und $(C_{18}H_{36}N_2O_6Na)_2[Mo_6Cl_8(OC_6H_5)_6]$ // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1993. - V. 619, No. 1. - P. 103-108.
172. 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.
173. Szczepura L.F., Ketcham K.A., Ooro B.A., Edwards J.A., Templeton J.N., Cedeño 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.
174. 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)-octahydro-hexamolybdate(2-), $(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8^i(CF_3SO_3)_6^a]$: a versatile starting material for substituted molybdenum(II) clusters containing the $[Mo_6Cl_8^i]^{4+}$ core // Inorg. Chem. - 1992. - V. 31, No. 10. - P. 1869-1873.
175. Malinak S.M., Madden L.K., Bullen H.A., McLeod J.J., Gaswick D.C., Preparation of tetrabutylammonium octa- μ_3 -bromohexa(trifluoromethanesulfonato)octahydro-hexamolybdate (2-), $(Bu_4N)_2[Mo_6Br_8^i(CF_3SO_3)_6^a]$ and other derivatives containing the $Mo_6Br_8^{4+}$ core // Inorg. Chim. Acta - 1998. - V. 278, No. 2. - P. 241-244.
176. Cordier S., Kirakci K., Méry D., Perrin C., Astruc D., $Mo_6X_8^i$ Nanocluster cores (X=Br, I): from inorganic solid state compounds to hybrids // Inorg. Chim. Acta - 2006. - V. 359, No. 6. - P. 1705-1709.
177. Ehrlich G.M., Warren C.J., Haushalter R.C., DiSalvo F.J., Preparation and structure of $[Mo_6Cl_8(CH_3CN)_6](SbCl_6)_4 \cdot 2EtOH$ // Inorg. Chem. - 1995. - V. 34, No. 16. - P. 4284-4286.
178. Méry D., Plault L., Nlate S., Astruc D., Cordier S., Kirakci K., Perrin C., The simple hexapyridine cluster $[Mo_6Br_8Py_6][OSO_2CF_3]_4$ and substituted hexapyridine clusters including a cluster-cored polyolefin dendrimer // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2005. - V. 631, No. 13-14. - P. 2746-2750.
179. Brückner P., Peters G., Preetz W., ^{19}F -NMR-spektroskopischer nachweis und berechnung der statistischen bildung der gemischten clusteranionen $[(Mo_6Br_{8-n}Cl_n)F_6]^{2-}$, $n = 0 - 8$ // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1993. - V. 619, No. 3. - P. 551-558.

180. Bublitz D., Preetz W., Schwingungsspektren und normalkoordinatenanalysen der ^{92}Mo -, ^{100}Mo -, ^{35}Cl - und ^{37}Cl -Isotopomeren der Clusteranionen $[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i)\text{Y}_6^a]^{2-}$; $\text{X}_i = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y}_a = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1996. - V. 622, No. 7. - P. 1107-1117.
181. Preetz W., Harder K., von Schnering H.G., Kliche G., Peters K., Synthesis, structure and properties of the cluster anions $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i)\text{X}_6^a]^{2-}$ with $\text{X}^a = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ // *J. Alloy Compd.* - 1992. - V. 183, No. - P. 413-429.
182. Simsek M.K., Preetz W., Darstellung, kristallstrukturen, schwingungsspektren und normalkoordinatenanalyse von $(\text{TBA})_2[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i)\text{Y}_6^a]$; $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y}^a = \text{NCO}, \text{NCSe}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1997. - V. 623, No. 1-6. - P. 515-523.
183. Braack P., Simsek M.K., Preetz W., Darstellung, Kristallstrukturen und Schwingungsspektren von $[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i)\text{Y}_6^a]^{2-}$; $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y}^a = \text{NO}_3, \text{NO}_2$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1998. - V. 624, No. 3. - P. 375-380.
184. 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. Clust. Sci* - 1993. - V. 4, No. 2. - P. 151-157.
185. Adamenko O.A., Lukova G.V., Golubeva N.D., Smirnov V.A., Boiko G.N., Pomogailo A.D., Uflyand I.E., Synthesis, structure, and physicochemical properties of $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ -containing clusters // *Dokl. Phys. Chem.* - 2001. - V. 381, No. 1-3. - P. 275-278.
186. Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Abramov P.A., Fedin V.P., Crystal structures of two solvates of molybdenum octahedral clusters: $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ and $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ // *J. Struct. Chem.* - 2012. - V. 53, No. 1. - P. 197-201.
187. Fujii S., Horiguchi T., Akagi S., Kitamura N., Quasi-one-step six-electron electrochemical reduction of an octahedral hexanuclear molybdenum(II) cluster // *Inorg. Chem.* - 2016. - V. 55, No. 20. - P. 10259-10266.
188. Sokolov M.N., Mihailov M.A., Peresyphkina E.V., Brylev K.A., Kitamura N., Fedin V.P., Highly luminescent complexes $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) // *Dalton Trans.* - 2011. - V. 40, No. 24. - P. 6375-6377.
189. 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.
190. Efremova O.A., Brylev K.A., Vorotnikov Y.A., Vejsadová 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.
191. 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.
192. 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. - V. 2012, No. 19. - P. 3107-3111.
193. 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 $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ and $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{or I}$) // Dalton Trans. - 2013. - V. 42, No. 19. - P. 7224-7232.
194. 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.
195. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Virovets A.V., Gallyamov M.R., Novozhilov I., Sokolov M.N., Complexes of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ with nitrophenolates: synthesis and luminescence // New J. Chem. - 2016. - V. 40, No. 2. - P. 1162-1168.
196. Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Brylev K.A., Virovets A.V., Vicent C., Kompankov N.B., Kitamura N., Fedin V.P., Alkynyl complexes of high-valence clusters. synthesis and luminescence properties of $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OMe})_6]^{2-}$, the first complex with exclusively organometallic outer ligands in the family of octahedral $\{\text{M}_6\text{X}_8\}$ clusters // Inorg. Chem. - 2013. - V. 52, No. 21. - P. 12477-12481.
197. Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Virovets A.V., Brylev K.A., Bredikhin R.A., Maksimov A.M., Platonov V.E., Fedin V.P., Synthesis, structure, and luminescence of the octahedral molybdenum cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]^{2-}$ // Russ. Chem. Bull. - 2013. - V. 62, No. 8. - P. 1764-1767.
198. 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.
199. Vorotnikov Y.A., Efremova O.A., Novozhilov I.N., Yanshole V.V., Kuratieva N.V., Brylev K.A., Kitamura N., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Hexaazide octahedral molybdenum cluster complexes: synthesis, properties and the evidence of hydrolysis // J. Mol. Struct. - 2017. - V. 1134, No. - P. 237-243.
200. Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Novozhilov I.N., Syrokvashin M.M., Nadolinsky V.A., Kuratieva N.V., Benoit D.M., Mironov Y.V., Walton R.I., Clarkson G.J., Kitamura N., Sutherland A.J., Shestopalov M.A., Efremova O.A., 23-electron octahedral molybdenum cluster complex $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^-$ // Inorg. Chem. - 2018. - V. 57, No. 2. - P. 811-820.

201. Riehl L., Ströbele M., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.-J., Molecular oxygen modulated luminescence of an octahedro-hexamolybdenum iodide cluster having six apical thiocyanate ligands // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2016. - V. 642, No. 5. - P. 403-408.
202. Svezhentseva E.V., Vorotnikov Y.A., Solovieva A.O., Pozmogova T.N., Eltsov I.V., Ivanov A.A., Evtushok D.V., Miroshnichenko S.M., Yanshole V.V., Eling C.J., Adawi A.M., Bouillard J.-S.G., Kuratieva N.V., Fufaeva M.S., Shestopalova L.V., Mironov Y.V., Efremova O.A., Shestopalov M.A., From photoinduced to dark cytotoxicity through an octahedral cluster hydrolysis // *Chem. Eur. J.* - 2018. - V. 24, No. 68. - P. 17915-17920.
203. 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.
204. Kirakci K., Šícha V., Holub J., Kubát P., Lang K., Luminescent hydrogel particles prepared by self-assembly of β -cyclodextrin polymer and octahedral molybdenum cluster complexes // *Inorg. Chem.* - 2014. - V. 53, No. 24. - P. 13012-13018.
205. Kirakci K., Zelenka J., Rumlová M., Cvačka J., Ruml T., Lang K., Cationic octahedral molybdenum cluster complexes functionalized with mitochondria-targeting ligands: photodynamic anticancer and antibacterial activities // *Biomater. Sci.* - 2019. - V. 7, No. 4. - P. 1386-1392.
206. Akagi S., Fujii S., Horiguchi T., Kitamura N., pKa(L) dependences of structural, electrochemical, and photophysical properties of octahedral hexamolybdenum(II) clusters: $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$ (X = Br or I; L = carboxylate) // *J. Clust. Sci.* - 2017. - V. 28, No. 2. - P. 757-772.
207. Kirakci K., Kubát P., Kučeráková M., Šícha V., Gbelcová H., Lovecká P., Grznárová P., Ruml T., Lang K., Water-soluble octahedral molybdenum cluster compounds $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ and $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$: Syntheses, luminescence, and in vitro studies // *Inorg. Chim. Acta* - 2016. - V. 441 - P. 42-49.
208. Mikhaylov M.A., Abramov P.A., Komarov V.Y., Sokolov M.N., Cluster aqua/hydroxocomplexes supporting extended hydrogen bonding networks. Preparation and structure of a unique series of cluster hydrates $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=2, 12, 14) // *Polyhedron* - 2017. - V. 122 - P. 241-246.
209. Vorotnikov Y.A., Efremova O.A., Vorotnikova N.A., Brylev K.A., Edeleva M.V., Tsygankova A.R., Smolentsev A.I., Kitamura N., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., On the synthesis and characterisation of luminescent hybrid particles: Mo_6 metal cluster complex/ SiO_2 // *RSC Adv.* - 2016. - V. 6, No. 49. - P. 43367-43375.
210. Abramov P.A., Rogachev A.V., Mikhailov M.A., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Sokolov M.N., Fedin V.P., Hexanuclear chloride and bromide tungsten clusters and their derivatives // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2014. - V. 40, No. 5. - P. 259-267.

211. Fuhrmann A.-D., Seyboldt A., Schank A., Zitzer G., Speiser B., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.-J., Luminescence quenching of ligand-substituted molybdenum and tungsten halide clusters by oxygen and their oxidation electrochemistry // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2017. - V. 2017, No. 37. - P. 4259-4266.
212. Riehl L., Seyboldt A., Ströbele M., Enseling D., Jüstel T., Westberg M., Ogilby P.R., Meyer H.-J., A ligand substituted tungsten iodide cluster: luminescence vs. singlet oxygen production // *Dalton Trans.* - 2016. - V. 45, No. 39. - P. 15500-15506.
213. Seyboldt A., Enseling D., Jüstel T., Ivanović M., Peisert H., Chassé T., Meyer H.-J., Ligand influence on the photophysical properties and electronic structures of tungsten iodide clusters // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2017. - V. 2017, No. 45. - P. 5387-5394.
214. Sokolov M.N., Brylev K.A., Abramov P.A., Gallyamov M.R., Novozhilov I.N., Kitamura N., Mikhaylov M.A., Complexes of $W_6I_8^{4+}$ clusters with carboxylates: preparation, electrochemistry, and luminescence // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2017. - V. 2017, No. 35. - P. 4131-4137.
215. 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.
216. Prévôt M., Amela-Cortes M., Manna S.K., Cordier S., Roisnel T., Folliot H., Dupont L., Molard Y., Electroswitchable red-NIR luminescence of ionic clustomesogen containing nematic liquid crystalline devices // *J. Mater. Chem. C* - 2015. - V. 3, No. 20. - P. 5152-5161.
217. Prévôt M., Amela-Cortes M., Manna S.K., Lefort R., Cordier S., Folliot H., Dupont L., Molard Y., Design and integration in electro-optic devices of highly efficient and robust red-NIR phosphorescent nematic hybrid liquid crystals containing $[Mo_6I_8(OCOC_nF_{2n+1})_6]^{2-}$ ($n = 1, 2, 3$) nanoclusters // *Adv. Funct. Mater.* - 2015. - V. 25, No. 31. - P. 4966-4975.
218. Wood S.M., Prévôt M., Amela-Cortes M., Cordier S., Elston S.J., Molard Y., Morris S.M., Polarized phosphorescence of isotropic and metal-based clustomesogens dispersed into chiral nematic liquid crystalline films // *Adv. Opt. Mater.* - 2015. - V. 3, No. 10. - P. 1368-1372.
219. Amela Cortes M., Dorson F., Prévôt M., Ghoufi A., Fontaine B., Goujon F., Gautier R., Cîrcu V., Mériadec C., Artzner F., Folliot H., Cordier S., Molard Y., Thermotropic luminescent clustomesogen showing a nematic phase: a combination of experimental and molecular simulation studies // *Chem. Eur. J.* - 2014. - V. 20, No. 28. - P. 8561-8565.
220. Cîrcu V., Molard Y., Amela-Cortes M., Bentaleb A., Barois P., Dorcet V., Cordier S., From mesomorphic phosphine oxide to clustomesogens containing molybdenum and tungsten octahedral cluster cores // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2015. - V. 54, No. 37. - P. 10921-10925.

221. Gandubert A., Amela-Cortes M., Nayak S.K., Vicent C., Mériadec C., Artzner F., Cordier S., Molard Y., Tailoring the self-assembling abilities of functional hybrid nanomaterials: from rod-like to disk-like clustomesogens based on a luminescent $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ inorganic cluster core // *J. Mater. Chem. C* - 2018. - V. 6, No. 10. - P. 2556-2564.
222. 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.
223. Guy K., Ehni P., Paofai S., Forschner R., Roiland C., Amela-Cortes M., Cordier S., Laschat S., Molard Y., Lord of the crowns: a new precious in the kingdom of clustomesogens // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2018. - V. 57, No. 36. - P. 11692-11696.
224. Nayak S.K., Amela-Cortes M., Neidhardt M.M., Beardsworth S., Kirres J., Mansueto M., Cordier S., Laschat S., Molard Y., Phosphorescent columnar hybrid materials containing polyionic inorganic nanoclusters // *Chem. Commun.* - 2016. - V. 52, No. 15. - P. 3127-3130.
225. Nayak S.K., Amela-Cortes M., Roiland C., Cordier S., Molard Y., From metallic cluster-based ceramics to nematic hybrid liquid crystals: a double supramolecular approach // *Chem. Commun.* - 2015. - V. 51, No. 18. - P. 3774-3777.
226. Feliz M., Puche M., Atienzar P., Concepción P., Cordier S., Molard Y., *In situ* generation of active molybdenum octahedral clusters for photocatalytic hydrogen production from water // *ChemSusChem* - 2016. - V. 9, No. 15. - P. 1963-1971.
227. Barras A., Cordier S., Boukherroub R., Fast photocatalytic degradation of rhodamine B over $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)_6]^{2-}$ cluster units under sun light irradiation // *Appl. Catal. B* - 2012. - V. 123-124 - P. 1-8.
228. Elistratova J., Burilov V., Mustafina A., Mikhailov M., Sokolov M., Fedin V., Konovalov A., Triblock copolymer-based luminescent organic–inorganic hybrids triggered by heating and fluoroquinolone antibiotics // *Polymer* - 2015. - V. 72, No. - P. 98-103.
229. Elistratova J., Mikhailov M., Burilov V., Babaev V., Rizvanov I., Mustafina A., Abramov P., Sokolov M., Konovalov A., Fedin V., Supramolecular assemblies of triblock copolymers with hexanuclear molybdenum clusters for sensing antibiotics in aqueous solutions via energy transfer // *RSC Adv.* - 2014. - V. 4, No. 53. - P. 27922-27930.
230. Dybtsev D., Serre C., Schmitz B., Panella B., Hirscher M., Latroche M., Llewellyn P.L., Cordier S., Molard Y., Haouas M., Taulelle F., Férey G., Influence of $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$ cluster unit inclusion within the mesoporous solid MIL-101 on hydrogen storage performance // *Langmuir* - 2010. - V. 26, No. 13. - P. 11283-11290.
231. Dybtsev D.N., Kovalenko K.A., Mironov Y.V., Fedin V.P., Férey G., Yakovleva N.A., Berdonosova E.A., Klyamkin S.N., Kogan E.V., Reversible sorption of hydrogen on the novel hybrid material based on mesoporous chromium(iii) terephthalate with included rhenium clusters // *Russ. Chem. Bull.* - 2009. - V. 58, No. 8. - P. 1623-1626.

232. Klyamkin S.N., Berdonosova E.A., Kogan E.V., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P., Influence of MIL-101 doping by ionic clusters on hydrogen storage performance up to 1900 Bar // *Chem. Asian J.* - 2011. - V. 6, No. 7. - P. 1854-1859.
233. Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Lebedkin S.F., Fedin V.P., Luminescence properties of mesoporous chromium(III) terephthalate and inclusion compounds of cluster complexes // *Russ. Chem. Bull.* - 2010. - V. 59, No. 4. - P. 741-744.
234. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., van Leusen J., Korolkov I.V., Fedin V.P., Mironov Y.V., Multifunctional metal–organic frameworks based on redox-active rhenium octahedral clusters // *Inorg. Chem.* - 2018. - V. 57, No. 4. - P. 2072-2084.
235. Bůžek D., Hynek J., Kučeráková M., Kirakci K., Demel J., Lang K., Mo^{II} cluster complex-based coordination polymer as an efficient heterogeneous catalyst in the Suzuki–Miyaura coupling reaction // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2016. - V. 2016, No. 28. - P. 4668-4673.
236. 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 $[M_6Q_8L_6^a]^{n-}$ octahedral nano-building blocks // *Dalton Trans.* - 2015. - V. 45, No. 1. - P. 237-245.
237. Huby N., Bignon J., Lagneaux Q., Amela-Cortes M., Garreau A., Molard Y., Fade J., Desert A., Faulques E., Bêche B., Duvail J.-L., Cordier S., Facile design of red-emitting waveguides using hybrid nanocomposites made of inorganic clusters dispersed in SU8 photoresist host // *Opt. Mater.* - 2016. - V. 52 - P. 196-202.
238. Loulergue P., Amela-Cortes M., Cordier S., Molard Y., Lemiègre L., Audic J.-L., Polyurethanes prepared from cyclocarbonated broccoli seed oil (PUcc): New biobased organic matrices for incorporation of phosphorescent metal nanocluster // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2017. - V. 134, No. 45. - P. 45339.
239. 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.
240. Robin M., Kuai W., Amela-Cortes M., Cordier S., Molard Y., Mohammed-Brahim T., Jacques E., Harnois M., Epoxy based ink as versatile material for inkjet-printed devices // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2015. - V. 7, No. 39. - P. 21975-21984.
241. 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.
242. Aubert T., Cabello-Hurtado F., Esnault M.-A., Neaime C., Le Bret-Chauvel D., Jeanne S., Pellen P., Roiland C., Le Polles L., Saito N., Kimoto K., Haneda H., Ohashi N., Grasset

- F., Cordier S., Extended investigations on luminescent Cs₂[Mo₆Br₁₄]@SiO₂ nanoparticles: physico-structural characterizations and toxicity studies // *J. Phys. Chem. C* - 2013. - V. 117, No. 39. - P. 20154-20163.
243. Aubert T., Grasset F., Mornet S., Duguet E., Cador O., Cordier S., Molard Y., Demange V., Mortier M., Haneda H., Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes // *J. Colloid Interface Sci.* - 2010. - V. 341, No. 2. - P. 201-208.
244. Aubert T., Ledneva A.Y., Grasset F., Kimoto K., Naumov N.G., Molard Y., Saito N., Haneda H., Cordier S., Synthesis and characterization of A₄[Re₆Q₈L₆]@SiO₂ red-emitting silica nanoparticles based on Re₆ metal atom clusters (A = Cs or K, Q = S or Se, and L = OH or CN) // *Langmuir* - 2010. - V. 26, No. 23. - P. 18512-18518.
245. 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-C₄H₉)₄N)₂Mo₆Br₁₄@ZnO hybrid // *Adv. Mater.* - 2008. - V. 20, No. 9. - P. 1710-1715.
246. Neaime C., Amela-Cortes M., Grasset F., Molard Y., Cordier S., Dierre B., Mortier M., Takei T., Takahashi K., Haneda H., Verelst M., Lechevallier S., Time-gated luminescence bioimaging with new luminescent nanocolloids based on [Mo₆I₈(C₂F₅COO)₆]²⁻ metal atom clusters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2016. - V. 18, No. 43. - P. 30166-30173.
247. Nerambourg N., Aubert T., Neaime C., Cordier S., Mortier M., Patriarche G., Grasset F., Multifunctional hybrid silica nanoparticles based on [Mo₆Br₁₄]²⁻ phosphorescent nanosized clusters, magnetic γ-Fe₂O₃ and plasmonic gold nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* - 2014. - V. 424 - P. 132-140.
248. Beltrán A., Mikhailov M., Sokolov M.N., Pérez-Laguna V., Rezusta A., Revillo M.J., Galindo F., A photobleaching resistant polymer supported hexanuclear molybdenum iodide cluster for photocatalytic oxygenations and photodynamic inactivation of *Staphylococcus aureus* // *J. Mater. Chem. B* - 2016. - V. 4, No. 36. - P. 5975-5979.
249. Felip-León C., Valle C.A.d., Pérez-Laguna V., Millán-Lou M.I., Miravet J.F., Mikhailov M., Sokolov M.N., Rezusta-López A., Galindo F., Superior performance of macroporous over gel type polystyrene as a support for the development of photo-bactericidal materials // *J. Mater. Chem. B* - 2017. - V. 5, No. 30. - P. 6058-6064.
250. Elistratova J.G., Brylev K.A., Solovieva A.O., Pozmogova T.N., Mustafina A.R., Shestopalova L.V., Shestopalov M.A., Syakayev V.V., Karasik A.A., Sinyashin O.G., Supporting effect of polyethylenimine on hexarhenium hydroxo cluster complex for cellular imaging applications // *J. Photochem. Photobiol. A* - 2017. - V. 340 - P. 46-52.
251. Vorotnikov Y.A., Pozmogova T.N., Solovieva A.O., Miroshnichenko S.M., Vorontsova E.V., Shestopalova L.V., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Efremova O.A., Luminescent silica mesoparticles for protein transduction // *Mater. Sci. Eng. C* - 2019. - V. 96 - P. 530-538.

252. Cheplakova A.M., Solovieva A.O., Pozmogova T.N., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A., Vorotnikova N.A., Vorontsova E.V., Mironov Y.V., Poveshchenko A.F., Kovalenko K.A., Shestopalov M.A., Nanosized mesoporous metal–organic framework MIL-101 as a nanocarrier for photoactive hexamolybdenum cluster compounds // *J. Inorg. Biochem.* - 2017. - V. 166. - P. 100-107.
253. Elistratova J., Mukhametshina A., Kholin K., Nizameev I., Mikhailov M., Sokolov M., Khairullin R., Miftakhova R., Shammass G., Kadirov M., Petrov K., Rizvanov A., Mustafina A., Interfacial uploading of luminescent hexamolybdenum cluster units onto amino-decorated silica nanoparticles as new design of nanomaterial for cellular imaging and photodynamic therapy // *J. Colloid Interface Sci.* - 2019. - V. 538. - P. 387-396.
254. 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.
255. Echeverría C., Becerra A., Nuñez-Villena F., Muñoz-Castro A., Stehberg J., Zheng Z., Arratia-Perez R., Simon F., Ramírez-Tagle R., The paramagnetic and luminescent $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ cluster. Its potential use as an antitumoral and biomarker agent // *New J. Chem.* - 2012. - V. 36, No. 4. - P. 927-932.
256. Estrada L.D., Duran E., Cisterna M., Echeverria C., Zheng Z., Borgna V., Arancibia-Miranda N., Ramírez-Tagle R., The cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ penetrates biological membranes: drug-like properties for CNS tumor treatment and diagnosis // *BioMetals* - 2018. - V. 31, No. 4. - P. 517-525.
257. Rojas-Mancilla E., Oyarce A., Verdugo V., Zheng Z., Ramírez-Tagle R., The cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ induces low hemolysis of human erythrocytes *in vitro*: protective effect of albumin // *Int. J. Mol. Sci.* - 2015. - V. 16, No. 1. - P. 1728-1735.
258. Brylev K.A., Shestopalov M.A., Khripko O.P., Trunova V.A., Zvereva V.V., Wang C.C., Mironov Y.V., Fedorov V.E., Biodistribution of rhenium cluster complex $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ in the body of laboratory rats // *Bull. Exp. Biol. Med.* - 2013. - V. 155, No. 6. - P. 741-744.
259. Pozmogova T.N., Krasil'nikova A.A., Ivanov A.A., Shestopalov M.A., Gyrylova S.N., Shestopalova L.V., Shestopalov A.M., Shkurupy V.A., Studying the effect of a composition of the cluster core in high-radiopacity cluster complexes of rhenium on their acute toxicity *in vivo* // *Bull. Exp. Biol. Med.* - 2016. - V. 161, No. 1. - P. 64-68.
260. Villiers A., Sur la transformation de la fécule en dextrine par le ferment butyrique // *Compt. Rend. Acad. Sci.* - 1891. - V. 1891. - P. 435-438.
261. Levene P.A., Chemistry of the saccharides (Pringsheim, Hans) // *J. Chem. Educ.* - 1932. - V. 9, No. 7. - P. 1312.
262. Freudenberg K., Cramer Z.F., Die konstitution der schardinger-dextrine α , β und γ // *Naturforsch.* - 1948. - V. 3b. - P. 464.

263. Szejtli J., Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // *Chem. Rev.* - 1998. - V. 98, No. 5. - P. 1743-1754.
264. Cao H., Jiang Y., Zhang H., Nie K., Lei M., Deng L., Wang F., Tan T., Enhancement of methanol resistance of *Yarrowia lipolytica* lipase 2 using β -cyclodextrin as an additive: Insights from experiments and molecular dynamics simulation // *Enzyme Microb. Technol.* - 2017. - V. 96. - P. 157-162.
265. Duchêne D., Wouessidjewe D., Pharmaceutical uses of cyclodextrins and derivatives // *Drug Dev. Ind. Pharm.* - 1990. - V. 16, No. 17. - P. 2487-2499.
266. Mennini N., Maestrelli F., Cirri M., Mura P., Analysis of physicochemical properties of ternary systems of oxaprozin with randomly methylated- β -cyclodextrin and l-arginine aimed to improve the drug solubility // *J. Pharm. Biomed. Anal.* - 2016. - V. 129 - P. 350-358.
267. Saenger W., Cyclodextrin inclusion compounds in research and industry // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1980. - V. 19, No. 5. - P. 344-362.
268. Nakai Y., Yamamoto K., Terada K., Watanabe D., New methods for preparing cyclodextrin inclusion compounds. I. Heating in a sealed container // *Chem. Pharm. Bull.* - 1987. - V. 35, No. 11. - P. 4609-4615.
269. Junco S., Casimiro T., Ribeiro N., Nunes Da Ponte M., Cabral Marques H., A comparative study of naproxen – beta cyclodextrin complexes prepared by conventional methods and using supercritical carbon dioxide // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* - 2002. - V. 44, No. 1. - P. 117-121.
270. Singh R., Bharti N., Madan J., Hiremath S.N., Characterization of cyclodextrin inclusion complexes – a review // *Int. J. Pharm. Sci. Res.* - 2010. - V. 2, No. 3. - P. 171-183.
271. Domi Y., Ikeura K., Okamura K., Shimazu K., Porter M.D., Strong Inclusion of Inorganic Anions into β -Cyclodextrin Immobilized to Gold Electrode // *Langmuir* - 2011. - V. 27, No. 17. - P. 10580-10586.
272. Hapiot F., Tilloy S., Monflier E., Cyclodextrins as supramolecular hosts for organometallic complexes // *Chem. Rev.* - 2006. - V. 106, No. 3. - P. 767-781.
273. Horáková H., Vespalec R., Chiral separability of hydrophobic boron cluster anions with native cyclodextrins in water–methanol background electrolytes // *Electrophoresis* - 2007. - V. 28, No. 20. - P. 3639-3649.
274. Prochowicz D., Kornowicz A., Lewiński J., Interactions of native cyclodextrins with metal ions and inorganic nanoparticles: fertile landscape for chemistry and materials science // *Chem. Rev.* - 2017. - V. 117, No. 22. - P. 13461-13501.
275. Justus E., Vöge A., Gabel D., N-Alkylation of ammonioundecahydro-closedodecaborate(1-) for the preparation of anions for ionic liquids // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2008. - V. 2008, No. 33. - P. 5245-5250.

276. Plešek J., Potential applications of the boron cluster compounds // *Chem. Rev.* - 1992. - V. 92, No. 2. - P. 269-278.
277. Hawthorne M.F., The role of chemistry in the development of boron neutron capture therapy of cancer // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1993. - V. 32, No. 7. - P. 950-984.
278. Soloway A.H., Tjarks W., Barnum B.A., Rong F.-G., Barth R.F., Codogni I.M., Wilson J.G., The chemistry of neutron capture therapy // *Chem. Rev.* - 1998. - V. 98, No. 4. - P. 1515-1562.
279. Assaf K.I., Ural M.S., Pan F., Georgiev T., Simova S., Rissanen K., Gabel D., Nau W.M., Water structure recovery in chaotropic anion recognition: high-affinity binding of dodecaborate clusters to γ -cyclodextrin // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2015. - V. 54, No. 23. - P. 6852-6856.
280. Hofmeister F., Zur lehre von der wirkung der salze // *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* - 1888. - V. 24, No. 4. - P. 247-260.
281. Taraszewska J., Wójcik J., Complexation of inorganic anions by β -cyclodextrin studied by polarography and ^1H NMR // *Supramol. Chem.* - 1993. - V. 2, No. 4. - P. 337-343.
282. Karki K., Gabel D., Roccatano D., Structure and dynamics of dodecaborate clusters in water // *Inorg. Chem.* - 2012. - V. 51, No. 9. - P. 4894-4896.
283. Schaffran T., Justus E., Elfert M., Chen T., Gabel D., Toxicity of N,N,N-trialkylammoniododecaborates as new anions of ionic liquids in cellular, liposomal and enzymatic test systems // *Green Chem.* - 2009. - V. 11, No. 9. - P. 1458-1464.
284. Assaf K.I., Nau W.M., The chaotropic effect as an assembly motif in chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2018. - V. 57, No. 43. - P. 13968-13981.
285. Assaf K.I., Gabel D., Zimmermann W., Nau W.M., High-affinity host-guest chemistry of large-ring cyclodextrins // *Org. Biomol. Chem.* - 2016. - V. 14, No. 32. - P. 7702-7706.
286. Assaf K.I., Suckova O., Al Danaf N., von Glasenapp V., Gabel D., Nau W.M., Dodecaborate-functionalized anchor dyes for cyclodextrin-based indicator displacement applications // *Org. Lett.* - 2016. - V. 18, No. 5. - P. 932-935.
287. Eyrilmez S.M., Bernhardt E., Dávalos J.Z., Lepšík M., Hobza P., Assaf K.I., Nau W.M., Holub J., Oliva-Enrich J.M., Fanfrlík J., Hnyk D., Binary twinned-icosahedral $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ interacts with cyclodextrins as a precedent for its complexation with other organic motifs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2017. - V. 19, No. 19. - P. 11748-11752.
288. Nekvinda J., Grüner B., Gabel D., Nau W.M., Assaf K.I., Host-guest chemistry of carboranes: synthesis of carboxylate derivatives and their binding to cyclodextrins // *Chem. Eur. J.* - 2018. - V. 24, No. 49. - P. 12970-12975.
289. Long D.-L., Tsunashima R., Cronin L., Polyoxometalates: building blocks for functional nanoscale systems // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2010. - V. 49, No. 10. - P. 1736-1758.
290. Hasenknopf B., Polyoxometalates: introduction to a class of inorganic compounds and their biomedical applications // *Front. Biosci.* - 2005. - V. 10, No. - P. 275-287.

291. Yamase T., Anti-tumor, -viral, and -bacterial activities of polyoxometalates for realizing an inorganic drug // *J. Mater. Chem.* - 2005. - V. 15, No. 45. - P. 4773-4782.
292. Clemente-Juan J.M., Coronado E., Magnetic clusters from polyoxometalate complexes // *Coord. Chem. Rev.* - 1999. - V. 193-195 - P. 361-394.
293. Kögerler P., Tsukerblat B., Müller A., Structure-related frustrated magnetism of nanosized polyoxometalates: aesthetics and properties in harmony // *Dalton Trans.* - 2009. - V. 39, No. 1. - P. 21-36.
294. Khenkin A.M., Neumann R., Oxidative C–C bond cleavage of primary alcohols and vicinal diols catalyzed by $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ by an electron transfer and oxygen transfer reaction mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* - 2008. - V. 130, No. 44. - P. 14474-14476.
295. Kholdeeva O.A., Ivanchikova I.D., Guidotti M., Ravasio N., Sgobba M., Barmatova M.V., How to reach 100% selectivity in H_2O_2 -based oxidation of 2,3,6-trimethylphenol to trimethyl-p-benzoquinone over Ti,Si-catalysts // *Catal. Today* - 2009. - V. 141, No. 3. - P. 330-336.
296. Mizuno N., Kamata K., Catalytic oxidation of hydrocarbons with hydrogen peroxide by vanadium-based polyoxometalates // *Coord. Chem. Rev.* - 2011. - V. 255, No. 19. - P. 2358-2370.
297. Proust A., Thouvenot R., Gouzerh P., Functionalization of polyoxometalates: towards advanced applications in catalysis and materials science // *Chem. Commun.* - 2008. - V. 2008, No. 16. - P. 1837-1852.
298. Sartorel A., Miró P., Salvadori E., Romain S., Carraro M., Scorrano G., Valentin M.D., Llobet A., Bo C., Bonchio M., Water oxidation at a tetraruthenate core stabilized by polyoxometalate ligands: experimental and computational evidence to trace the competent intermediates // *J. Am. Chem. Soc.* - 2009. - V. 131, No. 44. - P. 16051-16053.
299. Keita B., Nadjo L., Polyoxometalate-based homogeneous catalysis of electrode reactions: recent achievements // *J. Mol. Catal. A Chem.* - 2007. - V. 262, No. 1. - P. 190-215.
300. Mal S.S., Dickman M.H., Kortz U., Actinide polyoxometalates: incorporation of uranyl–peroxo in U-Shaped 36-tungsto-8-phosphate // *Chem. Eur. J.* - 2008. - V. 14, No. 32. - P. 9851-9855.
301. Marleny Rodriguez-Albelo L., Ruiz-Salvador A.R., Sampieri A., Lewis D.W., Gómez A., Nohra B., Mialane P., Marrot J., Sécheresse F., Mellot-Draznieks C., Ngo Biboum R., Keita B., Nadjo L., Dolbecq A., Zeolitic polyoxometalate-based metal–organic frameworks (Z-POMOFs): computational evaluation of hypothetical polymorphs and the successful targeted synthesis of the redox-active Z-POMOF1 // *J. Am. Chem. Soc.* - 2009. - V. 131, No. 44. - P. 16078-16087.
302. Nohra B., El Moll H., Rodriguez Albelo L.M., Mialane P., Marrot J., Mellot-Draznieks C., O’Keeffe M., Ngo Biboum R., Lemaire J., Keita B., Nadjo L., Dolbecq A., Polyoxometalate-based metal organic frameworks (POMOFs): structural trends,

- energetics, and high electrocatalytic efficiency for hydrogen evolution reaction // *J. Am. Chem. Soc.* - 2011. - V. 133, No. 34. - P. 13363-13374.
303. Geisberger G., Paulus S., Carraro M., Bonchio M., Patzke G.R., Synthesis, characterisation and cytotoxicity of polyoxometalate/carboxymethyl chitosan nanocomposites // *Chem. Eur. J.* - 2011. - V. 17, No. 16. - P. 4619-4625.
304. Mitsui S., Ogata A., Yanagie H., Kasano H., Hisa T., Yamase T., Eriguchi M., Antitumor activity of polyoxomolybdate, $[\text{NH}_3\text{Pr}^i]_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, against, human gastric cancer model // *Biomed. Pharmacother.* - 2006. - V. 60, No. 7. - P. 353-358.
305. Wang X., Liu J., Li J., Yang Y., Liu J., Li B., Pope M.T., Synthesis and antitumor activity of cyclopentadienyltitanium substituted polyoxotungstate $[\text{CoW}_{11}\text{O}_{39}(\text{CpTi})]^{7-}$ (Cp= $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) // *J. Inorg. Biochem.* - 2003. - V. 94, No. 3. - P. 279-284.
306. Inoue M., Segawa K., Matsunaga S., Matsumoto N., Oda M., Yamase T., Antibacterial activity of highly negative charged polyoxotungstates, $\text{K}_{27}[\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]$ and $\text{K}_{18}[\text{KSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]$, and Keggin-structural polyoxotungstates against *Helicobacter pylori* // *J. Inorg. Biochem.* - 2005. - V. 99, No. 5. - P. 1023-1031.
307. Seko A., Yamase T., Yamashita K., Polyoxometalates as effective inhibitors for sialyl- and sulfotransferases // *J. Inorg. Biochem.* - 2009. - V. 103, No. 7. - P. 1061-1066.
308. Qi Y., Xiang Y., Wang J., Qi Y., Li J., Niu J., Zhong J., Inhibition of hepatitis C virus infection by polyoxometalates // *Antiviral Res.* - 2013. - V. 100, No. 2. - P. 392-398.
309. Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A., Schinazi R.F., Polyoxometalates in medicine // *Chem. Rev.* - 1998. - V. 98, No. 1. - P. 327-358.
310. Nomiya K., Torii H., Hasegawa T., Nemoto Y., Nomura K., Hashino K., Uchida M., Kato Y., Shimizu K., Oda M., Insulin mimetic effect of a tungstate cluster. Effect of oral administration of homo-polyoxotungstates and vanadium-substituted polyoxotungstates on blood glucose level of STZ mice // *J. Inorg. Biochem.* - 2001. - V. 86, No. 4. - P. 657-667.
311. Wu Y., Shi R., Wu Y.-L., Holcroft J.M., Liu Z., Frascioni M., Wasielewski M.R., Li H., Stoddart J.F., Complexation of polyoxometalates with cyclodextrins // *J. Am. Chem. Soc.* - 2015. - V. 137, No. 12. - P. 4111-4118.
312. Zhang B., Guan W., Yin F., Wang J., Li B., Wu L., Induced chirality and reversal of phosphomolybdate cluster via modulating its interaction with cyclodextrins // *Dalton Trans.* - 2018. - V. 47, No. 5. - P. 1388-1392.
313. Falaise C., Moussawi M.A., Floquet S., Abramov P.A., Sokolov M.N., Haouas M., Cadot E., Probing dynamic library of metal-oxo building blocks with γ -cyclodextrin // *J. Am. Chem. Soc.* - 2018. - V. 140, No. 36. - P. 11198-11201.
314. Pope M., Heteropoly and isopoly oxometalates // Springer-Verlag. - 1983 - Berlin Heidelberg. 180p.
315. Klemperer W.G., Introduction to early transition metal polyoxoanions, *Inorganic Syntheses* // John Wiley & Sons, Ltd. - 2007 - P. 71-85.

316. Fan Y., Lu S., Cao J., A novel inorganic-organic hybrid complex between polyoxometalate and cyclodextrin: synthesis, structure and catalytic activity // *Int. J. Mass Spectrom.* - 2019. - V. 435, No. - P. 163-167.
317. Moussawi M.A., Haouas M., Floquet S., Shepard W.E., Abramov P.A., Sokolov M.N., Fedin V.P., Cordier S., Ponchel A., Monflier E., Marrot J., Cadot E., Nonconventional three-component hierarchical host-guest assembly based on Mo-blue ring-shaped giant anion, γ -cyclodextrin, and Dawson-type polyoxometalate // *J. Am. Chem. Soc.* - 2017. - V. 139, No. 41. - P. 14376-14379.
318. 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.
319. 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. - P. 473-481.
320. Kozhomuratova Z.S., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Gaifulin Y.M., Kurat'eva N.V., Uskov E.M., Fedorov V.E., Cluster compounds $[\text{Ca}(\text{DMF})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ and $\{[\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4]\{\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}\}\}_\infty$: synthesis, crystal structure, and properties // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2007. - V. 33, No. 1. - P. 1-6.
321. Mbomekalle I.-M., Lu Y.W., Keita B., Nadjo L., Simple, high yield and reagent-saving synthesis of pure $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem. Commun.* - 2004. - V. 7, No. 1. - P. 86-90.
322. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.a.K., Puschmann H., OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Cryst.* - 2009. - V. 42, No. 2. - P. 339-341.
323. Sheldrick G.M., SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst. A* - 2015. - V. 71, No. 1. - P. 3-8.
324. Sheldrick G.M., Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. C* - 2015. - V. 71, No. 1. - P. 3-8.
325. Mosmann T., Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays // *J. Immunol. Methods* - 1983. - V. 65, No. 1. - P. 55-63.
326. Abramov P.A., Ivanov A.A., Shestopalov M.A., Moussawi M.A., Cadot E., Floquet S., Haouas M., Sokolov M.N., Supramolecular adduct of γ -cyclodextrin and $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}$) // *J. Clust. Sci* - 2018. - V. 29, No. 1. - P. 9-13.
327. Ivanov A.A., Falaise C., Abramov P.A., Shestopalov M.A., Kirakci K., Lang K., Moussawi M.A., Sokolov M.N., Naumov N.G., Floquet S., Landy D., Haouas M., Brylev K.A., Mironov Y.V., Molard Y., Cordier S., Cadot E., Host-guest binding hierarchy

- within redox- and luminescence-responsive supramolecular self-assembly based on chalcogenide clusters and γ -cyclodextrin // *Chem. Eur. J.* - 2018. - V. 24, No. 51. - P. 13467-13478.
328. Ivanov A.A., Falaise C., Haouas M., Mironov Y.V., Cadot E. Supramolecular host-guest recognition of Re_6 clusters with cyclodextrins: size-matching and chaotropic effect // *Journées de Chimie de Coordination de la SCF* - 2019. -- Montpellier. - P. 13.
329. Falaise C., Ivanov A.A., Amela-Cortes M., Molard Y., Haouas M., Marrot J., Shestopalov M.A., Cordier S., Cadot E. Designing supramolecular hybrid materials constructed from host-guest inclusion complexes $\text{M}_6\text{L}_8^{\text{I}}\text{L}_6^{\text{a}}@\text{CD}_2$ with $\text{M} = \text{Mo}$, or W // *International workshop on transition metal clusters (IWTMC-VI)* - 2018. -- Tübingen. - P. 81-82.
330. Ivanov A.A., Falaise C., Haouas M., Abramov P.A., Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Cadot E. Octahedral rhenium clusters and cyclodextrins: from host-guest interactions to possible applications // *CLUSPOM 2018* - 2018. -- Gif-sur-Yvette. - P. 10.
331. Frolova T.S., Alekseev A.Y., Ivanov A.A., Falaise C., Cadot E., Shestopalov M.A. Cytotoxic activity of octahedral molybdenum clusters with cyclodextrin and their intracellular distribution // *XXVII. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry* - 2019. -- Smolenice. - P. 39.
332. Falaise C., Ivanov A.A., Haouas M., Cadot E. Elaboration of supramolecular tandems built from $\{\text{Re}_6\}$ clusters and polyoxometalates // *Journées de Chimie de Coordination* - 2018. -- Brest. - P. 10.
333. Haouas M., Falaise C., Ivanov A.A., Shestopalov M.A., Cordier S., Cadot E. Supramolecular assemblies of polyoxometalates and metal clusters with cyclodextrins: from inclusion complexes to composite materials // *International workshop on transition metal clusters (IWTMC-VI)* - 2018. -- Tübingen. - P. 83-84.
334. Schalley C.A., Castellano R.K., Brody M.S., Rudkevich D.M., Siuzdak G., Rebek J., Investigating molecular recognition by mass spectrometry: characterization of calixarene-based self-assembling capsule hosts with charged guests // *J. Am. Chem. Soc.* - 1999. - V. 121, No. 19. - P. 4568-4579.
335. Attoui M., Pouget E., Oda R., Talaga D., Le Bourdon G., Buffeteau T., Nlate S., Optically active polyoxometalate-based silica nanohelices: induced chirality from inorganic nanohelices to achiral POM clusters // *Chem. Eur. J.* - 2018. - V. 24, No. 44. - P. 11344-11353.
336. Tedesco D., Bertucci C., Induced circular dichroism as a tool to investigate the binding of drugs to carrier proteins: classic approaches and new trends // *J. Pharm. Biomed. Anal.* - 2015. - V. 113. - P. 34-42.
337. Johnstone T.C., Suntharalingam K., Lippard S.J., The next generation of platinum drugs: targeted Pt(II) agents, nanoparticle delivery, and Pt(IV) prodrugs // *Chem. Rev.* - 2016. - V. 116, No. 5. - P. 3436-3486.

