

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

На правах рукописи

МИРОНОВА Алина Дмитриевна

**НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕНА,  
ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ С С-, N-, S-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., профессор РАН Соколов Максим Наильевич

Новосибирск – 2020

## Оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	11
1.1 Введение .....	11
1.2 Производные $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ .....	12
1.2.1 N-донорные лиганды .....	12
1.2.1.1 Прямая координация .....	12
1.2.1.2 Образование новых лигандов с помощью активации малых молекул .....	17
1.2.2 O-, S-донорные лиганды .....	23
1.2.3 C-донорные лиганды .....	25
1.3 Кластеры на основе $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ .....	27
1.3.1 N-донорные лиганды .....	27
1.3.2 O- и S- донорные лиганды .....	28
1.3.3 C-донорные лиганды .....	37
1.4 Кластеры на основе $[\text{W}_6\text{X}_8]^{4+}$ .....	38
1.4.1 O-донорные лиганды .....	38
1.4.2 C-донорные лиганды .....	39
1.5 Реакции [3 + 2]-циклоприсоединения координированных азидов .....	39
1.5.1 Реакции азидных комплексов с алкинами .....	40
1.5.2 Реакции азидных комплексов с нитрилами .....	46
1.6 Заключение .....	48
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	50
2.1 Методики синтеза соединений .....	52
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	65
3.1 Синтез и характеристика комплексов 1-6 .....	65
3.2 Синтез и характеристика комплекса 7 .....	74
3.3 Синтез и характеристика комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{H}_5\text{O}_2)[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_6]$ (8) .....	77
3.4 Синтез и характеристика комплексов 9, 10, 11, 12 .....	82
3.5 Синтез и характеристика триазолатного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]$ (13) .....	86
3.6 Синтез и характеристика триазолатного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]$ (14) .....	90

3.7 Синтез и характеристика триазолатного комплекса (Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (N <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H(COOCH <sub>3</sub> )) <sub>6</sub> ] (15) .....	91
3.8 Синтез и характеристика комплексов тетразолатных комплексов (Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (tetrzl) <sub>6</sub> ] (16, 17) .....	94
3.9 Синтез и характеристика комплексов 18-23.....	98
3.10 Синтез и характеристика комплексов 24-26.....	111
3.11 Синтез и характеристика комплексов 27-29.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	113
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	143

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

**H<sub>2</sub>PyT<sub>3</sub>P** - 5-(4-пиридил)тритолилпорфирин

**ttp** – тетратолилпорфирин

**Phpy** - 4-фенилпиридин

**3,5-Me<sub>2</sub>PzH** – 3,5-диметилпиразол

**ВТА** – бензотриазолат-анион

**4,4'-bipy** – 4,4'-бипиридин

**TBP** - 4-*tert*-бутилпиридин

**SIMes** - 1,3-(димезитил)имидазол-4,5-дигидро-2-илиден

**IMes** - 1,3-бис(димезитил)имидазол-2-илиден

**ATP<sub>2</sub>** - аденозилтрифосфат-дианион

**DMAD** - диметилацетилендикарбоксилат

**DH** - моноанион диметилглиоксима

**асас** - ацетилацетон

**dppe** - 1,2-бис(дифенилфосфино)этан

**ESI-MS** – электроспрей масс-спектрометрия

**HSQC** – корреляция протонов, напрямую связанных с ядром X (обычно X=<sup>13</sup>C)

**HMBC** - корреляция между протонами и ядрами X (как правило, <sup>13</sup>C или <sup>15</sup>N), разделенными двумя или тремя связями (в редких случаях большим числом связей)

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Кластеры выделены в отдельный класс соединений в 1964 г. Ф.А. Коттоном, который обозначил их как соединения, содержащие остов из ковалентно связанных атомов металла.

Металлы 6 и 7 групп склонны к образованию октаэдрических кластерных комплексов с галогенидными и халькогенидными мостиковыми лигандами с общей формулой  $[\{M_6(\mu_3-X)_8\}L_6]^n$ , которые стали привлекательными объектами исследования благодаря уникальным физико-химическим свойствам. Наличие фосфоресценции в красной области тесно связано с генерацией синглетного кислорода, где кластер выступает в качестве фотосенсибилизатора, и это свойство может найти применение в прикладных областях науки, таких как разработка кислородных датчиков, фотодинамическая терапия, фотокатализ. Наличие элементов с высоким атомным номером, сконцентрированных в кластерном ядре, придаёт этим соединениям высокую рентгеноконтрастность, и количество работ на эту тему значительно возросло за последние 10 лет.

Кроме того, продемонстрирована способность октаэдрических кластеров к обратимому одноэлектронному или даже постадийному двухэлектронному окислению. Это может быть использовано для создания электрохромных покрытий, ячеек памяти, переключаемых люминесцентных материалов, материалов для электро- и фотокатализа. Известно, что ядро  $\{M_6X_8\}^{n+}$  проявляет свойства кислоты Льюиса, что открывает перспективы модификации координированных лигандов, а также указывает на возможность каталитической активности кластеров. Все это требует расширения круга доступных для исследования октаэдрических кластерных комплексов. В настоящий момент актуальной задачей в области химии кластеров является поиск синтетических решений для контролируемой модификации лигандного окружения и настройки желаемых физико-химических свойств, в связи с чем повышается интерес к новым синтетическим подходам, дополняющим традиционные реакции лигандного обмена и открывающим новые возможности для формирования желаемой координационной сферы вокруг кластерного ядра.

## Степень разработанности темы исследования

Несмотря на то, что становление кластерной химии произошло ещё в 1964 г., интерес к получению новых кластерных соединений неизменно растёт. На сегодняшний день разнообразие халькогенидных кластеров рения и галогенидных кластеров молибдена и вольфрама не столь велико, синтетические возможности данных соединений изучены недостаточно. Работа выполнена в области синтетической и координационной химии октаэдрических галогенидных кластеров молибдена и вольфрама и халькогенидных кластеров рения. Особое внимание уделено оригинальным методикам синтеза и контролируемой модификации лигандного окружения, изучению люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств полученных соединений, что обусловлено потенциальной возможностью их применения в прикладных отраслях науки. Такие соединения могут использоваться в качестве компонентов различных люминесцентных материалов, в качестве сенсоров и фотокатализаторов, маркеров для биовизуализации, фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии, и как контрастирующие агенты в рентгенографии. Наличие у кластерных ядер  $\{M_6X_8\}^{4+}$  свойств Льюисовской кислоты указывает на потенциальную каталитическую активность соединений на их основе.

**Целью работы** является разработка методов синтеза октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения с C-, N-, S-донорными лигандами и контролируемая модификация лигандного окружения, установление строения полученных соединений и изучение их физико-химических свойств (окислительно-восстановительных, фотолюминесцентных, рентгенолюминесцентных).

Для достижения поставленной цели были сформулированы **следующие задачи**:

- разработка новых методов замещения лигандов в октаэдрических иодидных кластерах молибдена и вольфрама;
- применение реакций [3+2]-циклоприсоединения к координированному азидному лиганду;
- алкилирование координированных цианидных лигандов;
- изучение люминесцентных свойств синтезированных кластерных комплексов.

## Научная новизна

Разработаны методики синтеза 25 новых соединений. Впервые получены катионные халькогенидные кластеры с изонитрильными лигандами  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), синтезирован ряд тиолатных комплексов на основе ядра  $\{\text{M}_6\text{I}_8\}^{4+}$ , где  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$  с необычной ориентацией лигандов. Синтезирован первый металлоорганический октаэдрический кластерный комплекс вольфрама, содержащий только атомы углерода в качестве донорных атомов терминальных лигандов. Разработаны методики реакций циклоприсоединения азидного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$  с алкинами (DMAD, метилпропионат) и нитрилами (бензонитрил, пентафторбензонитрил), приводящие к образованию ранее неизвестных триазолатных и тетразолатных кластерных комплексов. Все новые соединения структурно охарактеризованы, для большинства изучены окислительно-восстановительные, фото- и рентген-индуцированные люминесцентные свойства.

Для получения ранее описанных в литературе соединений разработан более удобный синтетический путь, суть которого заключается в использовании триметилсилильных производных вводимого лиганда (азид, изотиоцианат) и кластера в окружении ацетатных лигандов, за счёт предпочтительного образования триметилсилилацетата.

## Теоретическая и практическая значимость работы

В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза кластерных соединений, их строении и кристаллических структурах, стабильности, окислительно-восстановительных и люминесцентных свойствах. Показана принципиальная возможность проведения различных реакций модификации лигандного окружения (алкилирование, циклоприсоединения) с сохранением кластерного ядра. На примере превращения цианидных лигандов в изонитрильные показано, что такая модификация не затрагивает геометрию кластерного ядра, но резко меняет его окислительно-восстановительные свойства, стабилизируя продукты восстановления и дестабилизируя продукты окисления. Подтверждена обратная корреляция между основностью лиганда и квантовым выходом люминесценции для октаэдрических иодидных кластеров молибдена и вольфрама.

Новые подходы в синтетической химии кластеров создают новые возможности настройки желаемых физико-химических свойств с помощью варьирования их лигандного окружения посредством модификации координированных лигандов. Предложенные в работе синтетические методики могут быть распространены на более широкий набор лигандов и кластерных ядер.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Диссертационная работа выполнена в области синтетической химии кластерных комплексов металлов 6-7 групп с C-, N-, S-донорными лигандами. Методология исследования включает в себя разработку оптимальных условий синтеза соединений, получения монокристаллов для рентгеноструктурного анализа и установления их структур. Для достоверной характеристики полученных соединений использовался набор физико-химических методов: элементный (CHN) анализ, электроспрей масс-спектрометрия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{77}\text{Se}$  и  $^{125}\text{Te}$ , корреляции HSQC и HMBC, инфракрасная спектроскопия, цикловольтамперометрия. Для некоторых соединений проведён термогравиметрический и рентгенофазовый анализ. Детальное изучение люминесцентных свойств, включающее запись скорректированных спектров люминесценции, определение квантовых выходов и времён жизни эмиссии при комнатной температуре, проводилось в лаборатории аналитической химии Хоккайдского университета (Япония). Изучение рентген-индуцированной люминесценции, получение спектров эмиссии и др. проводились совместно с Институтом химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН.

### **На защиту выносятся**

- оригинальные данные по синтезу 25 новых октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения, а также разработка альтернативных подходов к синтезу 4 известных соединений;
- результаты исследования молекулярных и кристаллических структур полученных соединений;
- данные по спектроскопическим и фотофизическим свойствам и рентген-индуцированной люминесценции серии галогенидно-мостиковых

молибденовых, вольфрамовых и халькогенидно-мостиковых рениевых кластерных комплексов.

### **Личный вклад автора**

Автором диссертационной работы проводилась разработка методов синтеза всех указанных соединений, выращивание монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа и подготовка проб для аналитических процедур. Интерпретация результатов ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного CHN анализа проводилась автором. Измерение спектроскопических и фотофизических свойств и их интерпретация проводились совместно с д.х.н. Брылевым К.А. (ИНХ СО РАН); результаты ЯМР-спектроскопии обсуждались совместно с к.х.н. Ельцовым И.В. (НГУ) Данные по рентген-индуцированной люминесценции предоставил к.ф.-м.н. Стась Д.В. (ИХКиГ СО РАН), совместно проведена интерпретация результатов. Обсуждение экспериментальных данных, подготовка статей и докладов проводились совместно с руководителем и другими соавторами.

### **Апробация**

Результаты, полученные в рамках исследования, представлены соискателем лично на 4 конференциях: 27-ой Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017); Школе-конференции для молодых ученых “Новые тенденции в неорганической химии” (Астрахань, 2018), IV Школе-конференции для молодых ученых “Неорганические соединения и функциональные материалы – ICFM-2017” (Новосибирск, 2017), V Школе-конференции молодых ученых “Неорганические соединения и функциональные материалы” ICFM-2019 (Новосибирск, 2019).

### **Публикации**

Результаты работы опубликованы в 3 статьях, из них 1 – в рецензируемом российском и 2 - в международных рецензируемых журналах. Все статьи входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК РФ. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 4 докладов.

## **Степень достоверности результатов исследований**

Достоверность представленных результатов опирается на высокий теоретический и экспериментальный уровень, на котором выполнена работа, что определяется воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных, подтверждённых различными физико-химическими методами. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых международных и отечественных журналах и представлены на международных и российских 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», п.2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п.7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

## **Объём и структура работы**

Диссертационная работа изложена на 145 страницах, включая 71 рисунок и 8 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (184 источника) и приложения. Работа выполнялась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), а также при поддержке грантов РФФИ (20-03-00410, 18-33-20056) и РНФ (19-73-20196).

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Введение

Химия кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения, имеющих ядра  $\{M_6(\mu_3-X_8)\}^{4+}$  и  $\{Re_6(\mu_3-Q_8)\}^{2+}$ , где  $M = Mo, W$ ;  $X =$  галоген и  $Q =$  халькоген, находится в стадии активного развития. Соединения этого ряда включают в себя октаэдр из связанных между собой атомов металла, вписанных в «куб» из восьми мостиковых гетероатомов – галогенидных или халькогенидных лигандов. Октаэдрические кластеры дополнительно координируют шесть апикальных лигандов ( $L^z$ ), что приводит к образованию молекулярных кластерных комплексов с формулой  $[M_6X_8L_6]^{(n+z)+}$  и  $[Re_6Q_8L_6]^{(n+z)+}$ . Галогениды молибдена (II) были известны давно [2], но всплеск интереса к данной тематике произошёл в 1970-е годы, когда появились сообщения о сульфидных октаэдрических металлокластерах молибдена и рения, среди которых оказались вещества, обладающие сверхпроводимостью [3]. Следует отметить, что для  $L = Cl-I$  часто реализуются полимерные структуры с числом  $L$  на кластер меньше 6, в которых часть терминальных лигандов выступает в мостиковой функции, связывая соседние кластеры в цепочечные, слоистые и трёхмерные структуры по мере нарастания дефицита по  $L$ . Они могут быть переведены в дискретные анионные кластерные комплексы при взаимодействии кластерного полимера с избытком галогенида. Данный процесс проиллюстрирован на примере реакции  $Re_6Se_8Cl_2$  с  $TlCl$  (Рис. 1) [4].

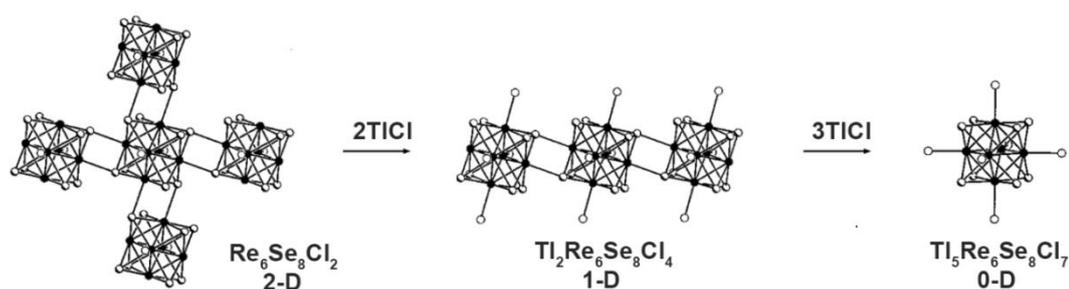


Рис. 1. Процесс уменьшения размерности полимера  $Re_6Se_8Cl_2$

Вышеописанные кластеры имеют 24 кластерных скелетных электрона, занимающих связывающие орбитали, что приводит к образованию правильных октаэдров и стереохимической и структурной жёсткости данных систем. Соединения, содержащие ядра  $\{M_6X_8\}^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) и  $\{Re_6Q_8\}^{2+}$ , рассматриваются как аналоги моноядерных октаэдрических комплексов («супероктаэдры»), благодаря чему они используются в качестве крупных октаэдрических строительных блоков для дизайна новых супрамолекулярных структур [5], [6], [7], [8]. Последующие исследования были направлены на детальное изучение уникальных фотофизических и электрохимических свойств [9], [10], [11], [12]. Контроль замещения терминальных лигандов и расширение их спектра необходимы для получения соединений с определёнными специфическими свойствами. В настоящей работе особое внимание уделено получению дискретных галогенидных и халькогенидных кластеров молибдена, вольфрама и рения, содержащих новые апикальные лиганды, отличные от галогенидов и псевдогалогенидов. Batail P. и его группа опубликовали обширный обзор по октаэдрическим халькогенидным кластерам рения в 2001 году [13], а Прокопюк Н. и Шрайвер Д. опубликовали обзор по химии кластеров 5 и 6 групп в 1998 году [14]. Целью литературного обзора является обобщение материала, описанного в ранних и более современных работах [15], [16], [17].