338. Müller A., Das S.K., Fedin V.P., Krickemeyer E., Beugholt C., Bögge H., Schmidtman M., Hauptfleisch B., Rapid and simple isolation of the crystalline molybdenum-blue compounds with discrete and linked nanosized ring-shaped anions: $\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0.5}[\text{Mo}_{124}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0.5} \cdot \text{ca.}400\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_{22}[\text{Mo}_{118}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{442}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{58}] \cdot \text{ca.}250\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1999. - V. 625, No. 7. - P. 1187-1192.
339. Inumaru K., Anzai A., Kikudome T., Harada M., Sakai H., Ide Y., Sano T., Yamanaka S., Molybdenum cluster halide compound $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH}_2)_2$ with six-handed linkage hydrogen bonding // *BCSJ* - 2011. - V. 84, No. 4. - P. 379-385.
340. Schäfer H., Plautz H., Die dihydrate $[\text{Me}_6\text{X}_8]\text{X}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1972. - V. 389, No. 1. - P. 57-67.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям Dr. Prof. Cadot Emmanuel и д.х.н. Миронову Юрию Владимировичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, за консультации по всем вопросам касательно проведенной работы, Центру коллективного пользования ИХХ СО РАН за проведение экспериментов по характеристике кластерных комплексов и соединений включения на их основе. Коллегам из ИХХ СО РАН: к.х.н. Абрамову Павлу Александровичу за проведение рентгеноструктурного анализа, к.х.н. Зубаревой Анне Петровне за проведение СНН анализа, к.х.н. Брылеву Константину Александровичу за проведение исследований люминесцентных свойств, аспиранту Евтушок Дарье Владимировне за помощь в освоении методик получения кластерных комплексов вольфрама и в их реализации, аспиранту Новожилову Игорю Владимировичу за предоставление результатов исследования окислительно-восстановительных свойств галогенидных кластерных комплексов вольфрама. Dr. Prof. Lang Kamil и Dr. Kirakci Karlan (ИС CAS, Леж, Чехия) за изучение люминесцентных свойств кластерных комплексов рения с циклодекстринами. Dr. Molard Yann и Dr. Cordier Stéphane (ISCR, Ренн, Франция) за помощь в изучении люминесцентных свойств соединений молибдена и вольфрама и консультации по всем вопросам касательно проведенной работы. Dr. Landy David (UCEIV EA, Дюнкерк, Франция) за проведение изотермического калориметрического титрования. Dr. Changenet Pascale и Laouer Kevin (LOB EP IPP, Палезо, Франция) за исследование кругового дихроизма. Dr. Leclerc Natalie (ILV UVSQ, Версаль, Франция) за проведение термогравиметрического анализа и помощь в получении полиоксометаллатов. Damond Aurélie (ILV UVSQ, Версаль, Франция) за проведение масс-спектрометрических экспериментов. Dr. Floquet Sébastien (ILV UVSQ, Версаль, Франция) за помощь в решении административных вопросов и консультации по работе. К.б.н. Фроловой Татьяне Сергеевне (ИЦиГ СО РАН), к.б.н. Коваль Ольге Александровне (ИХБФМ СО РАН) и аспиранту Позмоговой Татьяне Николаевне (НИИКЭЛ – филиал ИЦиГ СО РАН) за проведение биологических исследований. Огромная благодарность Dr. Naouas Mohamed (ILV UVSQ, Версаль, Франция) за помощь в проведении ЯМР экспериментов, обсуждении и обработке полученных данных. Отдельная благодарность Dr. Falaise Clément (ILV UVSQ, Версаль, Франция) и к.х.н. Шестопалову Михаилу Александровичу за неоценимую помощь в освоении многих методов, в обсуждении результатов и поддержку на всех этапах выполнения работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Т а б л и ц а П I

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для $\{[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{H}_2\text{O})_6\}@ \gamma\text{-CD}\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1), $\{[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{H}_2\text{O})_6\}@ \gamma\text{-CD}\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{K}_4\{[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{CN})_6\}@ (\alpha\text{-CD})_2\} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (3)

Параметр	1	2	3
Эмпирическая формула	$\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{O}_{58}\text{Re}_6\text{S}_8$	$\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{O}_{58}\text{Re}_6\text{Se}_8$	$\text{C}_{77,52}\text{H}_{83}\text{K}_4\text{N}_{5,52}\text{O}_{80}\text{Re}_6\text{S}_{7,04}$
Молекулярная масса	2934,60	3309,80	3855,31
Температура, К	130(2)	200(2)	200(2)
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная	Моноклинная
Пр.гр.	<i>I4</i>	<i>I4</i>	<i>C2</i>
<i>a</i> , Å	16,8415(4)	16,9560(5)	27,0619(14)
<i>b</i> , Å	16,8415(4)	16,9560(5)	19,4425(11)
<i>c</i> , Å	15,3787(5)	15,4234(5)	27,667(2)
α , °	90	90	90
β , °	90	90	119,1047(18)
γ , °	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	4362,0(3)	4434,3(3)	12718,8(14)
<i>Z</i>	2	2	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,234	2,479	2,013
μ , мм ⁻¹	8,589	11,544	6,043
<i>F</i> (000)	2772	3060	7430
Размер кристалла	0,15 × 0,10 × 0,08	0,22 × 0,2 × 0,05	0,12 × 0,1 × 0,06
Диапазон θ , °	от 3,422 до 29,428 -16 ≤ <i>h</i> ≤ 21	от 3,396 до 56,62 -22 ≤ <i>h</i> ≤ 22	от 4,512 до 55,904 -35 ≤ <i>h</i> ≤ 33
Диапазон индексов	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -36 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Измеренных отражений	6544	43294	137103
Независимых отражений	3902 [<i>R</i> _{int} = 0,0261, <i>R</i> _{sigma} = 0,0569]	5532 [<i>R</i> _{int} = 0,0585, <i>R</i> _{sigma} = 0,0417]	30435 [<i>R</i> _{int} = 0,0865, <i>R</i> _{sigma} = 0,0686]
Данные/ограничения/ параметры	3902/1/280	5532/1/263	30435/1/1600
Значение <i>S</i> -фактора по <i>F</i> ²	1,12	1,095	1,059
<i>R</i> _I / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0648/0,1845	0,0704/0,2063	0,0537/0,1225
<i>R</i> _I / <i>wR</i> _I (все данные)	0,0917/0,1980	0,1209/0,2517	0,0820/0,1394
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ³)	1,824/-2,312	2,24/-3,90	2,60/-2,14

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\} \cdot (\alpha\text{-CD}) \cdot 6H_2O$ (4), $K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\} \cdot 2(\alpha\text{-CD}) \cdot 20H_2O$ (5), $K_4\{[Re_6S_8](CN)_6\} @ (\beta\text{-CD})_2 \cdot 2(\beta\text{-CD}) \cdot 25H_2O$ (6)

Параметр	4	5	6
Эмпирическая формула	$C_{42}H_{40,75}K_4N_6O_{32}Re_6Se_8$	$C_{78}H_{83}K_4N_6O_{73}Re_6Te_8$	$C_{174}H_{196}KN_6O_{175}Re_6S_8$
Молекулярная масса	3046,83	4566,90	6584,14
Температура, К	200(2)	200(2)	200(2)
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Триклинная
Пр.гр.	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P1$
$a, \text{Å}$	17,3713(5)	13,6983(2)	15,3162(11)
$b, \text{Å}$	14,1422(4)	18,6798(4)	15,4391(11)
$c, \text{Å}$	17,5226(5)	56,0376(10)	35,640(3)
$\alpha, ^\circ$	90	90	100,770(3)
$\beta, ^\circ$	107,2500(10)	90	93,838(3)
$\gamma, ^\circ$	90	90	103,099(3)
$V, \text{Å}^3$	4111,1(2)	14339,0(5)	8011,0(10)
Z	2	4	1
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2,461	2,115	1,365
$\mu, \text{мм}^{-1}$	12,617	6,849	2,420
$F(000)$	2778	8476	3279
Размер кристалла	$0,16 \times 0,11 \times 0,1$	$0,2 \times 0,2 \times 0,06$	$0,18 \times 0,17 \times 0,02$
Диапазон $\theta, ^\circ$	от 2,434 до 56,71 $-23 \leq h \leq 23$	от 1,454 до 56,718 $-18 \leq h \leq 18$	от 1,17 до 57,036 $-20 \leq h \leq 20$
Диапазон индексов	$-18 \leq k \leq 18$ $-23 \leq l \leq 23$	$-24 \leq k \leq 22$ $-74 \leq l \leq 74$	$-20 \leq k \leq 20$ $-47 \leq l \leq 47$
Измеренных отражений	166060	306909	215931
Независимых отражений	20481 [$R_{\text{int}} = 0,0466,$ $R_{\text{sigma}} = 0,0286$]	35786 [$R_{\text{int}} = 0,0855,$ $R_{\text{sigma}} = 0,0520$]	78797 [$R_{\text{int}} = 0,0795,$ $R_{\text{sigma}} = 0,1539$]
Данные/ограничения/ параметры	20481/25/902	35786/3/745	78797/3/3001
Значение S-фактора по F^2	1,085	1,065	1,025
$R_I / wR_2(I > 2\sigma(I))$	0,0563/0,1575	0,0566/0,1282	0,1115/0,2830
R_I / wR_I (все данные)	0,0838/0,1871	0,0714/0,1398	0,1925/0,3432
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} (e \cdot \text{Å}^{-3})$	5,72/-3,35	2,54/-3,14	2,18/-2,54

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\} @ (\beta-CD)_2 \cdot 2(\beta-CD) \cdot 21H_2O$ (7), $K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\} @ (\beta-CD)_2 \cdot 2(\beta-CD) \cdot 25H_2O$ (8), $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot (\gamma-CD) \cdot 40H_2O$ (9)

Параметр	7	8	9
Эмпирическая формула	$C_{174}H_{196}K_4N_6O_{168,5}Re_6Se_{8,5}$	$C_{174}H_{196}K_2N_6O_{163,5}Re_6Te_8$	$C_{150}H_{168}N_6O_{159,5}Re_6Se_8$
Молекулярная масса	7012,12	7203,56	6507,97
Температура, К	200(2)	200(2)	130(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная	Тетрагональная
Пр.гр.	<i>P1</i>	<i>P1</i>	<i>I422</i>
<i>a</i> , Å	15,290(2)	15,3642(9)	23,8608(2)
<i>b</i> , Å	15,473(2)	15,4585(9)	23,8608(2)
<i>c</i> , Å	36,745(5)	37,377(2)	57,4481(9)
α , °	78,101(4)	100,608(3)	90
β , °	79,353(4)	94,231(3)	90
γ , °	77,107(4)	103,145(3)	90
<i>V</i> , Å ³	8204(2)	8434,8(9)	32707,4(8)
<i>Z</i>	1	1	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,419	1,418	1,322
μ , мм ⁻¹	3,290	2,935	3,188
<i>F</i> (000)	3445	3494	13036,0
Размер кристалла	0,16 × 0,14 × 0,08	0,24 × 0,2 × 0,15	0,1 × 0,08 × 0,08
Диапазон θ , °	от 2,74 до 50,306 -18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	от 2,234 до 50,33 -18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	от 6,514 до 50,696 -19 ≤ <i>h</i> ≤ 28
Диапазон индексов	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -43 ≤ <i>l</i> ≤ 43	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -44 ≤ <i>l</i> ≤ 44	-27 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -69 ≤ <i>l</i> ≤ 66
Измеренных отражений	177395	213403	40700
Независимых отражений	55334 [<i>R</i> _{int} = 0,0530, <i>R</i> _{sigma} = 0,0766]	60032 [<i>R</i> _{int} = 0,0376, <i>R</i> _{sigma} = 0,0427]	14796 [<i>R</i> _{int} = 0,0411, <i>R</i> _{sigma} = 0,0660]
Данные/ограничения/ параметры	55334/3/1363	60032/41/2810	14796/18/775
Значение <i>S</i> -фактора по <i>F</i> ²	1,075	1,055	1,146
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,1074/0,2874	0,0763/0,2077	0,0534/0,1622
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₁ (все данные)	0,1444/0,3175	0,0920/0,2225	0,0877/0,1759
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ³)	3,45/-1,93	2,31/-2,21	1,26/-0,97

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для $\text{Na}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (10), $\text{Cs}_4\text{K}_8\{[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]\} @ [\gamma\text{-CD}]_2 \cdot 2[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6] \cdot 2(\gamma\text{-CD}) \cdot 49\text{H}_2\text{O}$ (11), $\text{K}_3\{[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot \text{K}_3\{[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]\} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ (12)

Параметр	10	11	12
Эмпирическая формула	$\text{C}_{149,76}\text{H}_{160}\text{N}_{5,76}\text{O}_{159}\text{Re}_6\text{Te}_8$	$\text{C}_{139,73}\text{H}_{148,67}\text{Cs}_{2,67}\text{K}_{5,33}\text{N}_{11,73}\text{O}_{123,33}\text{Re}_{12}\text{S}_{15}$	$\text{C}_{111}\text{H}_{109}\text{K}_{2,5}\text{N}_{15}\text{O}_{80}\text{Re}_{15}\text{Se}_{20}$
Молекулярная масса	6880,02	7258,98	7403,08
Температура, К	130(2)	200(2)	200(2)
Сингония	Тетрагональная	Моноклинная	Ромбическая
Пр.гр.	<i>I</i> 422	<i>C</i> 2	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2
<i>a</i> , Å	23,8046(2)	63,823(4)	35,247(4)
<i>b</i> , Å	23,8046(2)	17,8218(11)	35,747(4)
<i>c</i> , Å	57,1588(7)	17,7578(11)	17,7344(17)
α , °	90	90	90
β , °	90	104,248(2)	90
γ , °	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	32389,5(7)	19577(2)	22345(4)
<i>Z</i>	4	3	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,411	1,847	2,201
μ , мм ⁻¹	3,027	6,205	11,467
<i>F</i> (000)	13560,0	10354,0	13490
Размер кристалла	0,12 × 0,05 × 0,05	0,2 × 0,15 × 0,8	0,12 × 0,11 × 0,04
Диапазон θ , °	от 6,652 до 51,362 -28 ≤ <i>h</i> ≤ 14	от 4,572 до 56,024 -84 ≤ <i>h</i> ≤ 84	от 1,622 до 52,856 -44 ≤ <i>h</i> ≤ 44
Диапазон индексов	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -69 ≤ <i>l</i> ≤ 60	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-44 ≤ <i>k</i> ≤ 44 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Измеренных отражений	39815	461174	512434
Независимых отражений	15244 [<i>R</i> _{int} = 0,0336, <i>R</i> _{sigma} = 0,0573]	47105 [<i>R</i> _{int} = 0,0926, <i>R</i> _{sigma} = 0,0461]	45816 [<i>R</i> _{int} = 0,1199, <i>R</i> _{sigma} = 0,0741]
Данные/ограничения/ параметры	15244/12/782	47105/55/2014	45816/0/891
Значение <i>S</i> -фактора по <i>F</i> ²	1,100	1,034	1,034
<i>R</i> _{<i>I</i>} / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0479/0,1460	0,0545/0,1267	0,0819/0,1885
<i>R</i> _{<i>I</i>} / <i>wR</i> _{<i>I</i>} (все данные)	0,0747/0,1572	0,0840/0,1482	0,1377/0,2308
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ³)	1,38/-1,19	2,24/-3,52	4,64/-5,08

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для $K_3\{[Re_6Se_8](CN)_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot (\gamma-CD) \cdot 33H_2O$ (13), $K_2\{[Re_6S_8](H_2O)_6\}_2 [P_2W_{18}O_{62}] @ (\gamma-CD)_2 \cdot 55H_2O$ (14) и $K_2\{[Re_6Se_8](H_2O)_6\}_2 [P_2W_{18}O_{62}] @ (\gamma-CD)_2 \cdot 42H_2O$ (15)

Параметр	13	14	15
Эмпирическая формула	$C_{150}H_{156}N_6O_{146}Re_6Se_8$	$C_{97}O_{161}P_2Re_{12}S_{16}W_{18}$	$C_{96}H_{112}O_{210,88}P_2Re_{12}Se_{16}W_{18}$
Молекулярная масса	6127,78	9859,57	11508,85
Температура, К	200(2)	200(2)	200(2)
Сингония	Тетрагональная	Триклинная	Триклинная
Пр.гр.	<i>I422</i>	<i>P1</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> , Å	23,8167(14)	23,1142(13)	23,2084(13)
<i>b</i> , Å	23,8167(14)	27,1278(16)	27,1510(16)
<i>c</i> , Å	57,132(4)	29,2881(15)	29,2780(15)
α , °	90	64,6700(17)	64,5210(17)
β , °	90	68,7600(17)	68,9970(17)
γ , °	90	70,8520(19)	70,9010(19)
<i>V</i> , Å ³	32408(3)	15141,8(15)	15217,0(15)
<i>Z</i>	4	2	2
$\rho_{\text{выч}}$, Г/см ³	1,2558	2,163	2,512
μ , мм ⁻¹	3,211	11,778	13,545
<i>F</i> (000)	11937,7	8776	10362
Размер кристалла	0,15 × 0,15 × 0,1	0,15 × 0,11 × 0,08	0,27 × 0,26 × 0,16
Диапазон θ , °	от 4,28 до 50,26 $-28 \leq h \leq 28$	от 3,882 до 54,398 $-29 \leq h \leq 29$	от 4,334 до 56,726 $-30 \leq h \leq 31$
Диапазон индексов	$-28 \leq k \leq 28$ $-68 \leq l \leq 68$	$-34 \leq k \leq 34$ $-37 \leq l \leq 37$	$-36 \leq k \leq 36$ $-39 \leq l \leq 39$
Измеренных отражений	282952	580984	914629
Независимых отражений	14454 [$R_{\text{int}} = 0,0799$, $R_{\text{sigma}} = 0,0314$]	132077 [$R_{\text{int}} = 0,1123$, $R_{\text{sigma}} = 0,1019$]	149689 [$R_{\text{int}} = 0,1081$, $R_{\text{sigma}} = 0,0793$]
Данные/ограничения/ параметры	14454/6/707	132077/5/2604	149689/3/3293
Значение <i>S</i> -фактора по F^2	1,109	1,023	1,055
$R_I / wR_2(I > 2\sigma(I))$	0,0521/0,1645	0,1010/0,2419	0,0681/0,1532
R_I / wR_I (все данные)	0,0697/0,1872	0,1530/0,2880	0,1110/0,1834
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ³)	2,07/-1,67	14,88/-8,21	5,47/-3,23

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 33H_2O$ (16), $K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 33H_2O$ (17) и $K_2Na_{18}H_{14}\{[Re_6Te_8](CN)_6\} @ (\gamma-CD)_2 @ [Mo_{154}O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}] \cdot K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot 240H_2O$ (18)

Параметр	16	17	18
Эмпирическая формула	$C_{101}K_{4,5}N_4O_{144}P_2Re_6Se_8W_1$	$C_{102}K_{3,75}N_6O_{146,75}P_2Re_6Te_8W_1$	$C_{202,6}Mo_{152}N_{11,6}O_{892,5}Re_{12}Te_{15}$
Молекулярная масса	8869,12	9312,94	35632,54
Температура, К	293(2)	200(2)	200(2)
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Моноклинная
Пр.гр.	$F222$	$C222$	$C2$
a , Å	37,560(2)	36,931(1)	70,096(6)
b , Å	41,429(3)	71,415(7)	29,531(3)
c , Å	69,418(6)	20,696(9)	55,917(5)
α , °	90	90	90
β , °	90	90	110,615(2)
γ , °	90	90	90
V , Å ³	108018,6	54584,1	108337(16)
Z	16	8	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,181	2,267	2,185
μ , мм ⁻¹	11,550	11,190	3,536
$F(000)$	63288	33018	66045
Размер кристалла	0,15 × 0,15 × 0,1	0,16 × 0,1 × 0,05	0,35 × 0,2 × 0,1
Диапазон θ , °	от 4,032 до 56,678 $-50 \leq h \leq 27$	от 4,432 до 56,73 $-43 \leq h \leq 43$	от 4,264 до 56,128 $-92 \leq h \leq 92$
Диапазон индексов	$-53 \leq k \leq 43$ $-62 \leq l \leq 92$	$-95 \leq k \leq 95$ $-27 \leq l \leq 27$	$-39 \leq k \leq 39$ $-73 \leq l \leq 73$
Измеренных отражений	74485	349326	1371517
Независимых отражений	54048 [$R_{\text{int}} = 0,0716$, $R_{\text{sigma}} = 0,1701$]	67802 [$R_{\text{int}} = 0,1006$, $R_{\text{sigma}} =$ 0,0857]	261897 [$R_{\text{int}} = 0,1132$, $R_{\text{sigma}} =$ 0,1225]
Данные/ограничения/параметры	54048/6/693	67802/6/740	261897/1/5122
Значение S-фактора по F^2	1,044	1,038	1,008
$R_I / wR_2(I > 2\sigma(I))$	0,1271/0,3049	0,0843/0,2011	0,1062/0,2429
R_I / wR_I (все данные)	0,2294/0,3907	0,1400/0,2418	0,1992/0,3149
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ³)	8,15/-4,12	5,53/-3,90	3,91/-3,44

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 7\text{Me}_2\text{CO}$ (19), $\text{Na}_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 7\text{Me}_2\text{CO}$ (20) и $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 4\text{Me}_2\text{CO}$ (21)

Параметр	19	20	21
Эмпирическая формула	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{Br}_8\text{Cl}_6\text{Mo}_6\text{Na}_2\text{O}_7$	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{Br}_8\text{Cl}_6\text{Na}_2\text{O}_7\text{W}_6$	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{I}_8\text{Mo}_6\text{Na}_2\text{O}_4$
Молекулярная масса	1880,14	2407,60	2081,83
Температура, К	200(2)	200(2)	200(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая
Пр.гр.	$C2/c$	$C2/c$	$Ibam$
a , Å	23,5923(12)	23,5708(11)	18,8911(12)
b , Å	10,5883(5)	10,6210(5)	11,7933(8)
c , Å	22,9960(13)	22,8935(12)	18,5794(13)
α , °	90	90	90
β , °	115,9669(19)	115,6569(18)	90
γ , °	90	90	90
V , Å ³	5164,5(5)	5166,2(4)	4139,3(5)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,418	3,095	3,341
μ , мм ⁻¹	7,962	19,852	8,158
$F(000)$	3520	4288	3712
Размер кристалла	0,21 × 0,16 × 0,09	0,1 × 0,08 × 0,05	0,6 × 0,15 × 0,1
Диапазон θ , °	от 3,84 до 57,488 $-31 \leq h \leq 31$	от 3,834 до 56,836 $-31 \leq h \leq 31$	от 5,946 до 57,55 $-25 \leq h \leq 25$
Диапазон индексов	$-11 \leq k \leq 14$ $-31 \leq l \leq 31$	$-12 \leq k \leq 14$ $-30 \leq l \leq 30$	$-15 \leq k \leq 15$ $-25 \leq l \leq 25$
Измеренных отражений	88608	50471	67307
Независимых отражений	6711 [$R_{\text{int}} = 0,0371$, $R_{\text{sigma}} = 0,0189$]	6471 [$R_{\text{int}} = 0,0919$, $R_{\text{sigma}} = 0,0629$]	2770 [$R_{\text{int}} = 0,0592$, $R_{\text{sigma}} = 0,0216$]
Данные/ограничения/ параметры	6711/0/234	6471/0/234	2770/0/95
Значение S-фактора по F^2	1,183	1,132	1,272
$R_I / wR_2(I > 2\sigma(I))$	0,0312/0,0596	0,0491/0,1148	0,0410/0,0992
R_I / wR_I (все данные)	0,0579/0,0733	0,0936/0,1430	0,0456/0,1046
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ³)	1,50/-0,68	2,21/-2,76	1,25/-1,84

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 2(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (22), $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 0,5(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (23) и $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot (\gamma\text{-CD})\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (24)

Параметр	22	23	24
Эмпирическая формула	$\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{Cl}_{21}\text{Mo}_9\text{O}_{48,5}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{Cl}_{10,5}\text{O}_{47,4}\text{W}_{4,5}$	$\text{C}_{144}\text{Cl}_{9,2}\text{Mo}_6\text{O}_{126}\text{H}_{0,5}$
Молекулярная масса	3011,79	2590,87	4647,72
Температура, К	130(2)	130(2)	200(2)
Сингония	Триклинная	Тетрагональная	Ромбическая
Пр.гр.	<i>P</i> 1	<i>I</i> 422	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2
<i>a</i> , Å	17,8167(3)	35,7254(5)	23,8055(11)
<i>b</i> , Å	17,9076(3)	35,7254(5)	23,8055(11)
<i>c</i> , Å	19,7519(4)	34,3472(12)	22,8312(12)
α , °	116,936(2)	90	90
β , °	116,807(2)	90	90
γ , °	90,0120(10)	90	90
<i>V</i> , Å ³	4846,01(19)	43837(2)	12938,5(11)
<i>Z</i>	2	16	2
$\rho_{\text{выч}}$, Г/см ³	2,064	1,570	1,193
μ , мм ⁻¹	1,791	5,035	0,464
<i>F</i> (000)	2924	19755	4562
Размер кристалла	0,22 × 0,12 × 0,12	0,25 × 0,25 × 0,25	0,3 × 0,25 × 0,1
Диапазон θ , °	от 6,492 до 59,352 -24 ≤ <i>h</i> ≤ 24	от 6,65 до 47,634 -40 ≤ <i>h</i> ≤ 40	от 4,84 до 50,134 -28 ≤ <i>h</i> ≤ 28
Диапазон индексов	-24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-30 ≤ <i>k</i> ≤ 38 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Измеренных отражений	85506	45883	257159
Независимых отражений	44746 [<i>R</i> _{int} = 0,0228, <i>R</i> _{sigma} = 0,0423]	16744 [<i>R</i> _{int} = 0,0763, <i>R</i> _{sigma} = 0,1181]	22945 [<i>R</i> _{int} = 0,1185, <i>R</i> _{sigma} = 0,0512]
Данные/ограничения/ параметры	44746/766/2191	16744/55/958	22945/0/1345
Значение <i>S</i> -фактора по <i>F</i> ²	1,089	1,026	1,056
<i>R</i> _{<i>I</i>} / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,1431/0,3112	0,0657/0,1563	0,1071/0,2983
<i>R</i> _{<i>I</i>} / <i>wR</i> _{<i>I</i>} (все данные)	0,1475/0,3134	0,1326/0,1922	0,1177/0,3089
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ³)	4,87/-3,50	3,18/-1,56	3,56/-1,34

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (25), $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (26) и $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (27)

Параметр	25	26	27
Эмпирическая формула	$\text{C}_{144}\text{H}_{168}\text{Br}_8\text{Cl}_6\text{Mo}_6\text{Na}_4\text{O}_{138}$	$\text{C}_{144}\text{H}_{168}\text{Cl}_6\text{I}_8\text{Mo}_6\text{O}_{138}$	$\text{C}_{144}\text{H}_{168}\text{Br}_8\text{Cl}_6\text{O}_{120}\text{W}_6$
Молекулярная масса	5626,35	5910,31	5604,77
Температура, К	150(2)	200(2)	200(2)
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная	Тетрагональная
Пр.гр.	<i>I422</i>	<i>I422</i>	<i>I422</i>
<i>a</i> , Å	23,715(5)	23,7708(16)	23,705(2)
<i>b</i> , Å	23,715(5)	23,7708(16)	23,705(2)
<i>c</i> , Å	56,802(2)	57,456(4)	56,755(5)
α , °	90	90	90
β , °	90	90	90
γ , °	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	31944,9(1)	32465(5)	31892(6)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,170	1,209	1,167
μ , мм ⁻¹	1,362	1,111	3,276
<i>F</i> (000)	11256	11656	10601
Размер кристалла	0,09 × 0,07 × 0,03	0,25 × 0,22 × 0,15	0,3 × 0,25 × 0,15
Диапазон θ , °	от 1,86 до 54,134 -30 ≤ <i>h</i> ≤ 20	от 1,418 до 53,016 -29 ≤ <i>h</i> ≤ 29	от 1,436 до 52,956 -29 ≤ <i>h</i> ≤ 29
Диапазон индексов	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 30 -65 ≤ <i>l</i> ≤ 72	-29 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -71 ≤ <i>l</i> ≤ 72	-29 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -71 ≤ <i>l</i> ≤ 71
Измеренных отражений	68002	477901	301619
Независимых отражений	17521 [<i>R</i> _{int} = 0,1861, <i>R</i> _{sigma} = 0,2521]	16718 [<i>R</i> _{int} = 0,1173, <i>R</i> _{sigma} = 0,0384]	16467 [<i>R</i> _{int} = 0,1601, <i>R</i> _{sigma} = 0,0703]
Данные/ограничения/ параметры	17521/54/683	16718/25/692	16467/0/314
Значение <i>S</i> -фактора по <i>F</i> ²	0,993	1,811	1,112
<i>R</i> _{<i>I</i>} / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0984/0,2558	0,1254/0,3575	0,0937/0,2426
<i>R</i> _{<i>I</i>} / <i>wR</i> _{<i>I</i>} (все данные)	0,2288/0,3388	0,1633/0,4104	0,1659/0,3223
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ³)	2,5/-2,35	2,05/-2,55	8,87/-3,85

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (28), $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 2\text{NaCl}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (29), $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 2\text{NaCl}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (30)

Параметр	28	29	30
Эмпирическая формула	$\text{C}_{144}\text{H}_{164}\text{Cl}_6\text{I}_8\text{O}_{120}\text{W}_6$	$\text{C}_{96}\text{H}_{112}\text{Br}_8\text{Cl}_8\text{Mo}_6\text{Na}_5\text{O}_{102,5}$	$\text{C}_{96}\text{H}_{112}\text{Cl}_8\text{I}_8\text{Mo}_6\text{Na}_{4,5}\text{O}_{107}$
Молекулярная масса	6145,74	4519,32	4955,74
Температура, К	230(2)	150(2)	293(2)
Сингония	Тетрагональная	Моноклинная	Моноклинная
Пр.гр.	$I422$	$P2_1$	$P2_1$
a , Å	23,691(3)	15,8501(17)	15,8187(9)
b , Å	23,691(3)	32,821(4)	32,856(2)
c , Å	57,095(9)	17,405(2)	17,4013(11)
α , °	90	90	90
β , °	90	93,734(4)	93,728(2)
γ , °	90	90	90
V , Å ³	32047(10)	9035,4(18)	9025,0(9)
Z	4	2	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,274	1,661	1,824
μ , мм ⁻¹	3,035	2,402	2,004
$F(000)$	11832	4462	4811
Размер кристалла	0,35 × 0,24 × 0,08	0,32 × 0,24 × 0,03	0,2 × 0,16 × 0,03
Диапазон θ , °	от 4,4 до 57,448 -31 ≤ h ≤ 31	от 4,184 до 55,05 -18 ≤ h ≤ 20	от 3,598 до 54,284 -20 ≤ h ≤ 14
Диапазон индексов	-31 ≤ k ≤ 31 -75 ≤ l ≤ 76	-42 ≤ k ≤ 42 -22 ≤ l ≤ 22	-42 ≤ k ≤ 42 -22 ≤ l ≤ 22
Измеренных отражений	527648	113359	238942
Независимых отражений	20223 [$R_{\text{int}} = 0,2424$, $R_{\text{sigma}} = 0,0835$]	40804 [$R_{\text{int}} = 0,0347$, $R_{\text{sigma}} = 0,0565$]	39940 [$R_{\text{int}} = 0,0717$, $R_{\text{sigma}} = 0,0620$]
Данные/ограничения/ параметры	20223/2/354	40804/31/2109	39940/19/1984
Значение S-фактора по F^2	1,747	1,036	1,032
$R_I / wR_2(I > 2\sigma(I))$	0,1485/0,3805	0,0592/0,1697	0,0484/0,1238
R_I / wR_I (все данные)	0,2229/0,4540	0,0711/0,1813	0,0755/0,1433
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ³)	12,20/-4,07	2,57/-1,38	2,44/-1,18

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов для $\text{Na}_2\{[\text{W}_6\text{I}_8]\text{Cl}_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot 2\text{NaCl} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (31)

Параметр	31		
Эмпирическая формула	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{I}_8\text{Na}_3\text{O}_{96,5}\text{W}_6$		
Молекулярная масса	5209,82		
Температура, К	200(2)		
Сингония	Моноклинная		
Пр.гр.	$P2_1$		
a , Å	15,8336(11)		
b , Å	32,880(2)		
c , Å	17,4744(13)		
α , °	90		
β , °	93,191(2)		
γ , °	90		
V , Å ³	9083,3(11)		
Z	2		
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,905		
μ , мм ⁻¹	5,332		
$F(000)$	4926		
Размер кристалла	$0,2 \times 0,18 \times 0,08$		
Диапазон θ , °	от 4,346 до 56,738 $-21 \leq h \leq 21$		
Диапазон индексов	$-43 \leq k \leq 43$ $-23 \leq l \leq 23$		
Измеренных отражений	425205		
Независимых отражений	45312 [$R_{\text{int}} = 0,0971$, $R_{\text{sigma}} = 0,0538$]		
Данные/ограничения/ параметры	45312/49/1846		
Значение S-фактора по F^2	1,040		
$R_I / wR_2(I > 2\sigma(I))$	0,0579/0,1519		
R_I / wR_I (все данные)	0,0793/0,1696		
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ³)	4,31/-1,96		

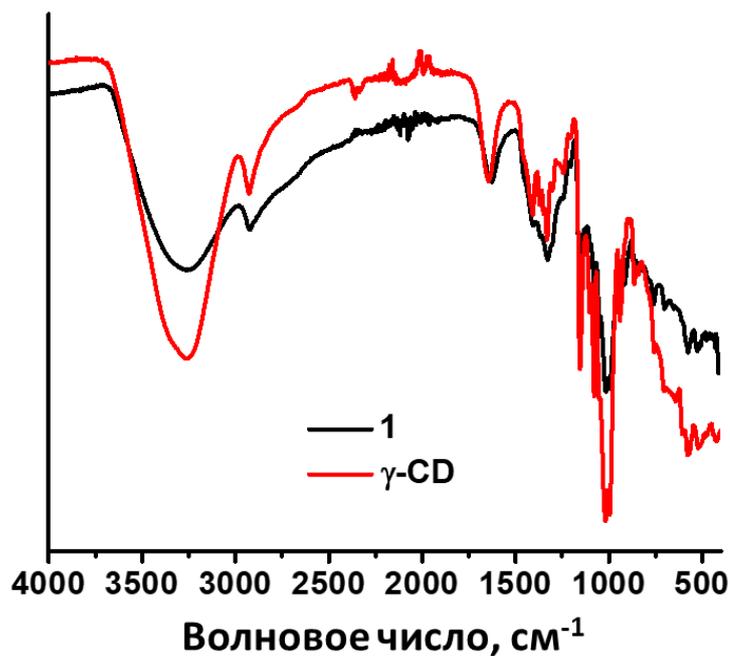


Рис. П1. ИК-спектр $\{[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{H}_2\text{O})_6\}@\gamma\text{-CD}(\text{NO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**) в сравнении с $\gamma\text{-CD}$.

Т а б л и ц а П2

Средние межатомные расстояния в соединениях включения в сравнении с литературными данными

	Re-Re	Re-Q	Re-O
1	2,574(2)	2,42(1)	2,17(6)
2	2,601(2)	2,523(4)	2,20(5)
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [a],[б]	2,576(3)	2,409(7)	2,139(7)
$[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ [б]	2,583(3)	2,409(4)	2,116(5)
$[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ [в]	2,604(5)	2,526(6)	2,146(7)

[a] в структуре комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6][\{\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_2\}\text{Br}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; [б] Brylev K.A. и др., Inorg. Chem. 2007, 46, 7414-7422; [в] Zheng Z. и др., Acta Cryst. 2001, E57, i77-i79.

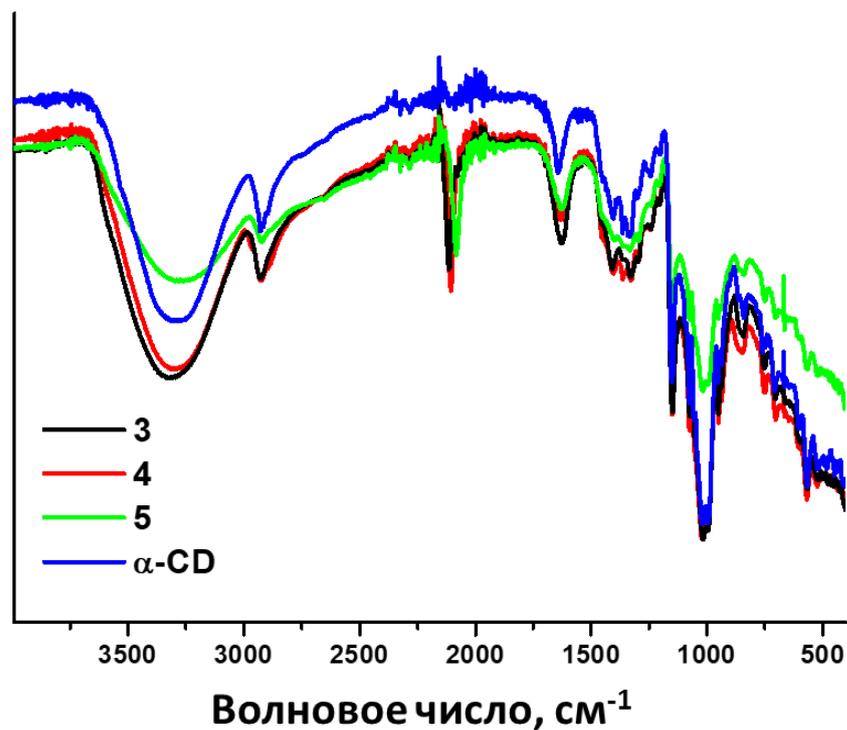


Рис. П2. ИК-спектры $K_4\{[Re_6S_8](CN)_6\} @ (\alpha-CD)_2 \cdot 15H_2O$ (3), $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\} \cdot (\alpha-CD) \cdot 6H_2O$ (4), $K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\} \cdot 2(\alpha-CD) \cdot 20H_2O$ (5) в сравнении с α -CD.

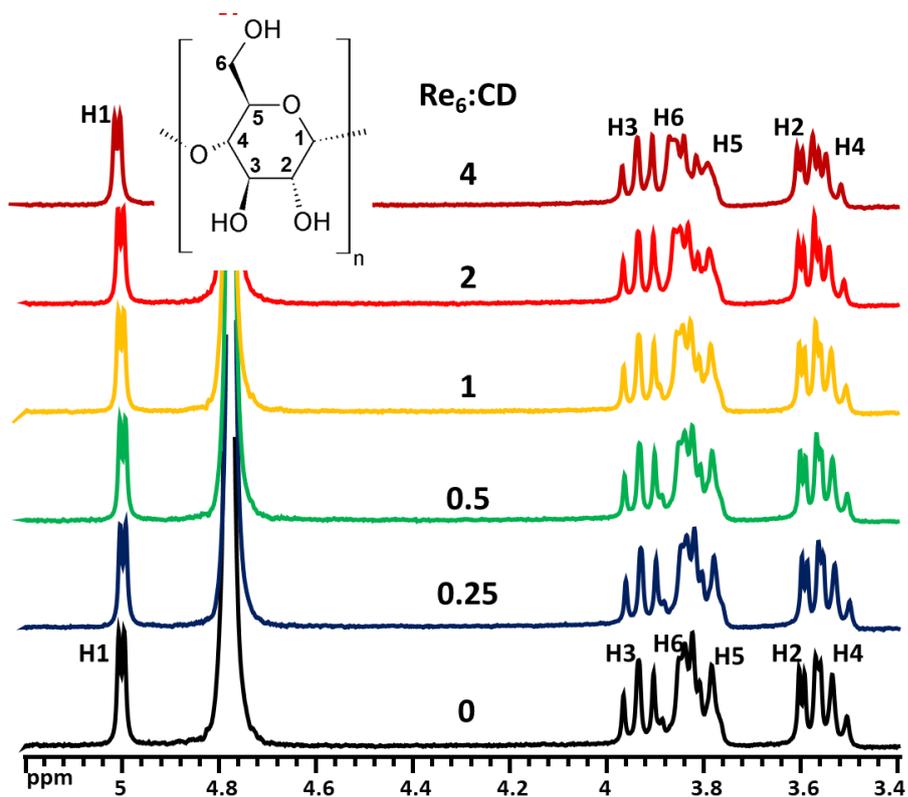


Рис. П3. 1H ЯМР-спектры α -CD в D_2O без и в присутствии различного количества кластерного комплекса $K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\}$. Концентрация CD = 2мМ.