## 1.2 Производные $\{Re_6Q_8\}^{2+}$

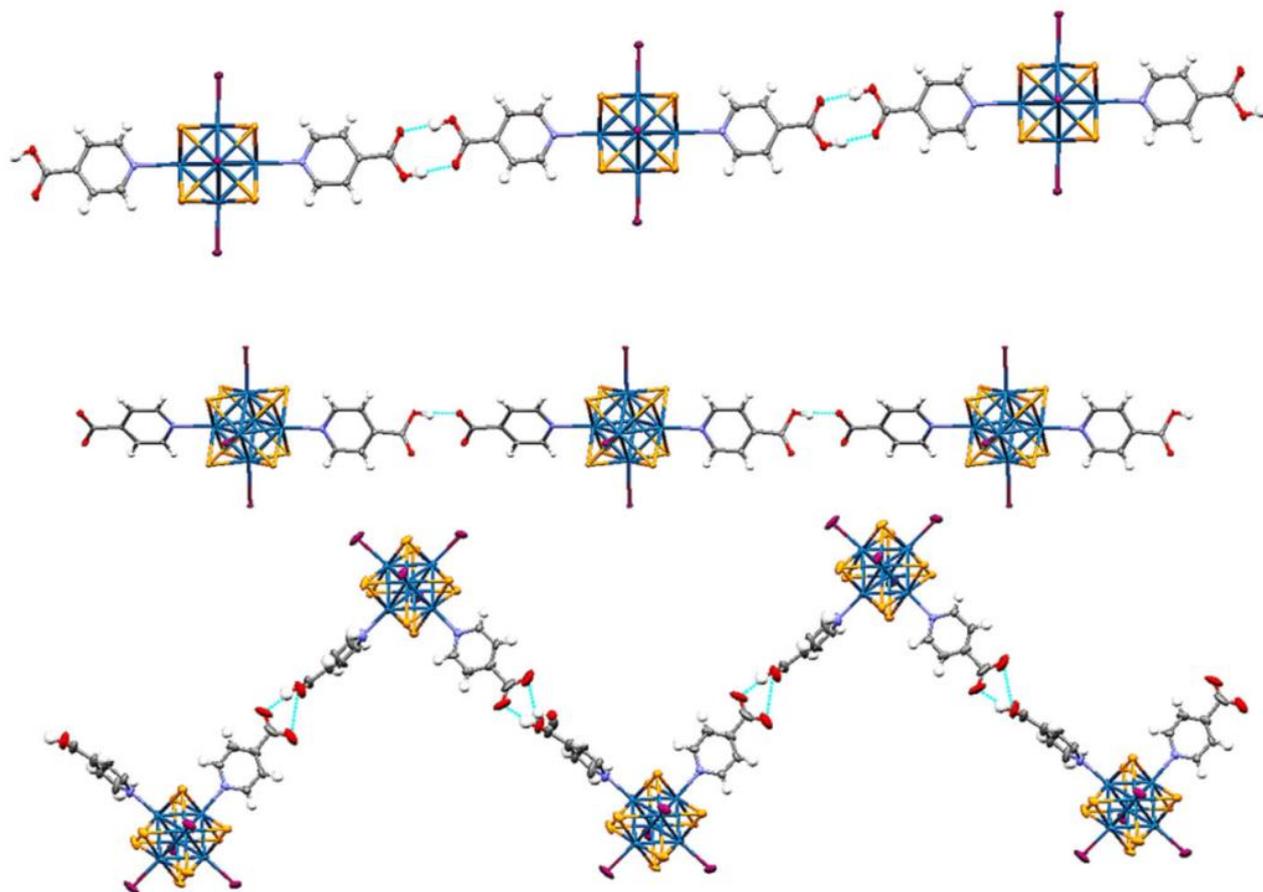
### 1.2.1 N-донорные лиганды

#### 1.2.1.1 Прямая координация

За прошедшие годы получен ряд кластерных комплексов, содержащих нейтральные N-донорные лиганды, среди которых значатся нитрилы и гетероциклы, такие как пиридин и пиразин [13]. Комплекс с координированным ацетонитрильным лигандом  $[Re_6Se_8(MeCN)_6](BF_4)_2$  впервые получил Holm R. вместе с соавторами путём взаимодействия кластерного комплекса, содержащего один или более апикальных галогенидных лигандов, с солями серебра (I) некоординирующих анионов (таких как  $BF_4^-$  или  $SbF_6^-$ ), в присутствии избытка нитрила (принудительная сольватация) [18]. Вскоре была проделана аналогичная работа [19], авторы получили новое соединение  $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(NCC(CH_3)_3)](SbF_6)_2$ , содержащее объёмный триметилацетонитрильный лиганд. Нитрилы и пиридин легко координируются к кластерному ядру, однако пиридин

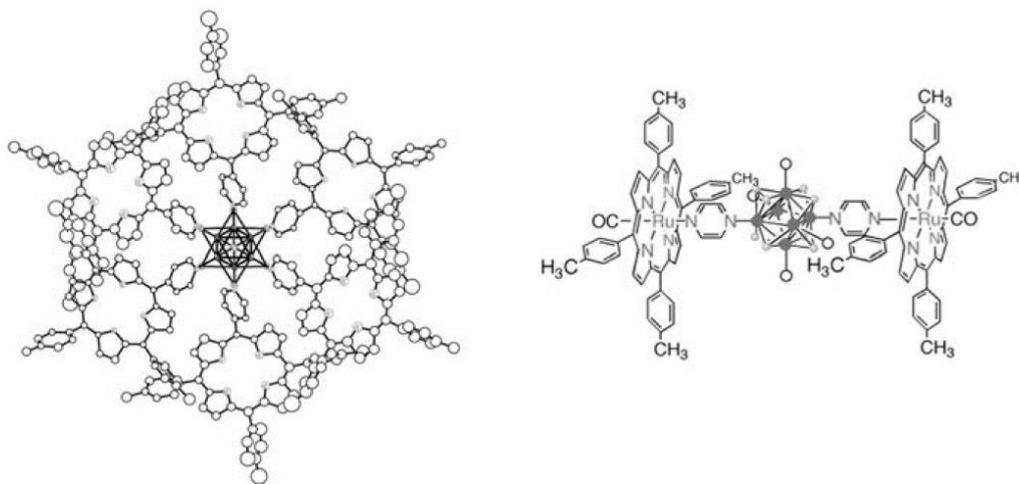
является более универсальным в том отношении, что существует множество коммерчески доступных производных пиридина, которые можно использовать для усиления функциональности кластера. Zheng Z. и соавторы использовали 4,4-дипиридил и 1,2-бис(4-пиридил)этан для связывания кластерных ядер  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  между собой [20]. Координация лигандов на основе пиридина осуществлялась либо аналогично методике координации нитрилов, либо путём замены ацетонитрильных лигандов в координационной сфере кластера на различные пиридины. Кластерные ядра можно рассматривать как строительные блоки в дизайне супрамолекулярных массивов, используя политопные пиридиновые лиганды. При этом октаэдрические халькогенидные кластеры рения имеют определённые преимущества по сравнению с аналогичными кластерами других переходных металлов для получения супрамолекулярных матриц, поскольку жёсткая конструкция кластерного ядра, а также возможность избирательного замещения терминальных лигандов позволяет, в сочетании с простой геометрией, регулировать как расположение кластерных фрагментов в пространстве, так и связи между ними. Ключевая стратегия в синтезе супрамолекулярных структур включает в себя: (1) замену металлоцентра в металлоорганическом каркасе кластерным катионом; (2) использование кластеров с определёнными функциональными группами для связывания с другими ионами металлов в растворе (идеология «кластер как лиганд»); (3) использование лигандов, которые могут подвергаться процессу самосборки посредством вторичных взаимодействий, таких как водородная связь и стэкинг-взаимодействие между ароматическими кольцами [8], [21], [22], [23]. В качестве примеров таких строительных блоков можно привести комплексы с 4-аминопиридином и изоникотиновой кислотой: *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(4\text{-aminopyridine})_4(\text{OH})_2]$  [24] и *цис-/транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_4(\text{isonicotinic acid})_2](\text{SbF}_6)_2$  [25]. Различия между *цис*- и *транс*-изомерами, связанными между собой водородными связями, указаны на Рис. 2; структуры содержат в себе изоникотинат-анион, что говорит о депротонировании в процессе кристаллизации. Реализация возможности координации шести порфириновых колец к ядрам  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ , где Q = S, Se, подчёркивает преимущества кластерных «супероктаэдров» по сравнению с моноядерными октаэдрическими комплексами, структуры полученных соединений показаны на Рис. 3:  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{H}_2\text{PyT}_3\text{P})_6]^{2+}$  (слева) и  $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_4\{(\mu\text{-pyrazine})\text{Ru}(\text{CO})(\text{ttp})\}_2]_2$  [26].

Причинами устойчивого интереса к кластерам  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  и  $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$  являются уникальные электрохимические и люминесцентные свойства. Ниже приведены примеры, где функционализированные пиридины использовались для контроля физических (электрохимических, фотофизических) свойств кластерных комплексов. Guldi D. модифицировал пиридиновый лиганд с помощью фуллерена для получения ковалентно связанной донорно-акцепторной диады, в которой ядро халькогенида рения выступало в качестве донора, а  $\text{C}_{60}$  – в качестве акцептора (Рис. 4) [27].

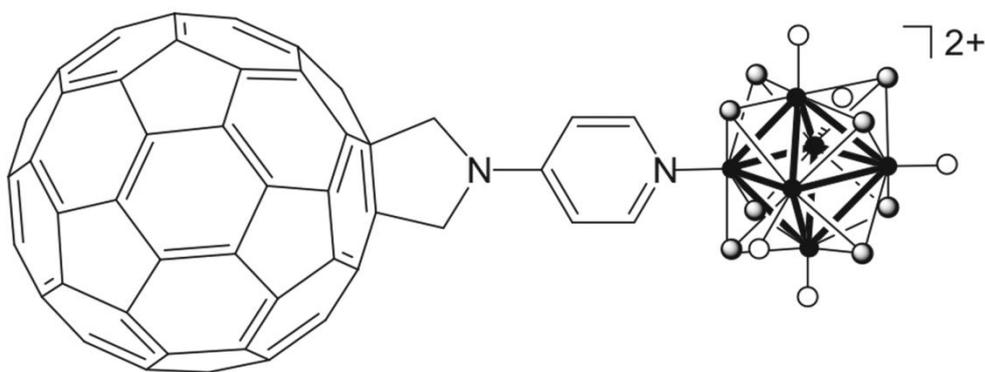


**Рис. 2.** Сверху вниз: *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_4(\text{isonicotinic acid})_2]^{2+}$ ,  
*транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_4(\text{isonicotinic acid})(\text{isonicotinate})]^+$ ,  
*цис*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_4(\text{isonicotinic acid})(\text{isonicotinate})]^+$

Предполагается, что в комплексе  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{N-pyridyl-3,4-fulleropyrrolidine})]^{2+}$  происходит передача фотовозбуждения с кластера на  $\text{C}_{60}$ , что моделирует соответствующий процесс в естественных фотосинтетических системах.



**Рис. 3.** Структура  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{H}_2\text{PyT}_3\text{P})_6]^{2+}$  (слева), схематичная структура  $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_4\{(\mu\text{-pyrazine})\text{Ru}(\text{CO})(\text{ttp})\}_2]_2$  (справа)



**Рис. 4.**  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{N-pyridyl-3,4-fulleropyrrolydine})]^{2+}$

Другой пример, представленный Kitamura N. в работе [28], иллюстрирует тонкую настройку фотофизических свойств кластерного ядра путём контроля разности в энергии между ВЗМО  $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$  и  $\pi^*$ -орбиталью лиганда. Было обнаружено, что 4-фенилпиридиновый лиганд (Phpy) в комплексе  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_5(\text{Phpy})]$ , полученном фотооблучением ацетонитрильного раствора  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]$  в присутствии 4-фенилпиридина, участвует в переносе заряда с металла на лиганд, что приводит к увеличению времени жизни возбуждённого триплетного состояния. Данная работа является подтверждением того, что синтетическая химия вышла на уровень, когда тонкий контроль над физическими свойствами халькогенидных кластеров рения стал возможным.

Ю.В. Миронов и соавторы, в попытке расширить ряд органических линкеров на халькогенидных ядрах рения, разработали оригинальную методику координации нейтральных пиразольных лигандов. Кластер и лиганд смешивают и герметизируют в стеклянной ампуле, после чего нагревают чуть выше температуры плавления органического лиганда. Это первый пример, когда расплав органического соединения используется в качестве растворителя и реагента в реакции замещения лигандов с участием октаэдрических кластеров рения. Нагревание смеси  $Cs_4[Re_6Q_8Br_6]$  ( $Q = S$  или  $Se$ ) и 3,5-диметилпиразола при  $200\text{ }^\circ C$  привело к образованию  $[Re_6Q_8(3,5-Me_2PzH)_6]Br_2 \cdot 2(3,5-Me_2PzH)$  ( $Q = S, Se$ ) [29]. В результате реакции 3,5-диметилпиразола с  $Cs_3[Re_6Q_7Br_7]$  ( $Q = S, Se$ ) образуется комплекс  $[Re_6Q_7O(3,5-Me_2PzH)_6]Br_2 \cdot 3,5-Me_2PzH$  [30]. Последняя реакция является также редким примером замещения внутреннего лиганда  $\mu_3-Br$  в кластерном ядре  $\{Re_6(\mu_3-Q_7Br)\}^{3+}$  на кислород и протекает с образованием нового кластерного ядра  $\{Re_6(\mu_3-Q_7O)\}^{2+}$ . Предполагается, что источником кислорода является вода, содержащаяся в следовых количествах в исходном материале.

К.А. Брылев и др. в работе [31] сообщили о координации бензотриазолат-аниона (БТА). При нагревании гексагидроксикомплексов  $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$  ( $Q = S$  или  $Se$ ) с 1*H*-бензотриазолом при  $150\text{ }^\circ C$  с последующей экстракцией этанолом были получены продукты состава  $K_4[Re_6S_8(BTA)_6] \cdot 3.5EtOH \cdot 4H_2O$  и  $K_{2.75}H_{1.25}[Re_6Se_8(BTA)_6] \cdot 3EtOH \cdot 7H_2O$  (Рис. 5).

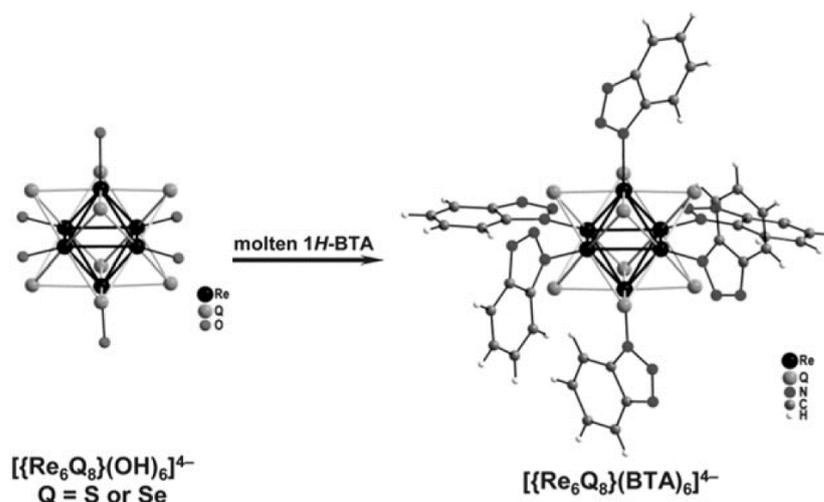


Рис. 5. Образование  $K_4[Re_6S_8(BTA)_6]$  из  $[Re_6S_8(OH)_6]^{4-}$  в расплавленном 1*H*-бензотриазоле

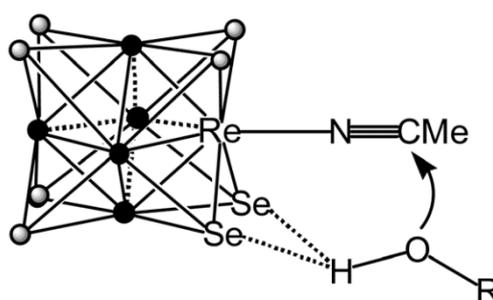
Последний продукт содержит  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(1H\text{-BTA})(\text{BTA})_5]^{3-}$  и  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(1H\text{-BTA})_2(\text{BTA})_4]^{2-}$  в мольном соотношении 3:1. Вероятно, кластерное ядро  $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$  обладает меньшими электроноакцепторными свойствами по сравнению с  $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ , что предположительно является причиной различия состава продуктов. Подкисление водных растворов этих продуктов приводит к осаждению  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(1H\text{-BTA})_4(\text{BTA})_2]$  (Q = S или Se). Данные соединения представляют собой первые водорастворимые халькогенидные кластеры рения, содержащие гетероциклический лиганд, и были специально разработаны для тестирования в биологических системах, поскольку предполагается, что они, благодаря своим фотофизическим свойствам, могут найти применение в фотодинамической терапии или биовизуализации. Оба комплекса поглощаются клетками человека, и в то же время не проявляют выраженного цитотоксического эффекта [31]. К тому же, комплексы проявляют высокую стабильность и не аквагируются в течение длительного периода времени.

#### **1.2.1.2 Образование новых лигандов с помощью активации малых молекул**

Активация малых молекул при координации часто связана с каталитическими процессами, в результате которых субстраты подвергаются трансформации во время их ассоциации с металлоцентром. Хорошо известно, что координация к металлам влияет на электронное строение лигандов, однако их последующая реакционная способность избирательна, и сложно предсказать, в каком направлении произойдёт превращение. Кластерные ядра  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  являются достаточно сильными кислотами Льюиса для активации лигандов к реакциям с нуклеофилами, которые должны происходить быстрее и/или в более мягких условиях, чем для свободных лигандов. В отличие от многих других Льюисовских кислотных центров, халькогенидные кластеры рения относительно устойчивы к воздействию воздуха и воды, что делает их более привлекательными по отношению к другим, менее устойчивым системам. Важно отметить, что на данный момент нет известных примеров трансформации более чем одного эквивалента субстрата (т.е., каталитических процессов). Способность халькогенидных кластеров рения активировать лиганды позволила превращать нитрилы, координированные к ядру  $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ , в различные азотсодержащие лиганды. Таким образом, представилась возможность расширить ряд известных координационных соединений с этим кластерным ядром, не прибегая к реакциям лигандного обмена, которые требуют жёстких условий. Известно, что халькогенидные кластеры рения инертны, для

замещения лигандов, как правило, требуется длительное нагревание. В то же время реакции трансформации лигандов без разрыва координационных связей протекают в более мягких условиях. Ниже представлены примеры реакций, в которых различные анионные и нейтральные нуклеофилы присоединяются к нитрилам, координированным к  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ .

В 2007 году появилось сообщение о тетразолатном комплексе  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{N}_4\text{CCH}_3)](\text{BF}_4)_2$  [32], полученном в результате реакции азидата натрия и координированного ацетонитрильного лиганда. Кластерное ядро селенида рения, выступающее в качестве кислоты Льюиса, активирует координированный ацетонитрил, подвергающийся [2 + 3]-циклоприсоединению с  $\text{N}_3^-$ , и в течение нескольких минут при комнатной температуре образуется комплекс  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-methyltetrazolate})]^+$ . Реакцию можно причислить к т.н. «клик-реакциям» благодаря мягким условиям, высокой скорости, высокому выходу и селективности. В этом же году Orto R. и др. опубликовали работу о получении иминоэфирных комплексов при взаимодействии спиртов с аналогичными ацетонитрильными комплексами [33]. В 2012 году Zheng Z. предложил объяснение преимущественного образования *цис*-изомера, которому благоприятствует образование двойной водородной связи  $\text{Se}\cdots\text{H}-\text{O}$  на стадии инициации между ОН-группой молекулы спирта и двух мостиковых лигандов кластерного ядра (Рис. 6) [34].