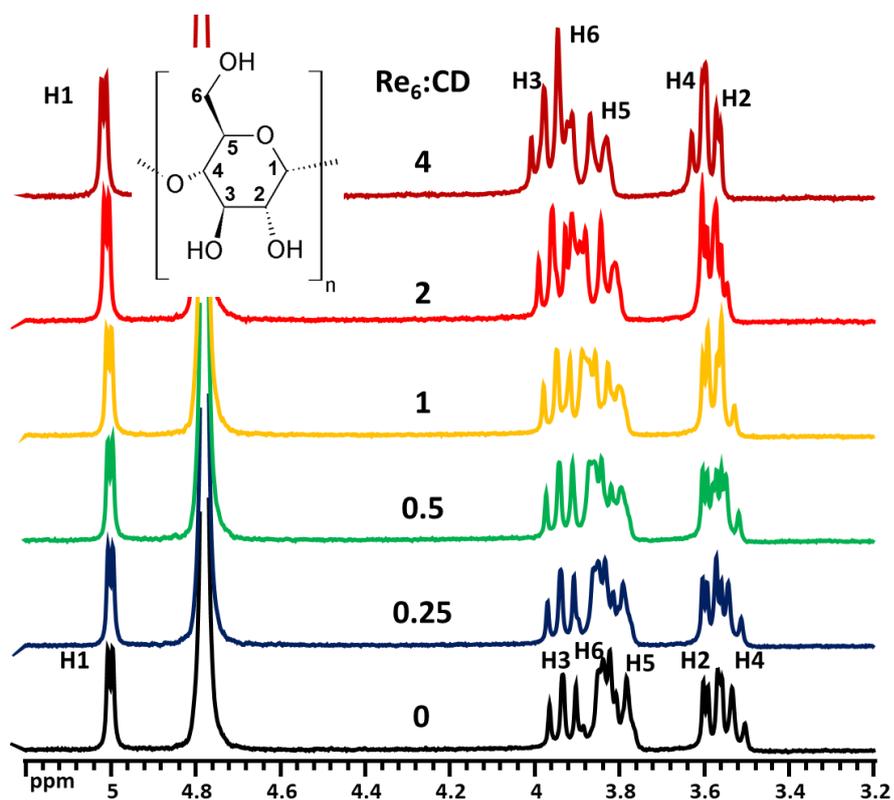


Рис. П4. ^1H ЯМР-спектры α -CD в D_2O без и в присутствии различного количества кластерного комплекса $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$. Концентрация CD = 2 мМ.

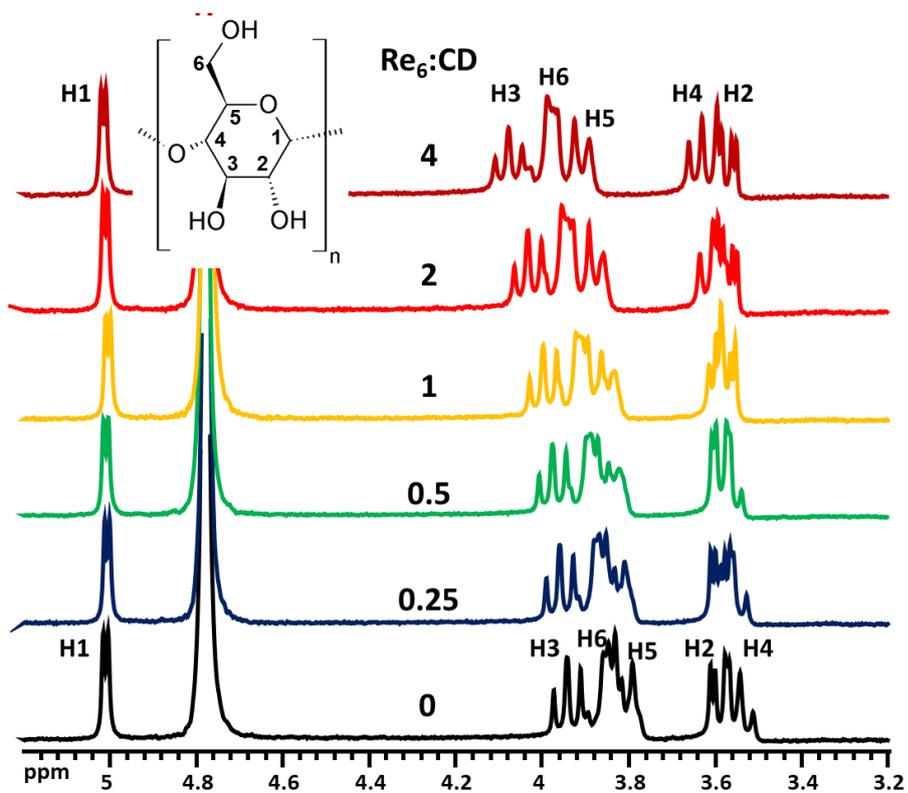


Рис. П5. ^1H ЯМР-спектры α -CD в D_2O без и в присутствии различного количества кластерного комплекса $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]$. Концентрация CD = 2 мМ.

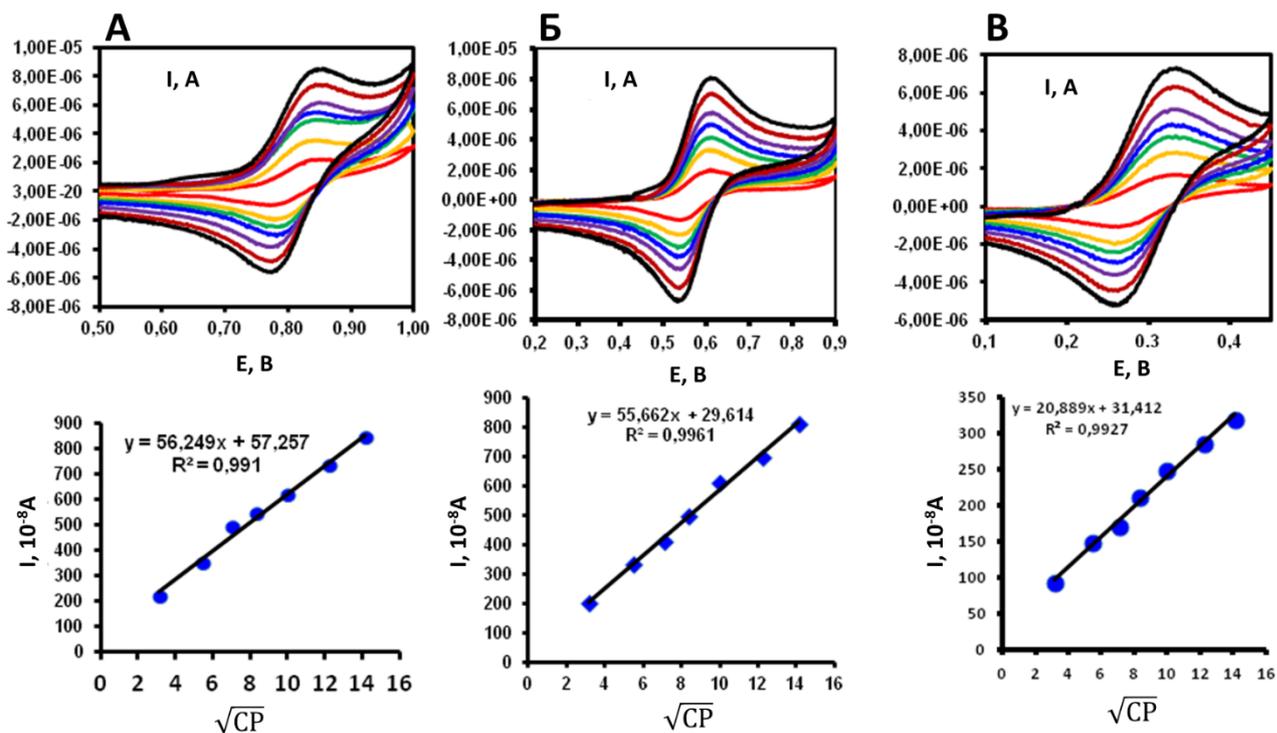


Рис. 16. ЦВА кривые комплексов $K_4[Re_6Q_8](CN)_6$ (0.5 mM) в 0.025 M $HClO_4$ при разной скорости развертки (CP = 10-200 мВ/с) (сверху) и линейная зависимости значений тока анодного пика от квадратного корня скорости развертки \sqrt{CP} (снизу); Q = S (A), Se (Б) и Te (B).

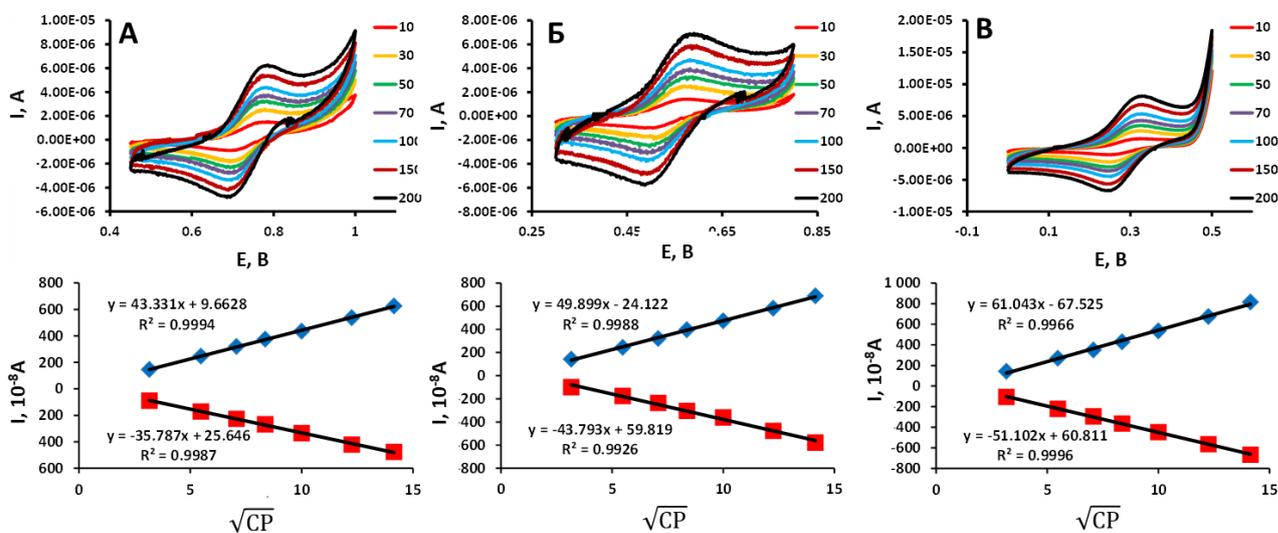


Рис. 17. ЦВА кривые комплексов $K_4[Re_6Q_8](CN)_6$ (0.5 mM) в 0.025 M $HClO_4$ в присутствии 50 эквивалентов α -CD при разной скорости развертки (CP = 10-200 мВ/с) (сверху) и линейная зависимости значений тока анодного пика от квадратного корня скорости развертки \sqrt{CP} (снизу); Q = S (A), Se (Б) и Te (B).

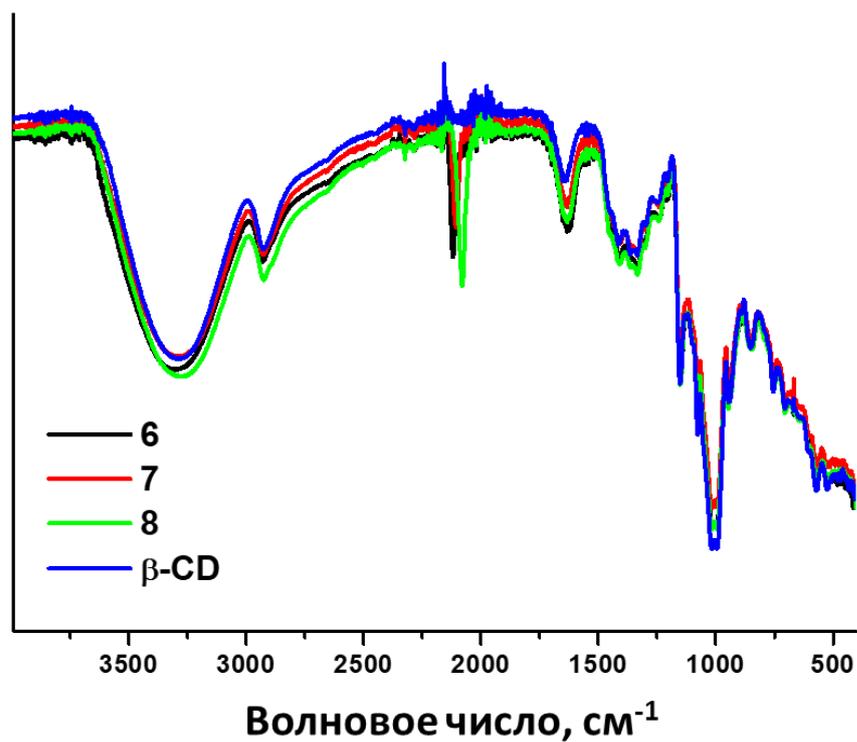


Рис. П8. ИК-спектры $K_4\{[Re_6S_8](CN)_6\} @ (\beta-CD)_2 \cdot 2(\beta-CD) \cdot 25H_2O$ (6), $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\} @ (\beta-CD)_2 \cdot 2(\beta-CD) \cdot 21H_2O$ (7), $K_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\} @ (\beta-CD)_2 \cdot 2(\beta-CD) \cdot 25H_2O$ (8) в сравнении с $\beta-CD$.

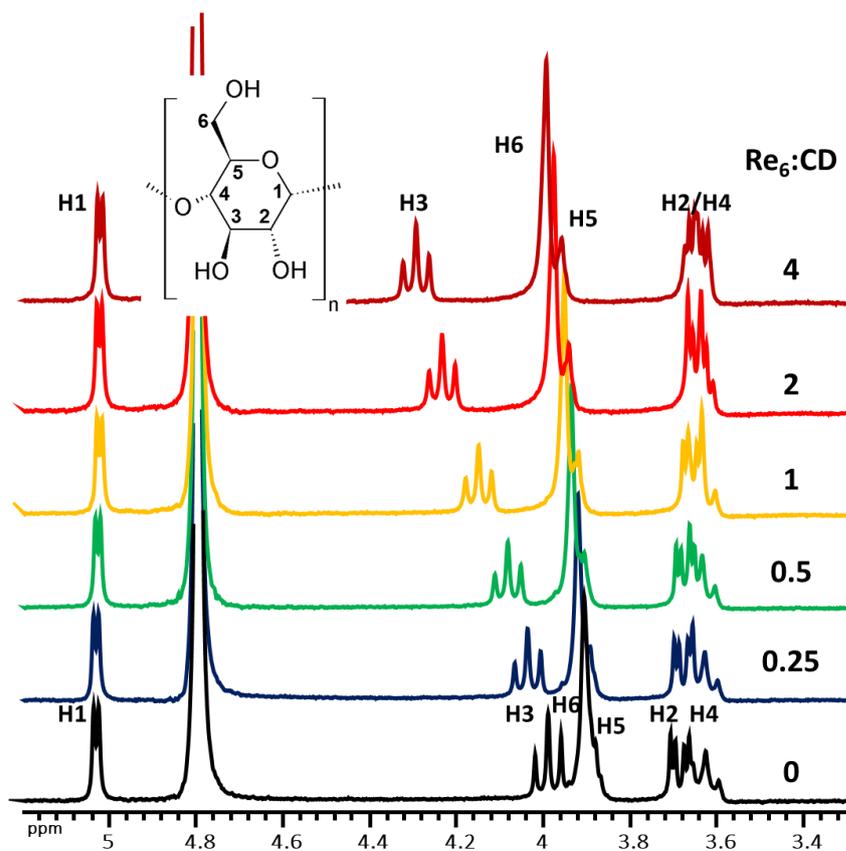


Рис. П9. 1H ЯМР-спектры $\beta-CD$ в D_2O без и в присутствии различного количества кластерного комплекса $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$. Концентрация $CD = 2mM$.

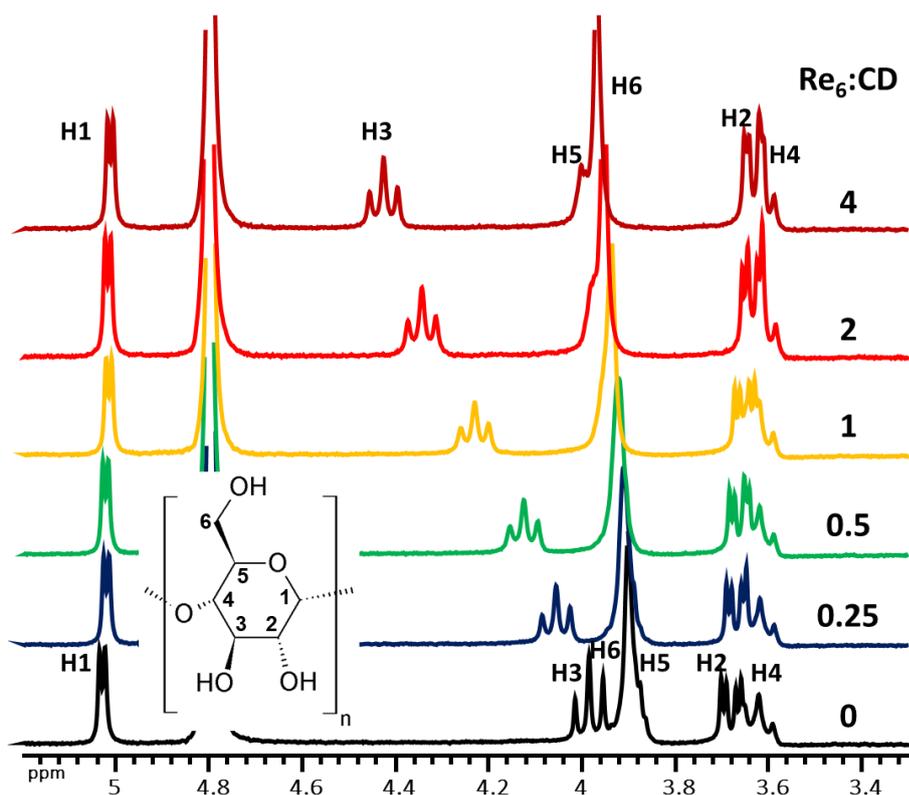


Рис. П10. ^1H ЯМР-спектры β -CD в D_2O без и в присутствии различного количества кластерного комплекса $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$. Концентрация CD = 2мМ.

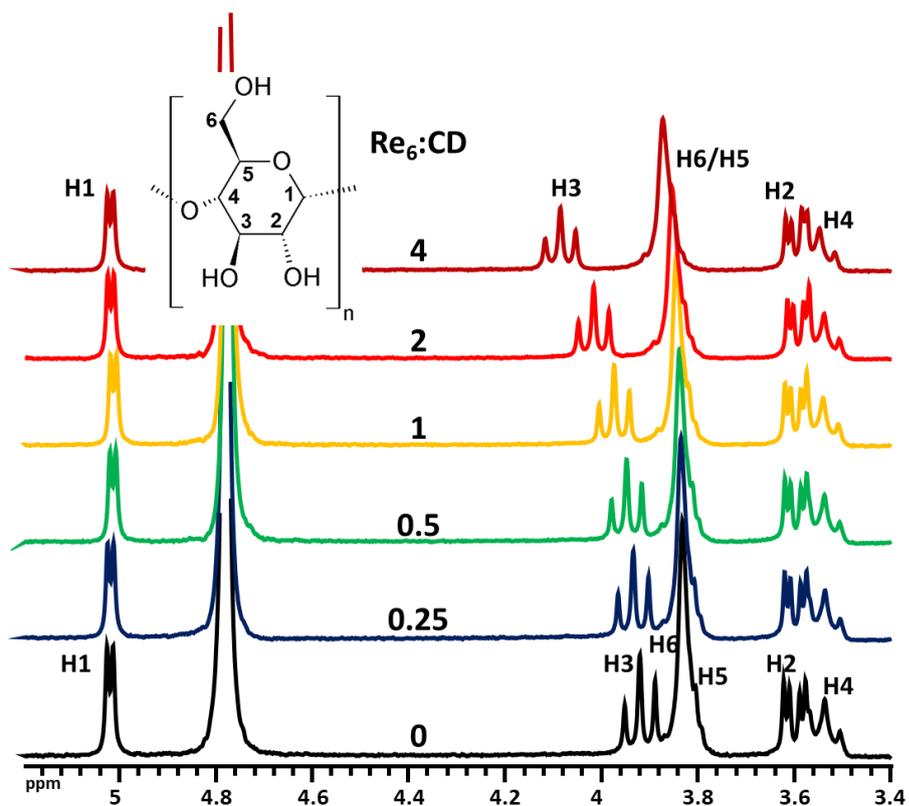


Рис. П11. ^1H ЯМР-спектры β -CD в D_2O без и в присутствии различного количества кластерного комплекса $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$. Концентрация CD = 2мМ.

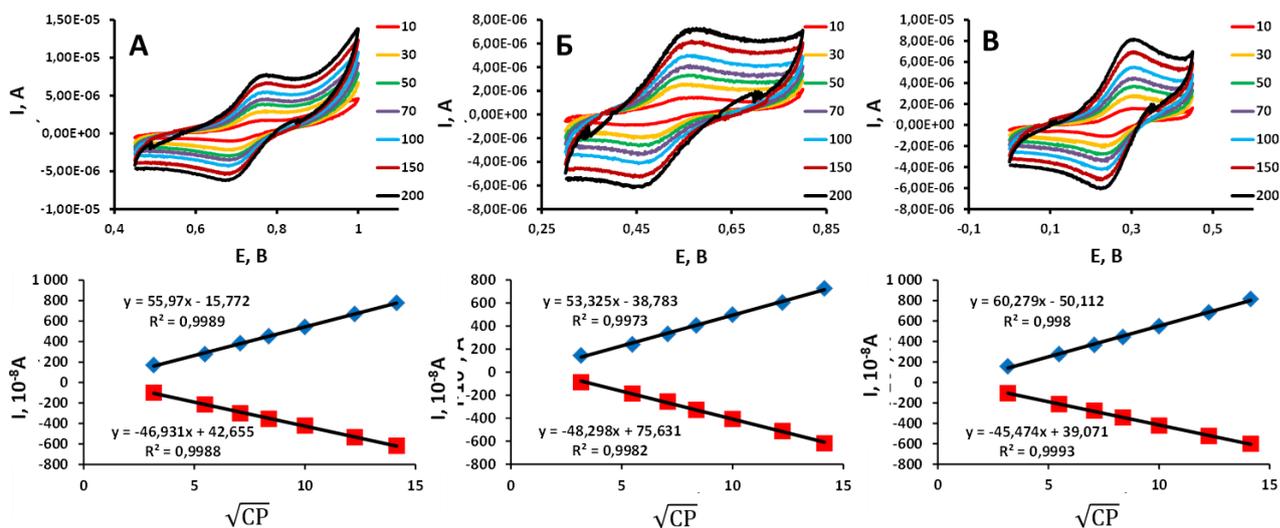


Рис. П12. ЦВА кривые комплексов $K_4\{[Re_6Q_8](CN)_6\}$ (0.5 mM) в 0.025 M HClO₄ в присутствии 30 эквивалентов β -CD при разной скорости развертки (CP = 10-200 мВ/с) (сверху) и линейной зависимости значений тока анодного пика от квадратного корня скорости развертки \sqrt{CP} (снизу); Q = S (А), Se (Б) и Te (В).

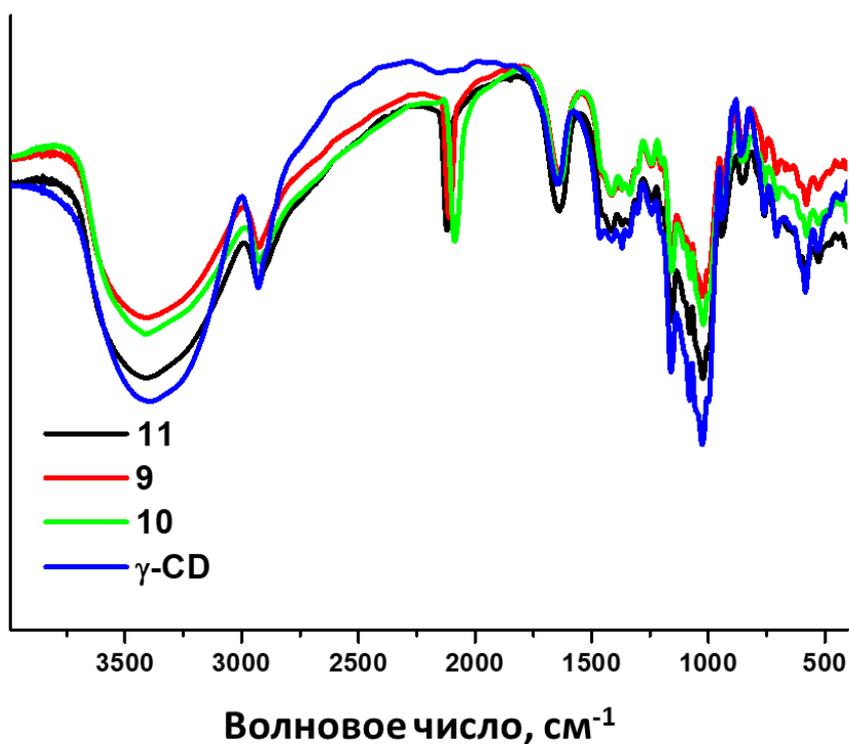


Рис. П13. ИК-спектры $K_4\{[Re_6Se_8](CN)_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 40H_2O$ (9), $Na_4\{[Re_6Te_8](CN)_6\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 30H_2O$ (10), $Cs_4K_8\{[Re_6S_8](CN)_6\} @ [\gamma\text{-CD}]_2 \cdot 2\{[Re_6S_8](CN)_6\} \cdot 2(\gamma\text{-CD}) \cdot 49H_2O$ (11) в сравнении с γ -CD.

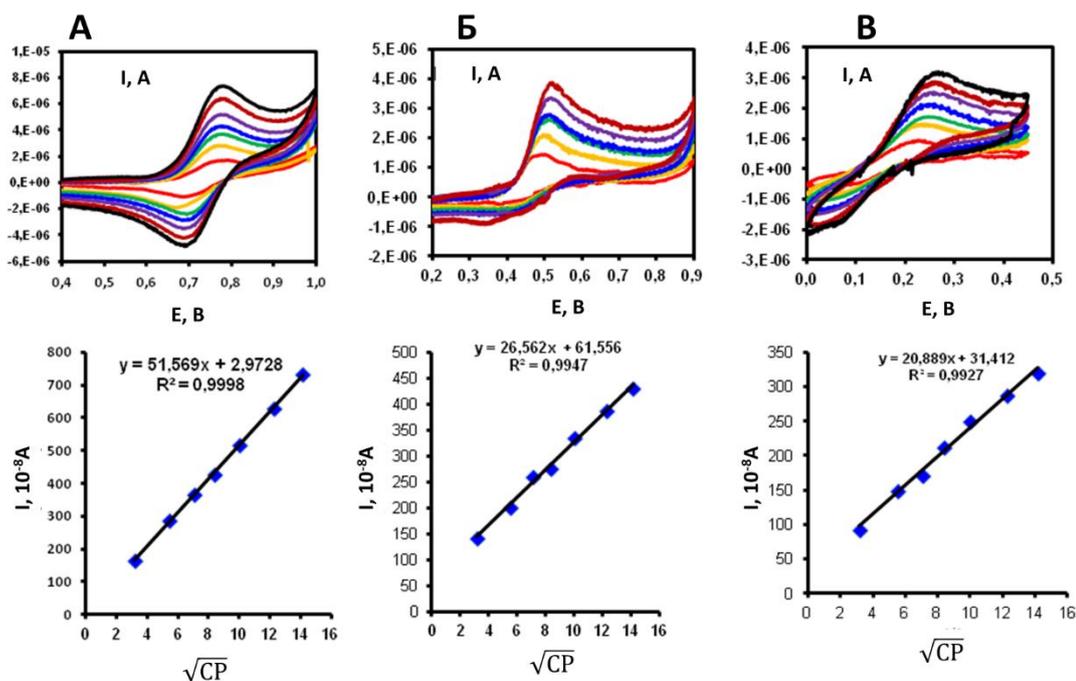


Рис. П14. ЦВА кривые комплексов $K_4[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]$ (0.5 mM) в 0.025 M $HClO_4$ в присутствии 3 эквивалентов γ -CD при разной скорости развертки (CP = 10-200 мВ/с) (*сверху*) и линейной зависимости значе- ний тока анодного пика от квадратного корня скорости развертки \sqrt{CP} (*снизу*); Q = S (A), Se (Б) и Te (B).

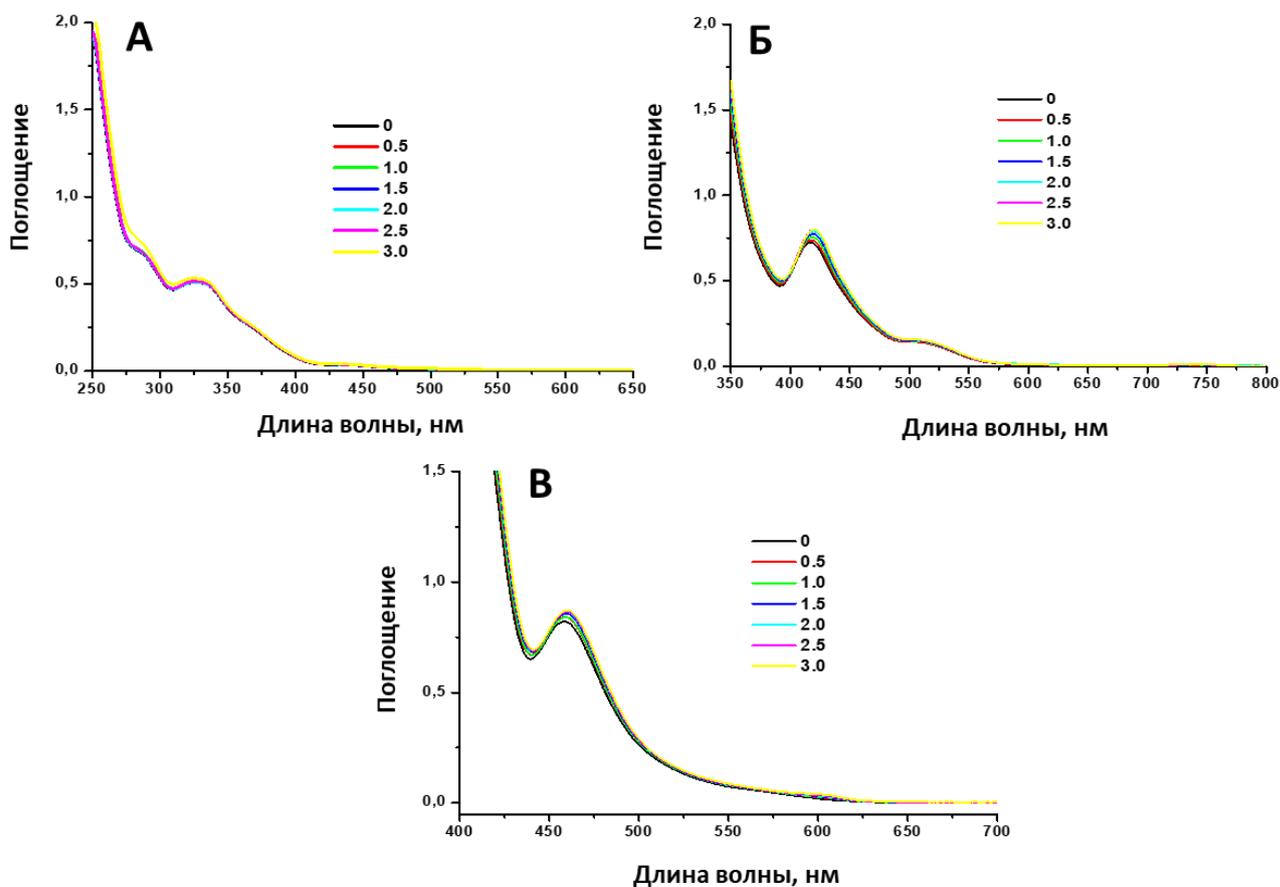


Рис. П15. ЭСП водных растворов $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^+$ (Q = S, Te, C = 1,835 10^{-4} M) и $[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]^+$ (C = 1,835 10^{-3} M) в присутствии различного количества γ -CD. Q = S (A), Se (Б) и Te (B).

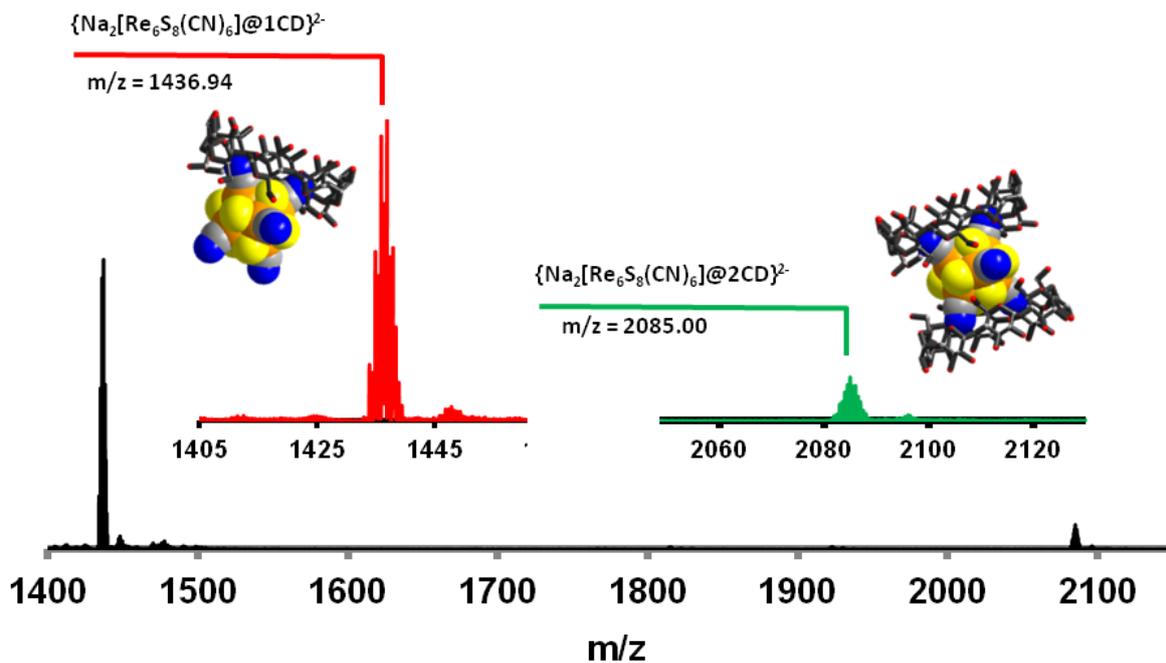


Рис. П16. Фрагмент-масс спектра водного раствора $\text{Cs}_4\text{K}_8\{[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]@[\gamma\text{-CD}]_2\} \cdot 2\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6 \cdot 2(\gamma\text{-CD}) \cdot 49\text{H}_2\text{O}$ (11) с добавлением NaCl.

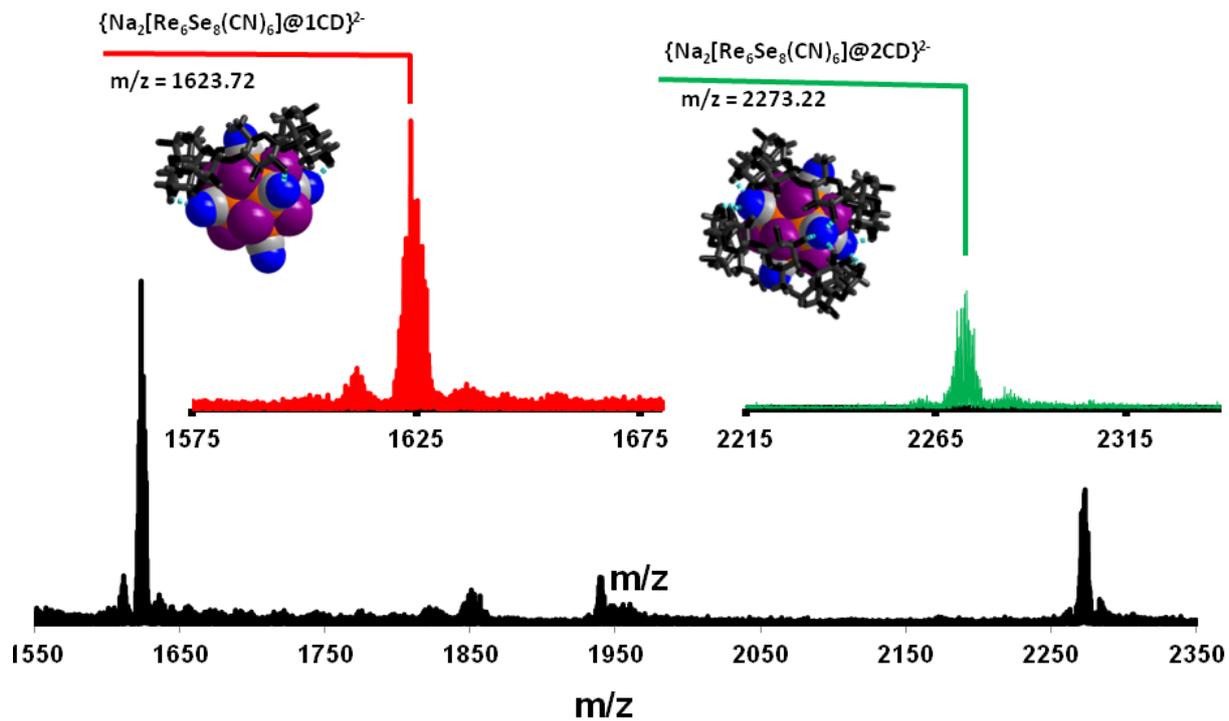


Рис. П17. Фрагмент масс-спектра водного раствора $\text{K}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ (9) с добавлением NaCl.

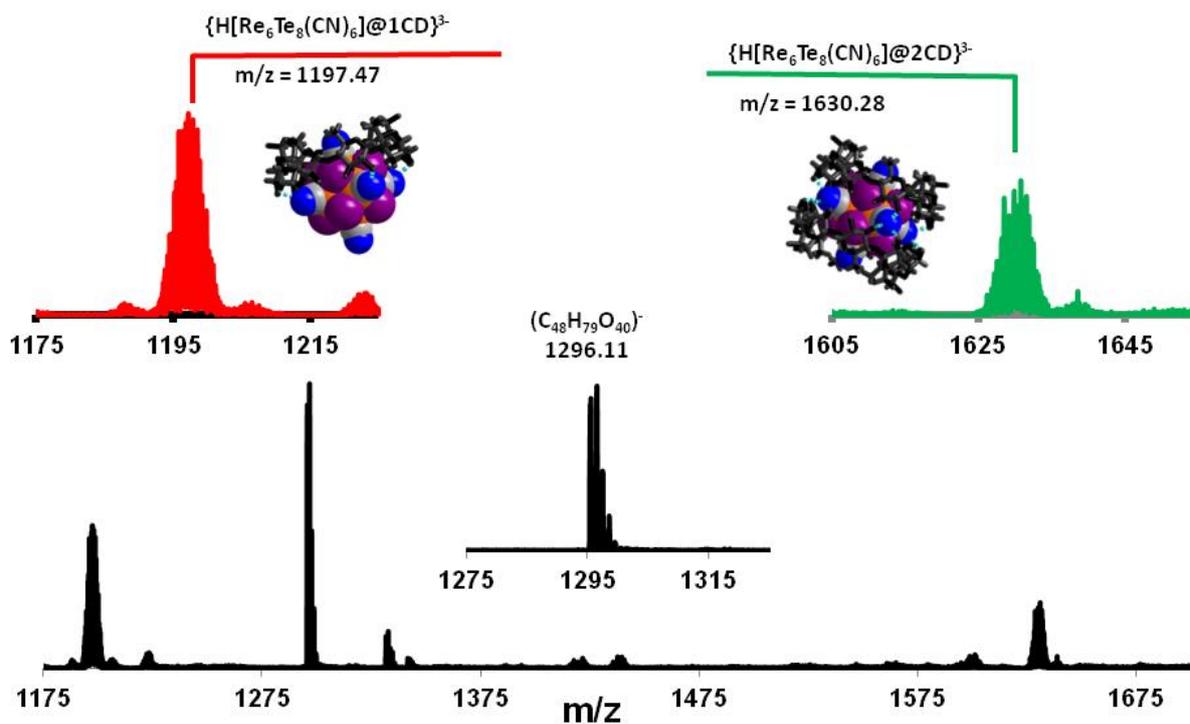


Рис. П18. Фрагмент масс-спектра водного раствора $\text{Na}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (10).

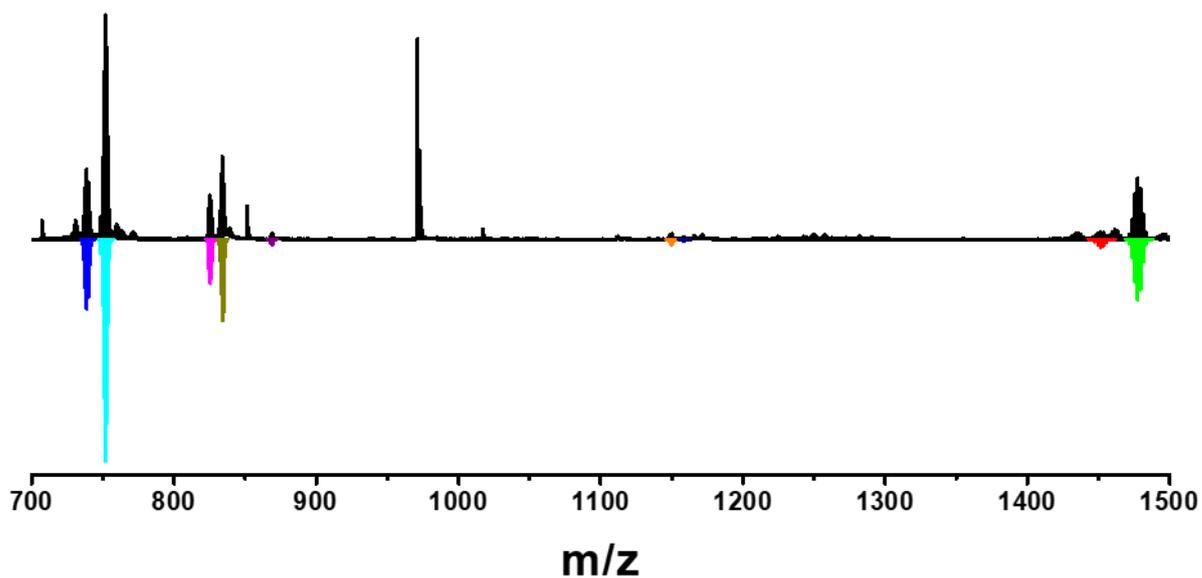


Рис. П19. Фрагмент масс-спектра водного раствора $\text{K}_4\{[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6\}@(\alpha\text{-CD})_2\} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (3) (черный) и рассчитанные кластерные формы (цветные, Таблица П3).