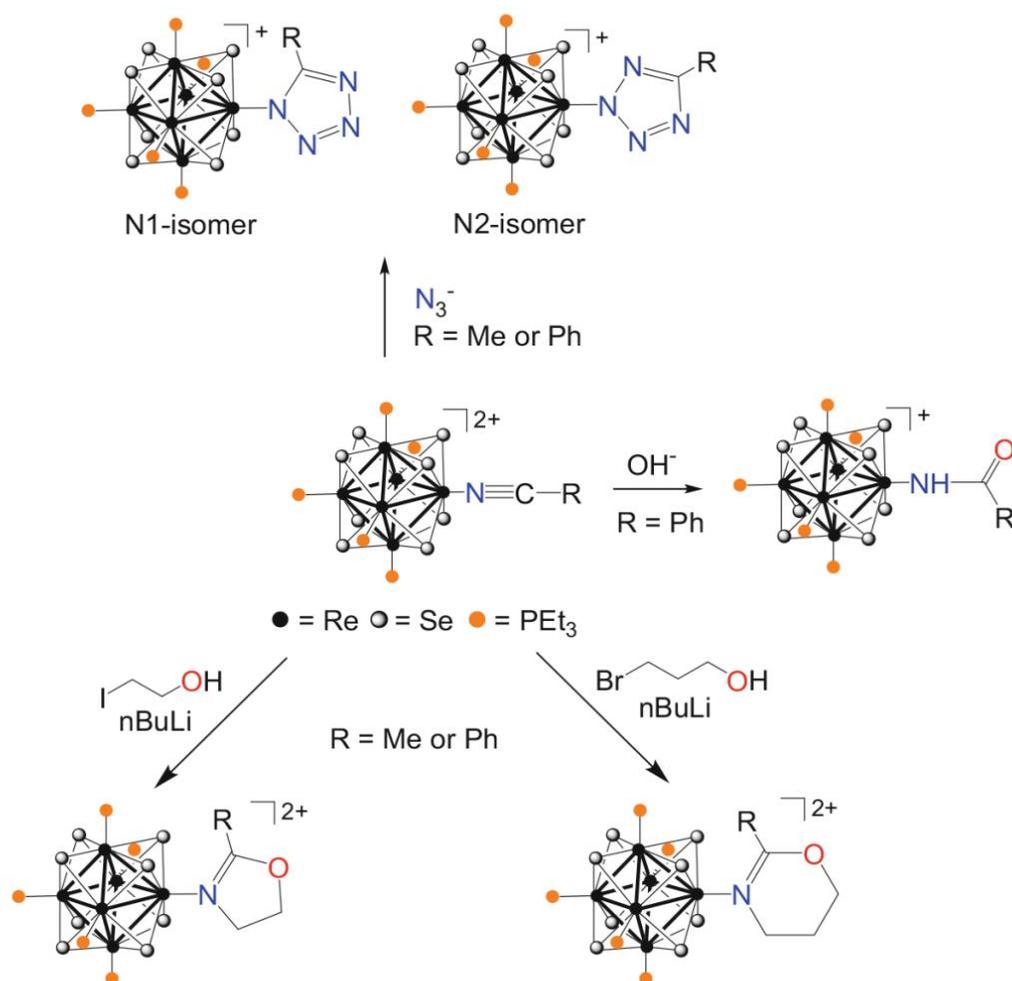
**Рис. 6.** Образование *цис*-изомеров иминоэфирных комплексов

Клик-реакции были распространены на ряд кластерных комплексов с координированной молекулой бензонитрила  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{N}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Y})](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{Y} = \text{H}, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{OCH}_3, \text{COCH}_3$ ), в этой же работе исследованы электрохимические свойства соединений [35]. На Рис. 7 изображены реакции с участием  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{N}\equiv\text{CR})]^{2+}$  и различных нуклеофилов. Координированные молекулы бензонитрилов также подвергаются

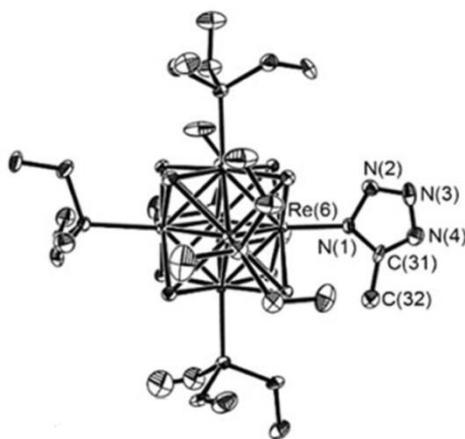
[2 + 3]-циклоприсоединению, однако получается только N2-координированный тетразолатный комплекс  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{N}_4\text{CR})]^+$ . Например,  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(2,5\text{-phenyltetrazolate})](\text{BF}_4)_2$  был единственным продуктом в результате циклизации  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{N}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]^{2+}$  с азидом натрия [32], [35]. Полученные данные не согласуются с реакцией координированного ацетонитрила и азиды натрия, в результате которой образуется N1-координированный изомер  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-methyltetrazolate})]^+$  при комнатной температуре (Рис. 8) и смесь изомеров N1-, N2-  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-methyltetrazolate})]^+$  и  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(2,5\text{-methyltetrazolate})]^+$  в соотношении 50/50 при нагревании, из чего можно сделать вывод о том, что размер заместителя при нитрильной группе влияет на способ координации тетразолатного кольца в конечном продукте. Вариация заместителя в пара-положении фенила оказывает незначительное влияние на окислительно-восстановительные потенциалы продуктов, однако влияет на скорость реакций. Нагревание  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-methyltetrazolate})]^+$  или  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(2,5\text{-methyltetrazolate})]^+$  в присутствии сильной кислоты в ацетонитриле приводит к высвобождению 5-метилтетразола или 5-фенилтетразола и образованию исходного нитрильного комплекса. Дизамещённые тетразолы могут быть далее получены из тетразолатных комплексов с помощью алкилирующих агентов, таких как MeI и BuBr. Даже если на старте имеется всего один изомер тетразолатного лиганда (N1- или N2-), образуется смесь 1,5- и 2,5-дизамещённых тетразолов. Возможные механизмы этого процесса изомеризации обсуждаются. Интересно отметить, что нитрилы, координированные к кластерному ядру селенида рения, не вступают в клик-реакции с органическими азидами, а замещение и последующее фоторазложение приводят к образованию кластерных иминокомплексов, например  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{HN}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3))]^{2+}$  [34].

В 2013 году Szczepura L. и др. сообщили о получении триазолатного комплекса с помощью клик-реакции аналогично синтезу тетразолатного. Отличие было в том, что триазолатный лиганд образовался в результате взаимодействия координированного к кластеру азиды и свободного ацетилена [36]. Получено 3 комплекса состава  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(4,5\text{-bis(methoxycarbonyl)-1,2,3-triazolate})](\text{BF}_4)$  (Рис. 9),  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(4\text{-methoxycarbonyl-5-(1-propanol)-1,2,3-triazolate})](\text{BF}_4)$  и *cis*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_4(4,5\text{-bis(methoxycarbonyl)-1,2,3-triazolate})_2]$ . Существование последнего

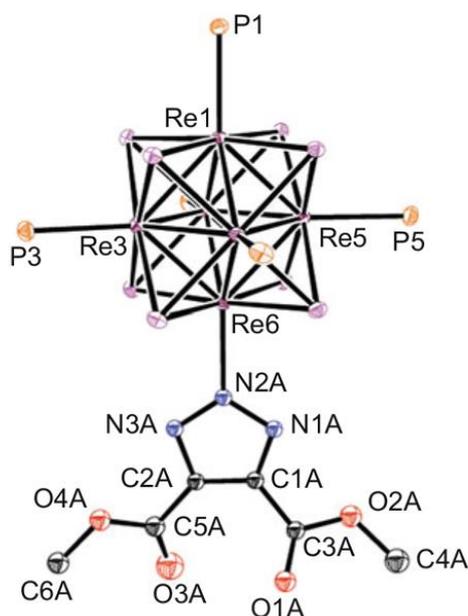
комплекса доказывает предположение о том, что кластеры могут способствовать циклизации нескольких азидных фрагментов с образованием гетероциклического кольца. Реакция триазолатных комплексов с электрофильными реагентами, такими как иодметан и бензилбромид, приводит к образованию свободных триазолов и галогенсодержащих кластерных комплексов, например,  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5\text{X}]^+$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ).



**Рис. 7.** Схематичное представление некоторых клик-реакций с участием лигандов, координированных к кластерному ядру  $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^+$  с образованием тетразолатных, оксазолиновых и оксазиновых колец

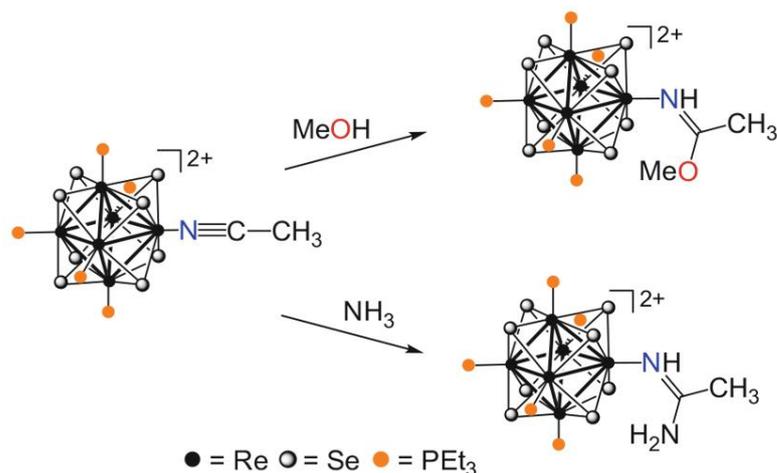


**Рис. 8.** Структуры (а)  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(1,5\text{-methyltetrazolate})]^+$



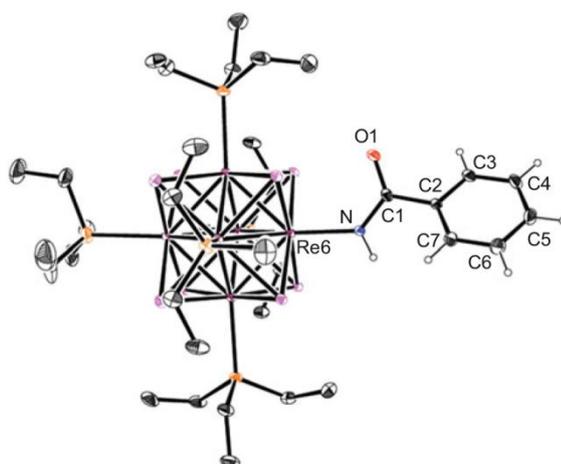
**Рис. 9** Структура  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(4,5\text{-bis(methoxycarbonyl)-1,2,3-triazolate})]^+$

Нитрилы, координированные к кластерному ядру  $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ , вступают в реакцию с аммиаком (Рис. 10б). При этом из  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  и *цис/транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_4(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$  количественно образуются ацетамидиновые комплексы  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3)](\text{BF}_4)_2$  и *цис/транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_4(\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3)_2](\text{BF}_4)_2$  [37]. Как и в реакциях со спиртами, преимущественно получают *цис*-изомеры (Рис. 10а) [33]. Амидиновый лиганд элиминируется в присутствии трифторацетат-аниона, в результате чего образуется трифторацетат амидиния наряду с исходным нитрильным комплексом.



**Рис. 10.** Реакция  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{NCMe})]^{2+}$  а) с метанолом и образованием иминоэфирного лиганда б) с аммиаком и образованием ацетамидинового лиганда

Недавно опубликована статья, подробно описывающая реакции координированных нитрилов с гидроксидом калия и галогенспиртами в присутствии  $n\text{-BuLi}$  [38]. Реакция  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{PhCN})](\text{BF}_4)_2$  с водным раствором гидроксида калия приводит к образованию  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{Ph}(\text{CO})\text{NH})]^+$  (Рис. 11).



**Рис. 11.** Структура  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{Ph}(\text{CO})\text{NH})]^+$

Взаимодействие нитрильных комплексов с  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$  и  $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$  (*in situ*) приводило к формированию оксазиновых и оксазолиновых комплексов. В результате получено 4 новых комплекса с различными гетероциклическими лигандами: 2-метилоксазолином, 2-фенилоксазолином, 2-метилоксазином и 2-фенилоксазином. Стоит отметить, что продукт  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(2\text{-phenyloxazine})](\text{SbF}_6)_2$  может быть

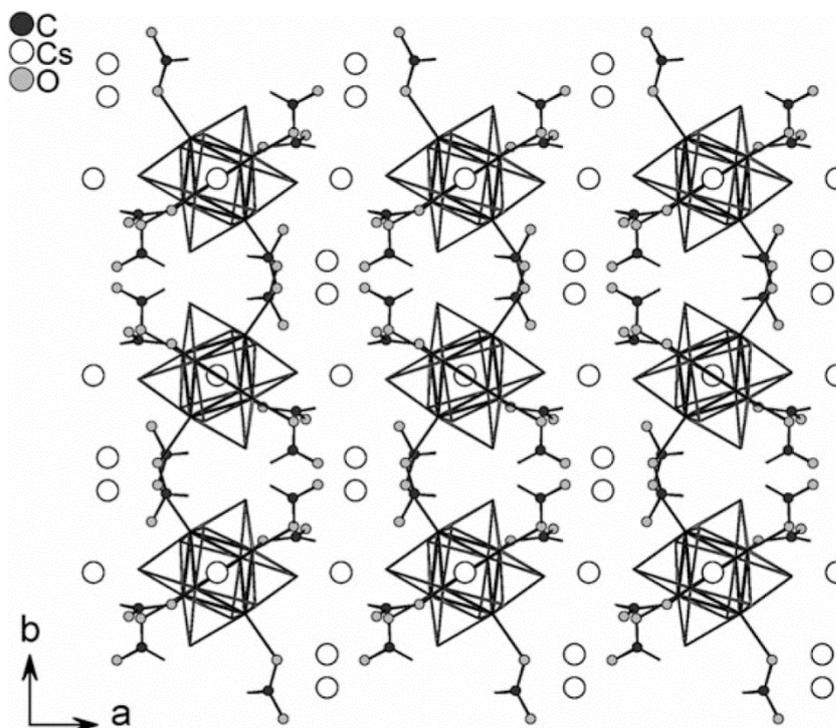
выделен только в отсутствии света. Хранение комплекса при нормальных условиях приводит к отщеплению 2-фенилоксазина; это первый известный случай элиминирования лиганда без добавления каких-либо реагентов в мягких условиях. Было показано, что нагрев и УФ-излучение способствуют отщеплению лигандов других оксазиновых и оксазолиновых колец, а по лабильности координированные лиганды образуют ряд: фенилоксазин < фенилоксазолин < метилоксазин < метилоксазолин, из чего можно сделать вывод, что энергия связывания лиганда с металлом зависит как от стерических, так и от электронных факторов. При элиминировании лигандов наблюдается образование исходных нитрильных кластерных комплексов, что указывает на потенциальную возможность создания каталитических циклов.

### 1.2.2 O-, S-донорные лиганды

Первый ренийвый гексааквакомплекс  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  был описан в 1998 году Фединым В.П. и Сайксом А. [39]. Позднее появилось сообщение о смешанных аква/гидроксиокомплексах – сопряжённых основаниях Бренстеда по отношению к  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Первый из них,  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , был получен реакцией  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]$  с избытком водного гидроксида натрия в ацетоне [40], затем последовали сообщения о  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , которые синтезировались из полимера  $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$  и  $\text{KOH}$  [41]. Как и в случае с моноядерными комплексами, соотношение  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  в координационной сфере зависит от pH среды. К.А. Брылев и др. исследовали превращения водных растворов гексагидроксиокомплексов  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4+}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) в широком диапазоне значений pH. Понижение pH приводит к последовательному протонированию гидроксогрупп вплоть до гексааквакомплекса; при этом были выделены фазы следующего состава:  $\text{K}_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$  [46], [42]. Есть и примеры комплексов, содержащих смешанные апикальные лиганды: гидроксид/вода с цианидным лигандом (или цианидом, связанным с другим атомом металла), или лигандом на основе пиридина, например,  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4+}$  и  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_2(4,4'\text{-bipy})_4]$  [24], [43]. Уникальная особенность этих комплексов состоит в том, что образуются водородные связи с координированными аква- или гидроксолигандами, а также с сольватной водой. Гидроксолиганды относительно лабильны, так как легко замещаются на галогениды, а также могут выступать в качестве мостиковых при образовании

координационных полимеров с ионами щелочноземельных металлов [41], [44]. Координированные к ядру  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$  карбоксилаты (которые всегда выступают в монодентатной функции) немногочисленны и получаются взаимодействием гидроксокомплексов с карбоновыми кислотами. Гексакарбоксилатные кластеры были получены при использовании гексагидроксокластеров в качестве исходных материалов. Например, реакция  $\text{M}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}^+$  или  $\text{Cs}^+$ ) с муравьиной кислотой приводила к образованию  $\text{M}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]$ , структура которого показана на Рис. 12.  $^1\text{H}$ -ЯМР указывает на образование формиат-аниона сразу после растворения  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]$  в  $\text{D}_2\text{O}$ , и концентрация формиата постепенно растёт, в то время как образуется смесь продуктов с общей формулой  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{D}_2\text{O})_n(\text{HCOO})_{6-n}]^{n-4}$  [45]. Дальнейшее замещение карбоксилатных лигандов приводит к осаждению нейтрального  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})(\text{HCOO})]$ . Реализован синтез комплекса  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_5\text{L}]$  ( $\text{L} =$  амфифильный диблок-сополимер  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{CH}_2\text{CONH-GlyPheLeuGlyPheLeu-COO}^-$ , координированный карбоксильной группой к кластерному ядру). Он и его селеновый аналог проникают через клеточные мембраны и концентрируются в цитоплазме и ядре, не проявляя острого цитотоксического эффекта. Эксперимент проводился на клетках HeLa (клетки эпителиальной аденокарциномы шейки матки человека) [46]. Вышеперечисленные свойства указывают на возможность использования кластеров рения в качестве диагностических или терапевтических агентов, однако водные растворы карбоксилатных комплексов недостаточно стабильны, что ограничивает их потенциал. Для лучшего понимания химии замещения лигандов в подобных комплексах были проведены реакции с участием  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$  и различных пиридиновых лигандов [47]. Реакция с 4-*трет*-бутилпиридином (ТВР) привела к образованию *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$ . Считается, что объёмные *трет*-бутильные группы предотвращают агрегацию и обеспечивают протекание реакции без побочных продуктов. В отличие от замещения галогенидных лигандов в  $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{X}_6]^{4-}$  на триэтилфосфин, селективность процесса обеспечивается низкой растворимостью нейтральных молекул, которые осаждаются из водного раствора. Авторы работы описали общую процедуру, с помощью которой можно получить различные кластеры состава *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_4(\text{OH})_2]$  ( $\text{L} =$  нейтральный лиганд). Интересно, что реакция *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4(\text{OH})_2]$  с производными 3,4,5-тригидроксибензойной (галловой) кислоты приводит к образованию *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{TBP})_4(3,4,5\text{-tris(methoxy)benzoate})_2]$  и

*транс*-[Re<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>(TBP)<sub>4</sub>(3,4,5-tris(octyloxy)benzoate)<sub>2</sub>]; эти производные галловой кислоты использовались для получения жидкокристаллических материалов [47].



**Рис. 12.** Кристаллическая структура Cs<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(HCOO)<sub>6</sub>] с чередованием катионных и анионных слоёв, параллельных плоскости bc

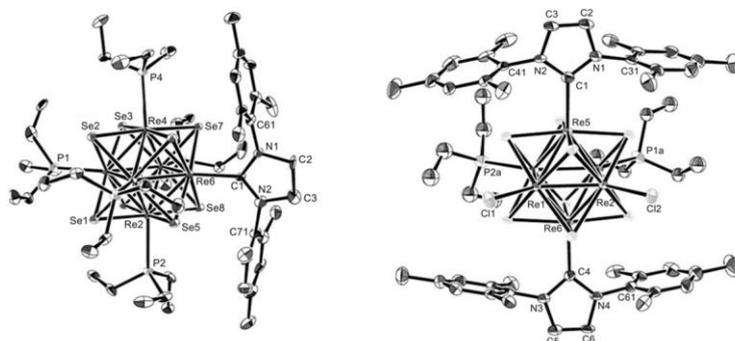
Единственным известным примером координации сульфатного лиганда является [Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OTs)](OTs), полученный реакцией [Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>5</sub>I]I с *n*-толуолсульфонатом (OTs) серебра [48]. Сульфатные лиганды обладают слабой координирующей способностью, и потому данный комплекс используется в качестве стартового соединения для синтеза других кластеров. Известно несколько халькогенидных комплексов рения, содержащих алкоксидные лиганды: описан синтез и структуры моно-алкоксидных комплексов [Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OMe)](PF<sub>6</sub>) и [Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OPh)](PF<sub>6</sub>) [63], [64]. Метоксильный комплекс получен при взаимодействии [Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(py)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> с метилатом натрия, а фенокси-комплекс получен реакцией [Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OMe)](PF<sub>6</sub>) с фенолом.

### 1.2.3 С-донорные лиганды

Цианид, безусловно, является наиболее распространённым С-донорным лигандом, включённым в октаэдрические кластеры рения {Re<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>}<sup>2+</sup>. Поскольку цианид является псевдогалогенидом, мы не будем углубляться в эту область; напротив, внимание будет уделено более «органическим» лигандам, таким как карбены и карбонилы. На

удивление, металлорганических комплексов на основе октаэдрических кластеров крайне мало. Zheng Z. и др. впервые координировали карбонильные лиганды к ядру  $\{Re_6Se_8\}^{2+}$ . Синтез включал в себя взаимодействие  $[Re_6Se_8(PEt_3)_xI_{6-x}]^{x-4}$  ( $x = 4, 5$ ) с  $AgSbF_6$  в растворе хлористого метилена, насыщенного CO, с образованием  $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(CO)](SbF_6)_2$  и *цис*- и *транс*- $[Re_6Se_8(PEt_3)_4(CO)_2](SbF_6)_2$ , соответственно [49], [50]. Интересный факт, что частота колебаний CO смещается к меньшим волновым числам после координации, что должно указывать на определенную степень дативного  $\pi$ -связывания Re-CO. Что касается реакционной способности координированного карбонила, в работе [34] кратко упомянуто, что метиллитий реагирует с  $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(CO)](SbF_6)_2$  с образованием соответствующего ацильного комплекса.