Кластерные формы найденные в масс-спектре водного раствора $K_4\{[Re_6S_8(CN)_6]@(\alpha-CD)_2\} \cdot 15H_2O$ (3)

Форма	m/z	Интенсивность
$\{[Re_6S_8(CN)_4]\}^{2-}$	738,73	7700
$\{[Re_6S_8(CN)_5]\}^{2-}$	751,74	24600
$\{[Re_6S_8(CN)_5](\alpha-CD)\}^{3-}$	825,24	4800
$\{[Re_6S_8(CN)_6](\alpha-CD)\}^{3-}$	833,93	9000
$\{[Re_6S_8(CN)_6](\alpha-CD)_2\}^{4-}$	869,02	600
$\{[Re_6S_8(CN)_5](\alpha-CD)_2\}^{3-}$	1150,00	600
$\{[Re_6S_8(CN)_6](\alpha-CD)_2\}^{3-}$	1158,67	200
$\{[Re_6S_8(CN)_3]\}^{1-}$	1451,47	820
$\{[Re_6S_8(CN)_4]\}^{1-}$	1477,47	6680

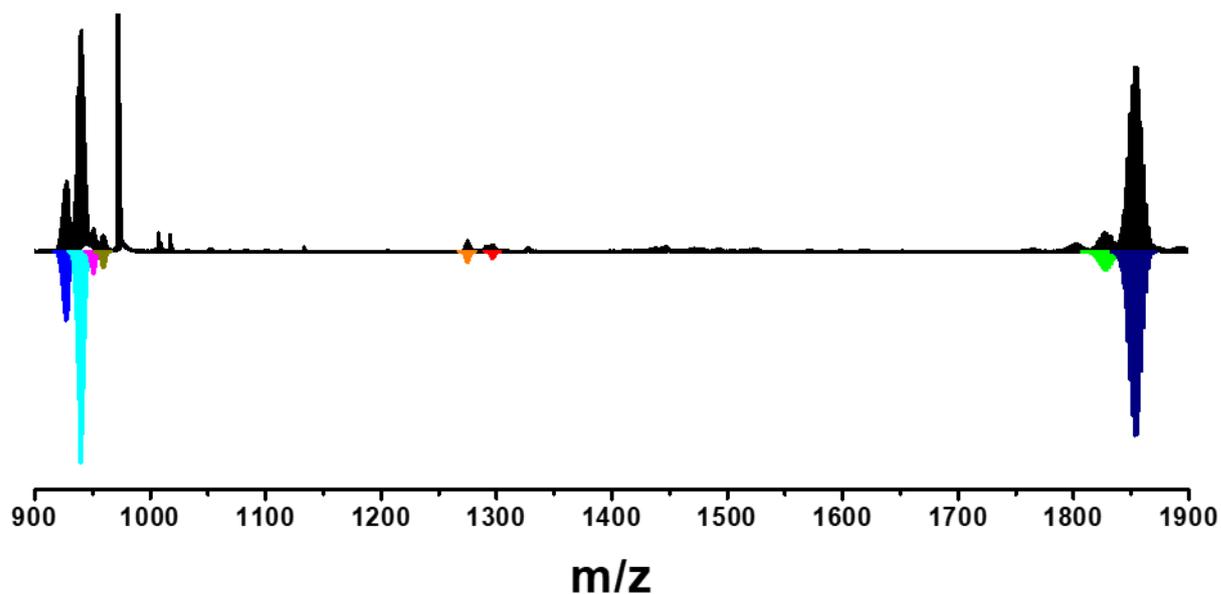
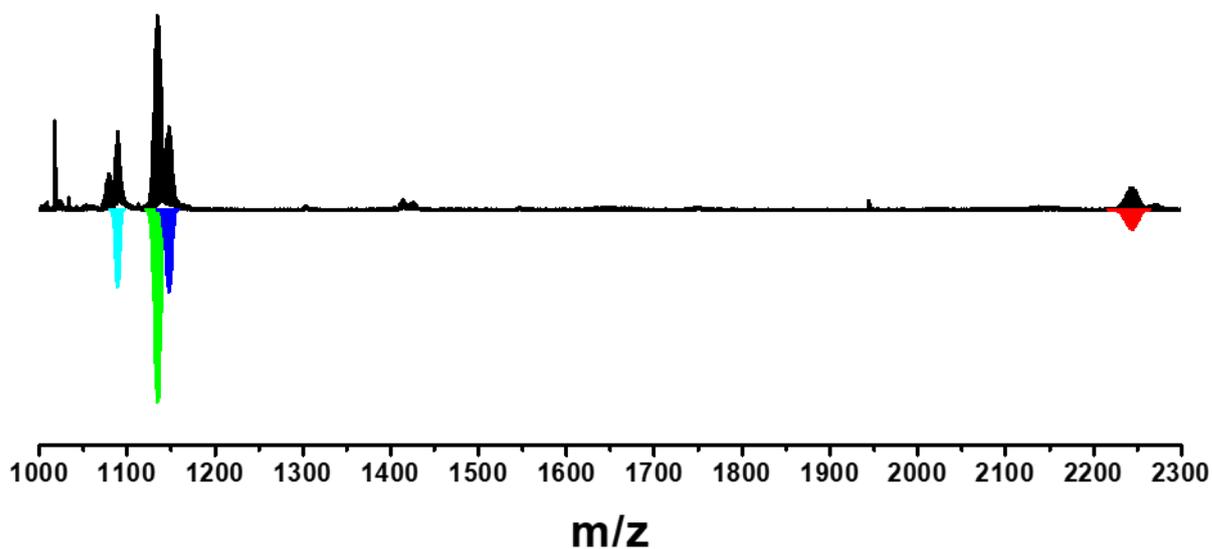


Рис. П20. Фрагмент масс-спектра водного раствора $K_4\{[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot (\alpha-CD) \cdot 6H_2O$ (4) (черный) и рассчитанные кластерные формы (цветные, Таблица П4).

Кластерные формы найденные в масс-спектре водного раствора $K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot (\alpha-CD) \cdot 6H_2O$ (4)

Форма	m/z	Интенсивность
$\{[Re_6Se_8(CN)_4]\}^{2-}$	926,50	1260
$\{[Re_6Se_8(CN)_5]\}^{2-}$	939,52	4080
$\{[Re_6Se_8(CN)_5](\alpha-CD)\}^{3-}$	951,12	420
$\{[Re_6Se_8(CN)_6](\alpha-CD)\}^{3-}$	959,76	270
$\{[Re_6Se_8(CN)_5](\alpha-CD)_2\}^{3-}$	1275,19	210
$\{K[Re_6Se_8(CN)_6](\alpha-CD)_2\}^{3-}$	1296,86	130
$\{[Re_6Se_8(CN)_3]\}^{1-}$	1827,01	360
$\{[Re_6Se_8(CN)_4]\}^{1-}$	1853,04	3470

Рис. П21. Фрагмент масс-спектра водного раствора $K_4[Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 2(\alpha-CD) \cdot 20H_2O$ (5) (черный) и рассчитанные кластерные формы (цветные, Таблица П5).Кластерные формы найденные в масс-спектре водного раствора $K_4[Re_6Te_8(CN)_6] \cdot 2(\alpha-CD) \cdot 20H_2O$ (5)

Форма	m/z	Интенсивность
$\{[Re_6Te_8(CN)_6](\alpha-CD)\}^{3-}$	1089,05	1320
$\{[Re_6Te_8(CN)_5]\}^{2-}$	1134,46	3280
$\{[Re_6Te_8(CN)_6]\}^{2-}$	1147,45	1400
$\{[Re_6Te_8(CN)_4]\}^{1-}$	2242,89	360

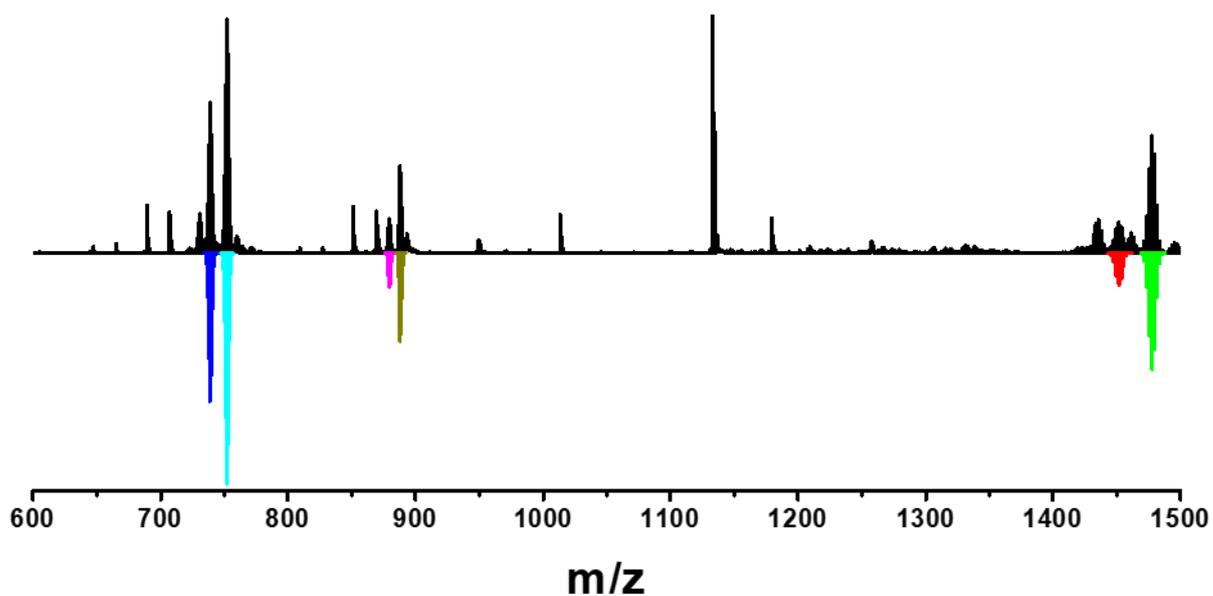


Рис. П22. Фрагмент масс-спектра водного раствора $K_4\{[Re_6S_8(CN)_6]@(\beta-CD)_2\} \cdot 2(\beta-CD) \cdot 25H_2O$ (6) (черный) и рассчитанные кластерные формы (цветные, Таблица П6).

Т а б л и ц а П 6

Кластерные формы найденные в масс-спектре водного раствора $K_4\{[Re_6S_8(CN)_6]@(\beta-CD)_2\} \cdot 2(\beta-CD) \cdot 25H_2O$ (6)

Форма	m/z	Интенсивность
$\{[Re_6S_8(CN)_4]\}^{2-}$	738,73	4380
$\{[Re_6S_8(CN)_5]\}^{2-}$	751,73	6800
$\{[Re_6S_8(CN)_5](\beta-CD)\}^{3-}$	879,26	1000
$\{[Re_6S_8(CN)_6](\beta-CD)\}^{3-}$	887,94	2540
$\{[Re_6S_8(CN)_3]\}^{1-}$	1451,47	890
$\{[Re_6S_8(CN)_4]\}^{1-}$	1477,45	3420

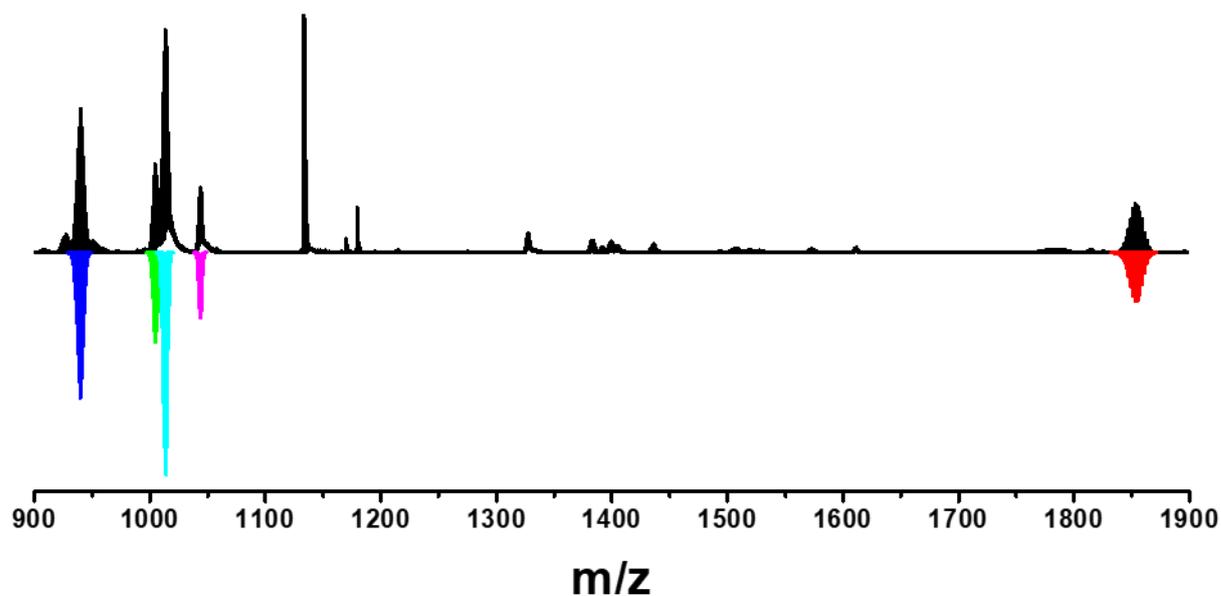


Рис. П23. Фрагмент масс-спектра водного раствора $K_4\{[Re_6Se_8(CN)_6]@(\beta-CD)_2\} \cdot 2(\beta-CD) \cdot 21H_2O$ (7) (черный) и рассчитанные кластерные формы (цветные, Таблица П7).

Т а б л и ц а П7

Кластерные формы найденные в масс-спектре водного раствора $K_4\{[Re_6Se_8(CN)_6]@(\beta-CD)_2\} \cdot 2(\beta-CD) \cdot 21H_2O$ (7)

Форма	m/z	Интенсивность
$\{[Re_6Se_8(CN)_5]\}^{2-}$	939,52	2330
$\{[Re_6Se_8(CN)_5](\beta-CD)\}^{3-}$	1005,11	1400
$\{[Re_6Se_8(CN)_6](\beta-CD)\}^{3-}$	1013,78	3500
$\{[Re_6Se_8(CN)_6](\beta-CD)_2\}^{4-}$	1043,90	1060
$\{[Re_6Se_8(CN)_4]\}^{1-}$	1853,04	800

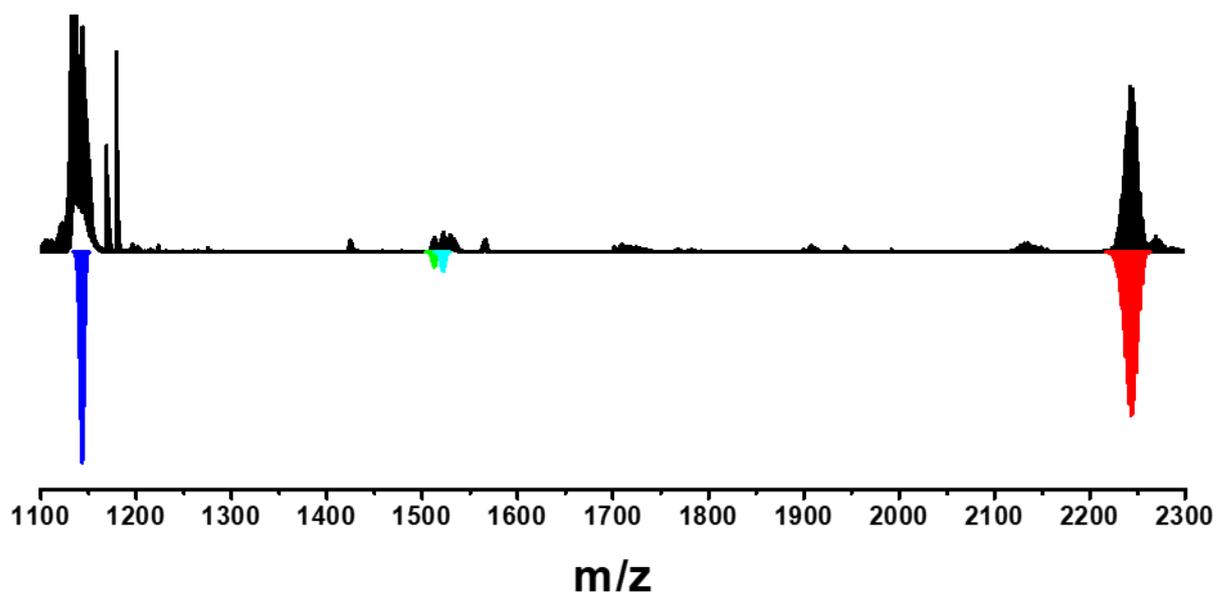


Рис. П24. Фрагмент масс-спектра водного раствора $K_4\{[Re_6Te_8(CN)_6]@(\beta-CD)_2\} \cdot 2(\beta-CD) \cdot 25H_2O$ (8) (черный) и рассчитанные кластерные формы (цветные, Таблица П8).

Т а б л и ц а П 8

Кластерные формы найденные в масс-спектре водного раствора $K_4\{[Re_6Te_8(CN)_6]@(\beta-CD)_2\} \cdot 2(\beta-CD) \cdot 25H_2O$ (8)

Форма	m/z	Интенсивность
$\{[Re_6Te_8(CN)_6](\beta-CD)\}^{2-}$	1143,08	1640
$\{[Re_6Te_8(CN)_5](\beta-CD)_2\}^{3-}$	1513,18	110
$\{H[Re_6Te_8(CN)_6](\beta-CD)_2\}^{3-}$	1522,19	150
$\{[Re_6Te_8(CN)_4]\}^{1-}$	2242,92	1250

Кластерные формы найденные в масс-спектре водного раствора $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$ в присутствии двух эквивалентов каждого циклодекстрина

Форма	m/z	Интенсивность
$\{[Re_6S_8(CN)_4]\}^{2-}$	738,74	280
$\{[Re_6S_8(CN)_5]\}^{2-}$	751,75	3500
$\{[Re_6S_8(CN)_5](\alpha-CD)\}^{3-}$	825,24	220
$\{[Re_6S_8(CN)_6](\alpha-CD)\}^{3-}$	833,93	1220
$\{[Re_6S_8(CN)_6](\alpha-CD)_2\}^{4-}$	869,02	120
$\{[Re_6S_8(CN)_5](\beta-CD)\}^{3-}$	879,28	280
$\{[Re_6S_8(CN)_6](\beta-CD)\}^{3-}$	887,94	1520
$\{[Re_6S_8(CN)_6](\alpha-CD)(\beta-CD)\}^{4-}$	909,54	330
$\{[Re_6S_8(CN)_5](\gamma-CD)\}^{3-}$	933,28	250
$\{[Re_6S_8(CN)_6](\gamma-CD)\}^{3-}$	941,97	1620
$\{[Re_6S_8(CN)_6](\beta-CD)_2\}^{4-}$	950,03	510
$\{[Re_6S_8(CN)_4](\beta-CD)(\gamma-CD)\}^{4-}$	990,57	280
$\{[Re_6S_8(CN)_6](\gamma-CD)_2\}^{4-}$	1031,05	120

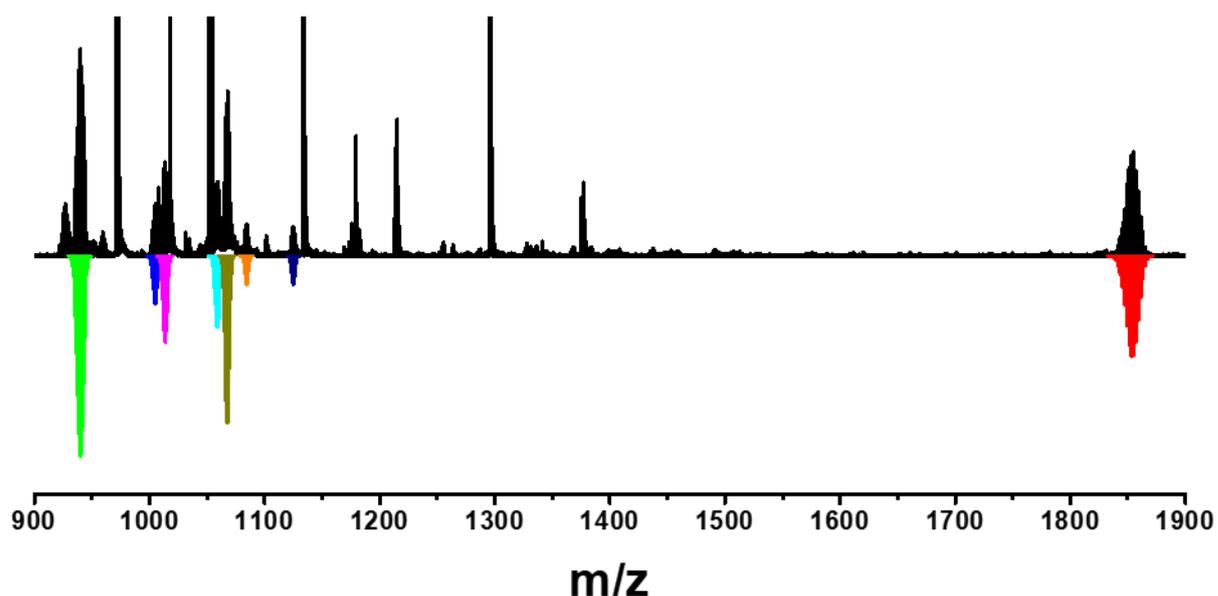


Рис. П25. Фрагмент масс-спектра комплекса $K_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ в присутствии двух эквивалентов каждого циклодекстрина (черный) и рассчитанные кластерные формы (цветные, Таблица П10).

Кластерные формы найденные в масс-спектре водного раствора $K_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ в присутствии двух эквивалентов каждого циклодекстрина

Форма	m/z	Интенсивность
$\{[Re_6Se_8(CN)_5]\}^{2-}$	939,52	430
$\{[Re_6Se_8(CN)_5](\beta-CD)\}^{3-}$	1005,09	110
$\{[Re_6Se_8(CN)_6](\beta-CD)\}^{3-}$	1013,78	180
$\{[Re_6Se_8(CN)_5](\gamma-CD)\}^{3-}$	1059,12	150
$\{[Re_6Se_8(CN)_6](\gamma-CD)\}^{3-}$	1067,79	340
$\{[Re_6Se_8(CN)_6](\gamma-CD)(\beta-CD)\}^{4-}$	1084,18	70
$\{[Re_6Se_8(CN)_5](\gamma-CD)_2\}^{4-}$	1124,93	60
$\{[Re_6Se_8(CN)_4]\}^{1-}$	1853,04	210

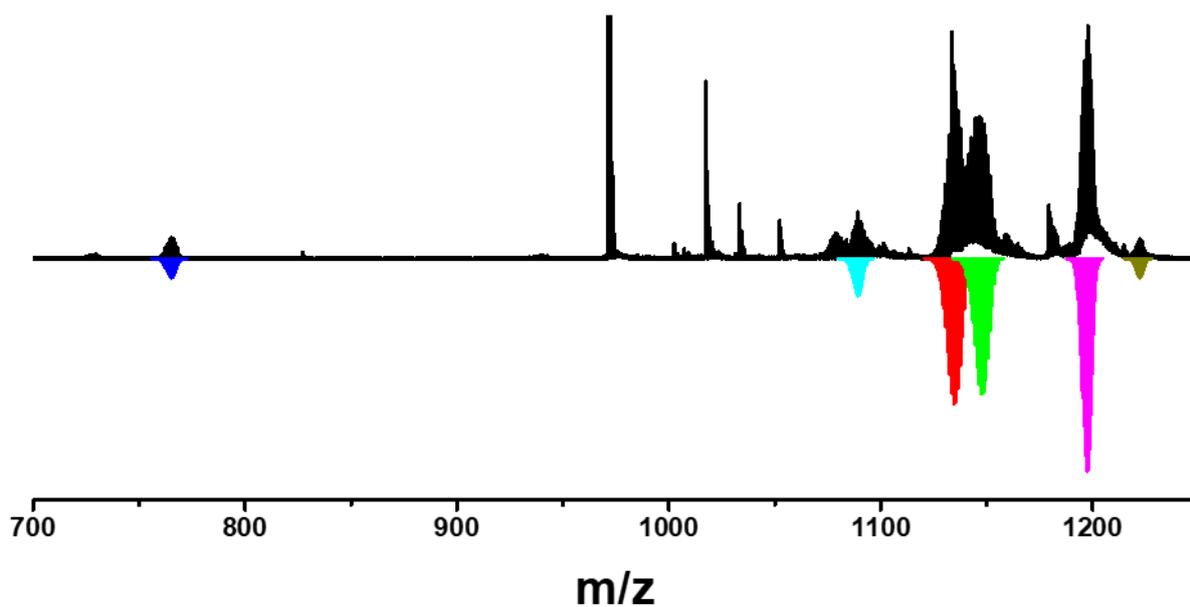


Рис. П26. Фрагмент масс-спектра комплекса $K_4[Re_6Te_8(CN)_6]$ в присутствии двух эквивалентов каждого циклодекстрина (черный) и рассчитанные кластерные формы (цветные, Таблица П11).

Кластерные формы найденные в масс-спектре водного раствора $K_4[Re_6Te_8(CN)_6]$ в присутствии двух эквивалентов каждого циклодекстрина

Форма	m/z	Интенсивность
$\{[Re_6Te_8(CN)_6]\}^{3-}$	764,99	110
$\{[Re_6Te_8(CN)_6](\alpha-CD)\}^{3-}$	1089,06	200
$\{[Re_6Te_8(CN)_5]\}^{2-}$	1134,45	750
$\{[Re_6Te_8(CN)_6]\}^{2-}$	1147,45	720
$\{[Re_6Te_8(CN)_6](\gamma-CD)\}^{3-}$	1197,10	1100
$\{[Re_6Te_8(CN)_6](\gamma-CD)_2\}^{4-}$	1222,43	100

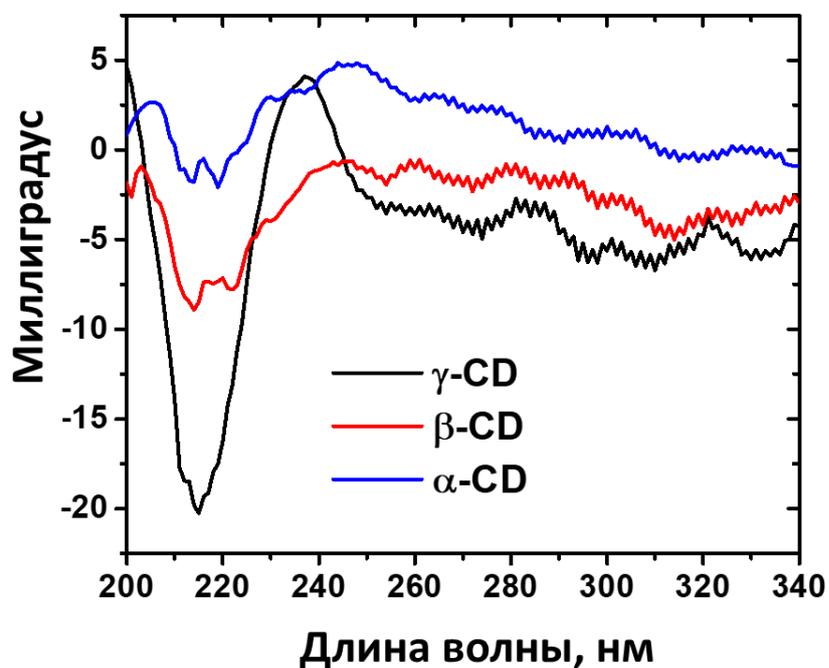


Рис. П27. Спектр кругового дихроизма комплекса $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ в присутствии избытка разных циклодекстринов.



Рис. П28. Спектр кругового дихроизма комплекса $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в присутствии избытка γ -циклодекстрина.

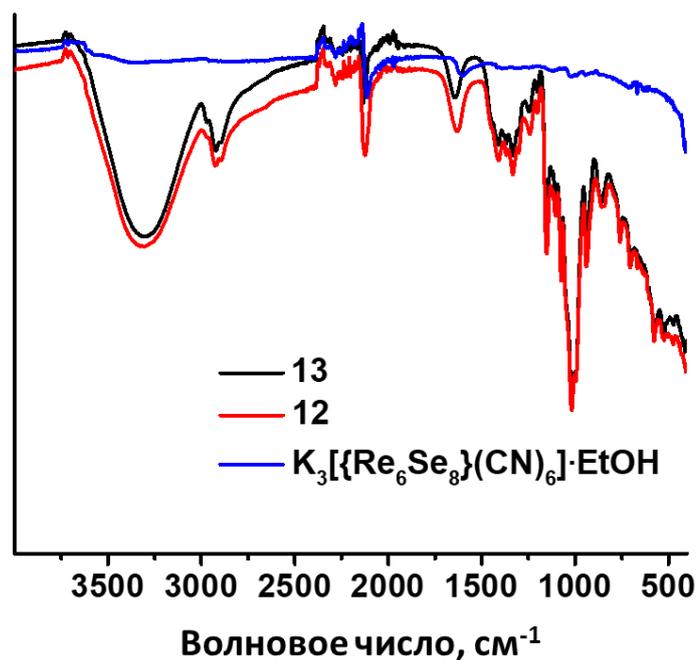


Рис. П29. ИК-спектры $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{EtOH}$, $\text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot \text{K}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ (12) и $\text{K}_3\{[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (13).

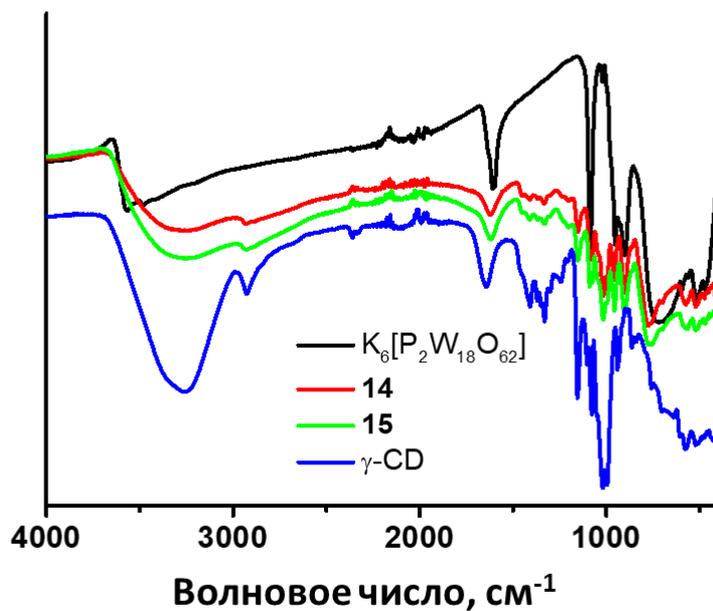


Рис. П30. ИК-спектры $K_2[\{Re_6S_8\}(H_2O)_6]_2\{[P_2W_{18}O_{62}]@(\gamma\text{-}CD)_2\} \cdot 55H_2O$ (**14**) и $K_2[\{Re_6Se_8\}(H_2O)_6]_2\{[P_2W_{18}O_{62}]@(\gamma\text{-}CD)_2\} \cdot 42H_2O$ (**15**) в сравнении с $\gamma\text{-}CD$ и $K_6[P_2W_{18}O_{62}]$.

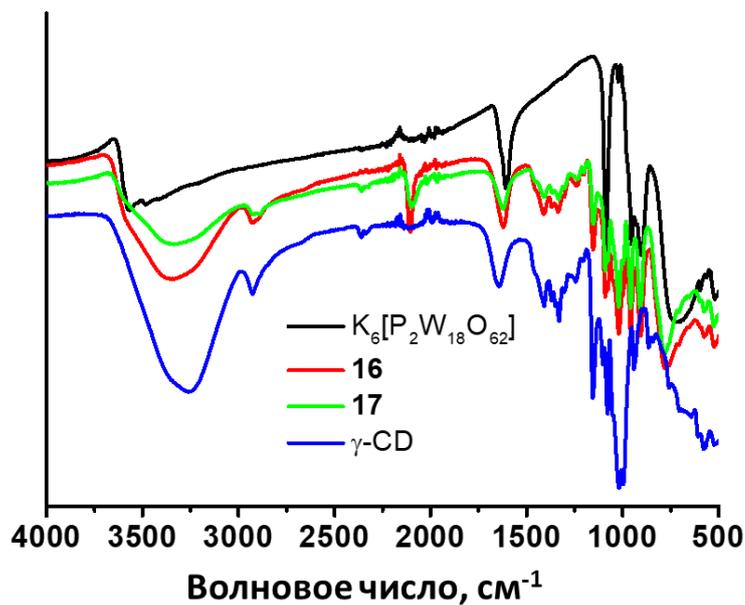


Рис. П31. ИК-спектры $K_4[\{[Re_6Se_8](CN)_6\}@(\gamma\text{-}CD)_2\} \cdot K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 33H_2O$ (**16**) и $K_4[\{[Re_6Te_8](CN)_6\}@(\gamma\text{-}CD)_2\} \cdot K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 33H_2O$ (**17**) в сравнении с $\gamma\text{-}CD$ и $K_6[P_2W_{18}O_{62}]$.

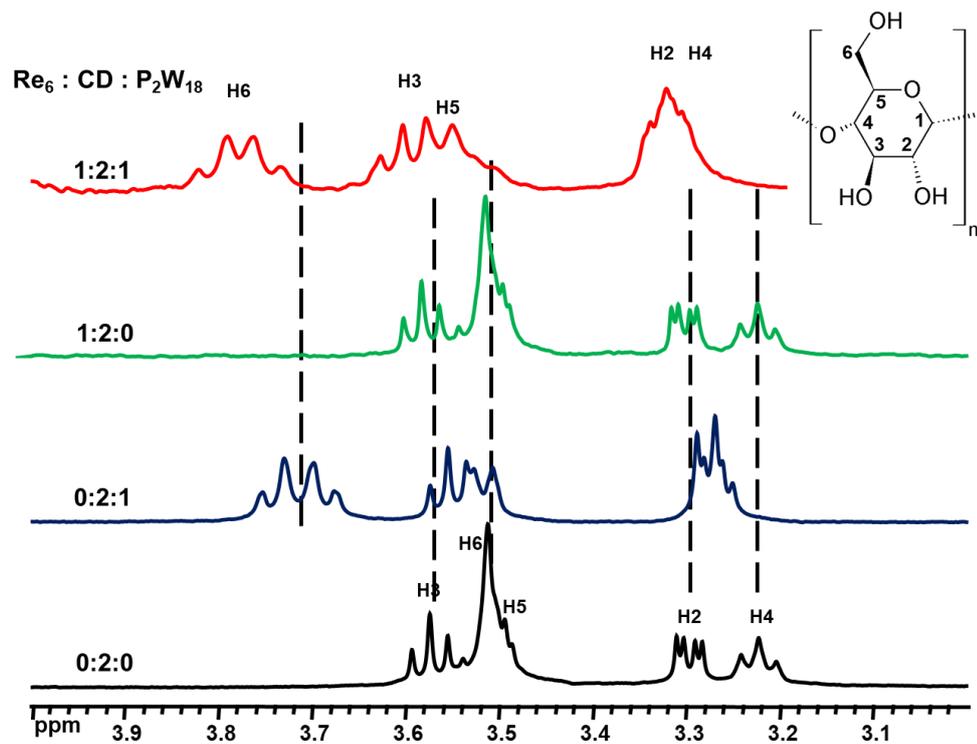


Рис. П32. ^1H ЯМР-спектры γ -CD в D_2O в присутствии и без кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

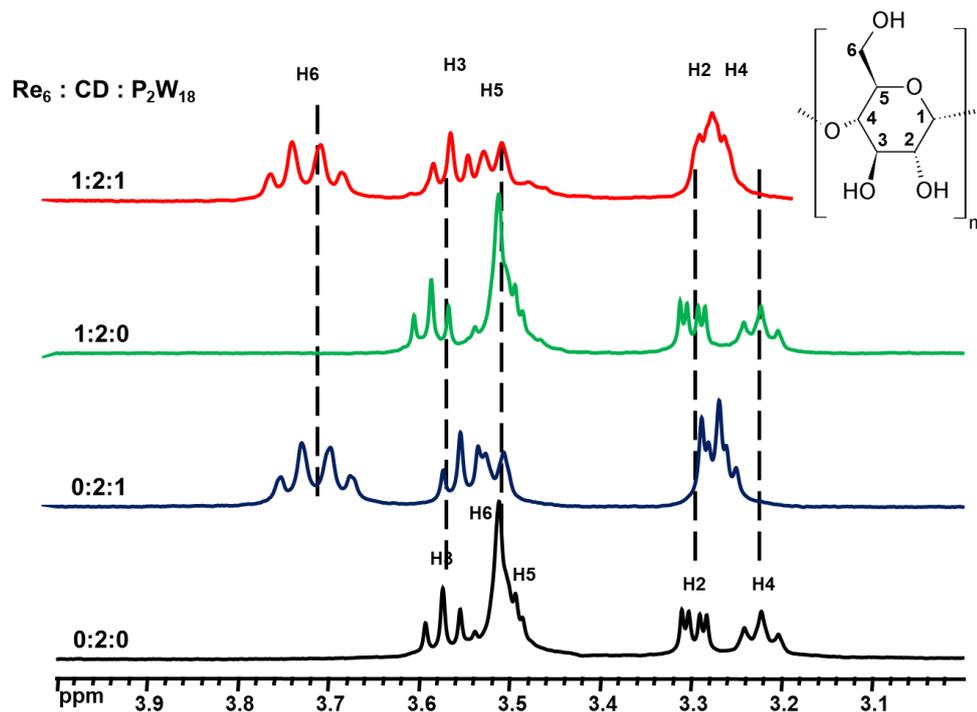


Рис. П33. ^1H ЯМР-спектры γ -CD в D_2O в присутствии и без кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

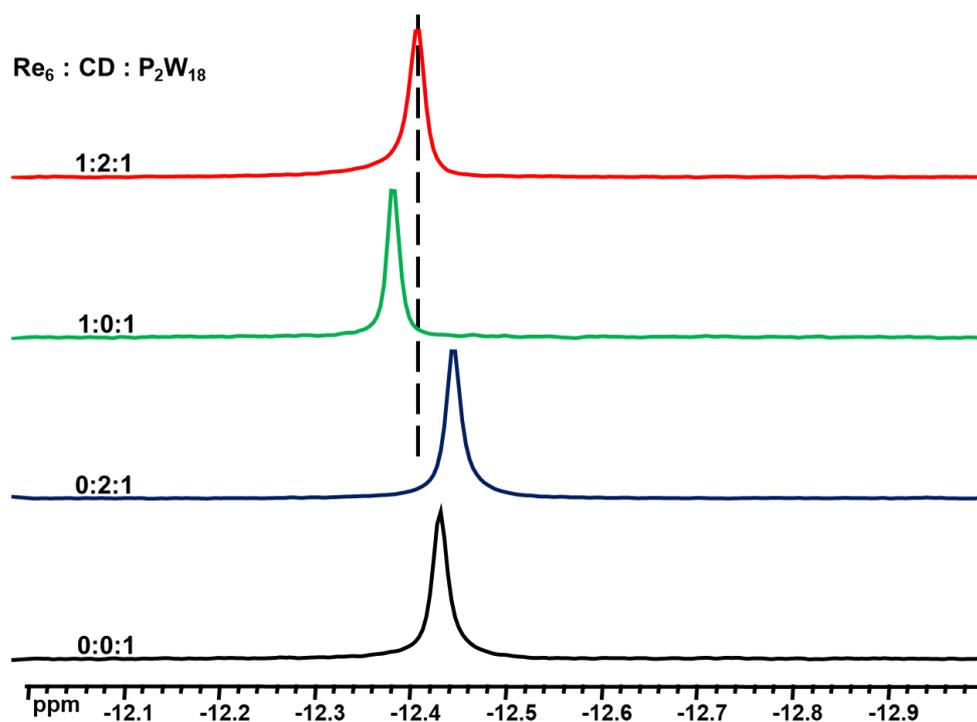


Рис. ПЗ4. ^{31}P ЯМР-спектры $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ в D_2O в присутствии и без кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $\gamma\text{-CD}$.

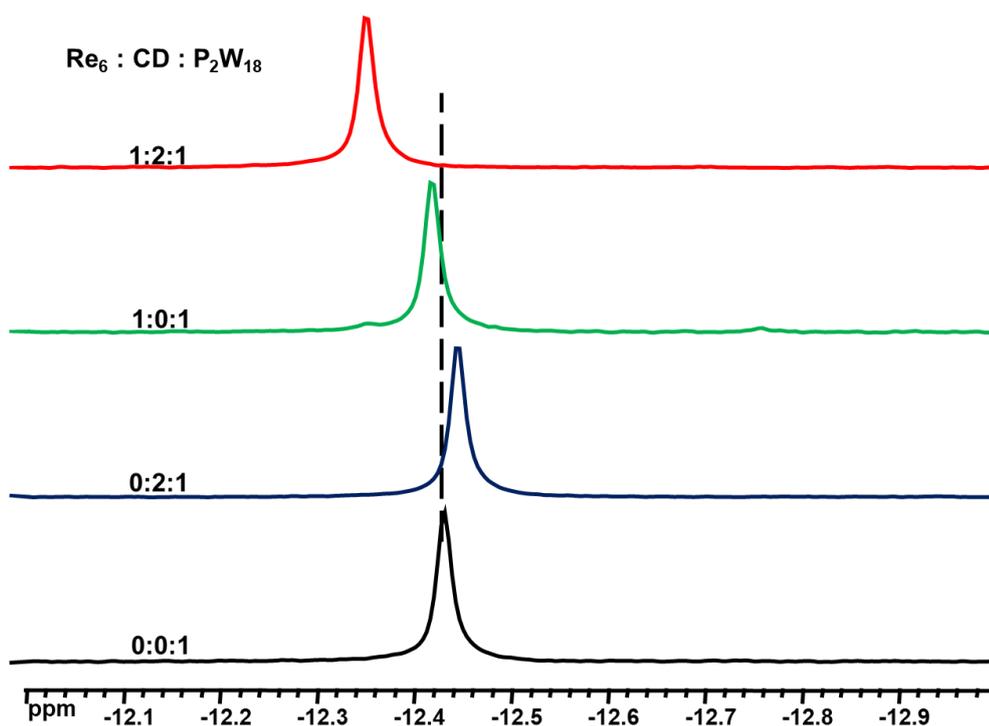


Рис. ПЗ5. ^{31}P ЯМР-спектры $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ в D_2O в присутствии и без кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $\gamma\text{-CD}$.

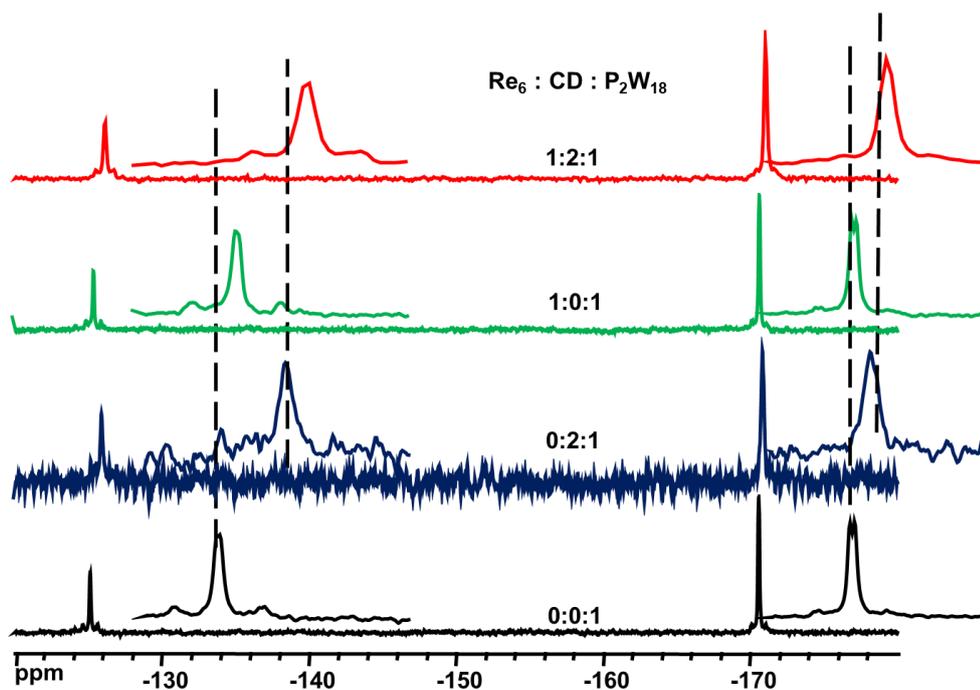


Рис. П36. ^{183}W ЯМР-спектры $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ в D_2O в присутствии и без кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $\gamma\text{-CD}$.

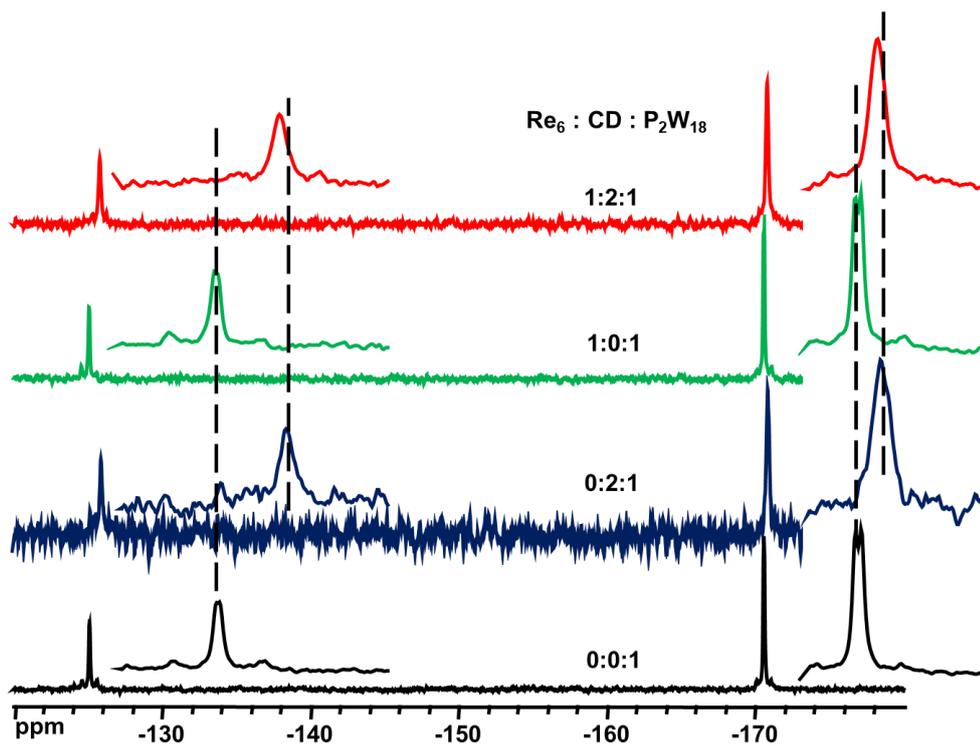


Рис. П37. ^{183}W ЯМР-спектры $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ в D_2O в присутствии и без кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $\gamma\text{-CD}$.

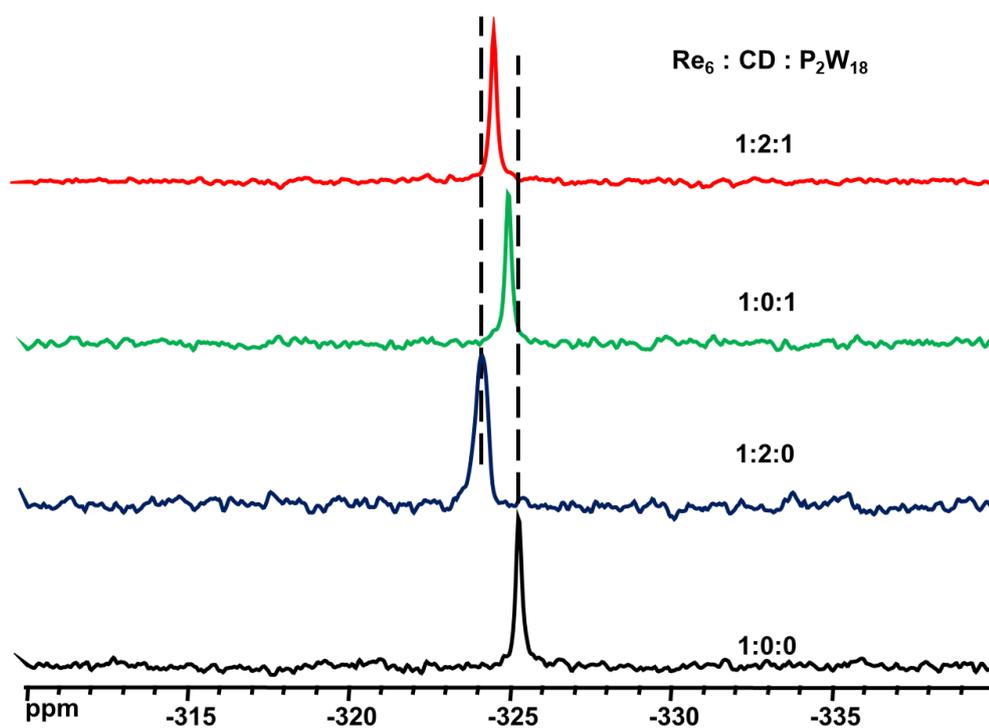


Рис. П38. ^{77}Se ЯМР-спектры $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в D_2O в присутствии и без $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ и $\gamma\text{-CD}$.

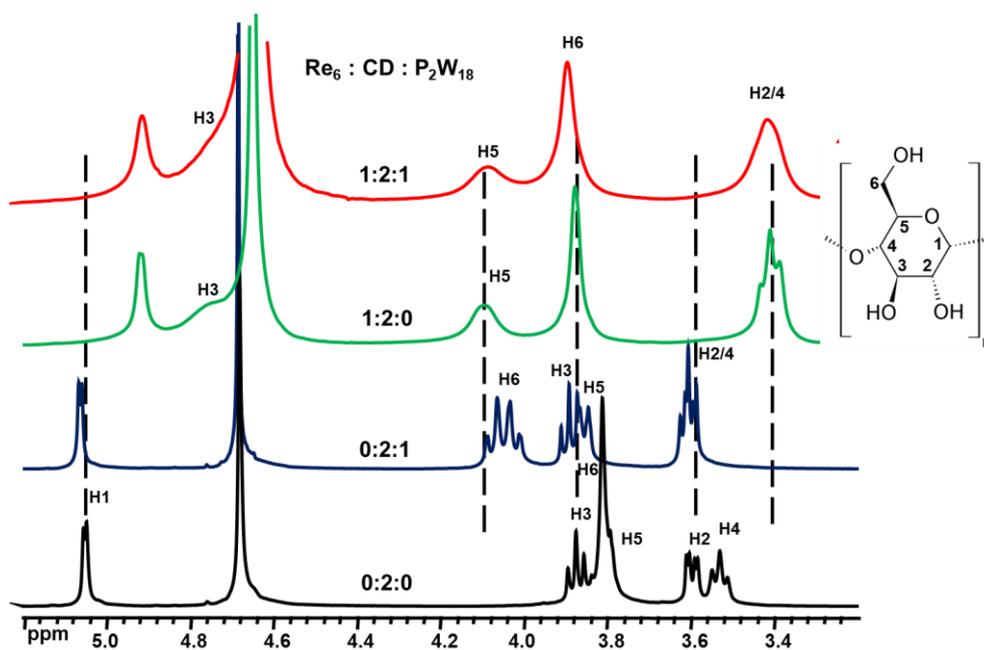


Рис. П39. ^1H ЯМР-спектры $\gamma\text{-CD}$ в D_2O в присутствии и без кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

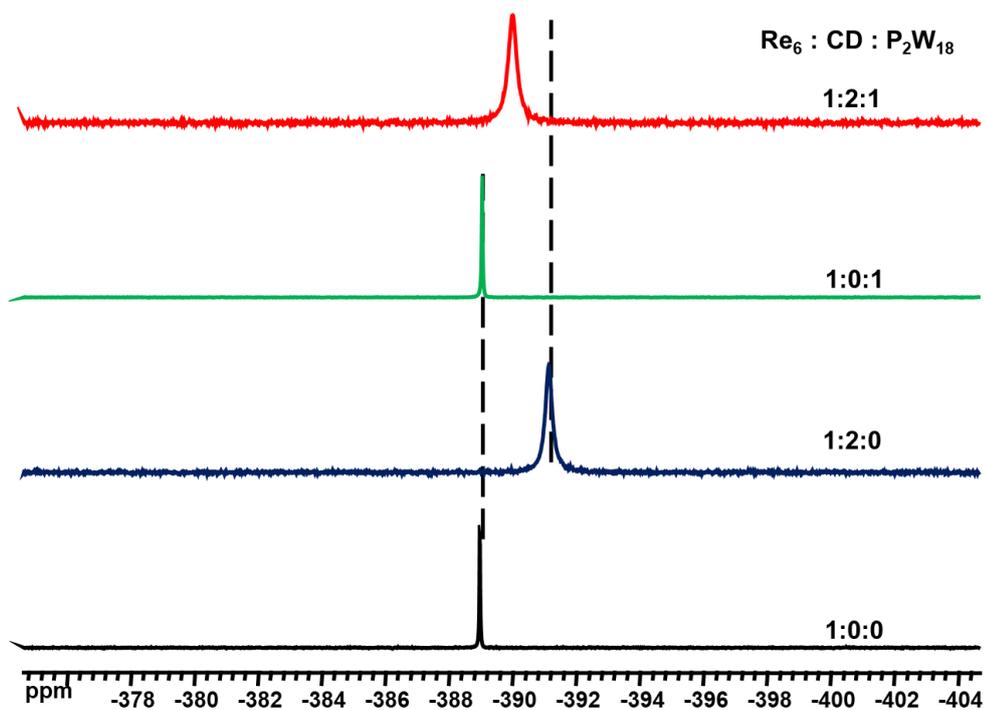


Рис. П40. ^{77}Se ЯМР-спектры $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в D_2O в присутствии и без $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ и $\gamma\text{-CD}$.

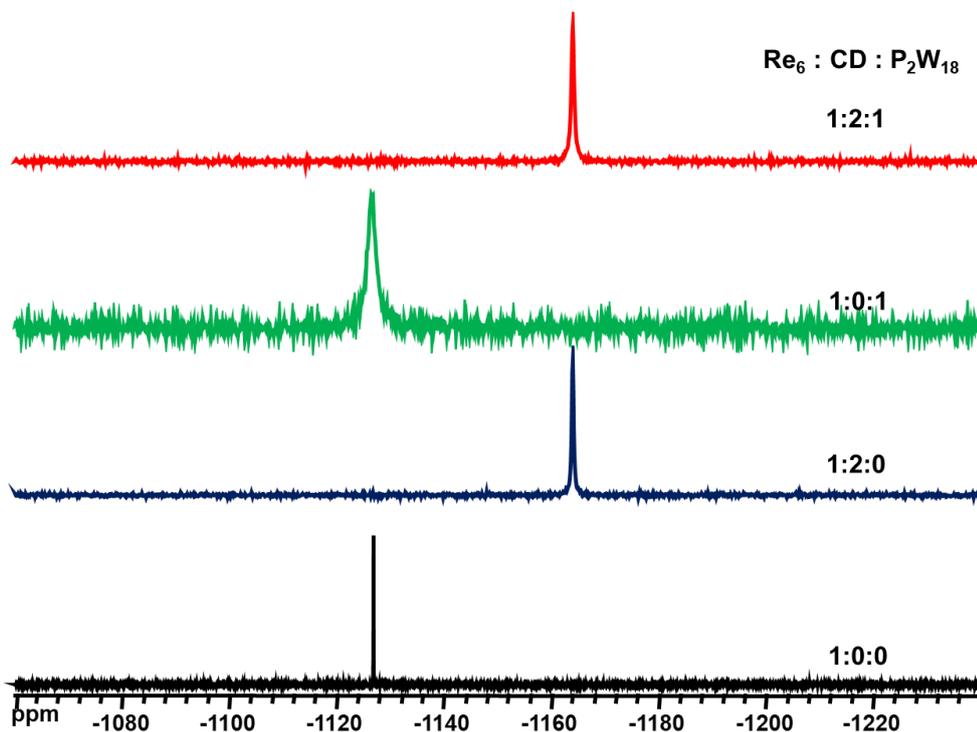


Рис. П41. ^{125}Te ЯМР-спектры $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ в D_2O в присутствии и без $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ и $\gamma\text{-CD}$.

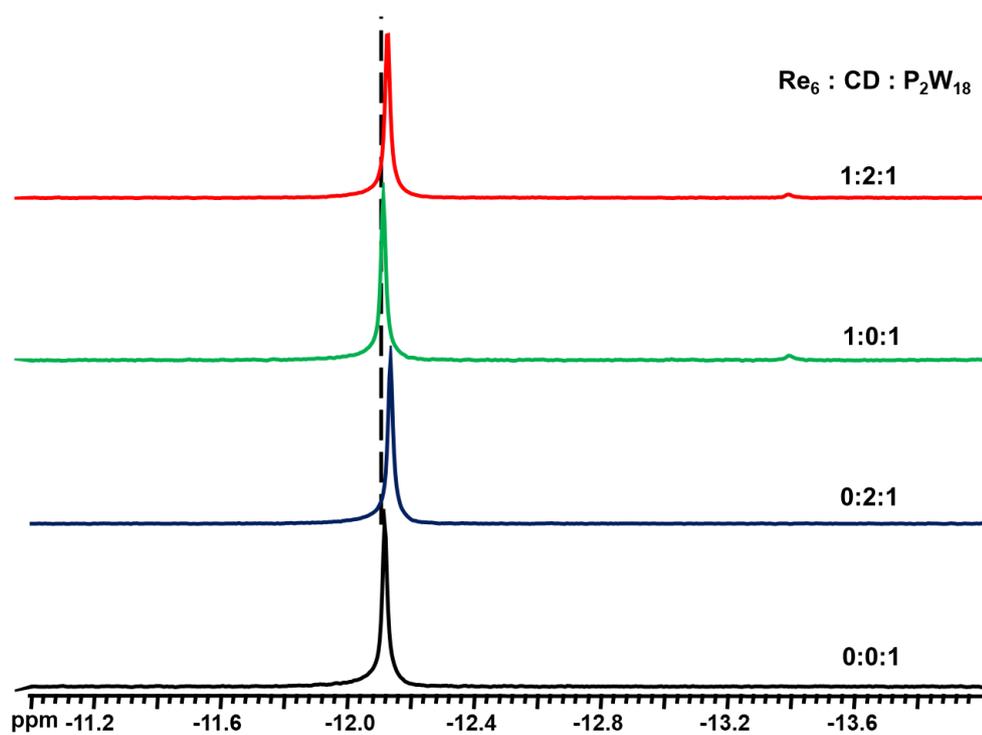


Рис. П42. ³¹P ЯМР-спектры [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ в D₂O в присутствии и без кластерного комплекса [{Re₆Se₈}(CN)₆]⁴⁻ и γ-CD.

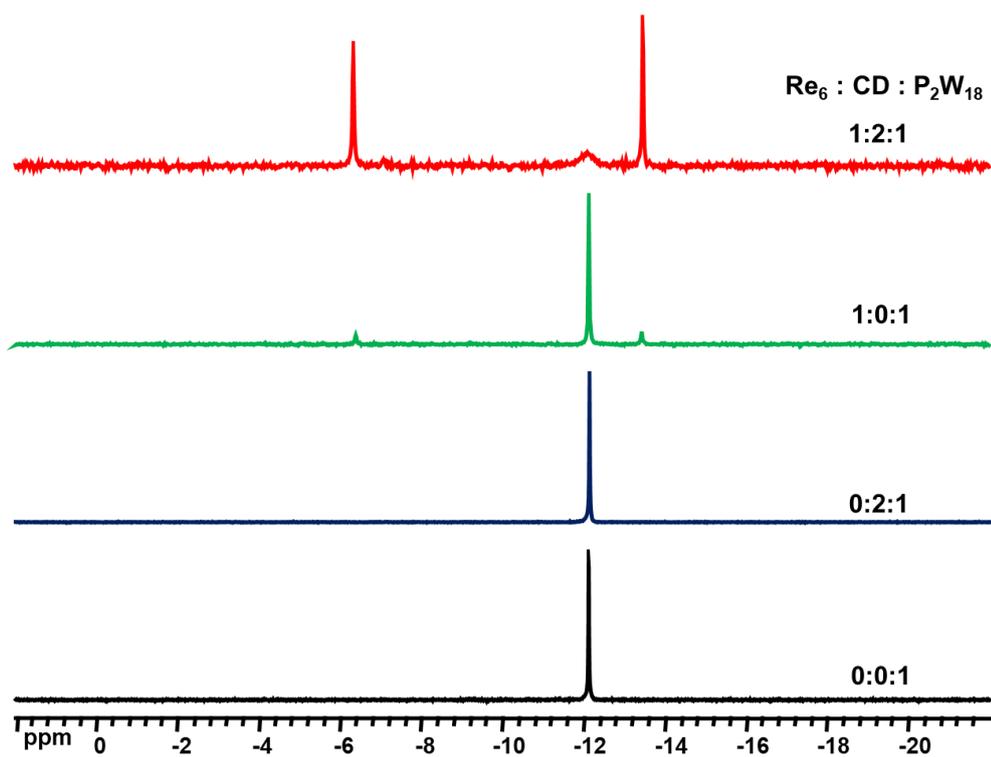


Рис. П43. ³¹P ЯМР-спектры [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ в D₂O в присутствии и без кластерного комплекса [{Re₆Te₈}(CN)₆]⁴⁻ и γ-CD.

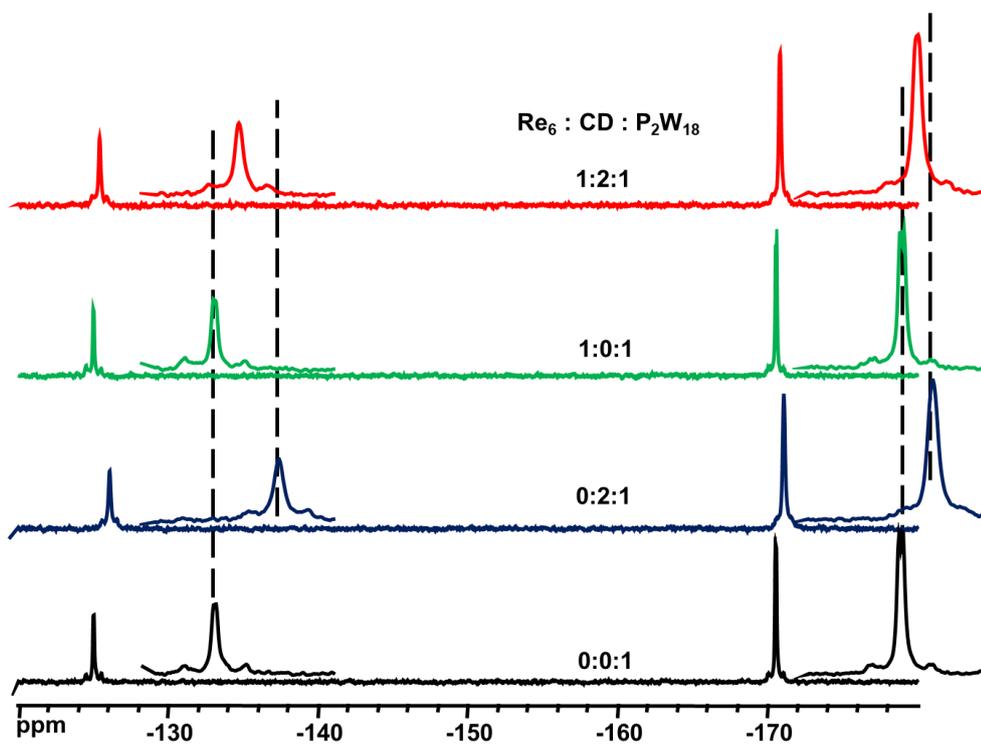


Рис. П44. ^{183}W ЯМР-спектры $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ в D_2O в присутствии и без кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $\gamma\text{-CD}$.

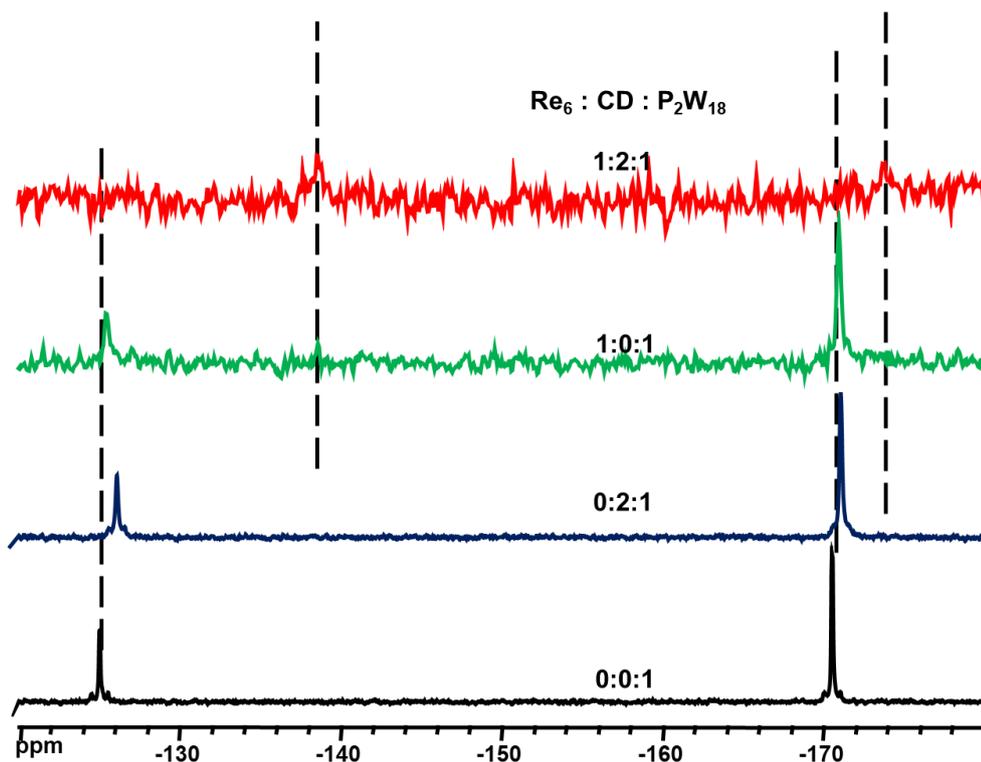


Рис. П45. ^{183}W ЯМР-спектры $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ в D_2O в присутствии и без кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $\gamma\text{-CD}$.

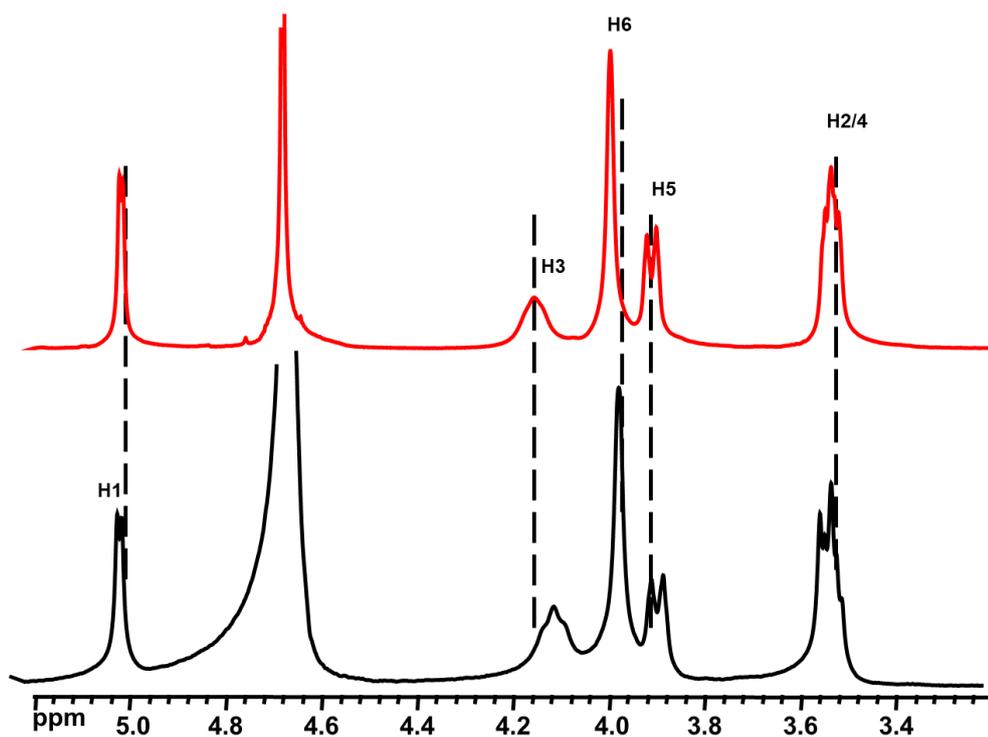


Рис. П46. ^1H ЯМР-спектры соединения $\text{K}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot \text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (**16**) (черный) и смеси $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4+} : [\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-} : \gamma\text{-CD} = 1 : 2 : 1$ (красный) в D_2O .

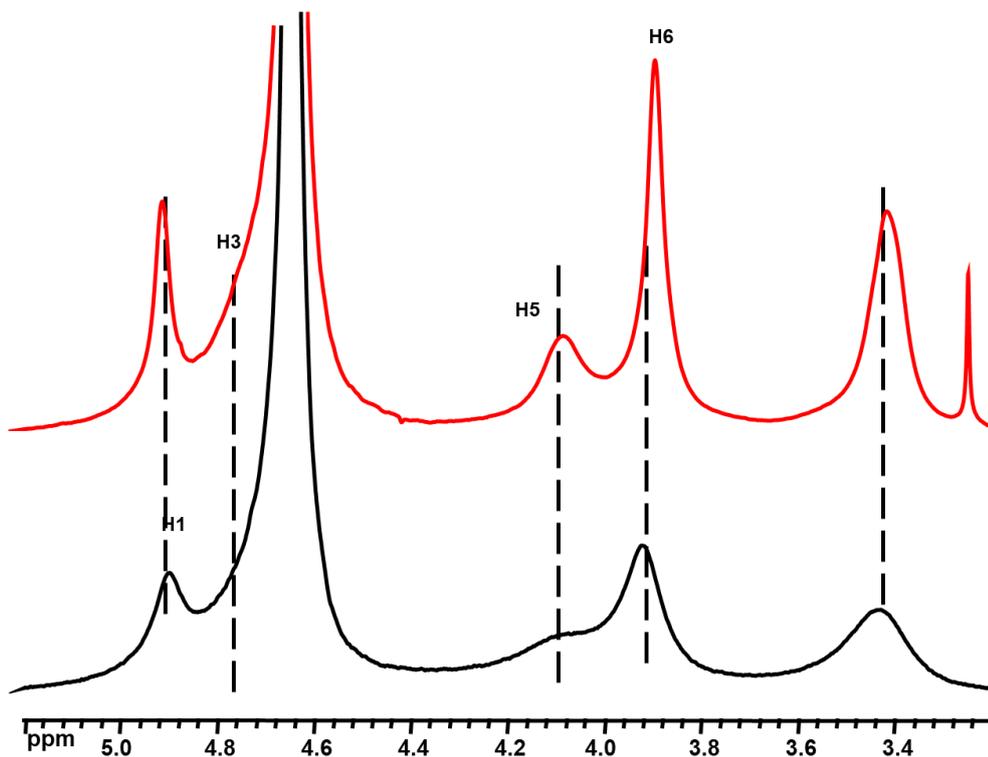


Рис. П47. ^1H ЯМР-спектры соединения $\text{K}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot \text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (**17**) (черный) и смеси $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4+} : [\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-} : \gamma\text{-CD} = 1 : 2 : 1$ (красный) в D_2O .

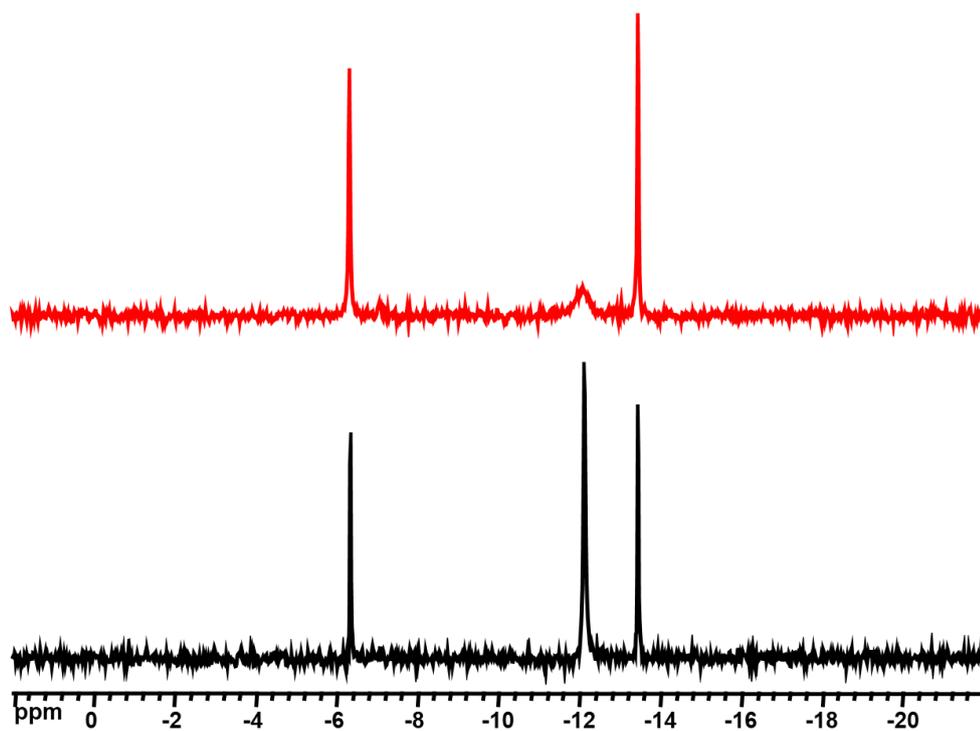


Рис. П48. ^{31}P ЯМР-спектры соединения $\text{K}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot \text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (**17**) (черный) и смеси $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4+} : [\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-} : \gamma\text{-CD} = 1 : 2 : 1$ (красный) в D_2O .

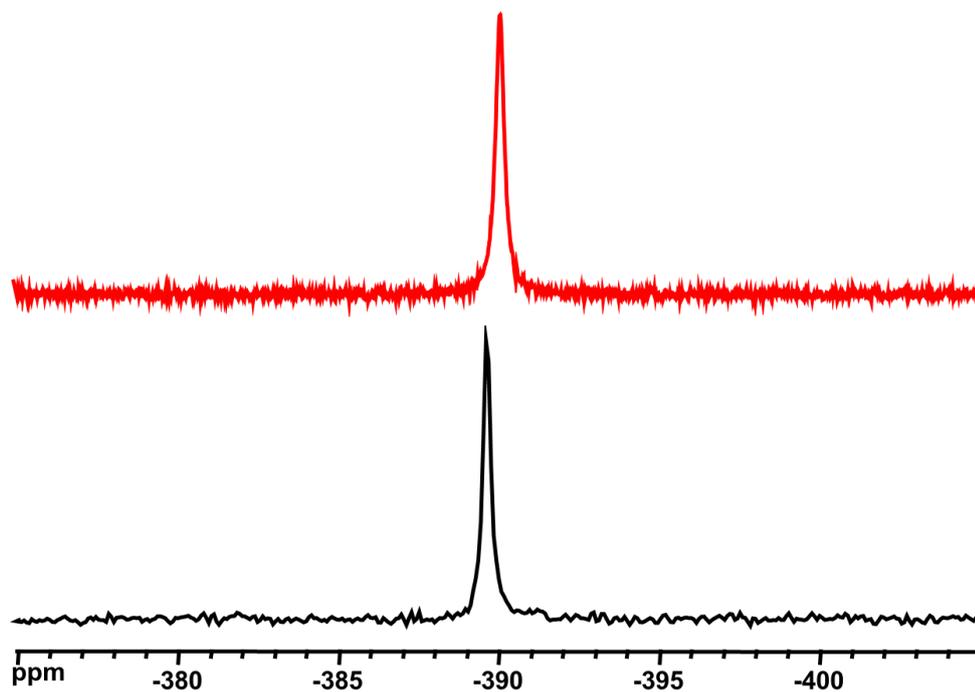


Рис. П49. ^{77}Se ЯМР-спектры соединения $\text{K}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot \text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (**16**) (черный) и смеси $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4+} : [\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-} : \gamma\text{-CD} = 1 : 2 : 1$ (красный) в D_2O .

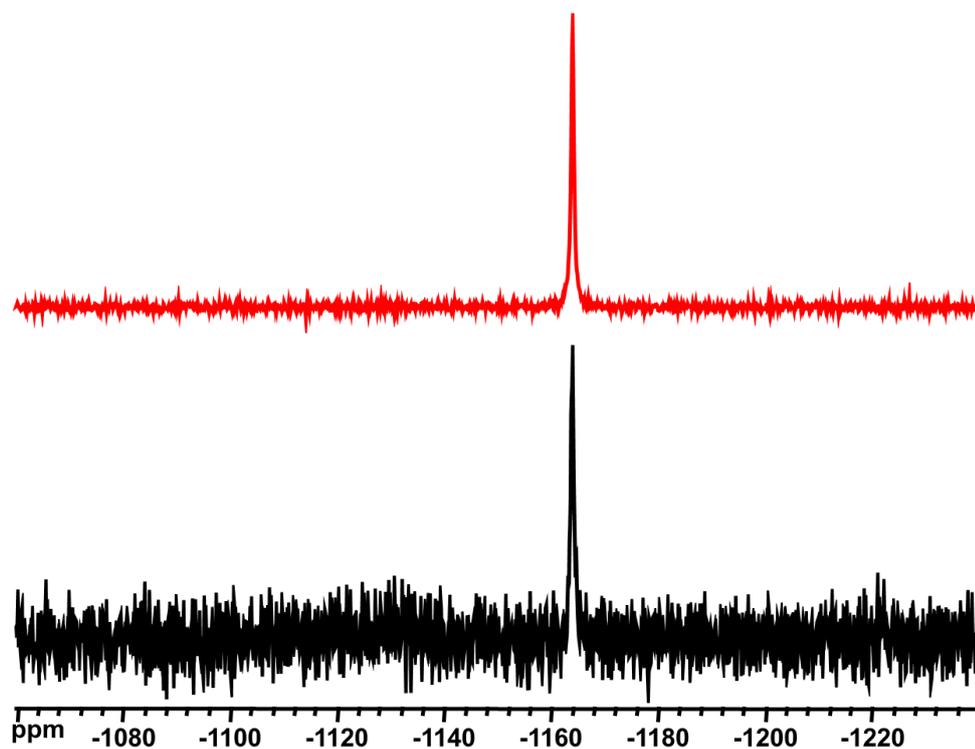


Рис. П50. ^{125}Te ЯМР-спектры соединения $\text{K}_4\{[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot \text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (17) (черный) и смеси $[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]^{4-} : [\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-} : \gamma\text{-CD} = 1 : 2 : 1$ (красный) в D_2O .

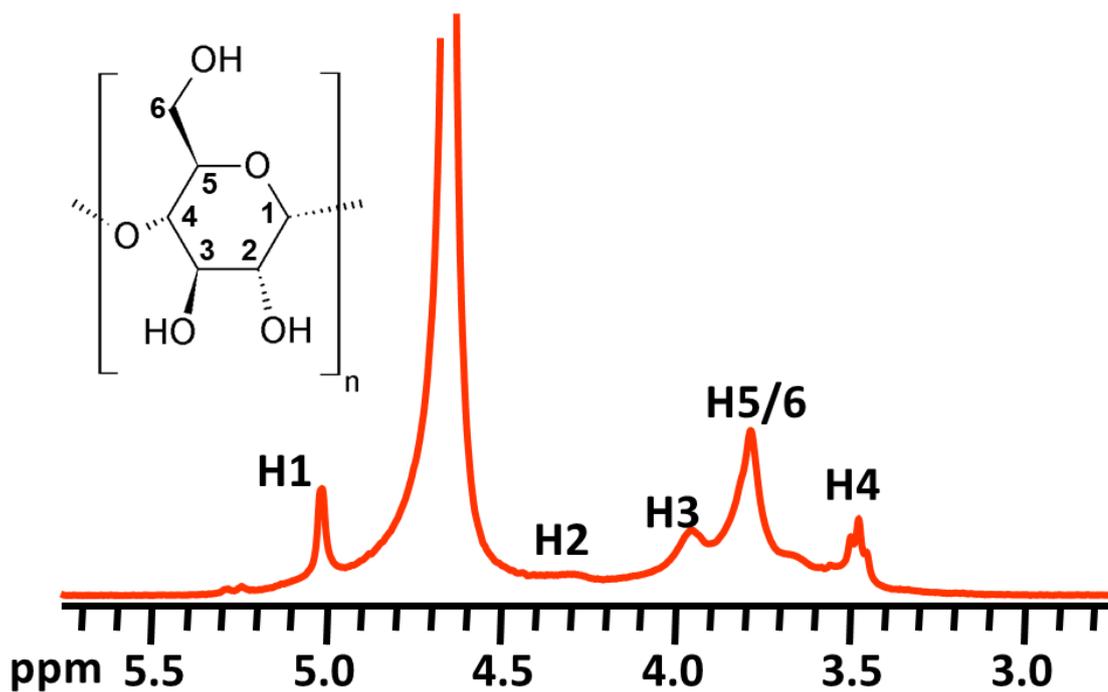


Рис. П51. ^1H ЯМР-спектр соединения $\text{K}_2\text{Na}_{14}\text{H}_2\{[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\}@\text{[Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]\} \cdot 160\text{H}_2\text{O}$ в D_2O .

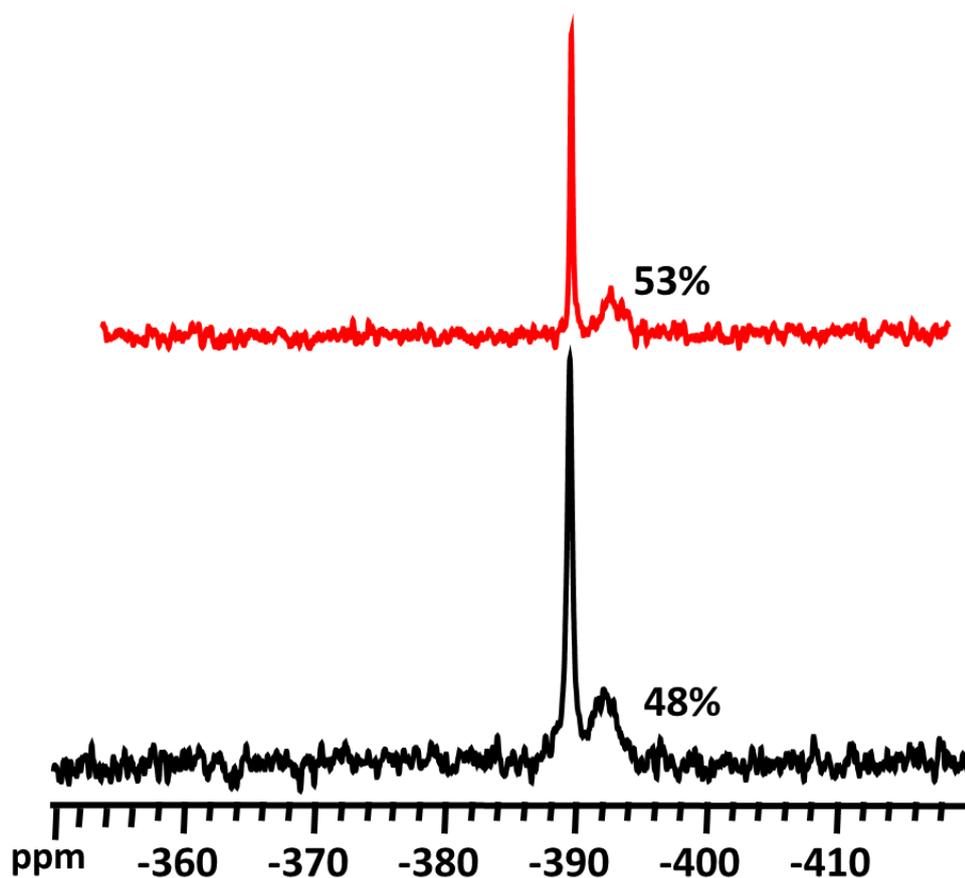


Рис. П52. ^{77}Se ЯМР-спектры соединения $\text{K}_2\text{Na}_{14}\text{H}_2\{[\{\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6\}@\{\gamma\text{-CD}\}_2]@\{\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}\}\} \cdot 160\text{H}_2\text{O}$ (черный) и смеси $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6\}^{4-} : \{\text{Mo}_{154}\} : \gamma\text{-CD} = 1 : 2 : 1$ (красный) в D_2O . Процентами указано содержание трехкомпонентной фазы.