Включение других C-донорных лигандов, таких как карбены, в кластеры переходных металлов весьма ограничено по сравнению с химией моноядерных комплексов. Szczepura L. и др. в 2015 году сообщили о синтезе  $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(SIMes)](OTs)_2$ , *транс*- $[Re_6Se_8(PEt_3)_4(SIMes)_2](OTs)_2$ , и  $[Re_6S_8(PEt_3)_2(SIMes)_2Cl_2]$  (SIMes = 1,3-(димезитил)имидазол-4,5-дигидро-2-илиден, IMes = 1,3-бис(димезитил-имидазол-2-илиден) (Рис. 13) [51].



**Рис. 13.** Структуры  $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(SIMes)]^{2+}$  (слева) и  $[Re_6S_8(PEt_3)_2(IMes)_2Cl_2]$  (справа)

Соединения представляют собой первые примеры гексаядерных кластерных комплексов, содержащих N-гетероциклический карбен как лиганд. Первоначально в качестве стартового соединения для синтеза  $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(SIMes)]^{2+}$  использовался  $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(OTs)](OTs)$ ; впоследствии обнаружили, что 1,3-(димезитил)имидазол-4,5-дигидро-2-илиден (SIMes) способен замещать напрямую иодидный лиганд в  $[Re_6Se_8(PEt_3)_5I]^+$ . Это единственный пример замещения галогенида, координированного к  $\{Re_6Q_8\}^{2+}$  в мягких условиях - без нагревания, использования солей серебра (I) или

фотооблучения. Преимущество  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_2(\text{IMes})_2\text{Cl}_2]$  состоит в наличии потенциально реакционноспособных галогенидных лигандов. Длина связи Re-C (2,22 Å) существенно превышает длину связи Re-CO в карбонилсодержащих кластерах (2,04 Å). Был синтезирован единственный известный на момент начала работы изонитрильный комплекс  $[\text{Re}_8\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{C}\equiv\text{NPh})](\text{SbF}_6)_2$  [69].

### 1.3 Кластеры на основе $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$

#### 1.3.1 N-донорные лиганды

Shriver D. и соавторы описали реакцию  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OTf})_6]$  ( $\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3$ ) с 4,4'-бипиридином в процессе синтеза микропористого ксерогеля и с 4-винилпиридином при получении полимерных материалов [52], [53]. Однако первый дискретный молибденовый галогенидный кластер, содержащий N-донорный лиганд, который в свою очередь не являлся псевдогалогеном, получили спустя десять лет Perrin C., Astruc D. и др.;  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{L}_6](\text{OTf})_4$  (L = пиридин, 4-*трет*-бутилпиридин, 4-винилпиридин, и новые дендримерные производные на основе замещенного пиридина 3,3'- $\{\text{CH}_2\text{O}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3\}_2\text{py}$ ) были синтезированы реакцией соответствующих гексатрифлатных кластерных комплексов с избытком пиридинового лиганда. В другом сообщении подробно описывается получение аналогичных иодидных кластеров  $[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{L}_6](\text{OTf})_4$  (L = пиридин, 4-*трет*-бутилпиридин, 4-винилпиридин) и монозамещенных производных  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}\text{L}]$  (L = 4-*трет*-бутилпиридин, 4-винилпиридин и дендримеры на основе пиридина) [54].  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{py})_6](\text{OTf})_4$  ограниченно растворим в органических растворителях, что затрудняет работу с ним. Кроме того, исследования свойств комплекса показали, что он достаточно стабилен на воздухе и в ацетоне даже на свету, но разлагается в метаноле и воде [55]. Преимущество пиридиновых лигандов, содержащих различные функциональные группы, состоит в том, что эти группы вводятся в кластер путем простых реакций замещения в координационной сфере кластера. Например,  $[\text{Ru}(\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-C}\equiv\text{C-4-pyridinyl}))]$  и 1-ферроценил-2-(4-пиридил)ацетилен были координированы к  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OTf})_6]$  с образованием светочувствительных кластеров, окружённых металлоорганическими фрагментами (Рис. 14) [54], [56]. Дендримеры на основе кластерных ядер были получены реакцией  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{OTf})_6]$  (X = Br, I) с различными монопиридиновыми дендронами. Кажется удивительным, но за исключением вышеперечисленных соединений, другие примеры пиридинсодержащих галогенидных молибденовых

кластерных комплексов не известны. Это может быть связано с низкой растворимостью и пониженной стабильностью этих кластерных комплексов по сравнению с  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}$ -кластерными аналогами.

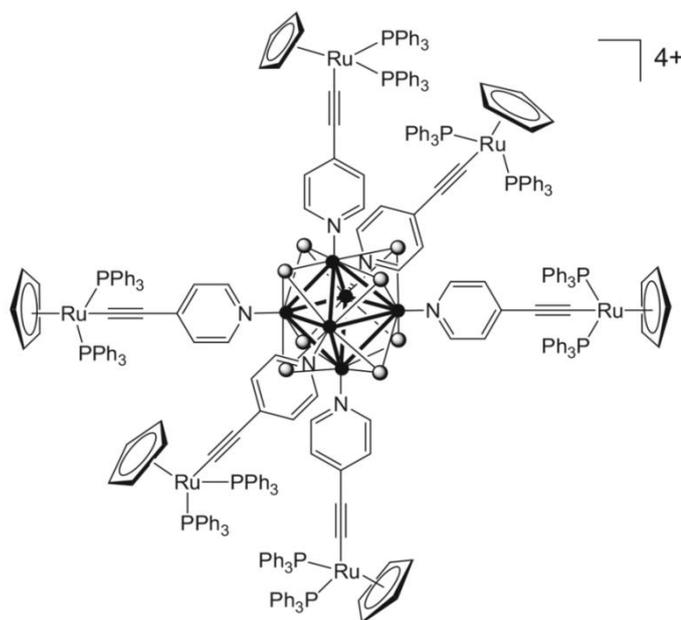
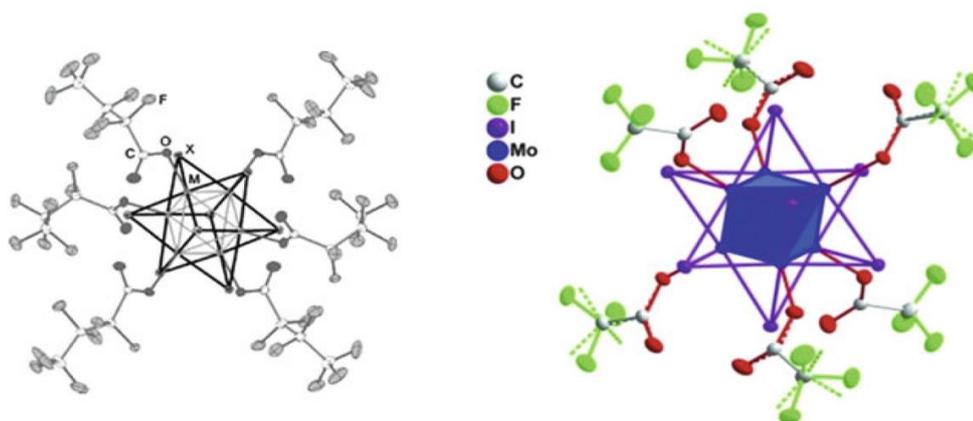


Рис. 14. Схематичное представление  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\mu\text{-py-C}\equiv\text{C-RuCp}(\text{PPh}_3)_2)_6]^{4+}$

### 1.3.2 O- и S- донорные лиганды

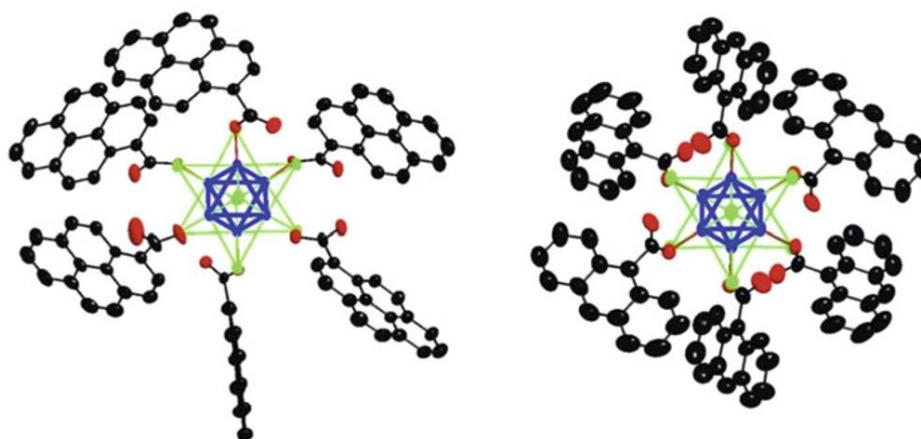
Карбоксилатные лиганды, напротив, стали широко распространёнными апикальными лигандами в химии галогенидных кластеров молибдена в отличие от химии аналогичных халькогенидных кластеров рения. Наиболее удобная синтетическая методика включает в себя взаимодействие  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) с карбоксилатами серебра (I), поскольку образование малорастворимых галогенидов серебра служит движущей силой реакции. Есть и другой путь синтеза карбоксилатных комплексов, который заключается в замещении метоксильных лигандов  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OMe})_6]$  свободными карбоновыми кислотами. Основным преимуществом этого метода является то, что метанол, образующийся в результате реакции, легко удаляется из реакционной среды, что упрощает процесс очистки. В исследованиях, обсуждаемых в литературном обзоре, использовались оба вышеописанных синтетических метода. Первым примером карбоксилатсодержащего кластерного комплекса  $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$  является комплекс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ , который был получен из исходного гексагалогенидного кластера и трифторацетата серебра (I) [57]. Попытки замещения трифторацетатных лигандов в  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{2-}$  в реакции с акрилатом натрия привели к неполному

замещению и выделению смеси комплексов  $(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8(CF_3COO)_{6-n}(CH_2=CHCOO)_n]$ . Исследование ряда галогенидных комплексов молибдена, содержащих гептафторбутиратные  $(C_3F_7COO^-)$  лиганды, привело к открытию, что  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(C_3F_7COO)_6]$  (Рис. 15, слева), обладает рекордными фотофизическими свойствами ( $\Phi_{em} = 0.59$   $\tau_{em} = 303$  мкс в  $CH_3CN$ ) не только по сравнению с соответствующими хлоридным и бромидным молибденовыми кластерами, но и во всём семействе изоэлектронных (24 кластерных скелетных электрона) октаэдрических галогенидных и халькогенидных кластеров молибдена, вольфрама и рения. Кроме того стало известно, что модификация апикальных лигандов позволяет регулировать фотофизические характеристики этих люминесцентных кластерных комплексов, в первую очередь, длину волны долгоживущей эмиссии (фосфоресценции) [58]. Данные результаты вдохновили Kirakci K. и др. на синтез трифторацетатного иодидного кластера  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(CF_3COO)_6]$  (Рис. 15, справа) и проведение сравнительного анализа окислительно-восстановительных свойств и возбуждённых состояний с соответствующими шестью комплексами  $(Bu_4N)_2[Mo_6X_8(CF_3COO)_6]$  и  $(Bu_4N)_2[Mo_6X_{14}]$  ( $X = Cl, Br, I$ ) [59], [60]. Обнаружено, что комплексы  $(Bu_4N)_2[Mo_6Br_8(CF_3COO)_6]$  и  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(CF_3COO)_6]$  показывают длительные времена жизни возбуждённых состояний и высокие выходы образования синглетного кислорода. Тем не менее, утверждение авторов о количественном квантовом выходе (100%) у  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(CF_3COO)_6]$  при независимой проверке не нашло подтверждения [64].



**Рис. 15.** Структуры  $[Mo_6Cl_8(C_3F_7COO)_6]^{2-}$  (слева) и  $[Mo_6I_8(CF_3COO)_6]^{2-}$  (справа)

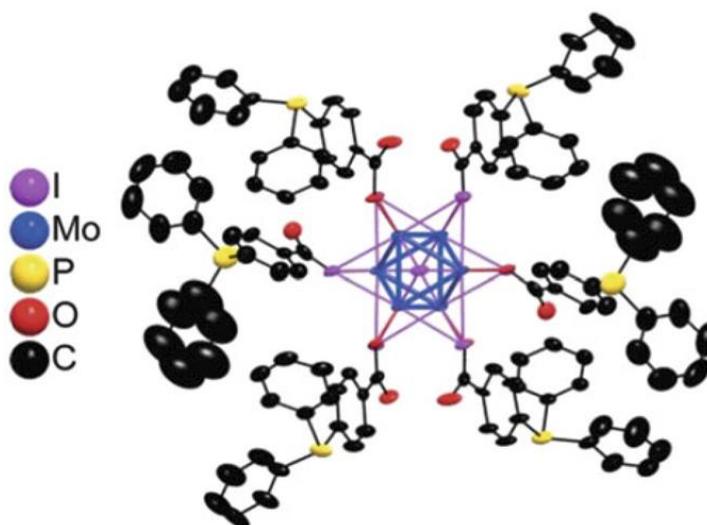
Октаэдрические кластеры молибдена, как правило, показывают относительно низкие молярные коэффициенты поглощения, что является недостатком, поскольку в условиях практического применения необходимы достаточно высокие их концентрации. Для решения этой проблемы была использована координация с ароматическими карбоксилатами, которые предположительно могут действовать как «антенны» и передавать поглощённую энергию на кластерное ядро, вызывая более интенсивную фосфоресценцию. Так, реакция  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OMe})_6]$  с карбоновыми кислотами ряда антрацена и пирена привела к образованию  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(1\text{-pyrene-COO})_6]$  и  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(9\text{-anthracene-COO})_6]$  (Рис. 16) [61].



**Рис. 16.** Структуры  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(1\text{-pyrene-COO})_6]^{2-}$  (слева) и  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(9\text{-anthracene-COO})_6]^{2-}$  (справа)

Присоединение сильно поглощающих хромофоров, таких как антрацен и пирен, к карбоксилатному лиганду действительно увеличило коэффициенты молярного поглощения и усилило фосфоресценцию в случае  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(1\text{-pyrene-COO})_6]^{2-}$ , однако квантовый выход для  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(9\text{-anthracene-COO})_6]^{2-}$  значительно уменьшился по сравнению с  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  ( $\Phi = 0.02$  и  $1.0$ , соответственно), что указывает на наличие тонкого баланса излучательных и безызлучательных путей снятия первичного возбуждения.  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(1\text{-Ad-COO})_6]$  (синтезирован из  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OMe})_6]$  и адамантанкарбоновой кислоты) был включён в пленки и наночастицы [62]. Данный комплекс является первым известным радиолуминесцентным октаэдрическим комплексом, способным к продуцированию синглетного кислорода под действием рентгеновского излучения, что открывает потенциал его применения в рентгеновской фотодинамической терапии и для сенсбилизации в биологических системах. Однако карбоксилатные комплексы неустойчивы в воде при физиологических значениях pH и

разрушаются с образованием нерастворимых аква-гидрохсокомплексов, которые, как известно, являются токсичными после агрегации и не обладают флуоресценцией. Kirakci K. и др. попытались проэксплуатировать идею использования лигандов, образующих соединения включения с макроциклами, которые обеспечили бы гидрофобное окружение кластера для его стабилизации. С этой целью были синтезированы кластеры, содержащих *closo*-дикарборан C-карбоксилаты:  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(1\text{-OOC-1,2-}closo\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(1\text{-OOC-1,7-}closo\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})_6]$  и  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(1\text{-OOC-1,12-}closo\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})_6]$ , карборанильные фрагменты которых способны к включению в  $\beta$ -циклодекстрин, данные соединения оставались стабильными в течение 14 дней [63]. Другой интересный пример включает в себя координацию бензоатного лиганда, содержащего дифенилфосфиновый заместитель в пара-положении,  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OOC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_6]$  (Рис. 17). Атом фосфора сохраняет способность донировать неподелённую пару на другой металлоцентр, что позволяет в принципе формировать координационные полимеры. Группа Kirakci K. использовала палладиевые катализаторы в реакциях кросс-сочетания для синтеза координационных полимеров [64].

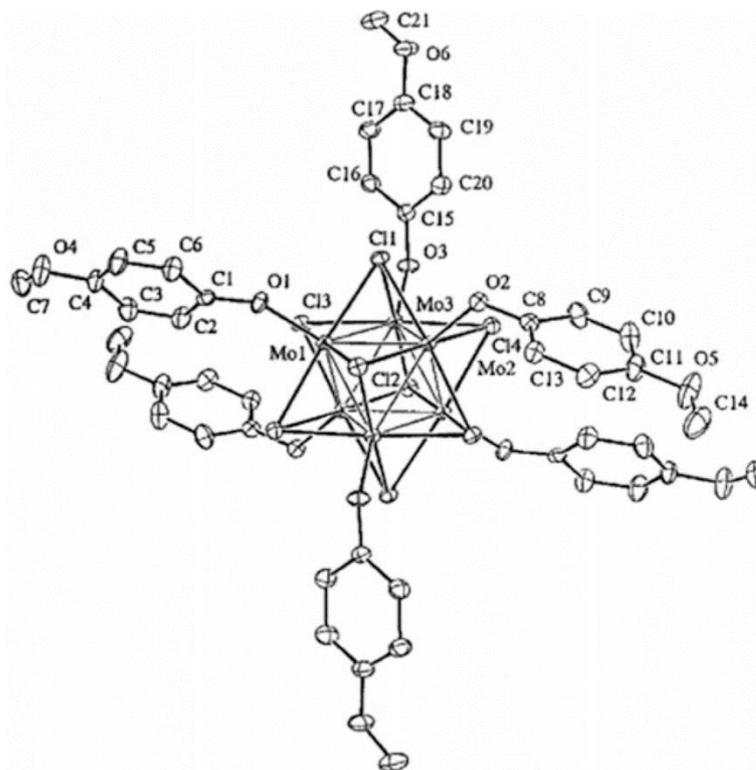


**Рис. 17.** Структура  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OOC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_6]^{2-}$

Множество кластерных комплексов, содержащих различные карбоксилатные лиганды, были синтезированы и изучены для того, чтобы убедиться в наличии линейных корреляций между кислотностью карбоновой кислоты и такими характеристиками кластерного комплекса, как длина волны эмиссии и потенциалы полуволн окисления и восстановления. Получено две серии кластеров:  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{RCOO})_6]$  ( $\text{RCOO} =$

ацетат, пивалат,  $\alpha$ -фуранкарбоксилат, бензоат, 3,5-диметилбензоат, перфторбензоат, 3,5-динитробензоат, 1-нафтоат и перфторпропионат) и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{RCOO})_6]$  ( $\text{RCOO} =$  ацетат, пивалат,  $\alpha$ -фуранкарбоксилат, 3,5-диметилбензоат, перфторбензоат, 3,5-динитробензоат, 1-нафтоат, 4-нитробензоат, 4-цианобензоат, 3,5-диметилбензоат и 4-метоксибензоат), которые были полностью охарактеризованы структурно, описаны их электрохимические и фотофизические свойства [65], [66]. Стоит отметить, что на основе полученной информации о влиянии терминальных лигандов на фотофизические или физико-химические свойства октаэдрических кластеров уже начали разрабатываться материалы, включающие в себя подобные кластеры, для конкретных целей (жидкокристаллические материалы, рентген-индуцируемая фотодинамическая терапия) [67], [68].