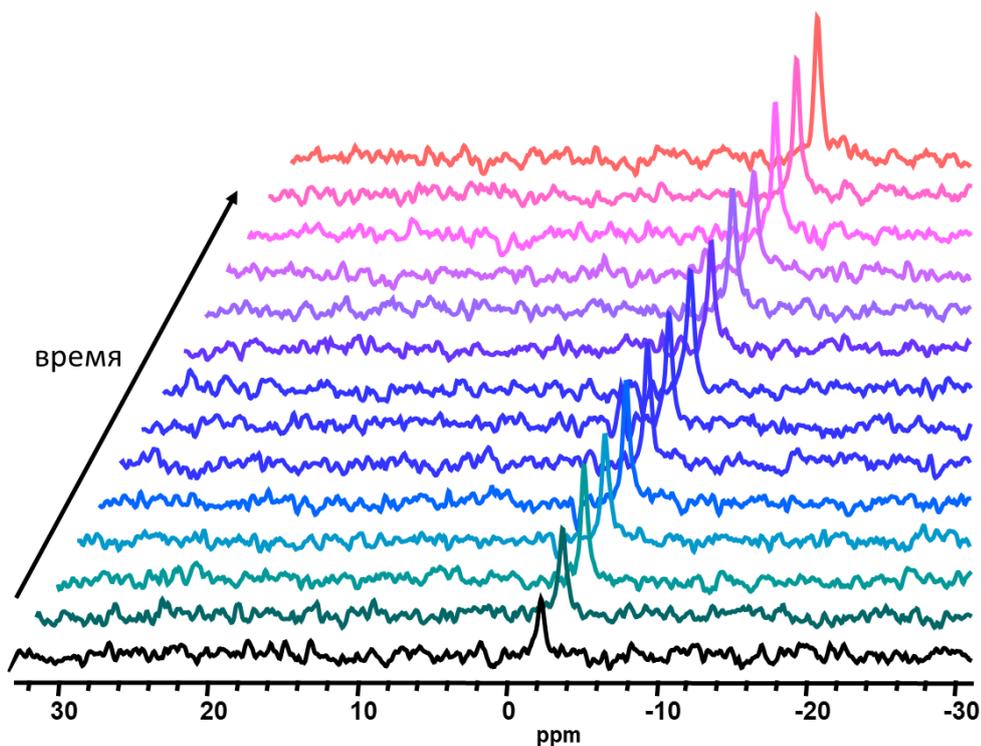


Рис. П53. ^{35}Cl ЯМР-спектры раствора $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ в D_2O в зависимости от времени. Концентрация комплекса $\sim 2\text{мМ}$.

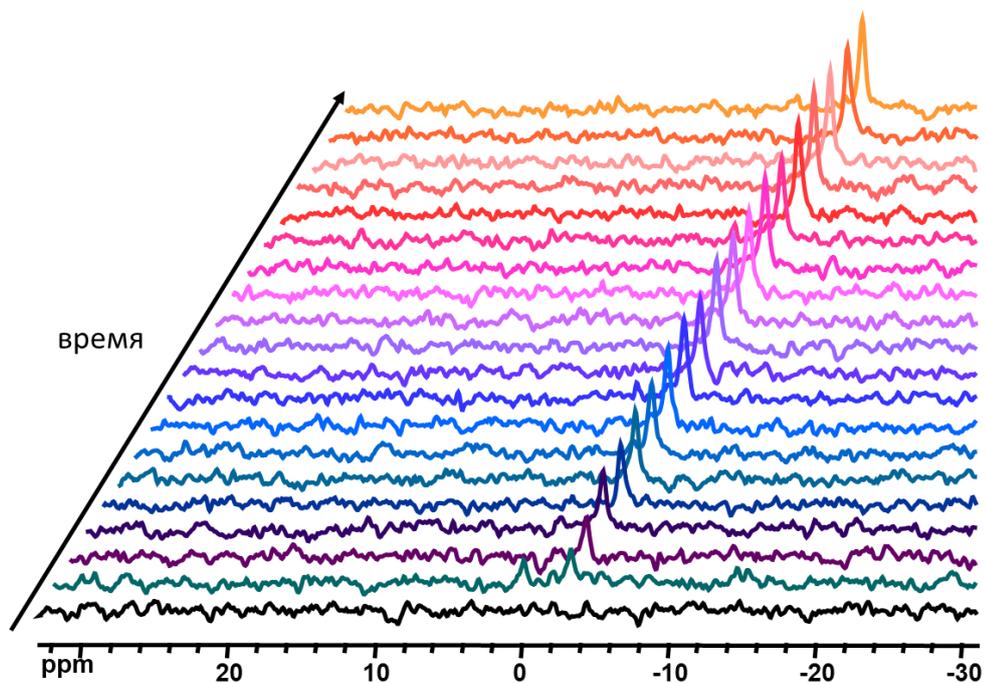


Рис. П54. ^{35}Si ЯМР-спектры раствора $\text{Na}_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ в D_2O в зависимости от времени. Концентрация комплекса $\sim 2\text{мМ}$.

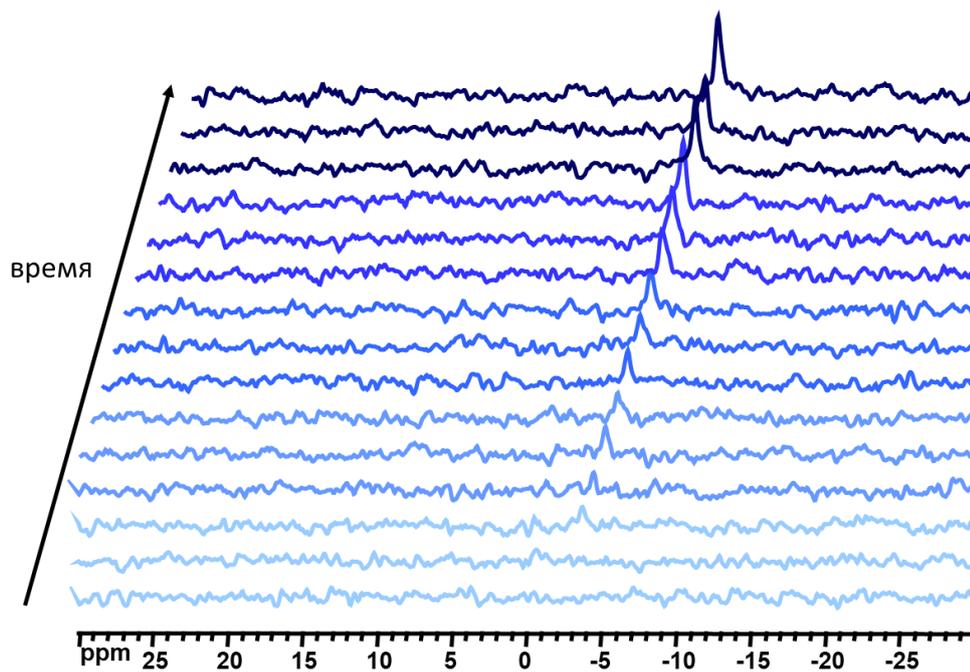


Рис. П55. ^{35}Si ЯМР-спектры раствора $\text{Na}_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ в D_2O в зависимости от времени. Концентрация комплекса $\sim 2\text{мМ}$.

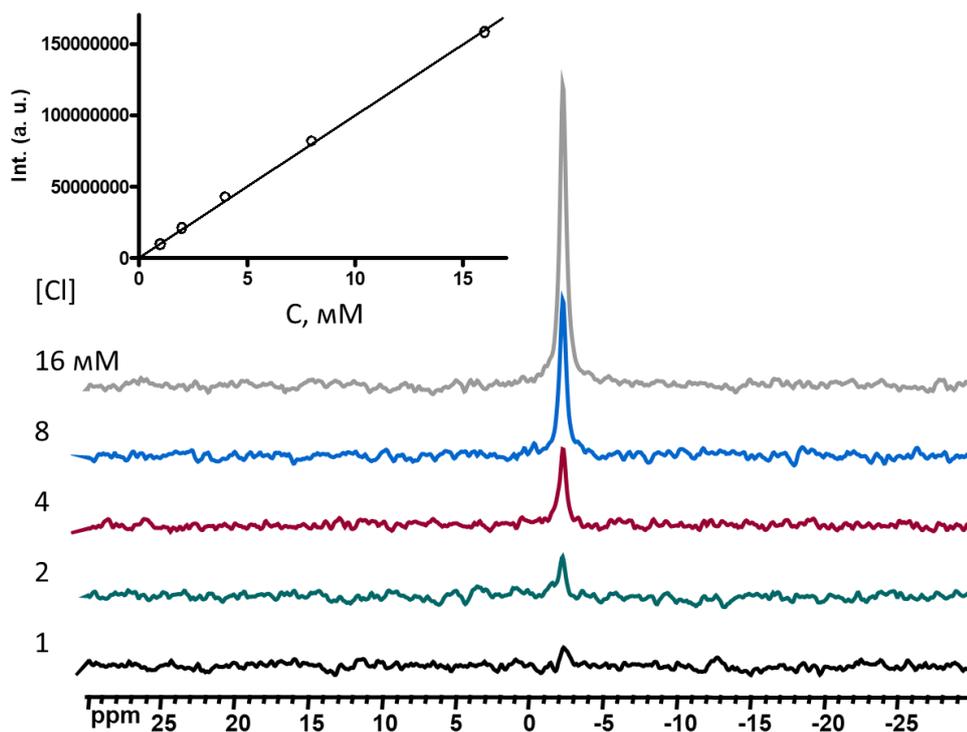


Рис. П56. ^{35}Cl ЯМР-спектры растворов NaCl в D_2O . Вставка демонстрирует линейную зависимость интенсивности сигнала от концентрации.

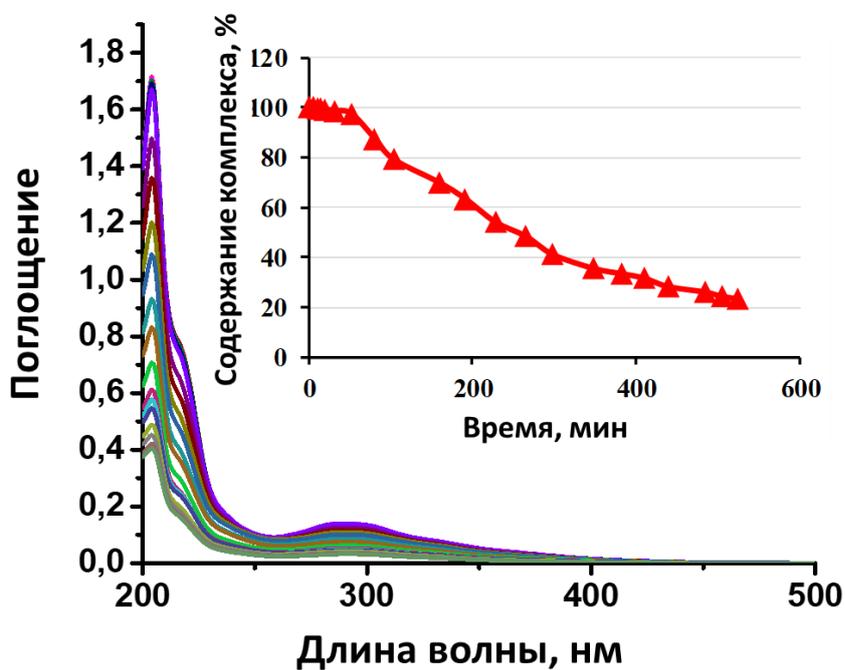


Рис. П57. ЭСП комплекса $\text{Na}_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ в воде в зависимости от времени и функция содержания комплекса в растворе от времени (вставка).

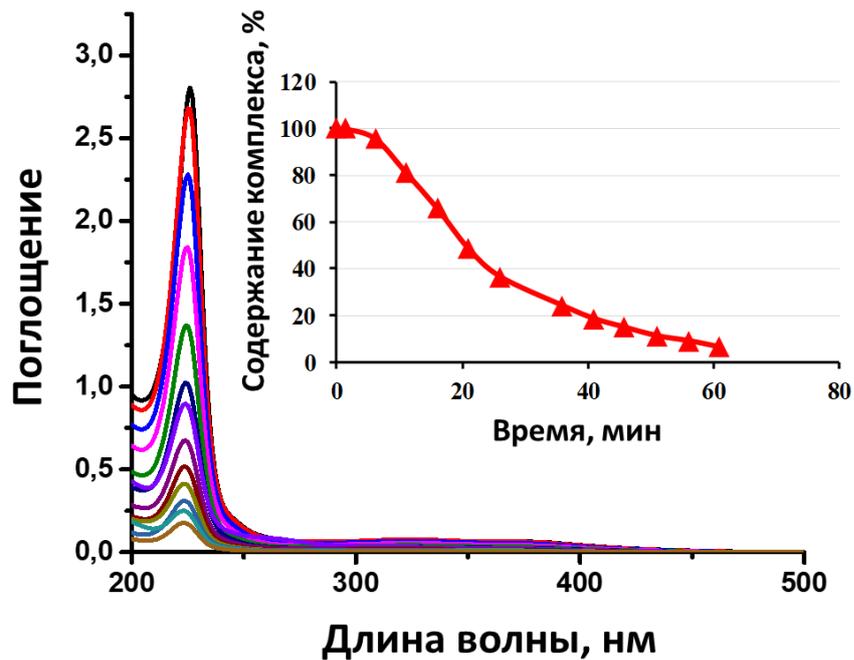


Рис. П58. ЭСП комплекса $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ в воде в зависимости от времени и функция содержания комплекса в растворе от времени (вставка).

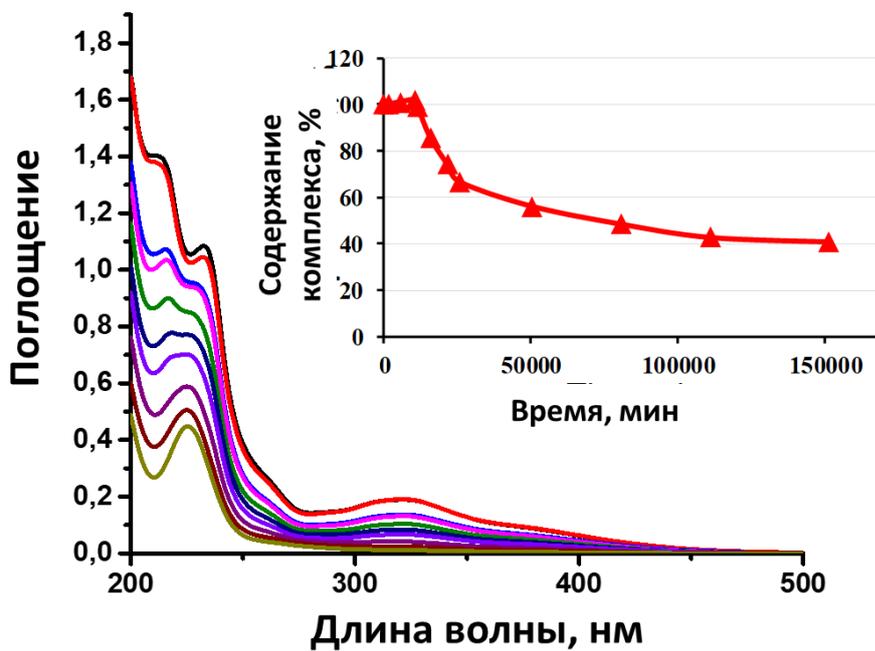


Рис. П59. ЭСП комплекса $\text{Na}_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ в воде в зависимости от времени и функция содержания комплекса в растворе от времени (вставка).

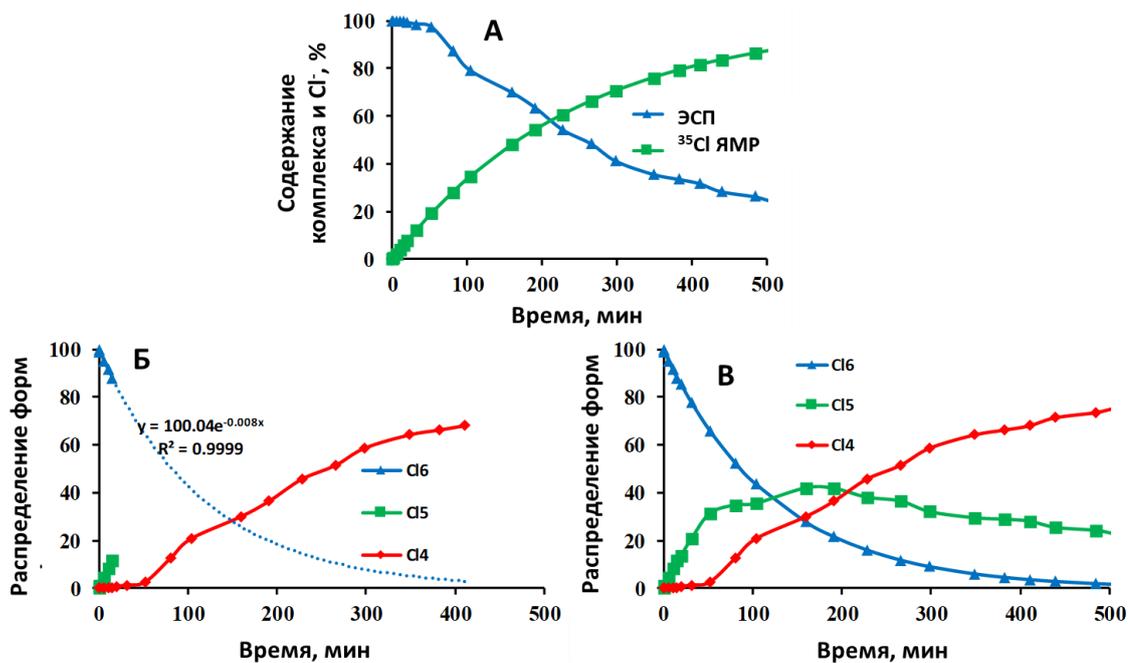


Рис. П60. Содержание комплекса $[\{W_6Br_8\}Cl_6]^{2-}$ и хлор-анионов в водном растворе полученные с помощью ЭСП и ^{35}Cl ЯМР, соответственно, (А) и рассчитанное распределение форм Cl_6 , Cl_5 и Cl_4 в растворе, используя эти данные. Кривая ^{35}Cl ЯМР является теоретической и построена, используя полученную ранее константу скорости реакции.

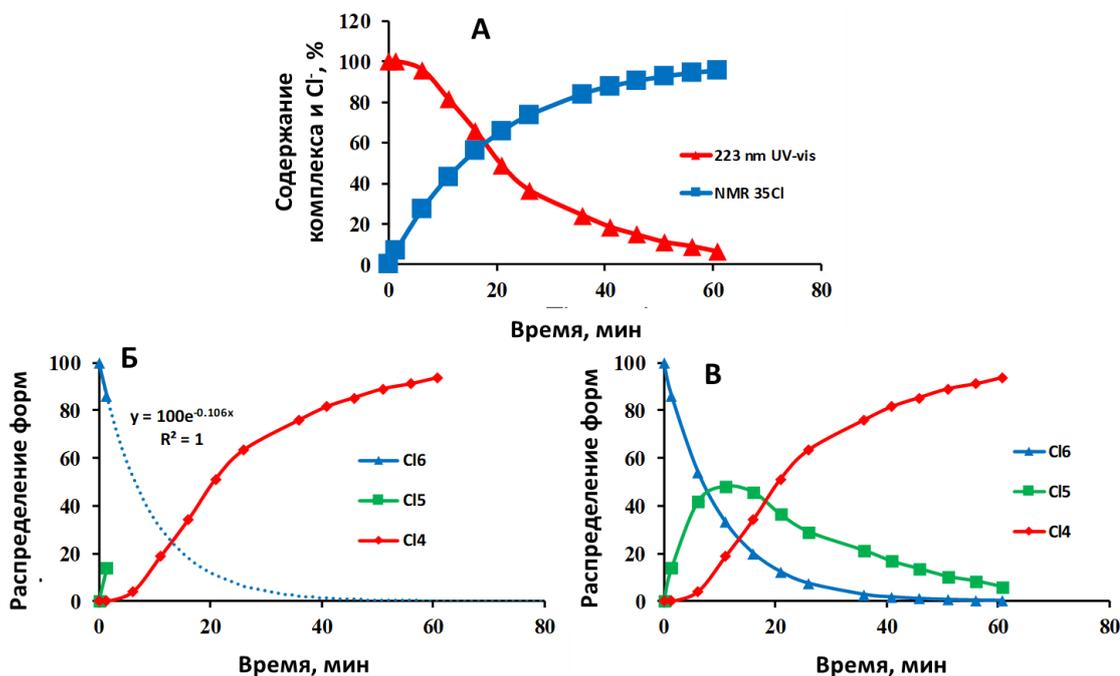


Рис. П61. Содержание комплекса $[\{Mo_6Br_8\}Cl_6]^{2-}$ и хлор-анионов в водном растворе полученные с помощью ЭСП и ^{35}Cl ЯМР, соответственно, (А) и рассчитанное распределение форм Cl_6 , Cl_5 и Cl_4 в растворе, используя эти данные. Кривая ^{35}Cl ЯМР является теоретической и построена, используя полученную ранее константу скорости реакции.

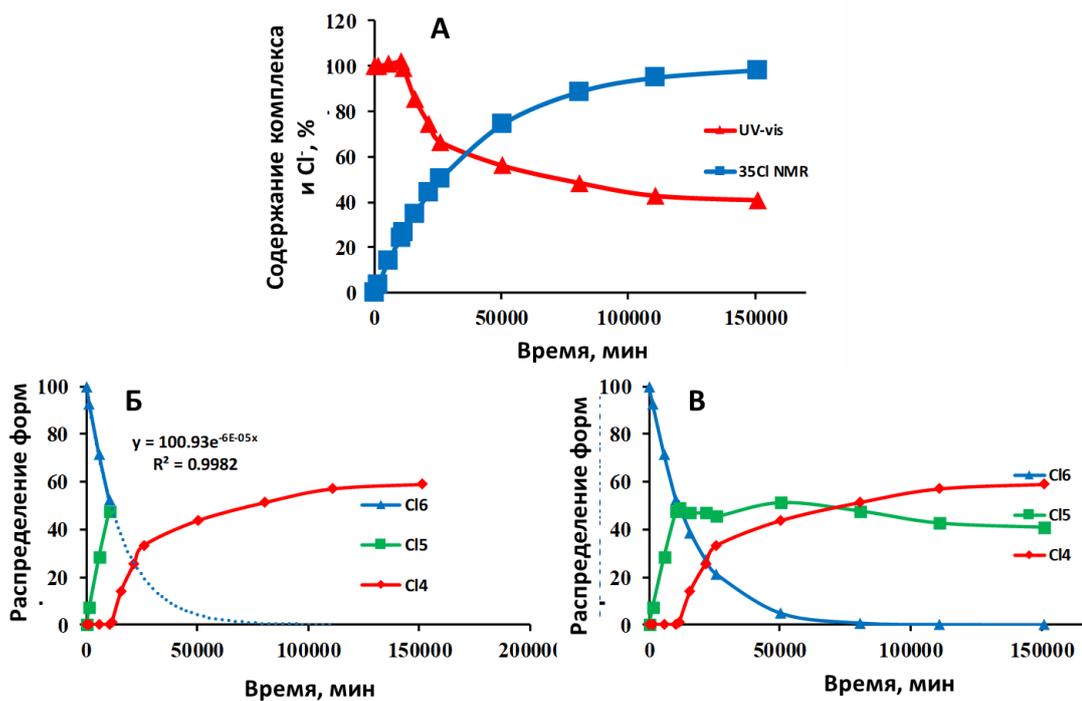


Рис. П62. Содержание комплекса $[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ и хлор-анионов в водном растворе полученные с помощью ЭСП и ^{35}Cl ЯМР, соответственно, (А) и рассчитанное распределение форм Cl6, Cl5 и Cl4 в растворе, используя эти данные. Кривая ^{35}Cl ЯМР является теоретической и построена, используя полученную ранее константу скорости реакции.

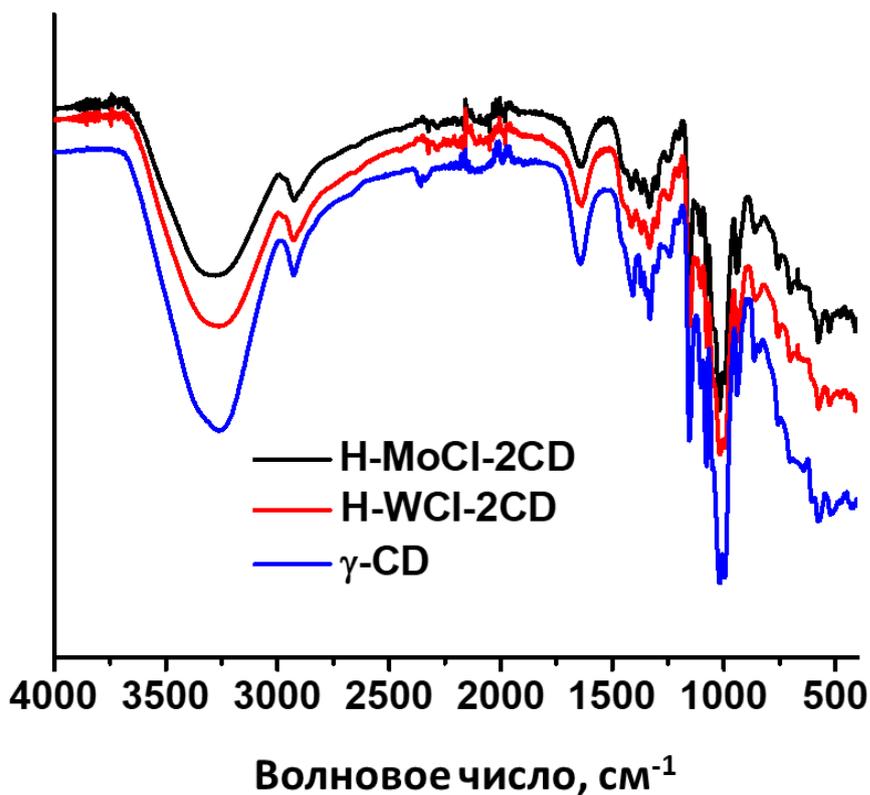


Рис. П63. ИК-спектры $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (H-MoCl-2CD) и $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (H-WCl-2CD), в сравнении с γ -CD.

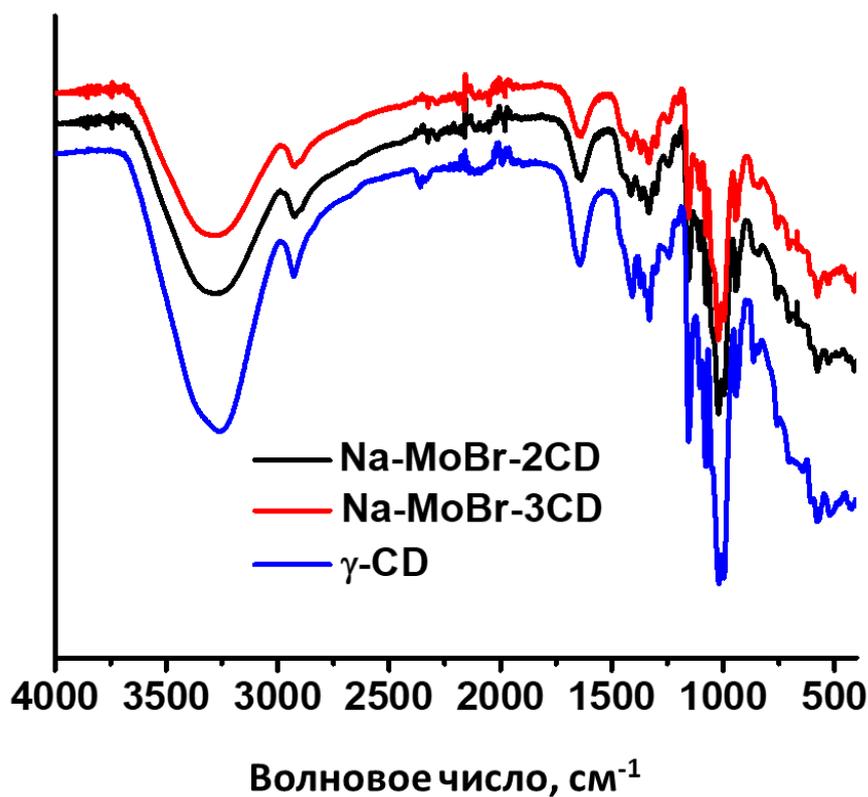


Рис. П64. ИК-спектры $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-3CD), в сравнении с $\gamma\text{-CD}$.

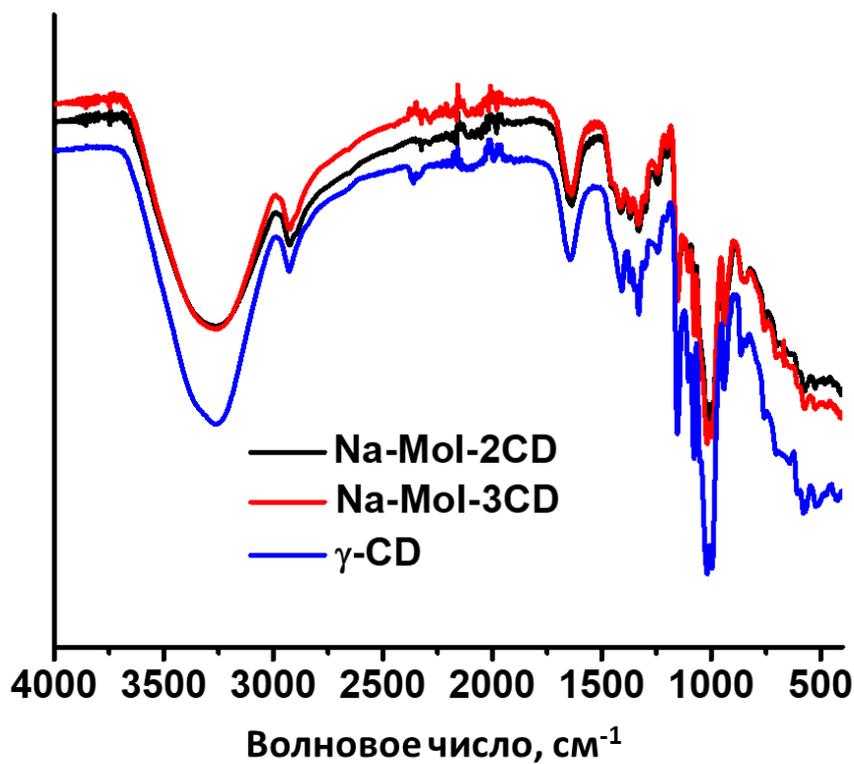


Рис. П65. ИК-спектры $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoI-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoI-3CD), в сравнении с $\gamma\text{-CD}$.

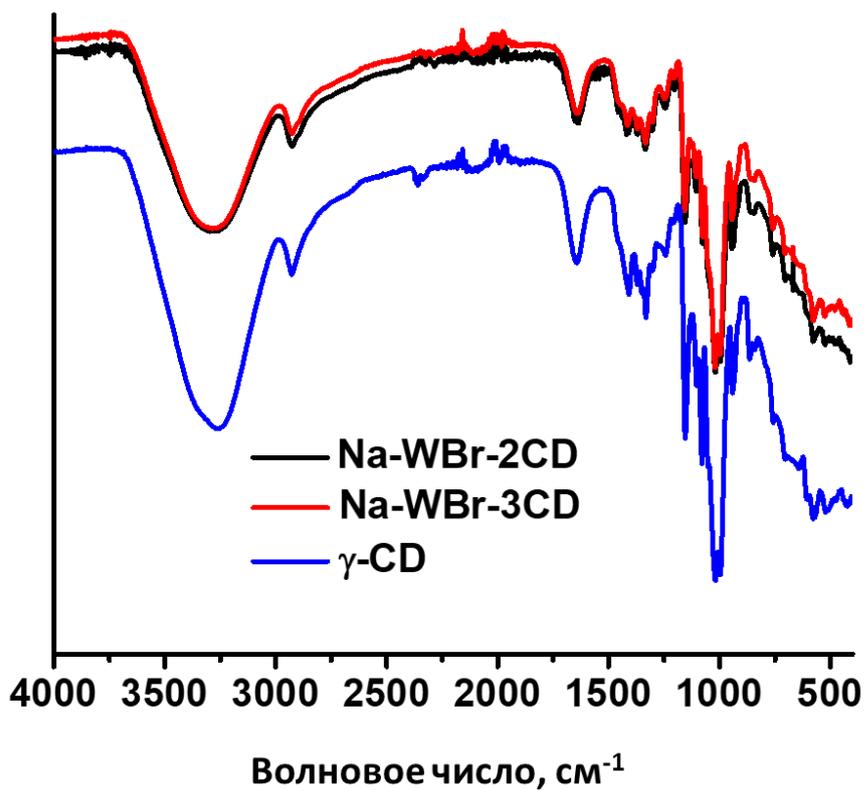


Рис. П66. ИК-спектры $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-3CD), в сравнении с $\gamma\text{-CD}$.

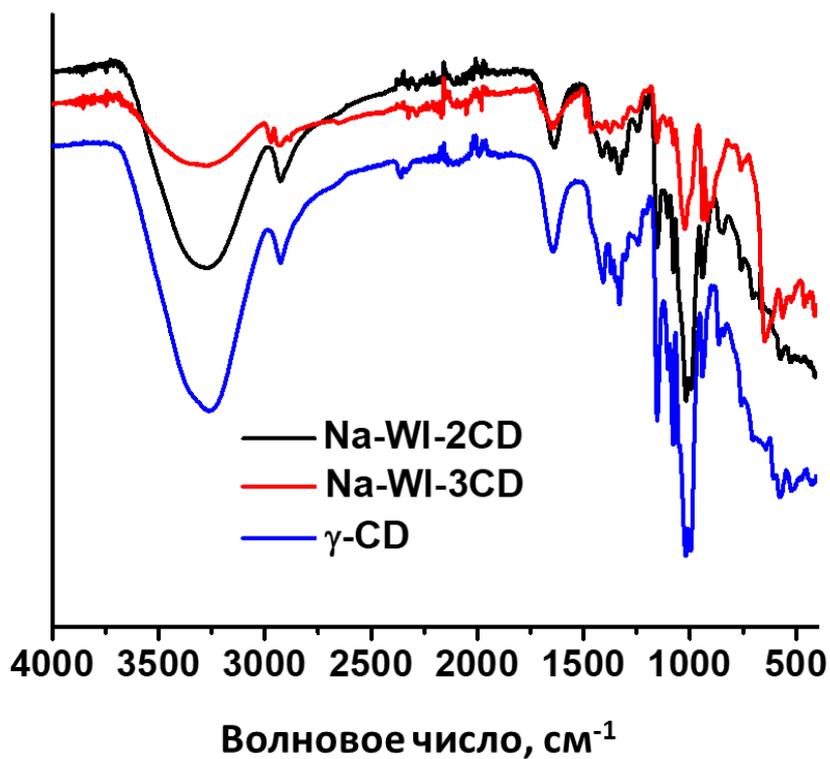


Рис. П67. ИК-спектры $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Na-WI-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Na-WI-3CD), в сравнении с $\gamma\text{-CD}$.

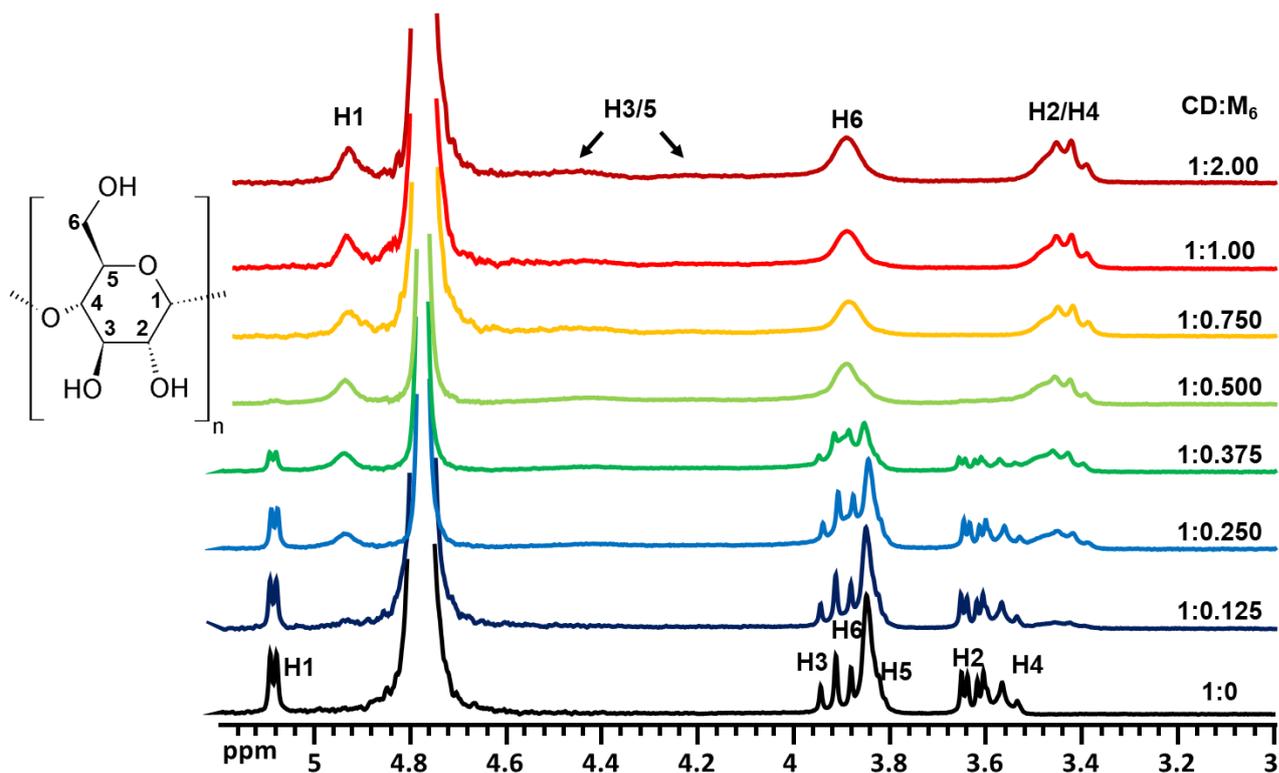


Рис. П68. Фрагменты ЯМР-спектров γ -CD в D_2O в присутствии различного количества комплекса $\text{Na}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$. Концентрация CD = 2 мМ.

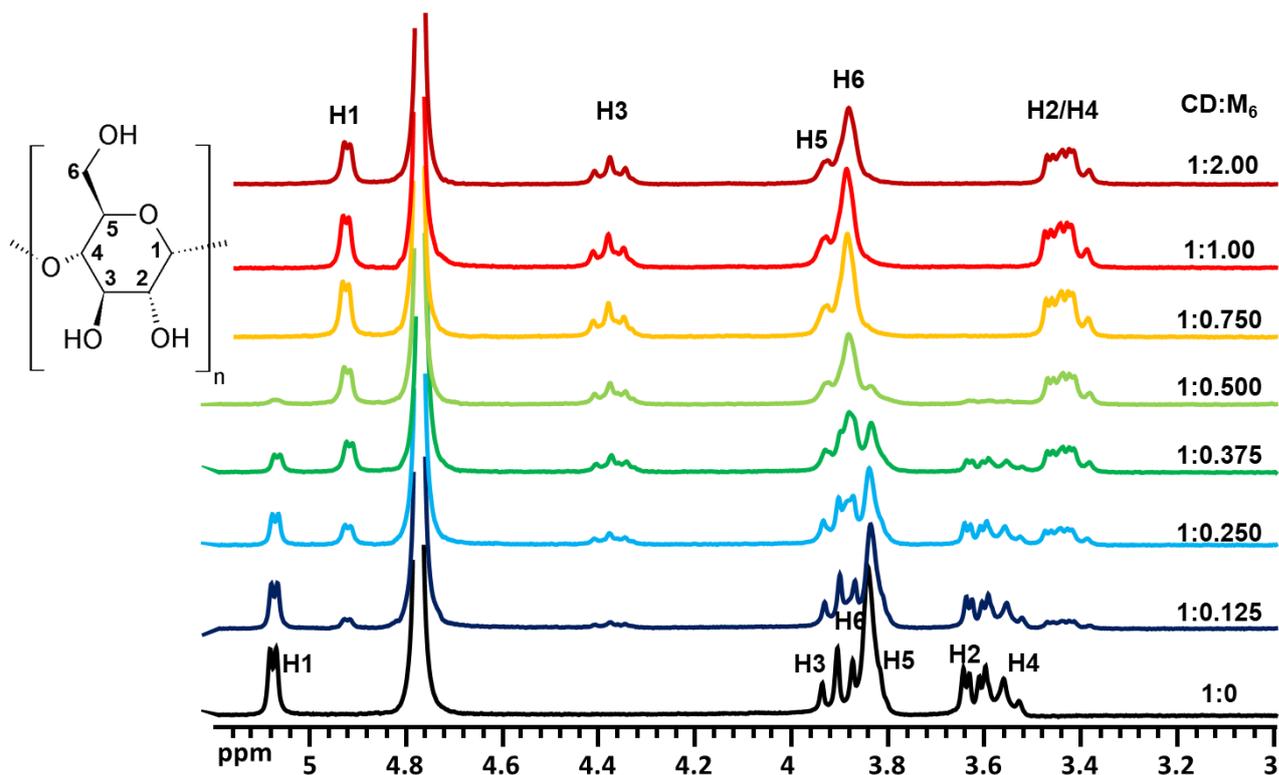


Рис. П69. Фрагменты ЯМР-спектров γ -CD в D_2O в присутствии различного количества комплекса $\text{Na}_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$. Концентрация CD = 2 мМ.