Существуют единичные примеры галогенидных кластеров молибдена, содержащих алкоксидные лиганды. Shriver D. и др. использовали кластеры  $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$  в качестве строительных блоков при создании надмолекулярных матриц и в присутствии 4-гидроксibenзамида синтезировали  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2)_6]$  [69]. Добавление 2.2.2-криптана в реакцию приводит к кристаллизации  $(\text{cryptNa})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2)_6]$ , в котором присутствуют водородные связи между органической и неорганической частью. Авторы занимались изучением гибридных дендримеров, координированных к галогенидным кластерам молибдена (в т.ч. с лигандами на основе фенолятов), которые могли бы проявить интересные электрохимические и фотофизические свойства. Получены различные дендримеры на основе фенола, содержащие 0–2 разветвлённых цепи, координированные к ядру  $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$  [70]. Синтез включал в себя реакцию  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OMe})_6]$  с различными дендримерами, в ходе которой происходило депротонирование замещённых фенолов за счёт метоксидного лиганда. Структура аниона  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(n\text{-methoxyphenolate})_6]^{2-}$  показана на Рис. 18; это кластер, содержащий нульмерный разветвлённый лиганд-дендрон. Эти кластерные дендримеры могут использоваться для катализа и для контроля переноса электронов. Осуществлена координация дендримерных фенолятных лигандов  $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{Fc}\}_3)$  к  $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$  с получением октадецилферроценильного дендримера, способного распознавать аденозилтрифосфат-дианион ( $\text{ATP}_2$ ) [56].



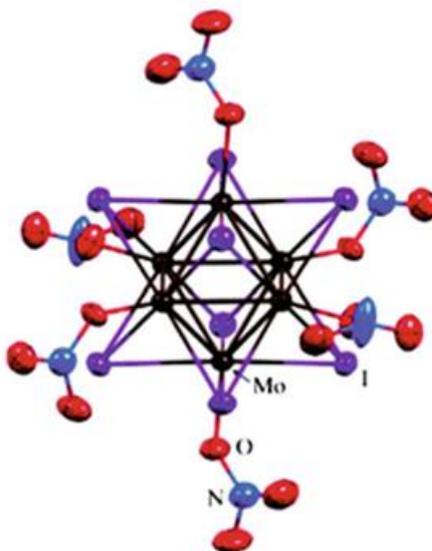
**Рис.18.** Структура  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_6]^{2-}$

Соколов М.Н. и др. синтезировали два нитрофенолятных кластерных комплекса,  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(4\text{-nitrophenolate})_6]$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(2,4\text{-dinitrophenolate})_6]$ , которые обладают яркой люминесценцией в красной области [71]. Данные соединения получены из  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$  с использованием серебряных солей 4-нитрофенолята и 2,4-динитрофенолята. Кластерные комплексы имеют высокие молярные коэффициенты поглощения, что свидетельствует о сильном электронном взаимодействии кластер-лиганд, что влияет на интенсивность полосы излучения. Несмотря на то, что эти комплексы обладают интенсивной люминесценцией, их квантовые выходы и времена жизни возбужденных состояний уступают таким рекордсменам, как  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  [58] и  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{2-}$  [59].

Получение сульфатных комплексов обусловлено желанием синтезировать соединения со слабокоординирующими лигандами, которые в дальнейшем можно использовать в качестве исходных материалов для синтеза других кластерных комплексов. Shriver D. и др. впервые описали комплексы  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OTf})_6]$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OTs})_6]$  с трифлатным (OTf) и тозилатным (OTs) лигандами, а также провели исследования по их замещению [14], [72]. В одном из недавних исследований сообщается о синтезе полного ряда галогенидных комплексов молибдена с тозилатом (OTs) и бензолсульфонатом

(PhSO<sub>3</sub>); (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(OTs)<sub>6</sub>] и (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(PhSO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (X = Cl, Br, I) [73], [74]. Соединения получены в ацетоне при взаимодействии тозилата или бензолсульфоната серебра с галогенидными кластерами молибдена (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub>], изучены их электрохимические и фотофизические свойства. В работе 2017 года сообщается о получении и изучении (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(OTf)<sub>6</sub>] наряду с некоторыми галогенидными кластерами вольфрама, содержащими трифлатные лиганды [75]. Циклические вольтамперограммы показали, что замена апикальных галогенидных лигандов на сульфонатные повышает устойчивость кластерного комплекса к окислению. Кроме того, кластеры с иодидными мостиковыми лигандами, [Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(sulfonate)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, проявляют превосходные люминесцентные свойства (более длительное время жизни возбужденного состояния и более высокие квантовые выходы) по сравнению с [Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(sulfonate)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (X = Br, Cl) и кластерами молибдена, содержащими карбоксилатные лиганды (кроме перфторированных). Однако комплексы с сульфонатными лигандами лабильны к реакциям сольволиза даже в умеренно координирующих растворителях и лучше подходят в качестве исходных соединений для координации более донорных лигандов. Кроме того, были получены нитрато- (NO<sub>3</sub>) и нитрито- (ONO) комплексы галогенидных кластеров молибдена (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (X = Cl, Br, I) [76], [77] и (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (X = Cl, Br) [76]. Они получены при добавлении нитрата или нитрита серебра к (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub>], определена кристаллическая структура солей A<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (A = Bu<sub>4</sub>N, AsPh<sub>4</sub>; X = Cl, Br, I) и (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]. На Рис. 19 показана структура аниона [Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.

Фотофизические исследования показали, что (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] обладает самым высоким квантовым выходом (Φ<sub>em</sub> = 0.59) и наибольшим временем жизни возбуждённого состояния (τ = 303 мкс) из всех ранее описанных металлокластерных комплексов с неорганическим лигандным окружением. Нитратные лиганды, как и сульфонатные, лабильны, что вызывает интерес для использования таких комплексов в качестве прекурсоров для синтеза новых кластеров. Авторы продемонстрировали это в работе [77], получив новые люминесцентные материалы с координированными тиол-функционализированными полистирольными микросферами.



**Рис. 19.** Структура  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]^{2-}$

Два фосфиноксидных лиганда были координированы к кластерному ядру  $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$  с образованием нейтральных комплексов  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OPEt}_3)_2\text{Cl}_4]$  и  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OP}(n\text{-Pr})_3)_2\text{Cl}_4]$  [78]. Использовался способ, аналогичный получению фосфиновых кластеров  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_4]$  [79] реакцией  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  с соответствующими фосфиноксидами. Кроме того, показано, что в комплексах  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_4]$  ( $\text{R} = \text{Et}$  и  $n\text{-Pr}$ ) фосфиновые лиганды подвержены окислению  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а также  $\text{Me}_3\text{NO}$ . Реакция с  $\text{Me}_3\text{NO}$  стала неожиданной, поскольку даже свободные фосфины не реагируют с этим окислителем. Вероятно, координация способствует окислению фосфинового лиганда. Насколько известно, это единственный пример, когда координация к кластерному ядру галогенида молибдена существенно изменяет реакционную способность лиганда таким образом.

Хорошо известно, что анионы  $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) подвержены гидролизу, но большинство работ в этой области выполнено в 60-е годы [14]. Стоит упомянуть лишь две недавние работы. Первая включает структурную характеристику трёх новых кластерных иодидов молибдена,  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2, 12, 14$ ) [80], которые были получены путём контролируемого гидролиза  $[\text{K}(\text{diglyme})(\text{NCCCH}_3)_2][\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$  в буферных растворах тетрабората натрия. Второе исследование касается конденсации двух кластеров  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  через общий оксидный мостик в апикальных позициях, что для данного семейства кластеров обнаружено впервые. В процессе перекристаллизации  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$  из влажной смеси ацетон/диэтиловый эфир образовались монокристаллы минорного продукта,  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[(\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_5)_2(\mu_2\text{-O})]$  [81]. Несмотря на то,

что авторам не удалось оптимизировать условия синтеза, данное исследование можно считать пионерским, так как оно указывает на возможность получения олигомерных производных, в которых кластерные ядра связаны между собой одноатомными мостиковыми лигандами.

Первым примером координации S-донорного лиганда служит  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SPh})_6]$ , синтез которого можно осуществить по двум альтернативным методикам: по реакции  $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OMe})_6]$  с тиофенолом и по реакции  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  с  $\text{NaSPh}$  [82]. Ряд тиолатных лигандов был расширен в работе [83], что включало в себя получение  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SR})_6]^{2-}$  ( $\text{SR} =$  этилтиолат, н-бутилтиолат, бензилтиолат, 3-индолилтиолат). Структуры  $(\text{PPN})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SEt})_6] \cdot \text{Et}_2\text{O}$  и  $(\text{PPh}_3\text{Me})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2$  представлены на Рис. 20. Авторы работы [84] обнаружили, что комплексы с тиолатными заместителями  $[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8(\text{SR})_6]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}, \text{Ph}, \text{Bn}$ ) проявляют люминесценцию в красной области.  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8(\text{SPh})_6]$  показал наибольшее время жизни возбуждённого состояния (26 мкс при 296К). Реакция  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SEt})_6]$  с другими тиолами приводит к замещению тиолатного лиганда: с бензилтиолом образуется  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_6]^{2-}$ . Кроме того,  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SEt})_6]$  подвергается реакции с электрофильными реагентами, например,  $\text{MeI}$  и  $\text{HCl}$  с получением  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-} + \text{EtSMe}$  и  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ , соответственно.

Поведение тиолатных лигандов в координационной сфере  $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$  напоминает химию тиолатных лигандов, координированных к серосодержащим кластерам железа [78]. Поскольку бромидные и иодидные кластеры молибдена с фторированными карбоксилатами проявляют интенсивную люминесценцию в красной области и длительные времена жизни возбуждённых состояний, возник интерес к исследованию кластерных комплексов с фторированными тиолатными лигандами. Первый такой комплекс -  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]$  – синтезирован М.Н. Соколовым и др. по реакции  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$  и серебряной соли 2,3,5,6-тетрафтортиолата [85]. Данный тиолатный комплекс проявил яркую фосфоресценцию в красной области ( $\lambda_{\text{em}} = 726$  нм), квантовый выход люминесценции ацетонитрильного раствора  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]$   $\Phi = 0.13$ , время жизни -  $\tau_{\text{em}} = 179$  мкс.

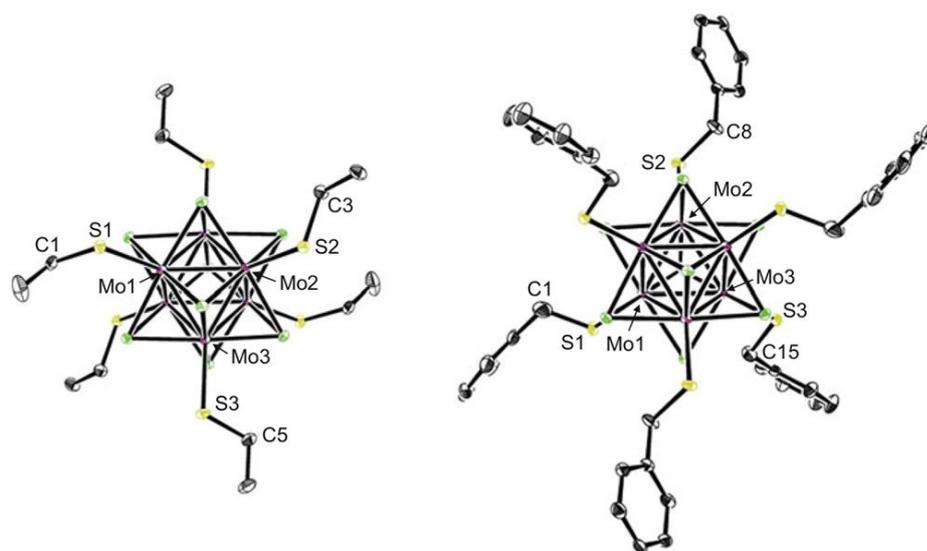


Рис. 20. Структуры  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SEt})_6]^{2-}$  (слева) и  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SBn})_6]^{2-}$  (справа)

### 1.3.3 C-донорные лиганды

Алкильные и алкинильные лиганды были первыми непсевдогалогенидными C-донорами, координированными к ядру  $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ . Соединения такого типа были получены с использованием алкил-алюминиевых реагентов [14], [79]. В 1997 году Saito T. и др. опубликовали работу, где рассматриваются структуры *транс*- $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{P}(\text{n-Bu})_3)_2(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$  и *транс*- $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{P}(\text{n-Bu})_3)_2(\text{phenylethynyl})_4]$ . Оба комплекса были получены из *транс*- $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{P}(\text{n-Bu})_3)_2\text{Cl}_4]$ , вступившего в реакцию с трибензилалюминием или трис(фенилэтинил)алюминием [86]. В 2013 году Соколов М.Н. и др. синтезировали первый полностью металлоорганический кластерный комплекс молибдена  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OMe})_6]^{2-}$  [87], который был получен при взаимодействии  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ , трифлата серебра и метилпропиолата ( $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OMe}$ ) в присутствии триэтиламина. Авторы отметили, что им не удалось получить пропионатные комплексы по аналогичной методике с бромидным и хлоридным молибденовыми кластерами. Определена структура  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OMe})_6]$  (Рис. 21). Данный кластерный комплекс является люминесцентным, и хотя он имеет более короткое время жизни возбуждённого состояния и более низкий квантовый выход по сравнению с  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ , он также является хорошим кандидатом для процесса генерации синглетного кислорода или люминесцентных сенсоров на  $\text{O}_2$ .

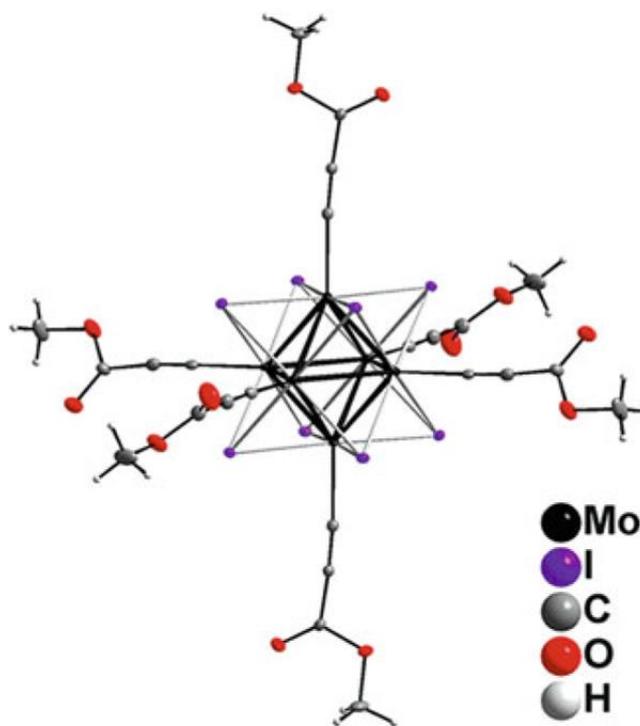


Рис. 21. Структура  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OMe})_6]^{2-}$

## 1.4 Кластеры на основе $[\text{W}_6\text{X}_8]^{4+}$

### 1.4.1 O-донорные лиганды

Число известных иодидных кластерных комплексов вольфрама не столь велико в сравнении с химией молибдена. В работе [88] сообщается о метоксидном комплексе  $\text{Na}_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{OMe})_6] \cdot 8(\text{CH}_3\text{OH})$ , который получают либо из  $\text{W}_6\text{I}_{12}$ , либо из  $\text{Na}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$  и метилата натрия. Несмотря на то, что  $\text{Na}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$  проявляет люминесцентные свойства, метоксидный комплекс таковыми не обладает, что ещё раз свидетельствует о том, что люминесценция кластерных комплексов сильно зависит от природы апикального лиганда. Карбоксилатные комплексы  $[\text{W}_6\text{X}_8(\text{L})_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{L} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}^-$ ) получены по методике, описанной для молибденовых комплексов [89] с применением серебряных солей карбоновых кислот [90], [91], [92]. Аналогичным способом получены  $[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]^{2-}$  [90] и  $[\text{W}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]^{2-}$  [75] ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ). Все вышеперечисленные соединения проявляют фосфоресценцию с высокими квантовыми выходами, которая чувствительна к кислороду.

Комплексы  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{[\text{M}_6\text{I}_8]\text{NO}_3\}_6$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) являются общепризнанными предшественниками октаэдрических комплексов и материалов на их основе благодаря

высокой лабильности нитрато-лигандов. Так, водорастворимый комплекс  $[\{W_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$  получен нагреванием  $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(NO_3)_6]$ , описанного ранее [93], в ДМСО при 100 °С в сухой инертной атмосфере [94]. Это первый пример водорастворимого люминесцентного комплекса, стабильного при физиологических температурах в течение длительного времени.

#### 1.4.2 С-донорные лиганды

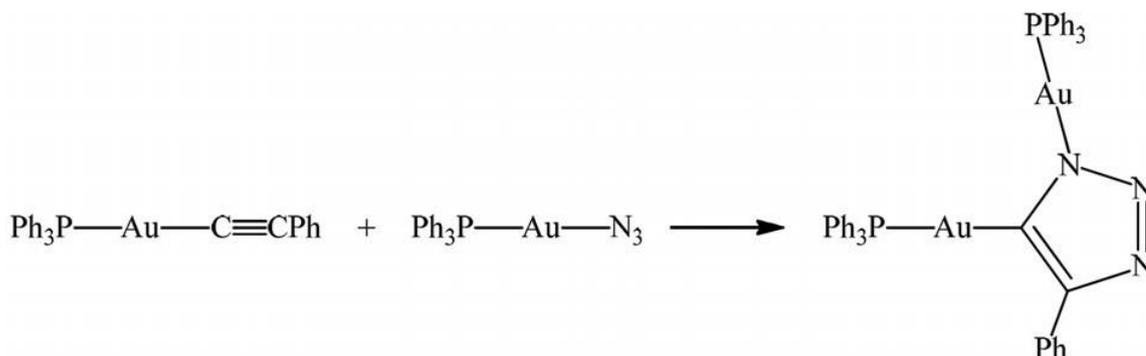
Алкильные производные кластеров на основе ядра  $\{W_6Cl_8\}^{4+}$  описаны в работе [95]: *транс*- $[\{W_6Cl_8\}Cl_2(C_2H_5)_2(PR_3)_2]$  ( $R = n-C_4H_9, n-C_5H_{11}$ ). Соединения получены при перемешивании  $[\{W_6Cl_8\}Cl_4(PR_3)_2]$  с триэтилалюминием в толуоле при комнатной температуре ( $R = n-C_4H_9$ ) и при -15°C ( $R = n-C_5H_{11}$ ), соответственно. *Транс, мер*- $[\{W_6Cl_8\}Cl(C_2H_5)_3(PR_3)_2]$  ( $R = n-C_4H_9, n-C_5H_{11}$ ) получены аналогичным образом, но добавление триэтилалюминия происходило в два этапа. Данные соединения стабильны термически, но чувствительны к свету.

#### 1.5 Реакции [3 + 2]-циклоприсоединения координированных азидов

Азидный фрагмент  $N_3^-$ , ковалентно связанный с органическим остатком или гетероатомом, а также координированный к металлу, отличается высокой реакционной способностью, которая проявляется в двух основных процессах: элиминирование азота и 1,3-диполярное циклоприсоединение. Наиболее важная реакция этого типа [96], разработанная группами Мельдаля М. и Шарплесса Б., представляет собой катализируемое Cu(I) 1,3-диполярное циклоприсоединение (CuAAC) между органическими азидами и терминальными алкинами, приводящее к 1,4-дизамещённым 1,2,3-триазиолам. Реакция протекает с исключительной эффективностью, селективностью и совместимостью с широким диапазоном функциональных групп в стандартных условиях органического синтеза [97], [98]. То же применимо к активированным нитрилам  $N\equiv C-X$  ( $X = NR_2, OR, SR$ ) [99], что позволяет синтезировать 5-замещённые тетразолы из неорганического азиды ( $N_3^-$ ) и широкого спектра нитрилов, где используются соли цинка в качестве катализатора [100]. Недавние работы продемонстрировали [101], [102], [103], [104], что клик-реакции стали признанными в современной металлоорганической химии.

На Рис. 22 изображена реакция, представляющая собой первый пример неорганического 1,3-диполярного присоединения (iClick) Хьюсгена, вскоре после которой появилось

множество обзоров и тематических статей [105], [106], [107], [108], [109], [110], [111], [112], [113].



**Рис. 22.** Реакция неорганического 1,3-диполярного азид-алкинового присоединения (iClick) Координированный азид является 1,3-диполем, благодаря чему имеет возможность вступать в реакции циклоприсоединения с нитрилами, гетероалленами, алкинами или алкенами с образованием пятичленных гетероциклов (тетразолов, тиатриазолов, 1,2,3-триазолов и т. д.) и гетероциклов с многофункциональными заместителями.

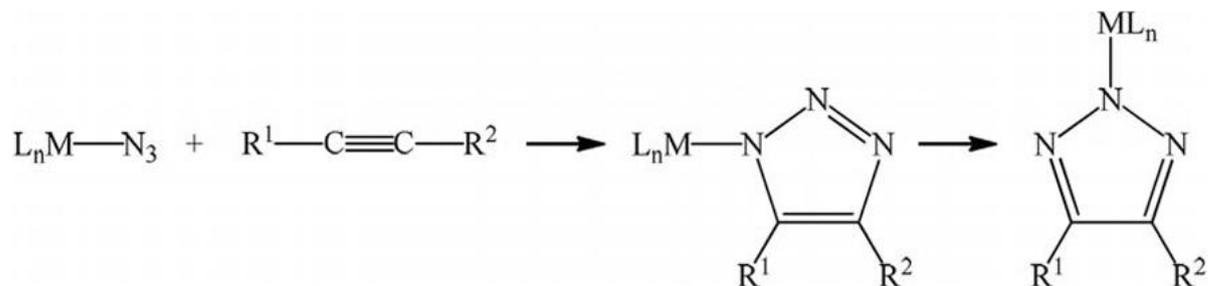
В отличие от механизма «органических» реакций, десятилетиями бывших предметом исследования, опубликовано всего несколько работ по исследованию механизма неорганических реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения. Ранние теоретические исследования делали упор на взаимодействие граничных орбиталей реагентов [114], [115], а Хук К. обнаружил, что подобные реакции циклоприсоединения строго контролируются валентным углом 1,3-диполя азидной группы.

Интересно, что значение геометрии азиды уже признали Хьюсген Р. и Робертсон А. [116], [117]. Валентный угол азидного лиганда также может быть важен в реакциях координационно ненасыщенных комплексов палладия (II) или платины (II) [118], где непосредственная близость металла влияет на дальнейшую реакционную способность координированного лиганда.

### 1.5.1 Реакции азидных комплексов с алкинами

Возможность получения триазолов из органических азидов и алкинов описана Михаэлем А. ещё в 1893 году [119]. Первой реакцией [3 + 2]-циклоприсоединения координированной к металлу азидной группы было взаимодействие  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]$  с диметилацетилендикарбоксилатом (DMAD) [120]. Huisgen R., Szeimies L. и Möbius G. установили высокую активность электронодефицитного DMAD по отношению к

органическим азидам [121], [122]. В большинстве случаев было обнаружено, что триазолатный лиганд связан с металлом через средний атом азота N2, поэтому считается, что N1-связанный изомер является кинетическим продуктом реакции [3 + 2]-циклоприсоединения, который изомеризуется в термодинамически стабильный N2-изомер (Рис 23).



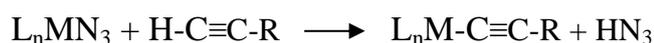
**Рис. 23.** Образование кинетического N1-связанного комплекса и его изомеризация в термодинамический N2-связанный

Большинство структур определены с помощью рентгеноструктурного анализа; для триазолатов, полученных из DMAD, наличие единственного  $^1\text{H}$ -ЯМР-сигнала для метильных протонов уже является очевидным свидетельством N2-координации. Преимущество образования симметричного N2-триазолатного лиганда связывают и с меньшими стерическими затруднениями, однако было обнаружено, что цикл, полученный из диэтилацетилендикарбоксилата, связывается через N1-атом в комплексах диарилрутения, в то время как лиганд, полученный из диметилацетилендикарбоксилата связывается через атом N2. Данный результат объясняется электронными факторами, то есть, более высоким +I-эффектом этоксигруппы по сравнению с метоксигруппой, хотя, возможно, это объяснение относится к категории “*faute de mieux*” [123], [124].

Помимо диалкилацетилендикарбоксилатов, были проведены реакции с другими активированными алкинами, такими как  $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$ , генерированным *in situ* дегидробензолом [125] из антралиновой кислоты и нитрила [126], с цианацетиленом  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ , генерированным из *цис*- или *транс*- $\text{NC}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CN}$ . Алкины выступают в качестве диполярофилов [123], [127], [128], [129], [130, 131], [132], [133]. Huisgen и Szeimies впервые наблюдали образование 4-циано-1,2,3-триазола из динитрилов фумаровой или малеиновой кислот и органических азидов с элиминацией HCN [122].

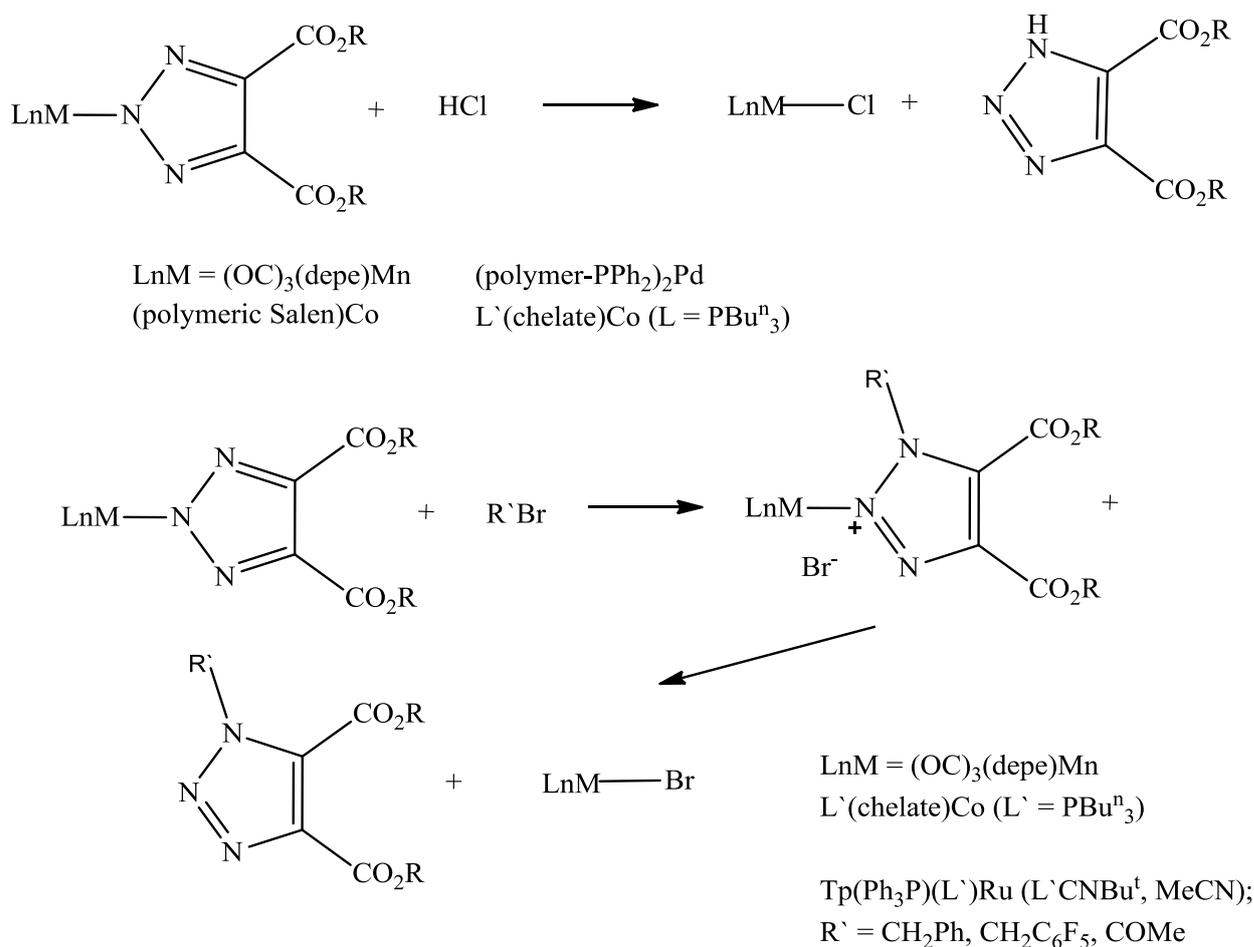
Примечательно, что катионные комплексы  $[(p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{diphosphine})]^+$  не подвергаются реакциям циклоприсоединения с активированными алкинами [123], что может быть связано с пониженной электронной плотностью на азидном лиганде. По концепции Хьюсгена, только электроноизбыточные 1,3-диполи должны легко реагировать с электронодефицитными 1,3-диполярфилами.

Терминальные алкины, как правило, не проявляют себя как 1,3-диполярфилы, вместо чего происходит лигандный обмен с получением ацетиленидных комплексов.



Исключение составляют  $[\text{Cr}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{RuN}_3]$ ,  $[\text{R}_3\text{PAuN}_3]$  и  $[(\text{carbene})\text{AuN}_3]$ , которые реагируют с терминальными алкинами с образованием триазолато-комплексов [129], [134], [135], [136].

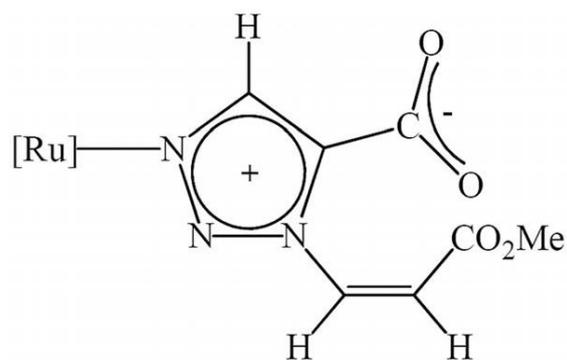
Кинетические исследования проведены для реакции  $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{C-CO}_2\text{Me}$  с  $[\text{L}(\text{chelate})\text{CoN}_3]$  ( $\text{chelate} = (\text{DH})_2, (\text{acac})_2$ ), [82, 137], [138] и для реакций азидных комплексов никеля(II) с моноанионными тридентатными  $N,N,S$ -лигандами [139]. Значения  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  для реакций кобальтовых и никелевых комплексов были такими же, как для реакции фенилазида с DMAD [121]. Скорости реакций для комплексов металлов возрастают в  $10^3$  раз по сравнению с органическими азидами, что также согласуется с концепцией Хьюсгена [121], поскольку электронная плотность на азиде возрастает по сравнению с фенилазидом. Для комплексов  $[\text{L}(\text{DH})_2\text{CoN}_3]$  (кроме  $\text{L} =$  триарилфосфин) реакции циклоприсоединения являются ассоциативными процессами второго порядка и практически не зависят от природы лиганда  $\text{L}$ . Для комплексов азидокобальта с  $\text{L} =$  триарилфосфином реакция является более сложной и включает автокаталитический процесс, в котором может участвовать свободный триарилфосфин [140], [138]. Реакцией DMAD с *цис*- $[\text{L}(\text{acac})_2\text{CoN}_3]$  был получен *транс*-N2-связанный триазолатный комплекс *транс*- $[\text{L}(\text{acac})_2\text{Co}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}]$  [141]. Скорости реакций зависят от природы лиганда  $\text{L}$  и увеличиваются с уменьшением его основности. Скорости реакций для тетракоординированных комплексов никеля выше, чем для гексакоординированных комплексов кобальта [139]. Сообщалось об отщеплении лиганда от иона металла для некоторых триазолато-комплексов путём протонирования (HCl) или алкилирования координированного триазолатного лиганда (Рис. 24).



**Рис. 24.** Процесс отщепления триазолатного лиганда при протонировании/алкилировании

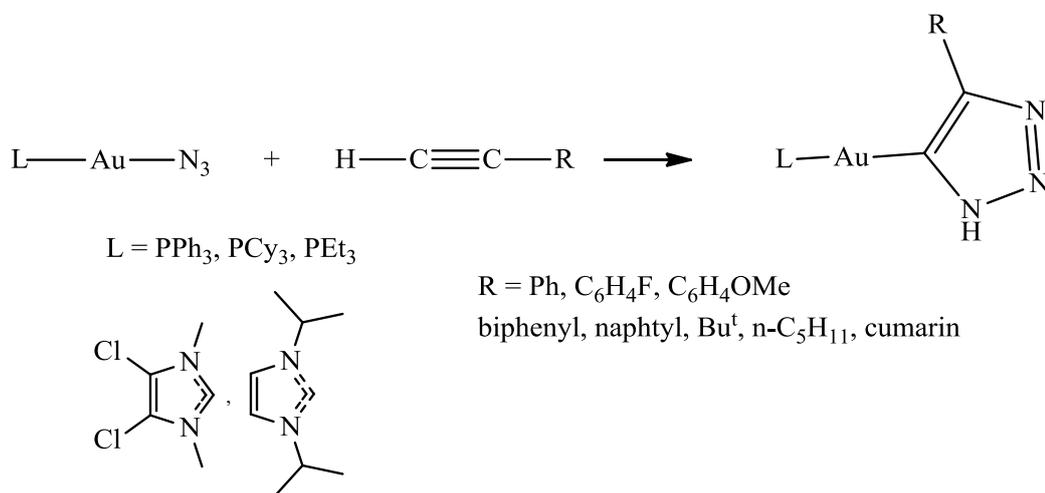
Замещённые триазолы образуются из комплексов при использовании  $\text{MeC}(\text{O})\text{Cl}$  или алкилбромидов [142]. Алкилирование происходит по атому N1- N2-связанного триазолатного лиганда [129], [137], [131], [132], [143]. При использовании  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$  алкилирование в положение N1- происходило даже без разрыва связи N2-металл [132].

Взаимодействие  $[\text{Cr}(\text{dppe})\text{RuN}_3]$  с избытком  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  (метилпропионат) дало неожиданный результат, а именно образование смеси *цис*- и *транс*-форм цвиттер-ионной N1-связи в виде N3-алкилированного, 4-замещённого триазолато-комплекса  $\text{Cr}(\text{dppe})\text{Ru}\{\text{N}_3(\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me})\text{C}_2\text{H}(\text{CO}_2)\}$  (Рис. 25) [129]. Региоспецифическое алкилирование происходит путём обработки его предшественника ( $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{CO}_2\text{Me}$ ) органическими галогенидами с образованием ряда N1-связанных, N3-алкилированных, 4-замещённых триазолато-комплексов с высокими выходами [129].



**Рис. 25.** Цвиттер-ион  $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Ru}\{\text{N}_3(\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me})\text{C}_2\text{H}(\text{CO}_2)\}$

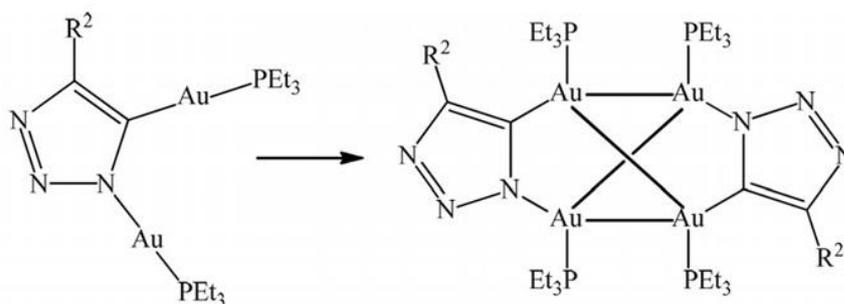
Gray Н. и Metzler-Nolte N. с соавторами получили ряд интересных комплексов золота с углерод-связанными триазолатными лигандами в реакциях  $[\text{R}_3\text{PAuN}_3]$  с терминальными алкинами (Рис. 26) [134], [136], [135].



**Рис. 26.** Образование С-связанных триазолатных лигандов на комплексах золота(I)

Осуществлены реакции циклоприсоединения комплексов золота с N-гетероциклическими карбенами с рядом функционализированных алкинов [136]. В настоящий момент механизм образования С-связанного триазолата не установлен. Предполагается участие интермедиата в виде алкинилзолота, который впоследствии реагирует с  $\text{HN}_3$ . Другим возможным вариантом является изомеризация первоначально образующегося N-связанного триазолатного лиганда в С-связанный изомер, который, вероятно, более стабилен для  $\text{Au}(\text{I})$ .

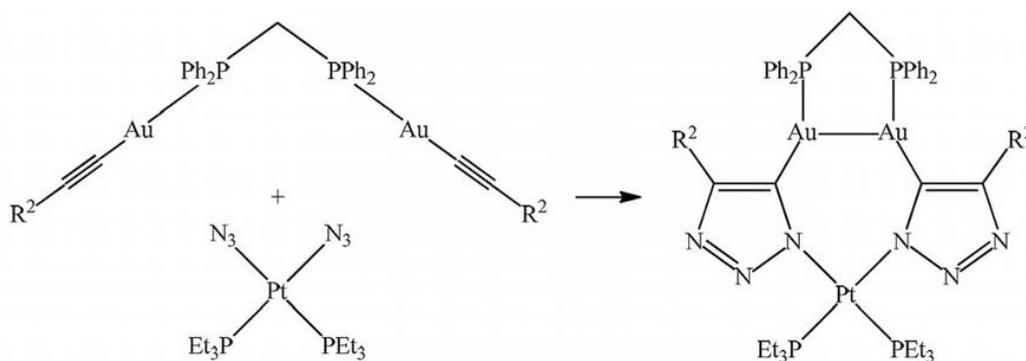
Особенно интересным продуктом, полученным в результате взаимодействия *цис*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]$  и  $\text{Et}_3\text{P}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2$  ( $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ - $(4)$ ), является С,N-триазолато-связанный кластер тетразолата, образованный в результате димеризации (Рис. 27) [144].