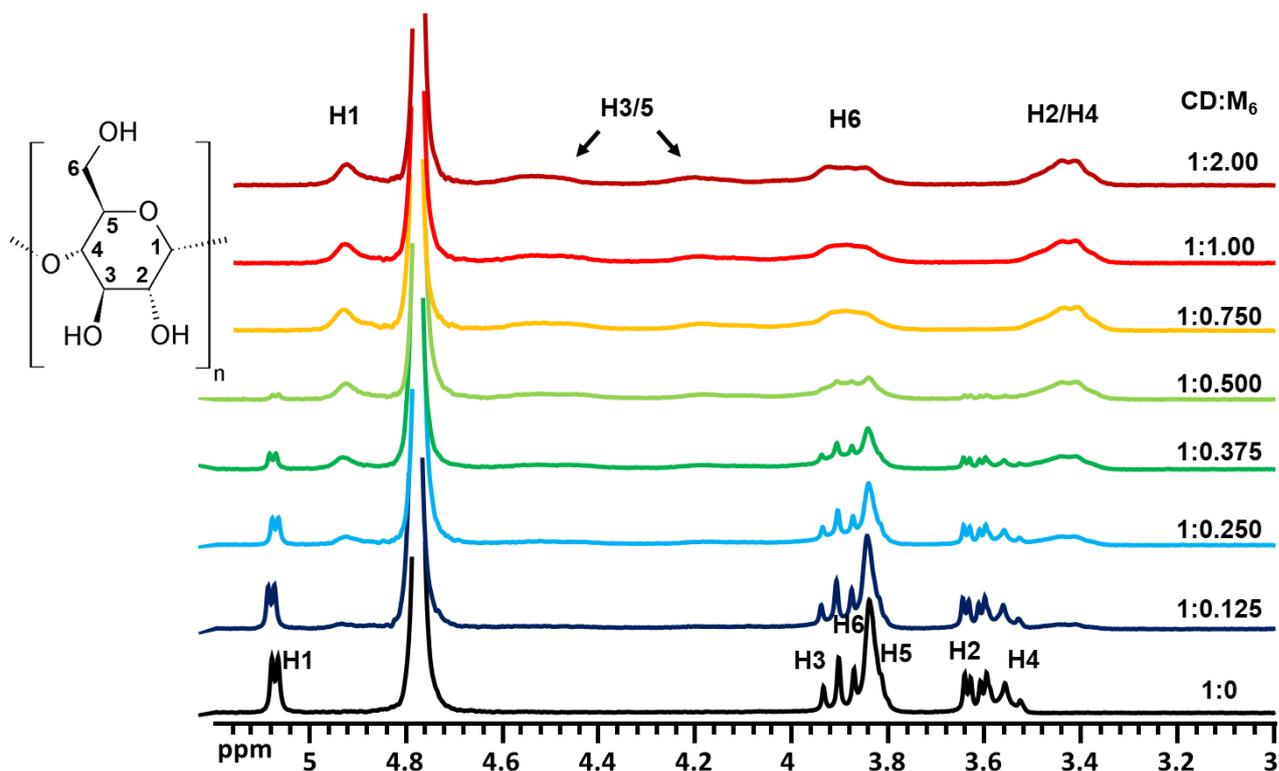


Рис. П70. Фрагменты ЯМР-спектров γ -CD в D_2O в присутствии различного количества комплекса $Na_2\{[W_6I_8]Cl_6\} \cdot 2Me_2CO$. Концентрация CD = 2 мМ.

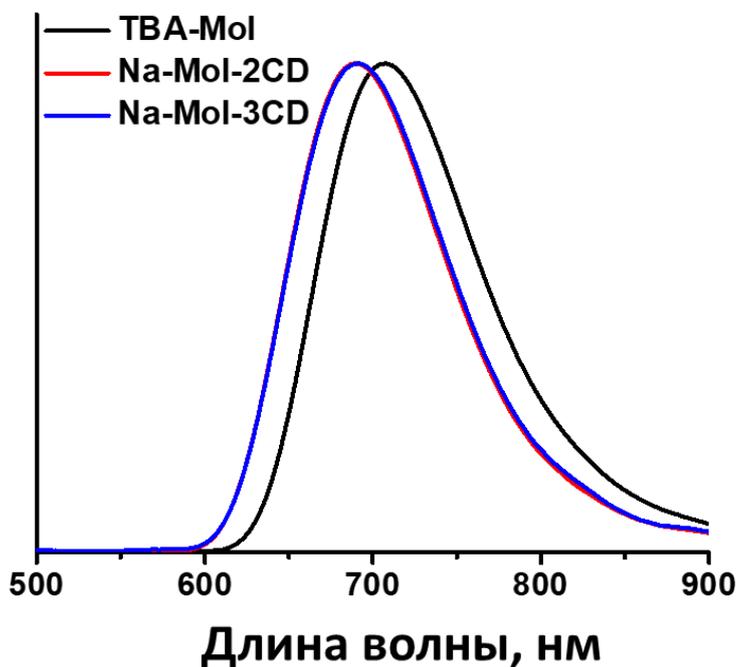


Рис. П71. Нормированные спектры люминесценции $TBA_2\{[Mo_6I_8]Cl_6\}$ (TBA-MoI), $Na_2\{[Mo_6I_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot 11H_2O$ (Na-MoI-2CD) и $Na_2\{[Mo_6I_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot (\gamma-CD) \cdot 14H_2O$ (Na-MoI-3CD) в твердом теле.

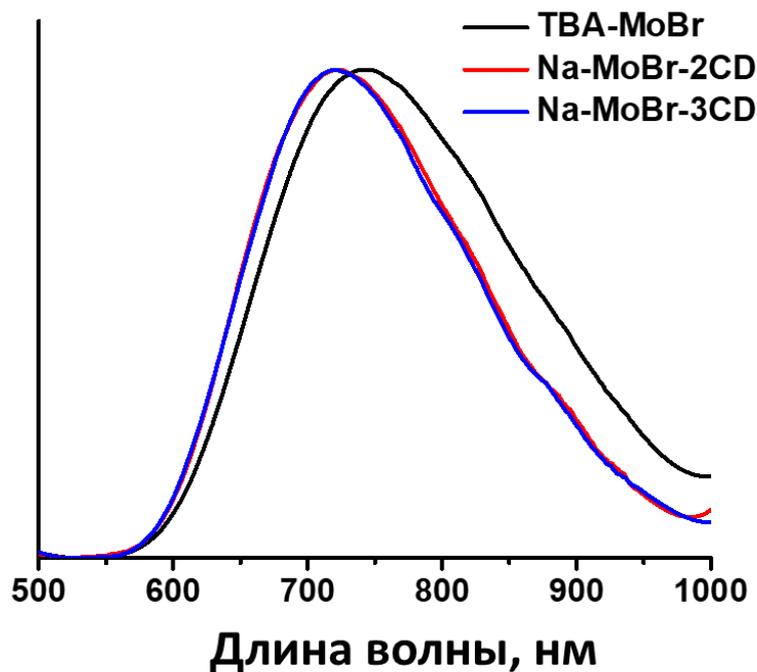


Рис. П72. Нормированные спектры люминесценции $\text{TBA}_2\{[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Cl}_6\}$ (TBA-MoBr), $\text{Na}_2\{[\{[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Cl}_6\}@\text{(\gamma-CD)}_2\} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Cl}_6\}@\text{(\gamma-CD)}_2\} \cdot (\text{\gamma-CD}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-3CD) в твердом теле.

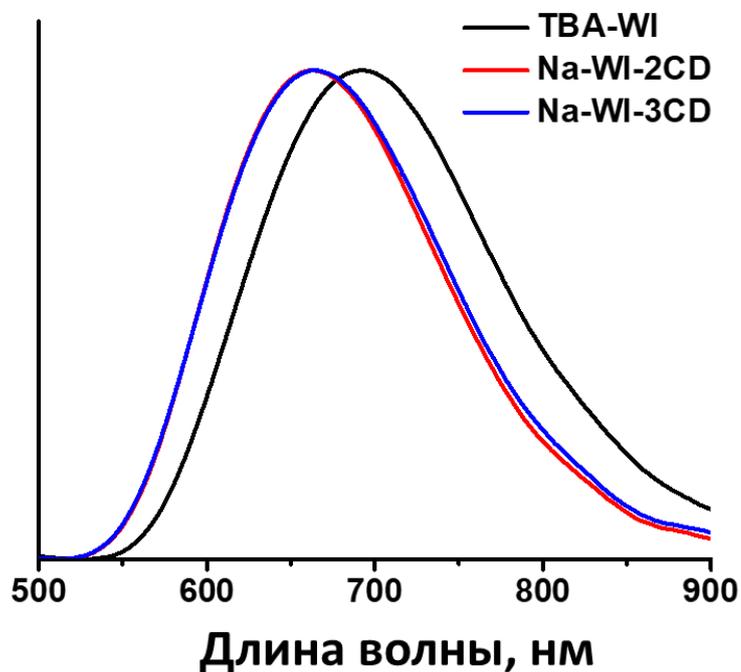


Рис. П73. Нормированные спектры люминесценции $\text{TBA}_2\{[\text{W}_6\text{I}_8]\text{Cl}_6\}$ (TBA-WI), $\text{Na}_2\{[\{[\text{W}_6\text{I}_8]\text{Cl}_6\}@\text{(\gamma-CD)}_2\} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Na-WI-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{[\text{W}_6\text{I}_8]\text{Cl}_6\}@\text{(\gamma-CD)}_2\} \cdot (\text{\gamma-CD}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Na-WI-3CD) в твердом теле.

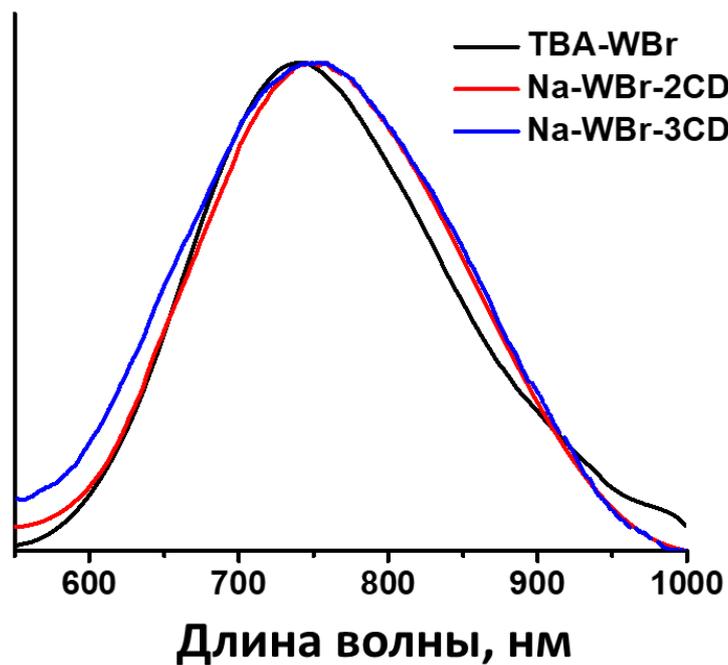


Рис. П74. Нормированные спектры люминесценции $\text{TBA}_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]$ (TBA-WBr), $\text{Na}_2[\{\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-2CD) и $\text{Na}_2[\{\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-3CD) в твердом теле.

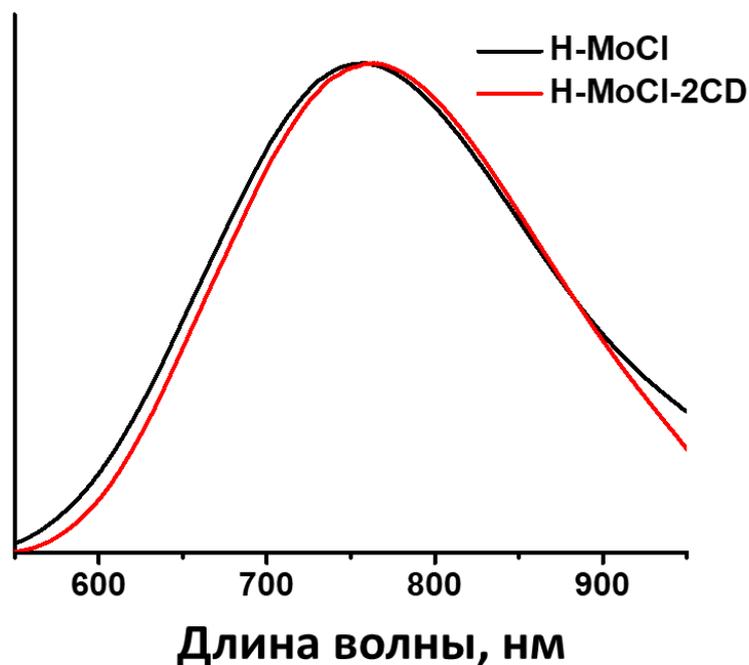


Рис. П75. Нормированные спектры люминесценции $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (H-MoCl) и $(\text{H}_3\text{O})_2[\{\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (H-MoCl-2CD) в твердом теле.

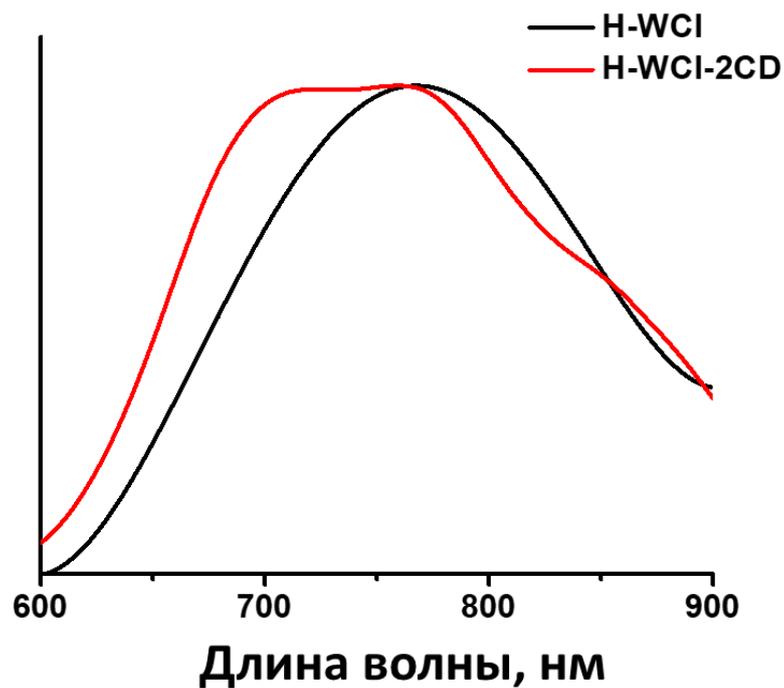


Рис. П76. Нормированные спектры люминесценции $(\text{H}_3\text{O})_2\{\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (H-WCl) и $(\text{H}_3\text{O})_2\{\{\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6\}@\text{(\gamma-CD)}_2\} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (H-WCl-2CD) в твердом теле.

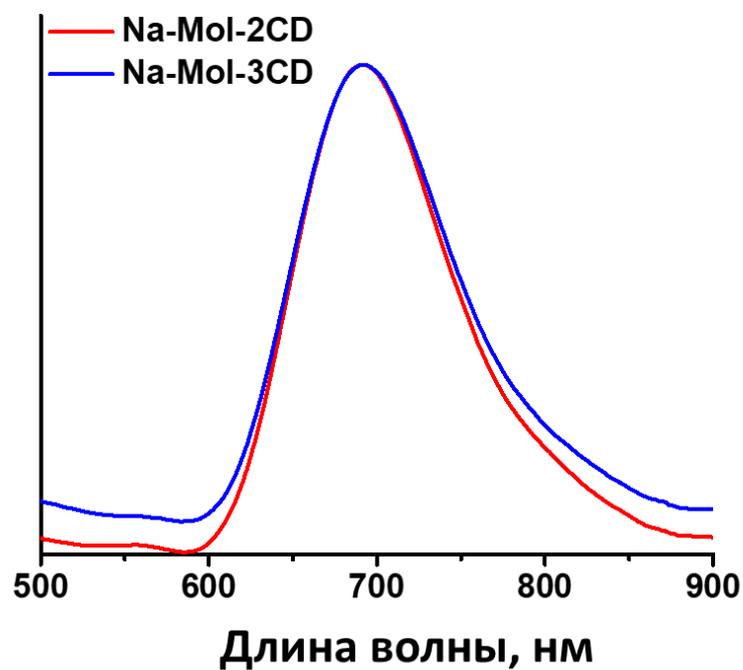


Рис. П77. Нормированные спектры люминесценции $\text{Na}_2\{\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6\}@\text{(\gamma-CD)}_2\} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoI-2CD) и $\text{Na}_2\{\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6\}@\text{(\gamma-CD)}_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoI-3CD) в аэрированном водном растворе.

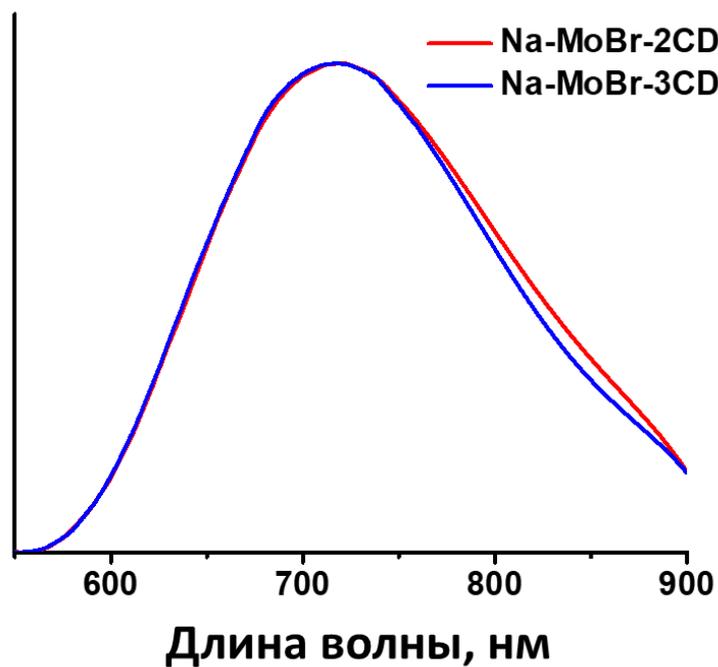


Рис. П78. Нормированные спектры люминесценции $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-3CD) в аэрированном водном растворе.

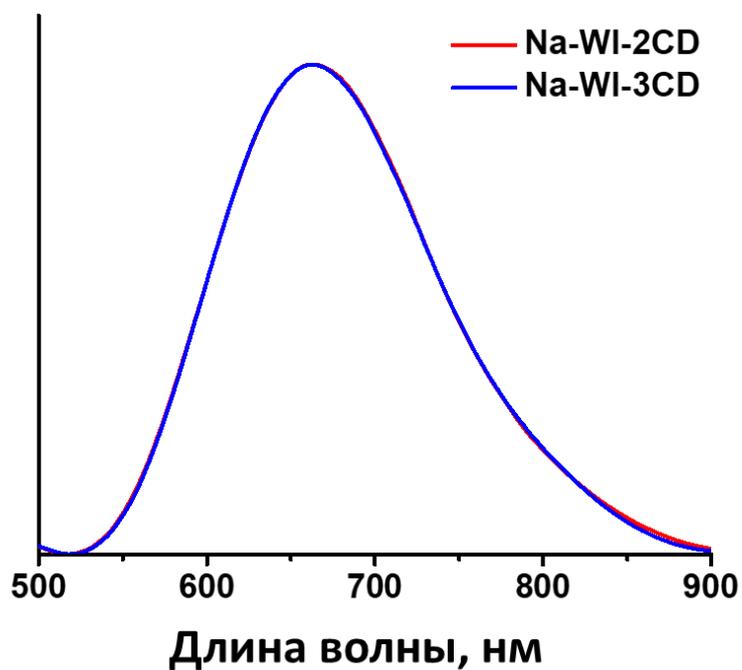


Рис. П79. Нормированные спектры люминесценции $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Na-WI-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Na-WI-3CD) в аэрированном водном растворе.

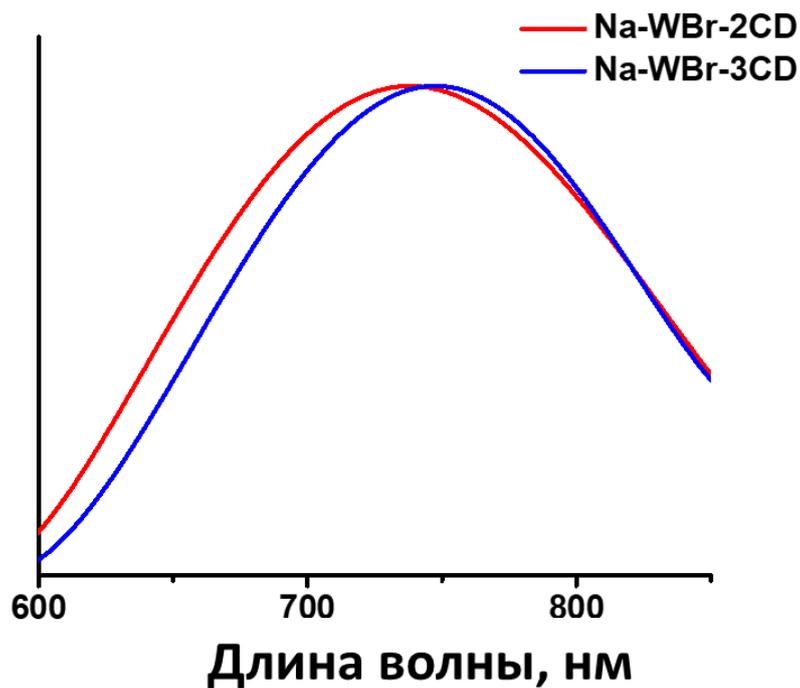


Рис. П80. Нормированные спектры люминесценции $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot (\gamma\text{-CD})\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-3CD) в аэрированном водном растворе.

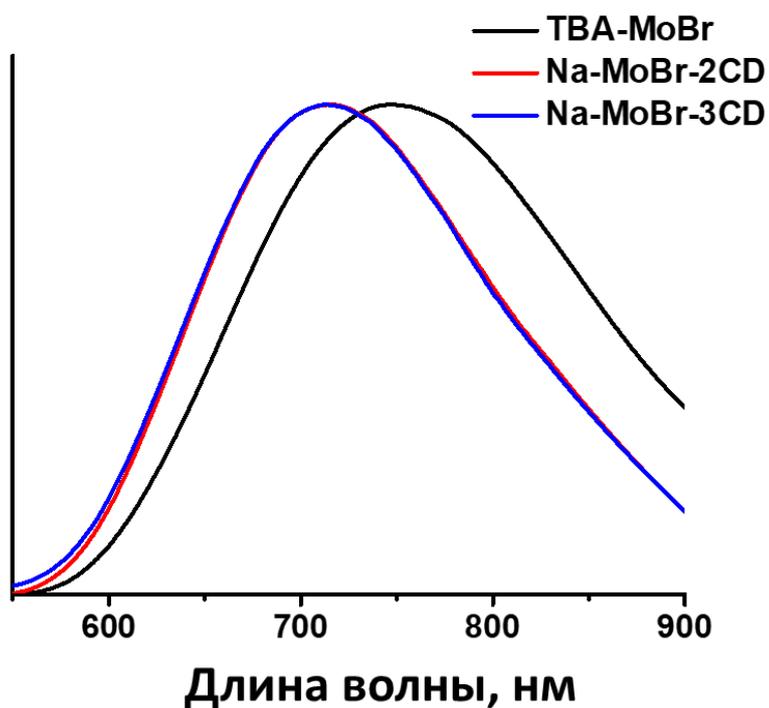


Рис. П81. Нормированные спектры люминесценции $\text{TBA}_2[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]$ (TBA-MoBr) в деаэрированном ацетоне, $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot (\gamma\text{-CD})\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-3CD) в деаэрированном водном растворе.

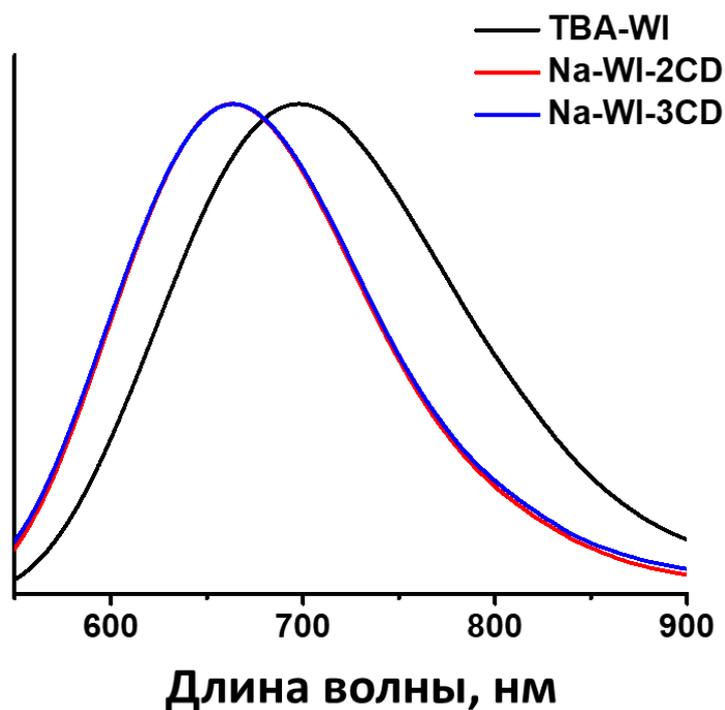


Рис. П82. Нормированные спектры люминесценции $\text{TBA}_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ (TBA-WI) в деаэрированном ацетоне, $\text{Na}_2[\{\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Na-WI-2CD) и $\text{Na}_2[\{\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Na-WI-3CD) в деаэрированном водном растворе.

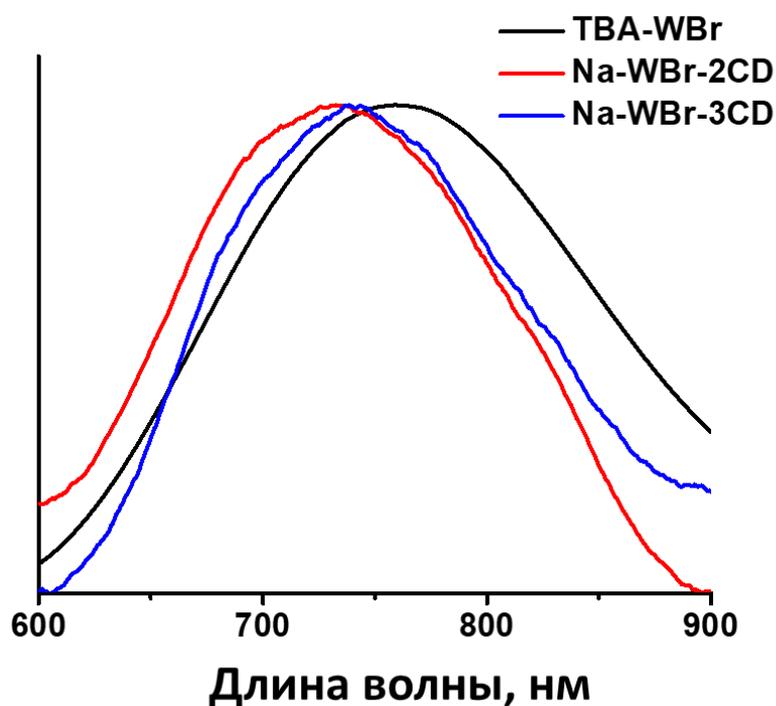


Рис. П83. Нормированные спектры люминесценции $\text{TBA}_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]$ (TBA-WBr) в деаэрированном ацетоне, $\text{Na}_2[\{\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-2CD) и $\text{Na}_2[\{\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-3CD) в деаэрированном водном растворе.

Основные фотофизические характеристики кластерных комплексов $(TBA)_2\{M_6X_8\}Cl_6$, $(H_3O)_2\{M_6Cl_8\}Cl_6 \cdot nH_2O$ и соединений включения $(H_3O)_2\{[M_6Cl_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot nH_2O$, $Na_2\{[M_6X_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot nH_2O$ или $Na_2\{[M_6X_8]Cl_6\} @ (\gamma-CD)_2 \cdot \gamma-CD \cdot nH_2O$ ($M = Mo, W, X = Br, I$) в твердом теле и в растворе (ацетон или вода)

Соединение	В твердом теле			В ацетоне (для исходных соединений) или в воде (для соединений включения)				
				Аэрированный			Деаэрированный	
	λ , нм	τ , мкс	Φ	λ , нм	τ , мкс	Φ	τ , мкс	Φ
H-MoCl	760	52	0,10	–	–	–	–	–
H-MoCl-2CD	760	61	0,08	–	–	–	–	–
TBA-MoBr	740	110	0,23	745	–	–	185	0,26
Na-MoBr-2CD	720	1) 95 (0,54) 2) 36 (0,46)	0,07	710	1) 38 (0,69) 2) 17 (0,31)	0,04	1) 91 (0,70) 2) 21 (0,30)	0,05
Na-MoBr-3CD	720	1) 98 (0,59) 2) 52 (0,41)	0,09	710	1) 39 (0,46) 2) 12 (0,54)	0,02	1) 94 (0,45) 2) 11 (0,55)	0,04
TBA-MoI	710	163	0,56	700	–	–	192	0,47
Na-MoI-2CD	690	1) 114 (0,78) 2) 64 (0,22)	0,29	690	43	0,08	119	0,16
Na-MoI-3CD	690	1) 104 (0,55) 2) 50 (0,45)	0,20	690	1) 46 (0,77) 2) 26 (0,23)	0,09	117	0,25
H-WCl	770	1) 12 (0,04) 1) 3,5 (0,96)	0,05	–	–	–	–	–
H-WCl-2CD	740	1) 18 (0,001) 2) 1,4 (0,999)	0,01	–	–	–	–	–
TBA-WBr	740	13	0,28	760	–	–	13	0,19
Na-WBr-2CD	755	1) 10 (0,004) 2) 1,9 (0,996)	0,03	730	1) 9,0 (0,006) 2) 2,1 (0,994)	0,02	1) 15 (0,006) 2) 2,0 (0,994)	0,01
Na-WBr-3CD	755	1) 23 (0,001) 2) 2,9 (0,999)	0,03	740	1) 17 (0,001) 2) 1,6 (0,999)	0,02	1) 16 (0,001) 2) 1,6 (0,999)	0,01
TBA-WI	695	1) 17 (0,33) 2) 5,9 (0,67)	0,30	700	–	–	1) 22 (0,82) 2) 9,7 (0,18)	0,38
Na-WI-2CD	665	1) 15 (0,38) 2) 5,9 (0,62)	0,26	665	4,9	0,08	1) 15 (0,63) 2) 6,2 (0,37)	0,11
Na-WI-3CD	665	1) 13 (0,16) 2) 4,7 (0,84)	0,18	665	4,9	0,08	1) 15 (0,35) 2) 7,2 (0,65)	0,10

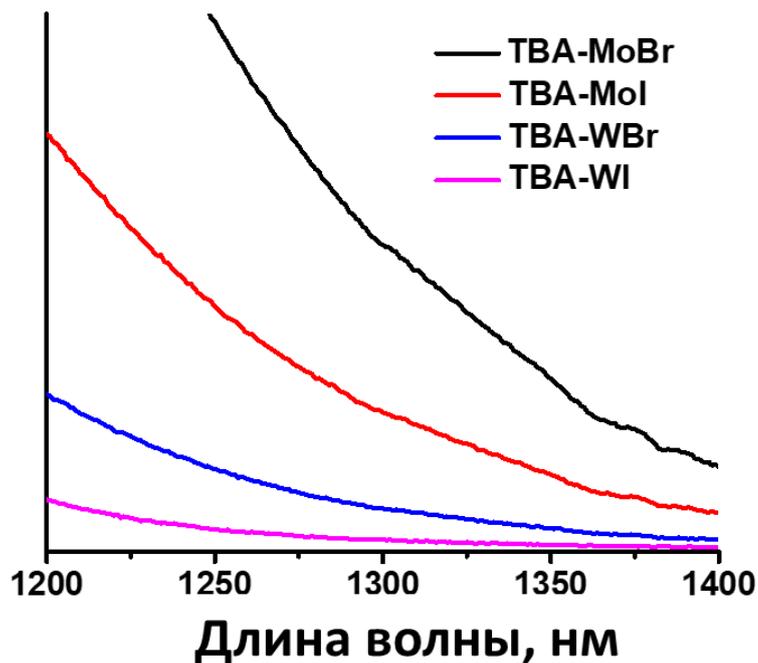


Рис. П84. Спектры эмиссии $^1\text{O}_2$, записанные при облучении порошков кластерных комплексов $(\text{TBA})_2\{[\text{M}_6\text{X}_8]\text{Cl}_6\}$ (TBA-MX) с длиной волны возбуждения 375 нм.

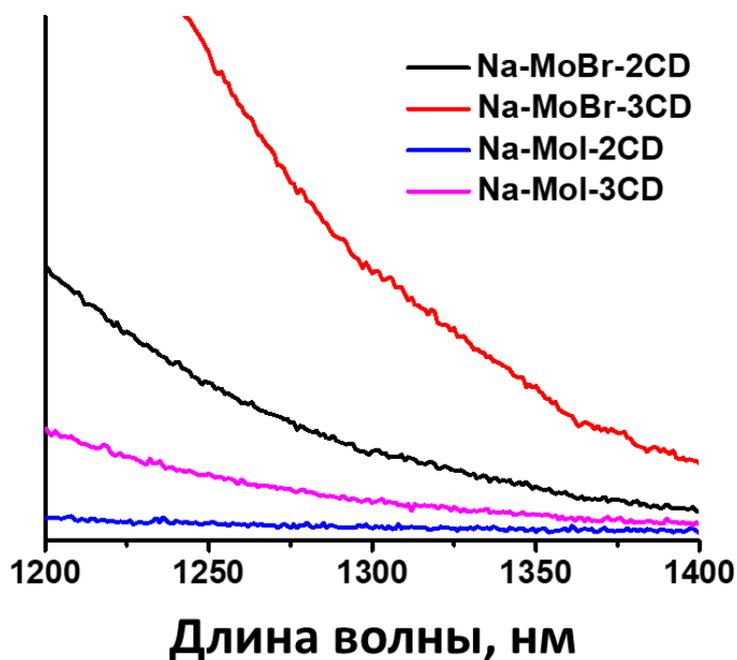


Рис. П85. Спектры эмиссии $^1\text{O}_2$, записанные при облучении порошков кластерных комплексов $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-2CD), $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-3CD), $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoI-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoI-3CD) с длиной волны возбуждения 375 нм.

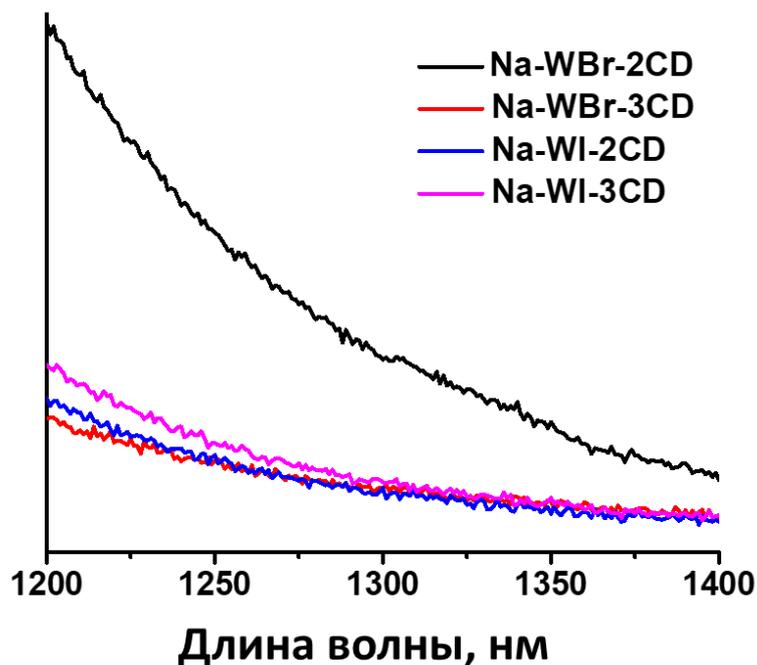


Рис. П86. Спектры эмиссии $^1\text{O}_2$, записанные при облучении порошков кластерных комплексов $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-2CD), $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-3CD), $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Na-WI-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Na-WI-3CD) с длиной волны возбуждения 375 нм.

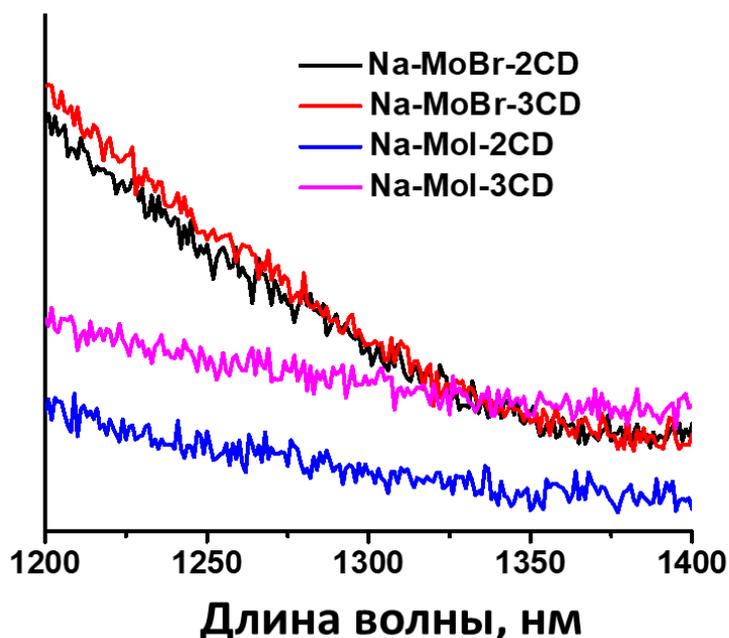


Рис. П87. Спектры эмиссии $^1\text{O}_2$, записанные при облучении водных растворов кластерных комплексов $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-2CD), $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-3CD), $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoI-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoI-3CD) с длиной волны возбуждения 375 нм.

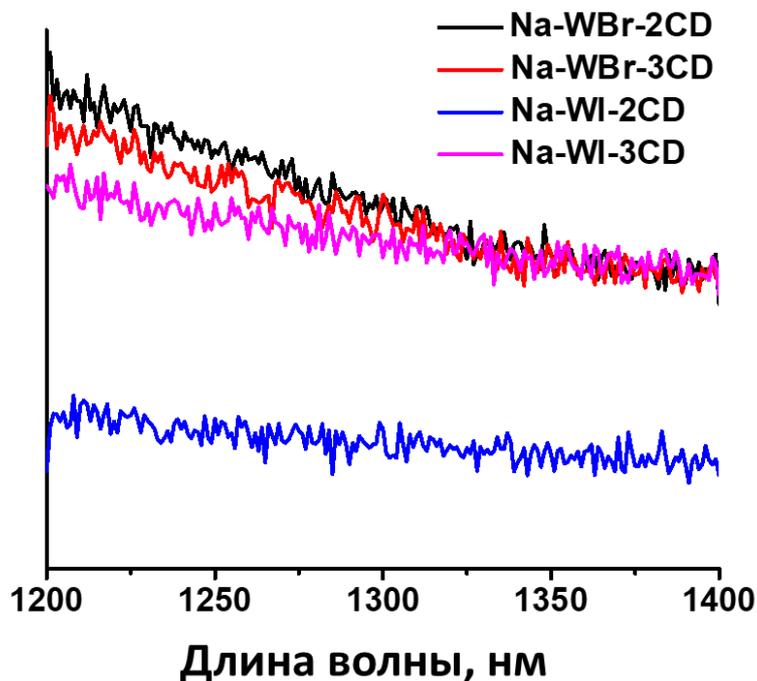


Рис. П88. Спектры эмиссии $^1\text{O}_2$, записанные при облучении водных растворов кластерных комплексов $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-2CD), $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-3CD), $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Na-WI-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Na-WI-3CD) с длиной волны возбуждения 375 нм.

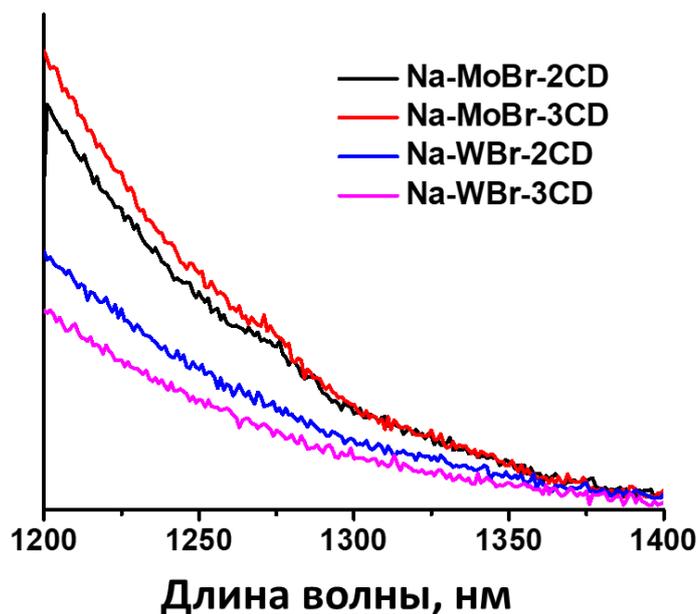


Рис. П89. Спектры эмиссии $^1\text{O}_2$, записанные при облучении D_2O растворов кластерных комплексов $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-2CD), $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-3CD), $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-2CD) и $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot(\gamma\text{-CD})\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-3CD) с длиной волны возбуждения 375 нм.