**Рис. 27.** Триазолато-связанный кластер тетразолота

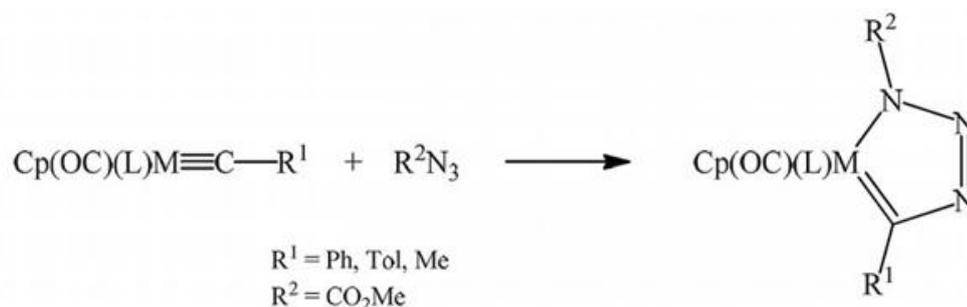
Неожиданным продуктом оказался также триметаллический кластер  $Au_2Pt$ , полученный реакцией *цис*- $[Pt(N_3)_2(PEt_3)_2]$  с бис-золотоацетиленидными комплексами дифосфинов (Рис. 28) [144].

Неорганические реакции циклоприсоединения («iClick») представляют собой удобный подход к получению новых гетеро/гомомультиметаллических комплексов, где триазолатный лиганд выступает в качестве мостика между металлоцентрами.



**Рис. 28.** Схема образования кластера  $Au_2Pt$

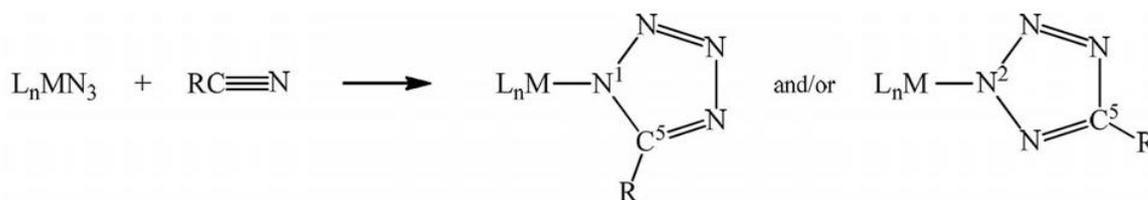
Другим примером реакций неорганического  $[3 + 2]$ -циклоприсоединения, аналогичного реакции органических азидов с алкинами, является присоединение органических азидов к Мо- или W-карбиновой группе в  $[Cr(OC)(L)M\equiv CR]$  ( $L = CO, PPh_3$ ;  $M = Mo, W$ ) с получением 1-металл-2,3,4-триазолов (Рис. 29) [145]. Согласно Хоффману Р., 15-электронный фрагмент  $Cr(OC)_2Mo(W)$  изолобален карбиновой группе CR с пятью электронами.



**Рис. 29.** Образование 1-металл-2,3,4-триазолов

### 1.5.2 Реакции азидных комплексов с нитрилами

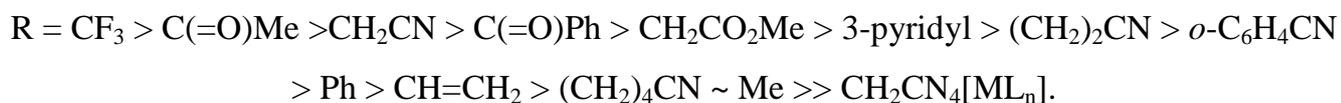
Тетразолы, тетразолатные комплексы и координационные полимеры на их основе становятся все более актуальными и важными. В последние годы их области применения расширились, что требует развития синтетических подходов к этим классам соединений и материалам. Лиганды в составе комплекса  $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$  вступают в реакцию с  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$  с получением соответствующего металл-N-связанного тетразолата. Изначально именно трифторацетонитрил был предпочтительным реагентом для синтеза огромного количества моно- и биядерных тетразолатных комплексов из их азидных предшественников. (Рис. 30) [146], [147], [148], [149], [150], [120].



**Рис. 30.** Синтез комплексов с тетразолатным лигандом

Исследования показали, что координированный к переходному металлу азид легко и гладко подвергается циклизации с большим разнообразием функциональных и нефункциональных алкил- и арилнитрилов в отличие от органических азидов [116], [151],  $\text{HN}_3$ , [152], свободного  $\text{N}_3^-$  [153], [154], которые в неэкстремальных условиях реагируют только с электроноакцепторными перфторалкилнитрилами, цианоформатами, N-алкилированными нитрилами.

Для реакций циклоприсоединения серии нитрилов к *cis*-[Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] было найдено, что при увеличении электроноакцепторности заместителя R нитрила RC≡N скорость реакции возрастает, что обусловлено -I и / или -M эффектами R:

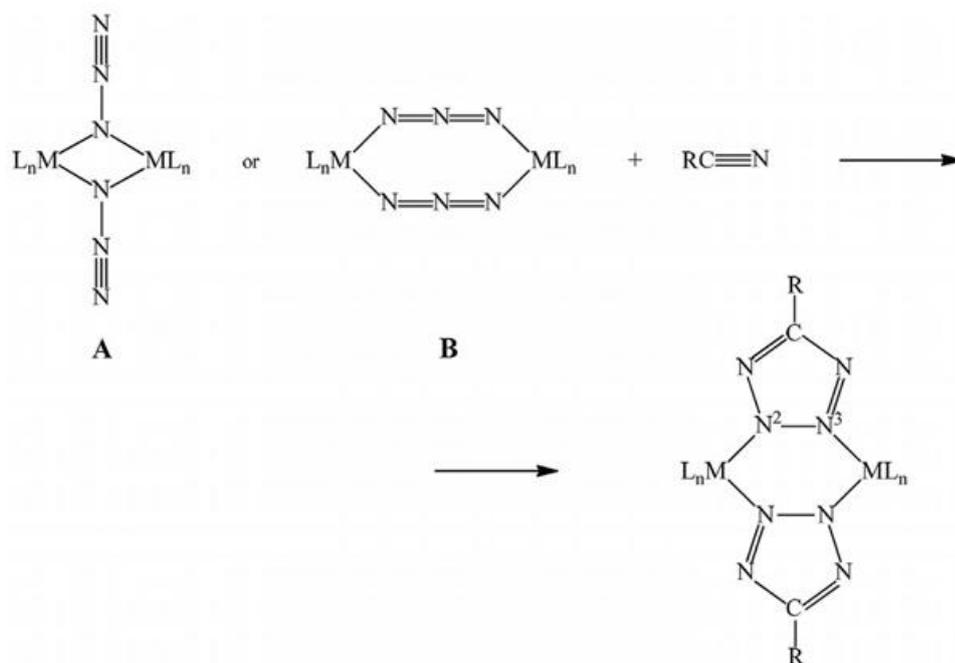


Для исключительно органических реакций *para*-замещённых бензонитрилов с N<sub>3</sub><sup>-</sup> анионом существует линейная зависимость между константой скорости (log k<sub>obsd</sub>) и электроотрицательностью заместителя, выраженная σ<sub>p</sub>-функцией Гаммета [153]. Аналогичные результаты были получены для реакций *cis*-[Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] с ароматическими нитрилами NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X-(4) (X = OMe < Me < H < Cl < CO<sub>2</sub>Et < NO<sub>2</sub>). Кроме того, было показано, что скорость реакции *cis*-[Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] с бензонитрилом увеличивается при замене фосфиновых лигандов в серии PPh<sub>3</sub> < PPh<sub>2</sub>Bu<sup>n</sup> < PPhBu<sup>n</sup><sub>2</sub> < PBu<sup>n</sup><sub>3</sub>, т.е. с увеличением электронной плотности на азиде [120], [155]. При более детальных кинетических исследованиях системы [M(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]/нитрил (M = Pd, Pt; L = PR<sub>3</sub>) возникла проблема, которая повлияла на точность данных. Сложность заключается в двух последовательных реакциях N<sub>3</sub><sup>-</sup> лигандов с нитрилами, которые происходят с разными скоростями (k'<sub>obsd</sub> >> k''<sub>obsd</sub>), что приводит к промежуточным азидо(тетразолато) соединениям, например, *cis*-[Pd(N<sub>3</sub>)(N<sub>4</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-NO<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [156]. Другая сложность заключается в лабильной конфигурации [Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], который находится в *транс*-конфигурации в твёрдом состоянии, но подвергается быстрой *cis-транс*-изомеризации в растворе или при контакте с нитрилом [156], [157].

Моноазидокомплекс *транс*-[Pt(N<sub>3</sub>)(CN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] был получен окислительным присоединением ClCN к Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> с последующей заменой Cl<sup>-</sup> на N<sub>3</sub><sup>-</sup>, и оказался гораздо более подходящим для кинетических и других исследований. Таким образом удалось избежать проблемы, связанной с многостадийностью. Моноазидокомплекс оказался гораздо более реакционноспособным, чем диазидокомплекс, и не подвергался *cis-транс*-изомеризации [146]. Кроме того, была исследована кинетика реакций моноазидокомплексов [Ni(N<sub>3</sub>)(S,N,N{R'<sub>2</sub>})] (R' = H, Me, Et), [(S,N,N{H<sub>2</sub>})Ni(μ<sub>1,3</sub>-N<sub>3</sub>)Ni(S,N,N{H<sub>2</sub>})]ClO<sub>4</sub> и [Pd(N<sub>3</sub>)(S,N,N{R'<sub>2</sub>})] (κ<sup>3</sup>(S,N,N{R'<sub>2</sub>}) = 1; R' = H, Me, Et) с нитрилами (RCN) [85]. Обнаружено, что плоскоквадратные комплексы Ni(II) являются более реакционноспособными, чем соответствующие комплексы Pd(II),

что объясняется большей плотностью положительного заряда на Ni(II) и его поляризующим действием на азид [146], [139].

В реакции [3+2]-циклоприсоединения вступают и мостиковые азидные лиганды (Рис. 31) [118]. В большинстве случаев происходит взаимодействие комплексов типа **A** (N-диазоний, end-on,  $\mu_{1,1}$ -N<sub>3</sub>) или **B** (аза-аллен, end-to-end,  $\mu_{1,3}$ -N<sub>3</sub>) аза-связанных комплексов.



**Рис. 31.** Реакции [3 + 2]-циклоприсоединения мостиковых азидных лигандов с нитрилами

## 1.6 Заключение

Разнообразие октаэдрических кластерных комплексов с различными апикальными лигандами значительно возросло за последние 20 лет, расширились области их применения. Основные достижения в области химии рениевых халькогенидных кластеров включают в себя расширение ряда пиридинсодержащих соединений в направлении функционализации этих соединений и активации малых молекул, чему способствует кластерное ядро [Re<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>]<sup>2+</sup>. Развитие исследований в этом направлении позволило значительно расширить ряд кластеров с N-донорными лигандами. Изучается возможность функционализации и модификации лигандов, координированных к кластерному ядру, благодаря чему открывается возможность простого и удобного получения различных комплексов.

Наиболее значительным событием, связанным с галогенидными молибденовыми кластерами, содержащими фторированные карбоксилатные лиганды (например, трифторацетат и гептафторобутират), было открытие уникальных фотофизических свойств, включающих в себя высокие квантовые выходы и длительные времена жизни люминесценции.

Значительно возросло разнообразие кластерных комплексов с кислород- и азот-донорными лигандами, в то время как соединения с сера- и углерод-донорными лигандами по-прежнему остаются недостаточно изученными. В настоящий момент наиболее развита химия октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, химия вольфрамовых развита в гораздо меньшей степени.

Потенциальное применение кластерных комплексов продолжает расти, так как появляется больше информации о люминесцентных свойствах этих систем и о возможности использования октаэдрических ядер в качестве строительных блоков при синтезе более крупных комплексов и супрамолекулярных массивов. Варьирование апикальных лигандов может стать полезным в настройке спектральных, фотофизических и электрохимических свойств этих систем. В настоящее время кластерные комплексы рассматриваются как идеальные компоненты для широкого спектра применений, таких как зондирование, визуализация, фотокатализ и фотодинамическая терапия.

В данной работе предпринята попытка расширить круг известных люминесцентных октаэдрических кластеров молибдена, вольфрама и рения за счет синтеза новых кластерных комплексов с лигандами, координированными через донорные атомы серы, азота и углерода (тиолатные, изотиоцианатные, азидные, триазолатные и тетразолатные, ацетиленидные и изоцианидные). Другой задачей был поиск новых методов синтеза кластерных комплексов. При этом имелась в виду как разработка альтернативных реакций лигандного обмена (например, с использованием силильных реагентов), так и модификация лигандов в координационной сфере (алкилирование цианидных лигандов и реакции циклоприсоединения алкинов и нитрилов к азидным лигандам).

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и синтез исходных соединений.** Реагенты, которые использовались в работе, были коммерчески доступны и имели квалификацию не ниже ч.д.а. Полифторированные тиолы предоставлены к.х.н. А. М. Максимовым (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, лаборатория галоидных соединений). Эксперименты по синтезу и очистке серебряных солей проводились на воздухе в отсутствии прямых солнечных лучей. Очистка и осушение органических растворителей проводились по стандартным методикам.

**Приборы.** ИК спектры в области 4000-400 см<sup>-1</sup> записывали на спектрометре Scimitar FTS 2000 с образцов, запрессованных в таблетки, относительно KBr.

ЯМР спектры записаны при комнатной температуре на спектрометре Bruker Avance III 500 FT на рабочих частотах 500.03, 157.76, 125.73, 95.36, 50.67, 36.12 МГц для ядер <sup>1</sup>H, <sup>125</sup>Te, <sup>13</sup>C, <sup>77</sup>Se, <sup>15</sup>N и <sup>14</sup>N соответственно. В качестве стандарта при записи спектров на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C были использованы сигналы растворителя:  $\delta = 2.50$  м.д. (диметилсульфоксид) для остаточных протонов в спектре <sup>1</sup>H ЯМР и  $\delta = 39.50$  м.д. для спектров <sup>13</sup>C-ЯМР. Спектры на ядре <sup>19</sup>F записаны относительно внешнего стандарта PhCF<sub>3</sub> ( $\delta(^{19}\text{F}) = -63,72$  м.д.). Для спектров на ядрах <sup>15</sup>N и <sup>14</sup>N взят формамид ( $\delta(\text{N}) = 112.5$  м.д.), H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> (водный раствор,  $\delta(^{77}\text{Se}) = 1280$  м. д.) для <sup>77</sup>Se ЯМР, H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> (водный раствор,  $\delta(^{125}\text{Te}) = 712$  м. д.) для <sup>125</sup>Te ЯМР и TMS для <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C.

Рентгеноструктурный анализ проводили на монокристалльном дифрактометре Bruker Nonius X8ApeX CCD. Порошковые дифрактограммы растёртых образцов записывали при комнатной температуре на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в растворах записывали на приборах Specord M40, Helios.

Электроспрей масс-спектры получали на приборе Quattro LC (Micromass, Manchester, U.K.). В качестве газа-осушителя и рабочего газа использовали азот со скоростью потока 400 и 80 мл/ч, соответственно. Растворы образцов впрыскивали через шприцевой насос со скоростью 6 мкл/мин. Капиллярное напряжение 3.5 кВ, напряжение в камере варьировали от -10 до -60 В. Состав каждого пика определяли сравнением рассчитанной и экспериментальной изотопной картины, используя программу MassLynx 3.5.

Электрохимические измерения выполнены методом ЦВА на анализаторе VA Computrace (Metrohm, Швейцария). Применяли трёхэлектродную электрохимическую ячейку объемом 5 мл. Вспомогательным электродом служил платиновый стержень, электродом сравнения – хлорид-серебряный (Ag/AgCl) электрод, заполненный насыщенным раствором KCl. Стеклоуглеродный диск диаметром 2 мм использовали в качестве рабочего электрода. В качестве электролита использовали 0.05 М или 0.1 М раствор  $Vu_4NPF_6$  в ацетонитриле. Концентрации исследуемых соединений были равны примерно  $10^{-3}$  М. Потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) определяли как  $(E_a + E_c)/2$ , где  $E_a$  и  $E_c$  – максимум анодных и катодных волн соответственно.

Элементный анализ на С, Н, N, S выполнен на приборе Euro EA 3000 в лаборатории микроанализа Института неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева.

Фотолюминесцентные измерения проводились при комнатной температуре. Абсорбция ацетонитрильных растворов была установлена ниже 0,1 при длине волны возбуждения 355 нм. Образцы в растворе  $CH_3CN$  в кварцевых кюветах были деаэрированы (продували  $Ar$  в течение 30 мин), а затем герметизированы. Образцы возбуждались при комнатной температуре (298К) импульсным Nd:YAG лазером LOTIS ТП LS-2137/3 (длительность импульса 6 нс) с длиной волны 355 нм. Корректированные спектры люминесценции записаны при комнатной температуре с помощью многоканального фотодетектора Hamamatsu Photonics PMA-11 или Hamamatsu Photonics PMA-12. Абсолютные квантовые выходы люминесценции порошковых образцов и растворов некоторых кластерных комплексов оценивали с помощью комплексной установки для определения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции Hamamatsu Photonics C9920-03, которая состоит из ксеноновой лампы как источника возбуждения ( $\lambda_{возб.} = 400$  нм), фотометрической интегрирующей сферы и многоканального фотодетектора Hamamatsu Photonics PMA-12. Относительные квантовые выходы рассчитаны по известным формулам.

Спектры рентген-индуцированной люминесценции записаны в лаборатории быстротекающих процессов Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского на эксклюзивном спектрометре MARY, описанном ранее [158], при комнатной температуре, по методике, разработанной специально для порошковых образцов.

## 2.1 Методики синтеза соединений

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl)<sub>6</sub>] (1).** Серебряную соль AgSC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl (0.160 г, 0.500 ммоль) добавили к раствору (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>14</sub>] (0.200 г, 0.070 ммоль) в сухом хлористом метиле (10 мл) и перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов в колбе, обёрнутой алюминиевой фольгой. Затем реакционную смесь отфильтровали через бумажный фильтр, упарили до минимального объёма и получили концентрированный раствор. Красные монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили диффузией паров диэтилового эфира в раствор (1). Выход 0.120 г (50%). ESI-MS(-) (m/z, I): 1441.2 ([Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>). ИК (KBr): 3444 (сл), 2961 (сп), 2934 (сп), 2874 (сп), 1728 (сл), 1615 (сп), 1569 (сл), 1471 (с), 1461 (с), 1443 (с), 1379 (сп), 1237 (сл), 955 (с), 880 (сл), 819 (с). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>) δ 0.92 (т., 3H, J = 7.35 Гц, CH<sub>3</sub>), 1.30 (секст., 2H, J = 7.35 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.56 (м., 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.15 (м., 2H, N-CH<sub>2</sub>) м.д. <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 13.36 (CH<sub>3</sub>), 19.12 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.01 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 57.52 (т., J<sub>CN</sub> = 2.3 Гц, CH<sub>2</sub>N), 105.89 (т., <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 19.7 Гц, 1-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl), 131.67 (м., <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 23.3, 4-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl), 142.39 (д.д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 249 Гц, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 19.1 Гц, 3-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl), 147.46 (д.д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 236.8 Гц, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 11.4 Гц, 2-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl) м.д. <sup>19</sup>F ЯМР (470 МГц, TFT) δ -144.81 (м., 3,5- C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl), -130.25 (м., 2,6- C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl) м.д. [159].