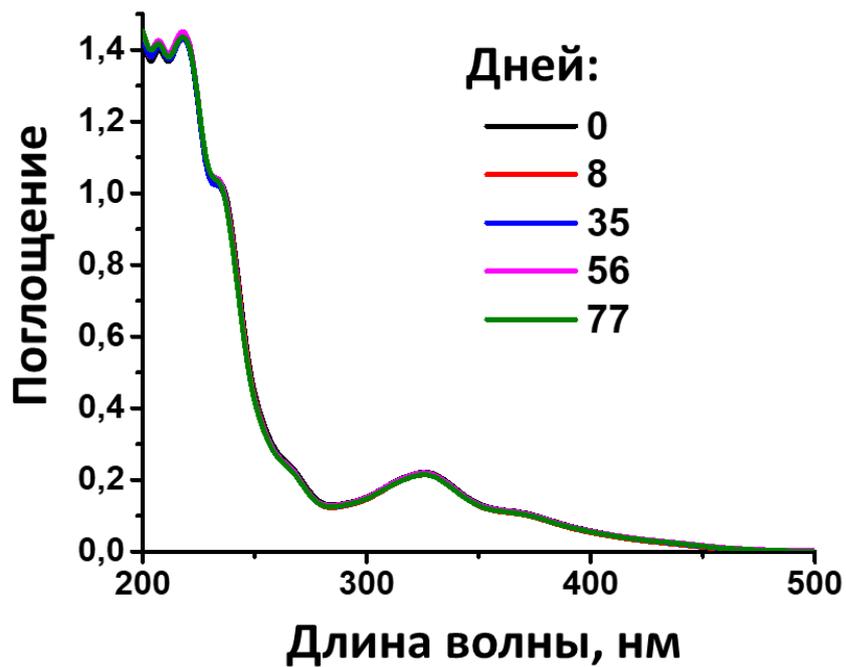


Рис. П90. ЭСП комплекса $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Na-WI-2CD) в воде в зависимости от времени.

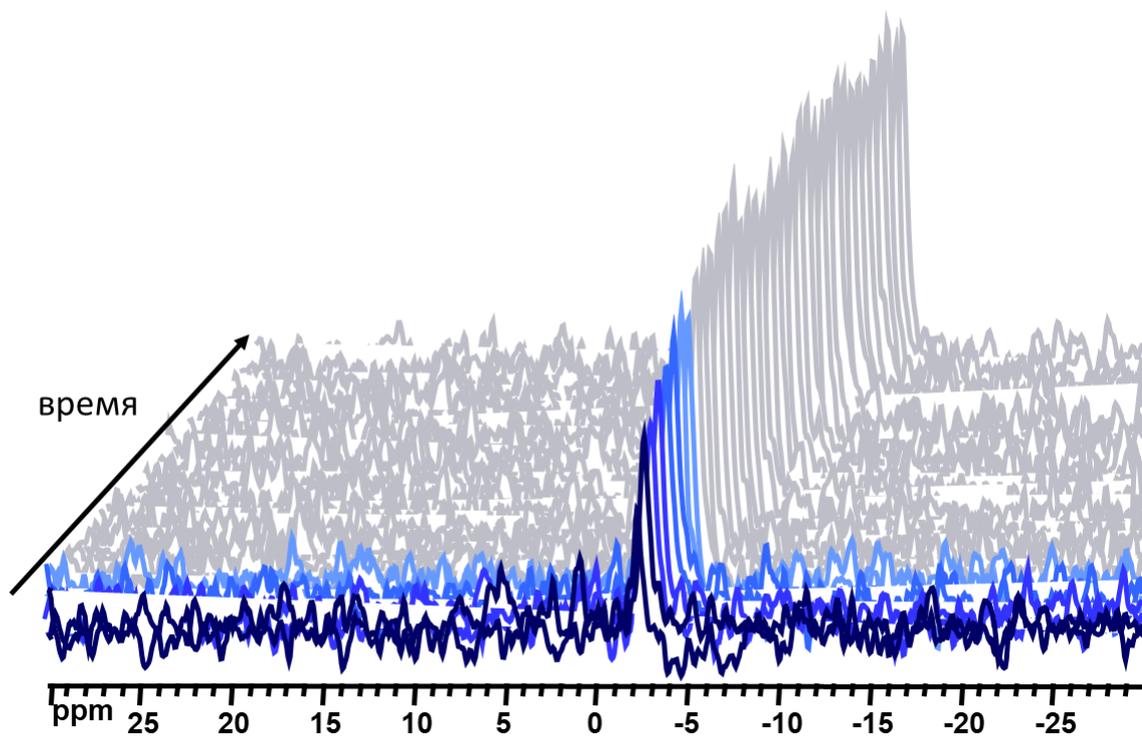


Рис. П91. ^{35}Cl ЯМР спектры раствора $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-2CD) в D_2O в зависимости от времени. Концентрация соединения $\sim 2\text{мМ}$.

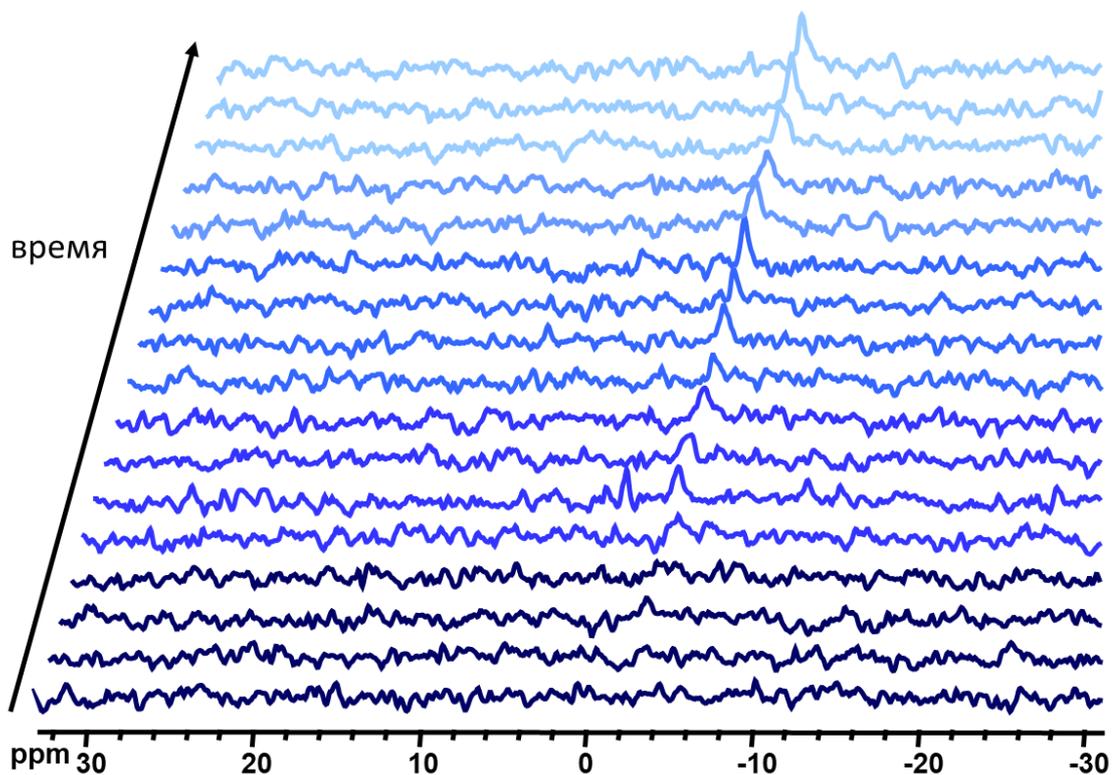


Рис. П92. ^{35}Cl ЯМР спектры раствора $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoI-2CD) в D_2O в зависимости от времени. Концентрация соединения $\sim 2\text{мМ}$.

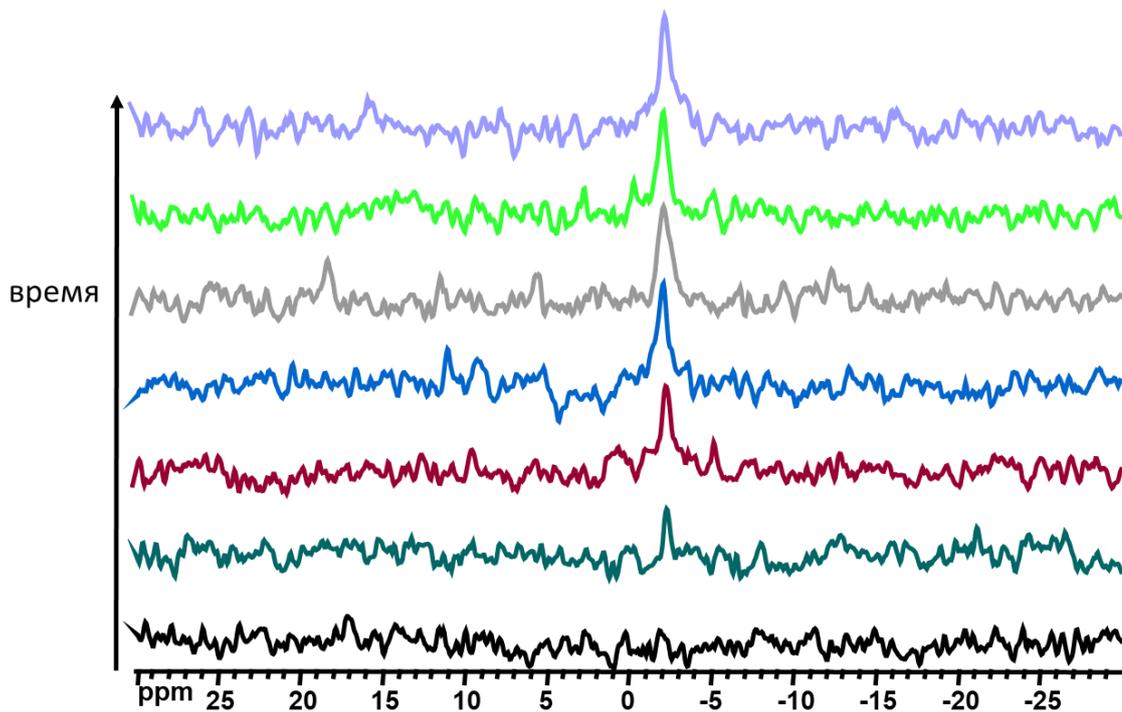


Рис. П93. ^{35}Cl ЯМР спектры раствора $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\text{@}(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-2CD) в D_2O в зависимости от времени. Концентрация соединения $\sim 2\text{мМ}$.

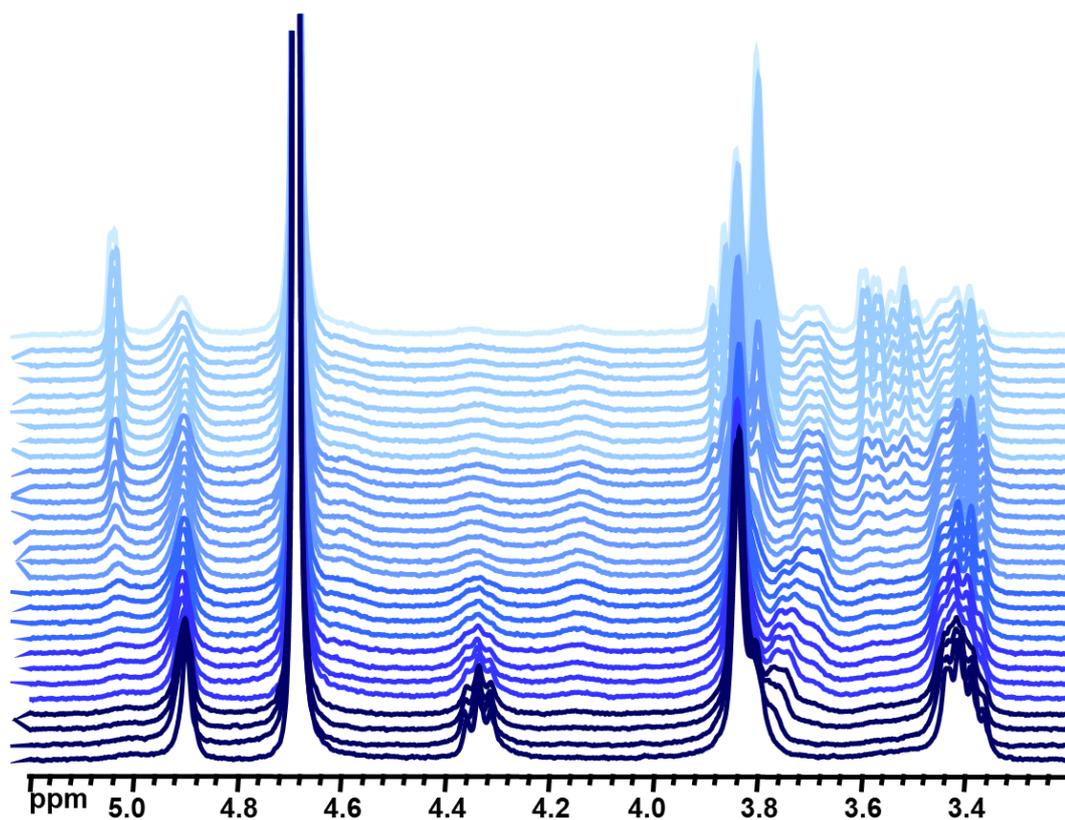


Рис. П94. ^1H ЯМР спектры раствора $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6\text{]@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-2CD) в D_2O в зависимости от времени. Концентрация соединения $\sim 2\text{мМ}$.

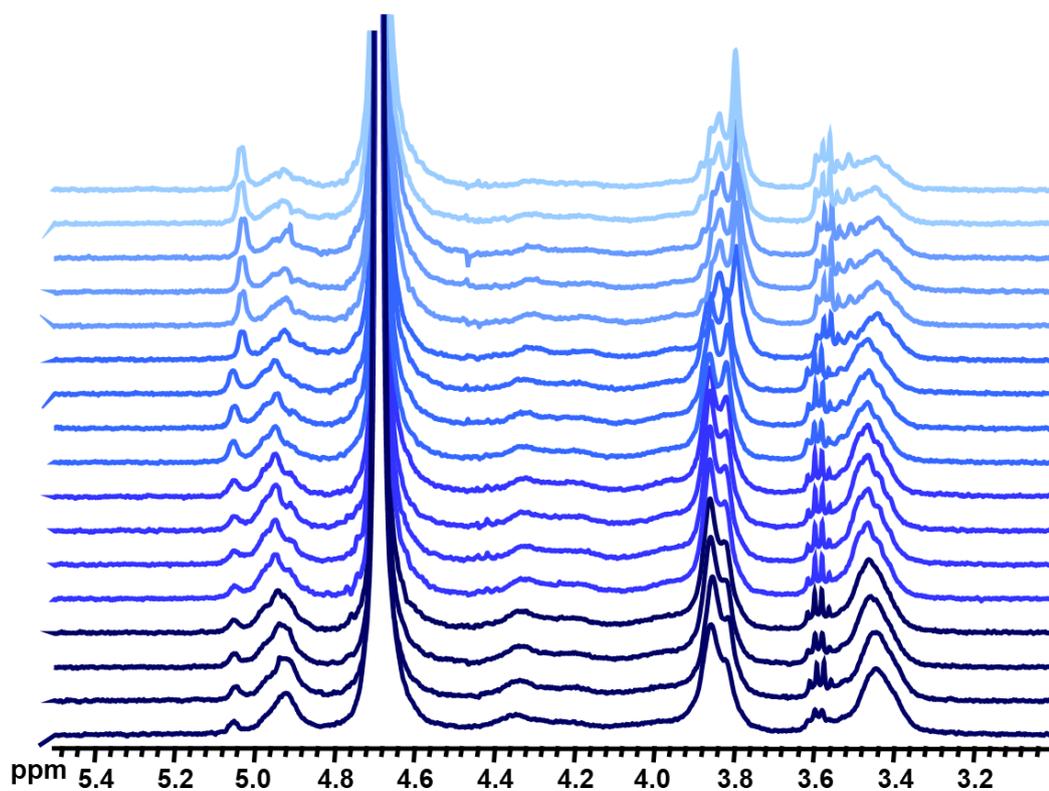


Рис. П95. ^1H ЯМР спектры раствора $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6\text{]@}(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoI-2CD) в D_2O в зависимости от времени. Концентрация соединения $\sim 2\text{мМ}$.

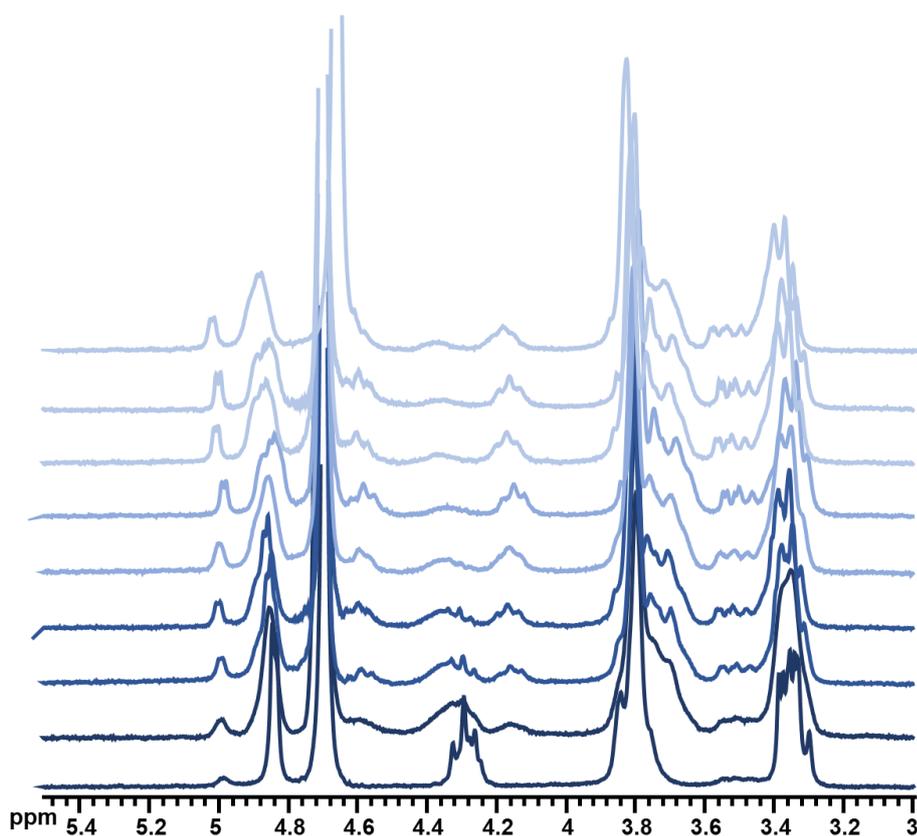


Рис. П96. ^1H ЯМР спектры раствора $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-2CD) в D_2O в зависимости от времени. Концентрация соединения $\sim 2\text{мМ}$.

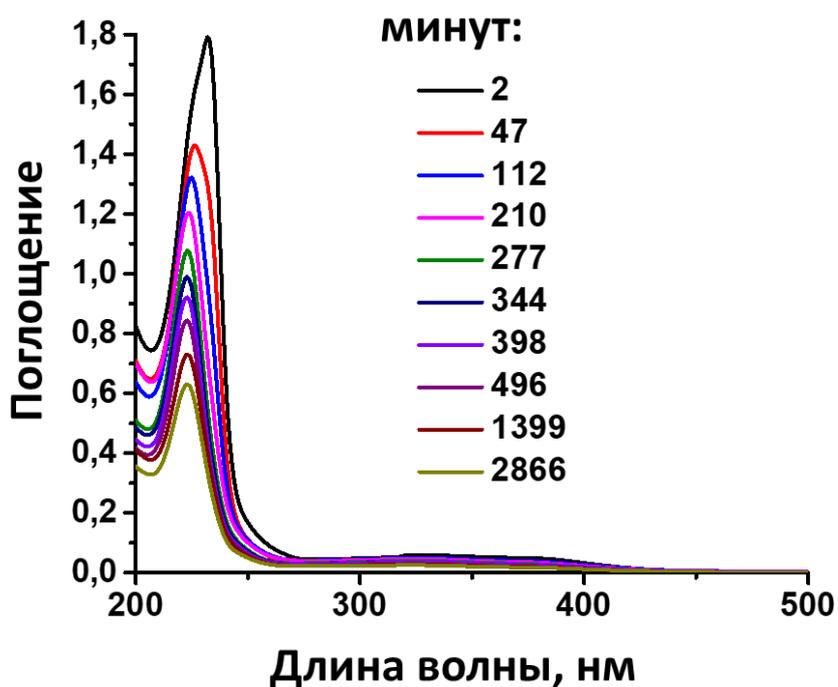


Рис. П97. ЭСП комплекса $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6\}@(\gamma\text{-CD})_2\}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoBr-2CD) в воде в зависимости от времени.

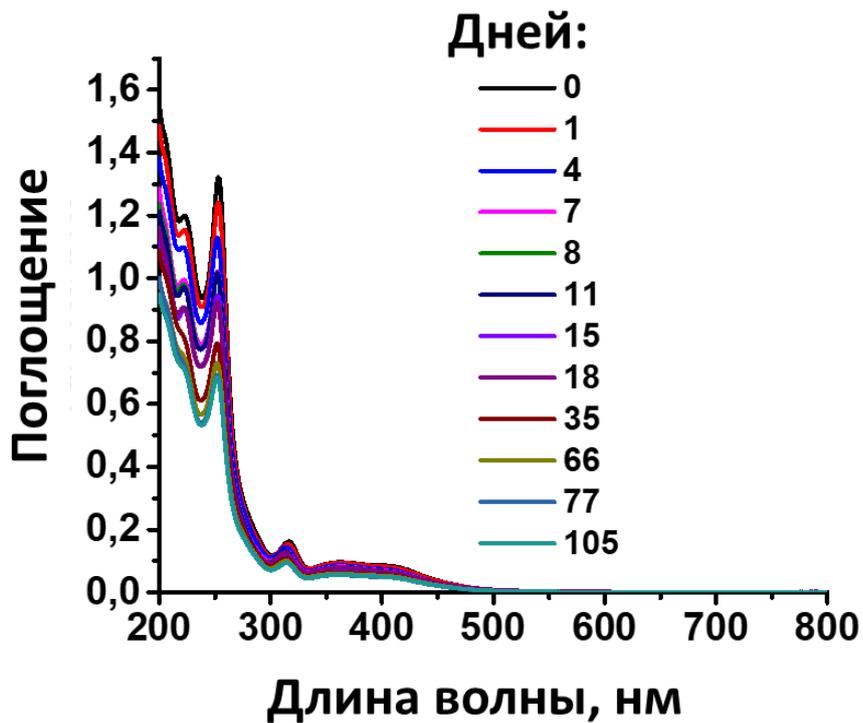


Рис. П98. ЭСП комплекса $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Na-MoI-2CD) в воде в зависимости от времени.

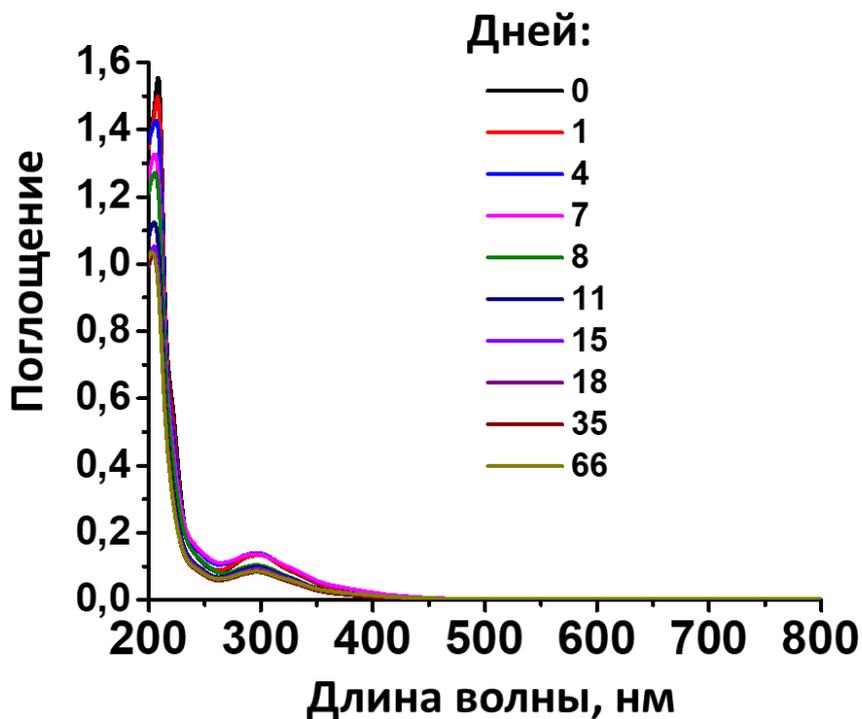


Рис. П99. ЭСП комплекса $\text{Na}_2\{[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Cl}_6]\} @ (\gamma\text{-CD})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Na-WBr-2CD) в воде в зависимости от времени.

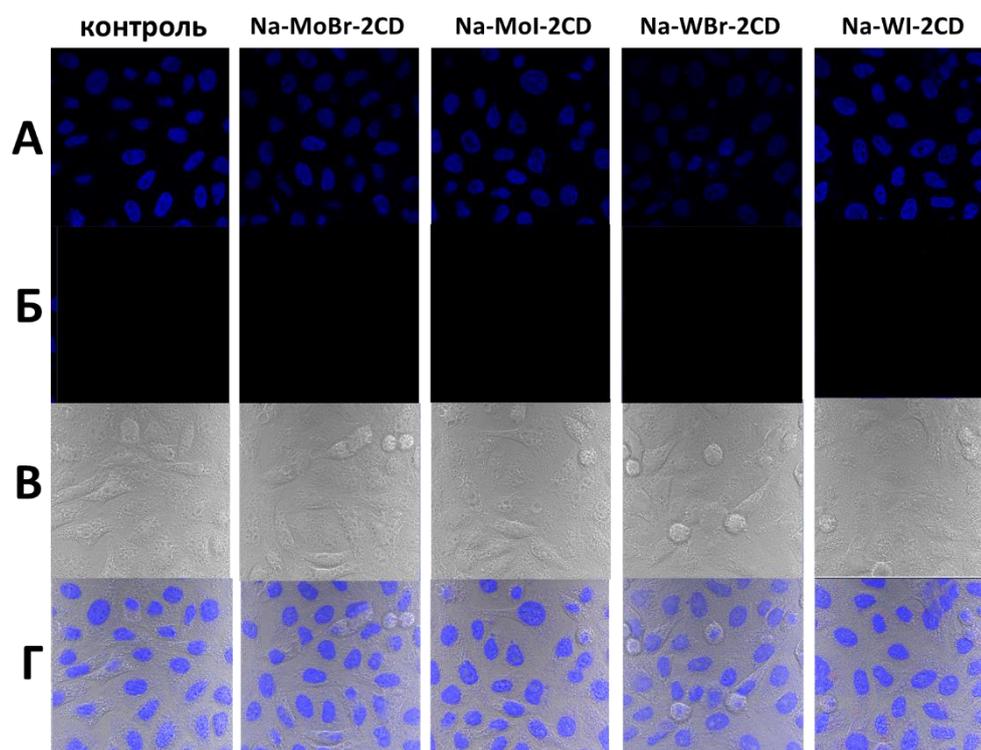


Рис. П100. Снимки клеток линии HeLa, инкубированных с соединениями включения, полученные с помощью КМ. ДНК клеток подсвеченные DAPI (А); при облучении лазером с длиной волны 408 нм (Б); снимок при солнечном свете (В); наложение снимков А, Б и В (Г).

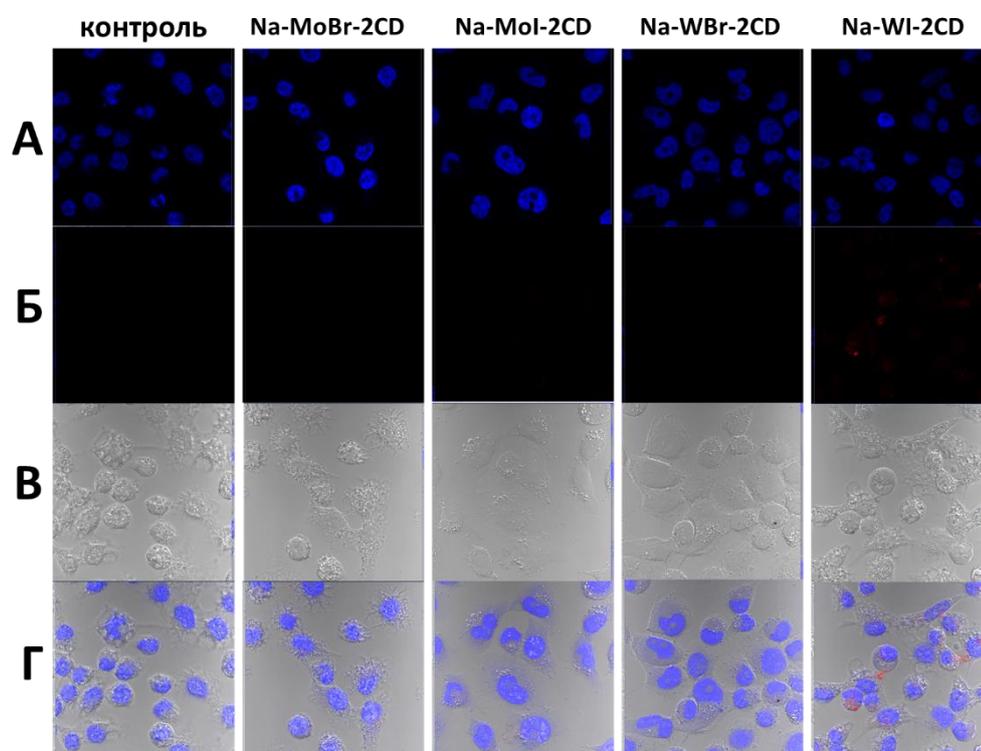


Рис. П101. Снимки клеток линии IHF, инкубированных с соединениями включения, полученные с помощью КМ. ДНК клеток подсвеченные DAPI (А); при облучении лазером с длиной волны 408 нм (Б); снимок при солнечном свете (В); наложение снимков А, Б и В (Г).

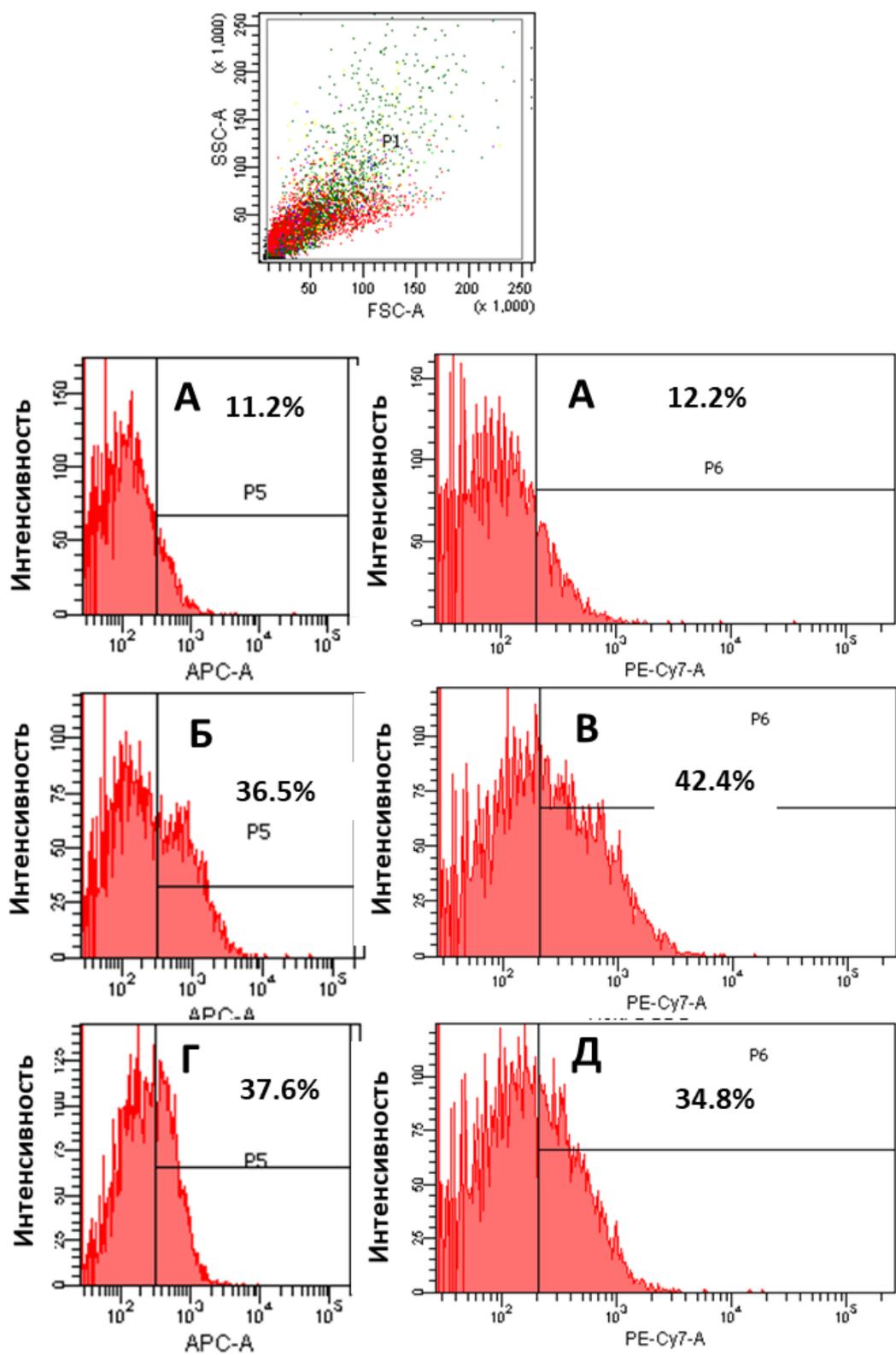


Рис. П102. Данные проточной цитометрии на клетках линии HeLa. Контроль (А); инкубация с Na-MoI-2CD (Б), Na-WI-2CD (В), Na-MoBr-2CD (Г) и Na-WBr-2CD (Д).

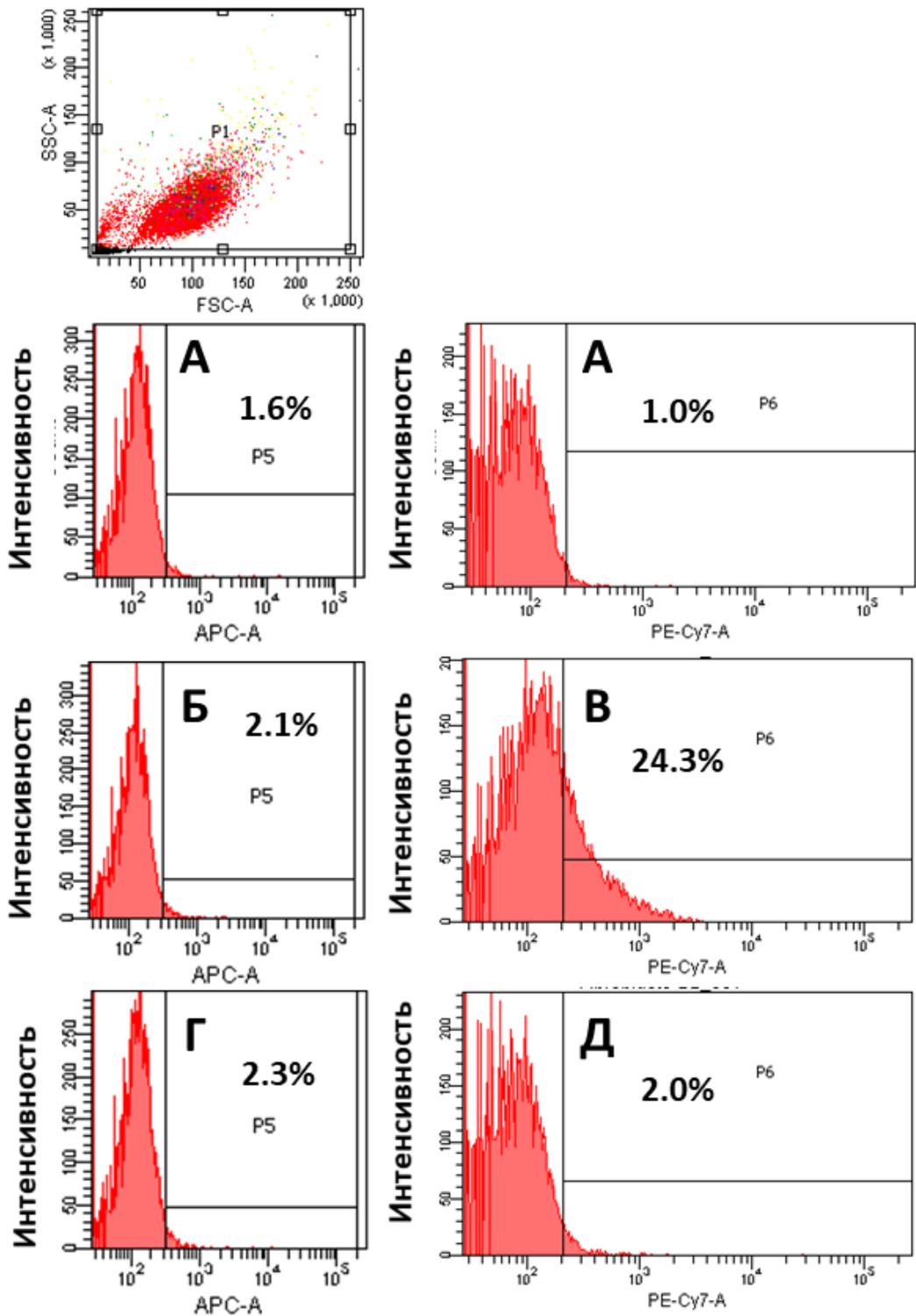


Рис. П103. Данные проточной цитометрии на клетках линии IHF. Контроль (А); инкубация с Na-MoI-2CD (Б), Na-WI-2CD (В), Na-MoBr-2CD (Г) и Na-WBr-2CD (Д).

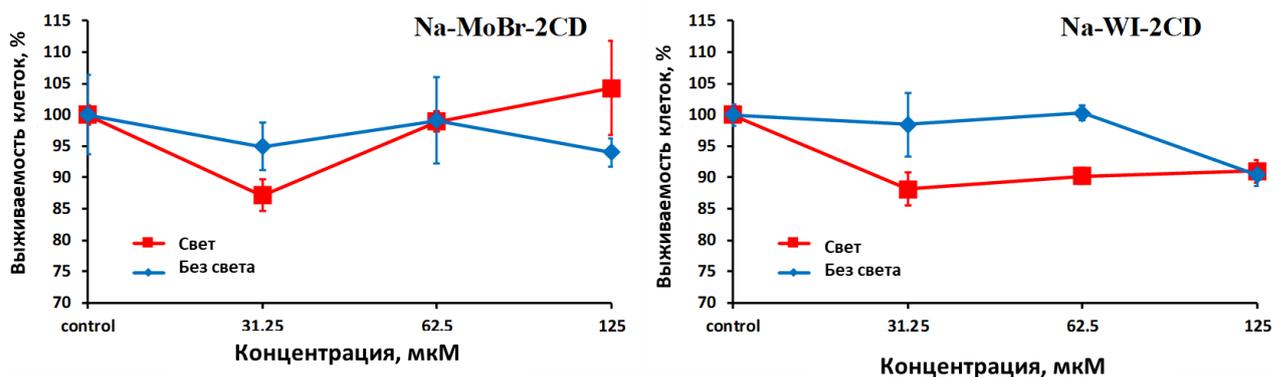


Рис. П104. Жизнеспособность клеток линии HeLa, инкубированных с соединениями включения, после облучения светом с длиной волны $\lambda \geq 400$ нм.

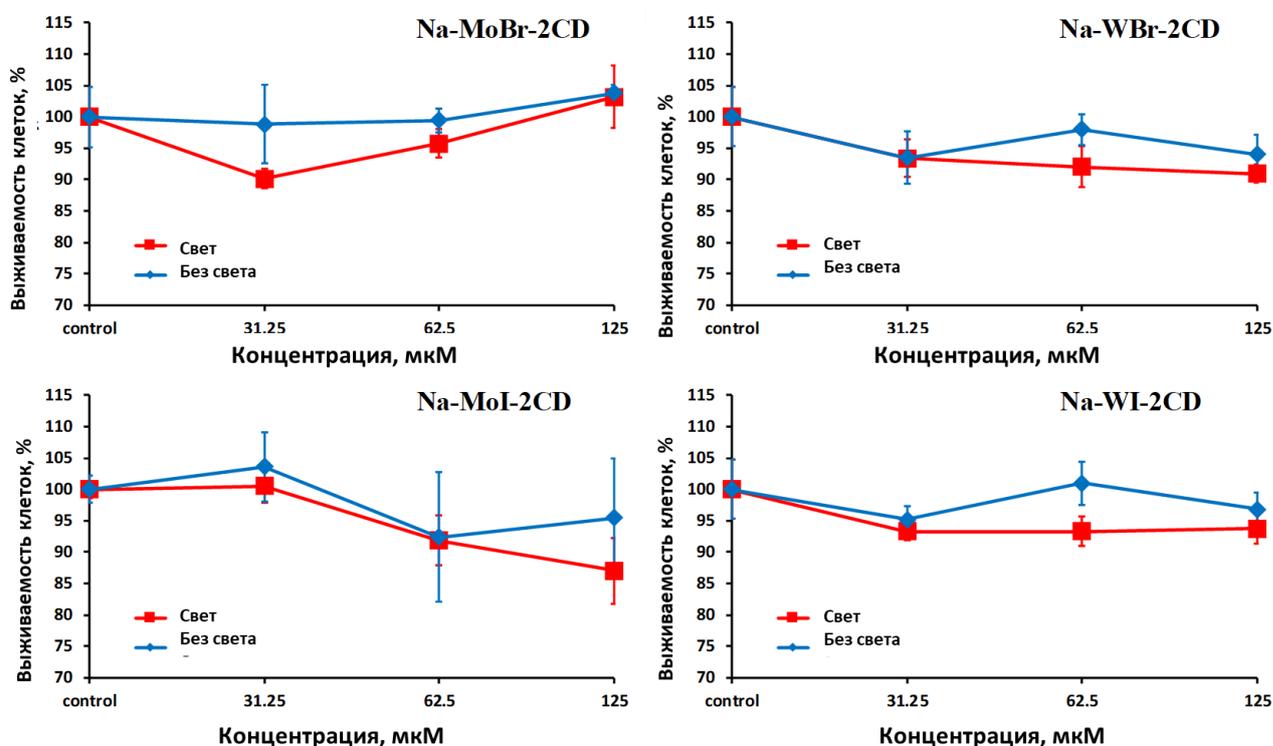


Рис. П105. Жизнеспособность клеток линии HIF, инкубированных с соединениями включения, после облучения светом с длиной волны $\lambda \geq 400$ нм.