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl)<sub>6</sub>] (2).** Серебряную соль AgSC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl (0.185 г, 0.570 ммоль) добавили к раствору (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>I<sub>14</sub>] (0.150 г, 0.048 ммоль) в сухом хлористом метиле (8 мл) и перемешивали в течение 96 часов в колбе, обёрнутой алюминиевой фольгой. Затем реакционную смесь отфильтровали через бумажный фильтр и получили концентрированный раствор. Жёлто-оранжевые кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили диффузией паров диэтилового эфира в раствор (2). Выход 0.080 г (40%). ESI-MS(-) (m/z, I): 1706.1 ([W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>). ИК (KBr): 3456 (сл), 2963 (сп), 2935 (сп), 2876 (сп), 2876 (сп), 1727 (сл), 1616 (сл), 1472 (с), 1462 (с), 1380 (с), 1238 (сл), 956 (с), 818 (с). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>) δ 0.92 (т., 3H, J = 7.35 Гц, CH<sub>3</sub>), 1.30 (секст., 2H, J = 7.35 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.56 (м., 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.15 (м., 2H, N-CH<sub>2</sub>) м.д. <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 13.33 (CH<sub>3</sub>), 19.12 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.01 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 57.54 (т., J<sub>CN</sub> = 2.3 Гц, CH<sub>2</sub>N), 105.89 (т., <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 19.8 Гц, 1-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl), 130.67 (т., <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 23.6, 4-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl), 143.31 (д.д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 249 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 18.9 Гц, 3-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl), 148.36 (д.д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 237.4 Гц, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 11.6 Гц, 2-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl) м.д. <sup>19</sup>F NMR (470 МГц, TFT) δ -144.66 (м., 3,5- C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl), -130.19 (м., 2,6- C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl) м.д. [1].

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>12</sub>F<sub>9</sub>)<sub>6</sub>] (3).** Серебряную соль AgSC<sub>12</sub>F<sub>9</sub> (0.420 г, 0.920 ммоль) добавили к раствору (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>14</sub>] (0.300 г, 0.110 ммоль) в сухом хлористом метиле (15 мл) и перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов в колбе, обёрнутой алюминиевой фольгой. Затем реакционную смесь отфильтровали через бумажный фильтр, упарили до минимального объёма и получили концентрированный раствор. Красные монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили диффузией паров диэтилового эфира в раствор (3). Выход 0.230 г (50%). ESI-MS(-) (m/z, I): 1837.2 ([Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>12</sub>F<sub>9</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>). ИК (KBr): 3441 (сл), 2962 (сп), 1254 (сп), 1121 (сп), 1000 (с), 960 (с), 863 (сп), 724 (с). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>) δ 0.93 (т., 3H, J = 7.35 Гц, CH<sub>3</sub>), 1.31 (секст., 2H, J = 7.35 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.56 (м., 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.16 (м., 2H, N-CH<sub>2</sub>) м.д. <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>) δ 13.35 (CH<sub>3</sub>), 19.12 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.00 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 57.52 (CH<sub>2</sub>N), 100.01 (м., 1-C), 102.25 (м., 1'-C), 135.17 (м., 4-C), 137.35 (м., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 249 Гц, 3'-C), 141.58 (м., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 249 Гц, 4'-C), 143.49 (м., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 245 Гц, 2-C), 143.89 (м., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 250 Гц, 2'-C), 148.58 (м., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 238 Гц, 3-C) м.д. <sup>19</sup>F ЯМР (470 МГц, TFT) δ -162.70, -152.25, -142.27, -140.09, -131.12 м.д.

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>12</sub>F<sub>9</sub>)<sub>6</sub>] (4).** Серебряную соль AgSC<sub>12</sub>F<sub>9</sub> (0.488 г, 1.070 ммоль) добавили к раствору (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>I<sub>14</sub>] (0.300 г, 0.090 ммоль) в сухом хлористом метиле (15 мл) и перемешивали при комнатной температуре в течение 96 часов в колбе, обёрнутой алюминиевой фольгой. Затем реакционную смесь отфильтровали через бумажный фильтр, упарили до минимального объёма и получили концентрированный раствор. Жёлто-оранжевые кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили диффузией паров диэтилового эфира в раствор (4). Выход: 0.334 г (40%). ESI-MS(-) (m/z, I): 2100.5 ([W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>12</sub>F<sub>9</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>). ИК (KBr): 3441 (сл), 2963 (сп), 2938 (сп), 2876 (сп), 1728 (сл), 1634 (сл), 1528 (с), 1500 (с), 1484 (сп), 1462 (с), 1418 (сп), 1377 (сп), 1254 (сп), 1121 (сп), 1000 (с), 960 (с), 862 (сл), 724 (сл). <sup>19</sup>F ЯМР (470 МГц, TFT) δ -162.70, -152.21, -142.05, -139.71, -130.95 м.д.

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (5).** Серебряную соль AgSC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> (0.305 г, 0.940 ммоль) добавили к раствору (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>14</sub>] (0.335 г, 0.120 ммоль) в сухом хлористом метиле (15 мл) и перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов в колбе, обёрнутой алюминиевой фольгой. Затем реакционную смесь отфильтровали через бумажный фильтр, упарили до минимального объёма и получили концентрированный раствор. Красные монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа,

получили диффузией паров диэтилового эфира в раствор (**5**). Выход 0.215 г (50%). ESI-MS(-) (m/z, I): 1542.8 ( $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_6]^{2-}$ ). ИК (KBr): 2957 (ср), 2932 (ср), 1720 (сл), 1639 (с), 1579 (сл), 1470 (с), 1383 (ср), 1326 (с), 1174 (с), 1126 (с), 973 (с), 828 (с), 740 (ср), 714 (ср), 656 (сл).  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, DMSO- $d^6$ )  $\delta$  0.93 (т., 3H, J = 7.35 Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (секст., 2H, J = 7.35 Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.57 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.16 (м., 2H, N- $\text{CH}_2$ ) м.д.  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц, DMSO- $d^6$ )  $\delta$  13.33 ( $\text{CH}_3$ ), 19.11 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 22.99 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 57.50 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 102.89 (м., 1-C), 119.89 (к.,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 274$  Гц,  $\text{CF}_3$ ), 138.22 (к.,  $^2\text{J}_{\text{CF}} = 23.8$  Гц, 4-C), 142.32 (д.д.,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 258.1$  Гц,  $^3\text{J}_{\text{CF}} = 17.1$  Гц, 3,5-C), 147.62 (д.д.,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 237.5$  Гц,  $^3\text{J}_{\text{CF}} = 11.2$  Гц, 2,6 C) м.д.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 МГц, TFT)  $\delta$  -145.45 (м., 2,6-F), -130.29 (м., 3,5-F), -56.28 (т.т., J = 21 Гц,  $\text{CF}_3$ ) м.д.

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (6)**. Серебряную соль  $\text{AgSC}_6\text{F}_4\text{CF}_3$  (0.348 г, 1.070 ммоль) добавили к раствору  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$  (0.300 г, 0.890 ммоль) в сухом хлористом метиле (15 мл) и перемешивали при комнатной температуре в течение 96 часов в колбе, обёрнутой алюминиевой фольгой. Затем реакцию смесь отфильтровали через бумажный фильтр, упарили до минимального объёма и получили концентрированный раствор. Жёлто-оранжевые кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили диффузией паров диэтилового эфира в раствор (**6**). Выход 0.215 г (50%). ESI-MS(-) (m/z, I): 1806.4 ( $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_6]^{2-}$ ). ИК: 2964 (ср), 2867 (ср), 1639 (с), 1578 (сл), 1471 (сл), 1384 (ср), 1324 (с), 1173 (с), 1135 (с), 972 (с), 880 (сл), 828 (с), 738 (сл), 714 (с).  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, DMSO- $d^6$ )  $\delta$  0.92 (т., 3H, J = 7.35 Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (секст., 2H, J = 7.35 Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.56 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.16 (м., 2H, N- $\text{CH}_2$ ) м.д.  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц, DMSO- $d^6$ )  $\delta$  13.37 ( $\text{CH}_3$ ), 19.11 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 23.00 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 57.53 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 103.39 (с., 1-C), 120.74 (к.,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 274$  Гц,  $\text{CF}_3$ ), 139.25 (к.,  $^2\text{J}_{\text{CF}} = 23.8$  Гц, 4-C), 143.23 (д.д.,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 258.1$  Гц,  $^3\text{J}_{\text{CF}} = 17.1$  Гц, 3,5-C), 148.78 (д.д.,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 237.5$  Гц,  $^3\text{J}_{\text{CF}} = 11.2$  Гц, 2,6-C) м.д.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (470 МГц, TFT)  $\delta$  -145.22 (м., 2,6-F), -130.22 (м., 3,5-F), -56.29 (т., J = 21 Гц,  $\text{CF}_3$ ) м.д.

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(C $\equiv$ C-C(O)OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (7)**.  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$  (0.330 г, 0.100 ммоль) растворили в сухом хлористом метиле (10 мл) в небольшой конической колбе, обёрнутой алюминиевой фольгой, затем добавили десятикратный избыток серебряной соли  $\text{AgC}\equiv\text{C-C(O)OCH}_3$  (0.186 г, 0.980 ммоль). Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 48 часов, затем отфильтровали на бумажном фильтре и упарили на ротационном испарителе до минимального объёма, после чего

образовавшееся масло растворили в небольшом количестве ацетонитрила и кристаллизовали методом диффузии паров диэтилового эфира в раствор (7). Получили жёлтые кристаллы массой 0.030 г (10%). Монокристаллы хорошего качества в виде фосфониевой соли, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор (20) в присутствии Ph<sub>4</sub>PBr. Элементный анализ. Найдено, %: С: 21.5, Н: 3.0, N: 1.0 . Рассчитано, %: С: 21.7, Н: 2.9, N: 0.9. ESI-MS(-) (m/z): 1309.1 ([W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(C≡C-C(O)OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>). ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2958 (ср), 2873 (ср), 2234 (сл), 2089 (с), 1865 (сл), 1678 (с), 1511 (сл), 1478 (ср), 1456 (ср), 1430 (ср), 1378 (сл), 1209 (с), 1108 (ср), 1059 (ср), 1006 (ср), 862 (ср), 795 (сл), 756 (ср), 743 (сл), 648 (сл), 554 (ср). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>) δ 3.58 (с., 18H, OCH<sub>3</sub>) м.д. <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>) δ 152.14 (C=O), 132.49 и 112.93 (C≡C связь), 58.47 (Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) 52.58 (OCH<sub>3</sub>), 23.99, 20.14, 14.42 (Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) м.д.

**(Bu<sub>4</sub>N)(H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)[{Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}(O<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (8).** 0.230 г (0.010 ммоль) ацетатного молибденового комплекса (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[{Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>] растворили в смеси хлористого метилена и метанола в соотношении 10:1 соответственно. Затем при эффективном перемешивании добавили кислоту HO(O)P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (0.300 г, 0.080 ммоль). Через 48 часов реакционную смесь отфильтровали от нерастворимых примесей и упарили естественным путём до минимального объёма. Красные монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор (8), полученный из реакционной смеси. Выход 0.285 г. (70%). ESI-MS(-) (m/z, I): 1806.7 [{Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}(PO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. ИК (4000-400 см<sup>-1</sup>): 2968 (ср), 2940 (ср), 2880 (ср), 1644 (с), 1520 (с), 1480 (с), 1388 (ср), 1298 (ср), 1253 (ср), 1145 (ср), 1102 (с), 1060 (с), 982 (с), 841 (сл), 730 (сл), 638 (ср), 586 (ср), 542 (с). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO) δ 0.93 м.д. (т., 24H, J = 7.35 Гц, CH<sub>3</sub>), δ 1.31 (секст., 16H, J = 7.35 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.57 (м., 16H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.17 (м., 16H, N-CH<sub>2</sub>) м.д. <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 13.32 (CH<sub>3</sub>), 19.12 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.01 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 57.53 (т., J<sub>CN</sub> = 2.1 Гц, CH<sub>2</sub>N), 110.92 (д.т., <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 133 Гц, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 18.3 Гц, *i*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 137.0 (м., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 246 Гц, *m*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 142.77 (м., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 257 Гц, *p*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 146.00 (м., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 251 Гц, *o*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) м.д. <sup>19</sup>F ЯМР (470 Гц TFT) δ -162.57 (т., J = 21.3 Гц, *m*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -150.50 (т., J = 21.0 Гц, *p*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -133.92 (т., J = 20.8 Гц, *o*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) м.д. <sup>31</sup>P ЯМР (202 МГц, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) δ 0.355 м.д.

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (9).** К раствору (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(OAc)<sub>6</sub>] (0.410 г, 0.170 ммоль) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 мл) добавили TMS-N<sub>3</sub> (0.232 г, 265 мкл, ρ = 0.876 г/мл), 2.015 ммоль (12-кратный

избыток на 1 моль  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OAc})_6]$ . Оранжевый раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов. К реакционной смеси добавили 50 мл диэтилового эфира, что привело к выпадению жёлто-оранжевого осадка  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ . Осадок отфильтровали, промыли этанолом и диэтиловым эфиром и высушили на воздухе. Выход: 0.330 г. (84 %). Элементный анализ. Найдено, %: С 16.5; Н 3.1; N 11.9. Рассчитано, %: С 16.4; Н 3.1; N 11.9. ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$ ): 2085.0 ( $\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]\}^-$ ). ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3356 (сл), 3309 (сл), 2959 (сп), 2932 (сп), 2872 (сп), 2646 (сл), 2405 (сл), 2046 (с,  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ), 1971 (сп), 1722 (сл), 1622 (сп), 1514 (сл), 1466 (сп), 1381 (сл), 1329 (с,  $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ ), 1298 (сл), 1261 (сл), 1169 (сл), 1107 (сл), 1064 (сл), 1032 (сл), 926 (сл), 883 (сл), 799 (сл), 737 (сл), 635 (сл,  $\nu_{\text{b}}(\text{N}_3)$ ), 586 (сл).

**$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$  (10).** Данное соединение получено по методике, аналогичной (9).  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{OAc})_6]$  (0.120 г, 0.040 ммоль) и TMS- $\text{N}_3$  (0.110 г, 127 мкл,  $\rho = 0.876$  г/мл), 0.970 ммоль (24-кратный избыток на 1 моль  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{OAc})_6]$ ). Кристаллизацию проводили диффузией паров диэтилового эфира в раствор (10) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход: 0.680 г (60%). Элементный анализ. Найдено, %: С 13.7; Н 2.5; N 9.8. Рассчитано, %: С 13.5; Н 2.5; N 9.8. ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$ ): 2613.2 ( $\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{W}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]\}^-$ ), 1186.0 ( $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ). ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2959 (сп), 2932(сп), 2872 (сп), 2414 (сл), 2239 (сл), 2116 (сл), 2060 (с,  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ), 1976 (сп), 1722 (сл), 1630 (сп), 1515 (сл), 1358 (сп), 1332 (сл), 1289 (с,  $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ ), 1167 (сл), 1010 (сл), 1064 (сл), 880 (сл), 815 (сл), 736 (сл), 638 (сл,  $\nu_{\text{b}}(\text{N}_3)$ ), 513 (сл).

**$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$  (11).** Ацетатный комплекс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  (0.753 г, 0.300 ммоль) растворили в 5 мл сухого диметилформаида и добавили при перемешивании  $V = 1.049$  мл (0.740 ммоль,  $\rho = 0.931$  г/ $\text{cm}^3$ ) триметилсилил(изотиоцианата). Реакцию проводили при небольшом нагревании (60 °C на мешалке). Через 24 часа реакционную смесь отфильтровали от осадка и кристаллизовали методом диффузии в парах диэтилового эфира. Получили 0.325 г продукта. Выход 44%. Элементный анализ  $\text{Mo}_6\text{I}_8\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{S}_6$ . Найдено, %: С: 18.8, Н: 3.0, N: 4.6. Рассчитано, %: С: 18.8, Н: 2.9, N: 4.7. ESI-MS(-) ( $m/z$ ): 2178.8 ( $[\text{Bu}_4\text{NMo}_6(\text{NCS})_6]^-$ ), 969.5 ( $[\text{Mo}_6(\text{NCS})_6]^{2-}$ ). ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 (сл), 2925 (сл), 2870 (сл), 2049 (с), 1662 (сп), 1450 (сп), 1376 (сл), 1023 (сл), 954 (сл), 874 (сл), 737 (сл), 657 (сл).

**$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$  (12).** Ацетатный комплекс  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  (0.300 г, 0.100 ммоль) растворили в 5 мл сухого диметилформаида и добавили при

перемешивании  $V = 0.343$  мл (2.400 моль,  $\rho = 0.931$  г/см<sup>3</sup>) триметилсилил(изотиоцианата). Реакцию проводили при небольшом нагревании (60 °С на мешалке). Через 24 часа реакцию смесь отфильтровали от осадка и кристаллизовали методом диффузии в парах диэтилового эфира. Получили 0.120 г продукта. Выход 40%. Элементный анализ  $W_6I_8C_{38}H_{72}N_8S_6$ . Найдено, %: С: 15.2, Н: 2.3, N: 3.9. Рассчитано, %: С: 15.5, Н: 2.5, N: 3.8. ESI-MS(-) (m/z): 2712.2 ( $[Bu_4NW_6I_8(NCS)_6]^-$ ), 1233.0 ( $[W_6I_8(NCS)_6]^{2-}$ ). ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2956 (ср), 2924 (сл), 2869 (сл), 2052 (с), 1642 (ср), 1449 (ср), 1375 (сл), 1023 (сл), 959 (сл), 874 (сл), 794 (сл), 737 (сл), 477 (сл).

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (13)**. 0.300 г (0.100 ммоль) азида **8** растворили в хлористом метиле; затем добавили диметилацетилендикарбоксилат (0.350 г, 300 мкл,  $\rho = 1.16$  г/мл, 2.500 ммоль) и перемешивали в течение 24 часов, после чего раствор упарили до минимального объёма. Ярко-красные кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор **(13)** в хлористом метиле. Выход 0.205 г (65%). Элементный анализ  $C_{32}H_{72}N_2Mo_6I_8(N_3C_2(COOCH_3)_2)_6$  Найдено, %: С: 25.7, Н:3.4, N: 8.4. Рассчитано, %: С: 25.7, Н:3.4, N: 8.8. ESI-MS(-) (m/z, I):1347.1  $[Mo_6I_8(N_3C_2(COOCH_3)_2)_6]^{2-}$  ИК: 3438 (сл), 2955 (ср), 2872 (сл), 1737 (с), 1509 (ср), 1444 (с), 1411 (сл), 1381 (сл), 1319 (ср), 1294 (с), 1224 (с), 1190 (с), 1165 (с), 1088 (с), 994 (сл), 881 (сл), 826 (ср), 800 (ср), 773(ср), 740 (сл), 709 (сл), 487 (сл). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0.87 (т., 24H, J = 7.35 Гц, CH<sub>3</sub>), 1.30 (секст., 16H, J = 7.35 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.59 (м., 16H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.13 (м., 16H, N-CH<sub>2</sub>), 3.82 (с., 44H, COOCH<sub>3</sub>) м.д. <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  13.69 (TBA-CH<sub>3</sub>), 19.88 (TBA -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 24.06 (TBA - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 51.89 (COOCH<sub>3</sub>), 59.27 (TBA -CH<sub>2</sub>N), 140.34 (Tzl), 163.17 (C=O) м.д.

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (14)**. 0.270 г (0.080 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] растворили в ацетоне, добавили диметилацетилендикарбоксилат (234 мкл, 2.0 ммоль) и перемешивали в течение 48 часов, после чего реакцию смесь отфильтровали от взвеси через бумажный фильтр и упарили до минимального объёма. Кристаллизацию проводили методом диффузии паров диэтилового эфира в раствор **(14)**. Выпало масло коричневого цвета, которое закристаллизовалось со временем. Выход 0.230 г (75%). ESI-MS(-) (m/z, I): 1610.8 ( $[W_6I_8(N_3C_6H_6O_4)_6]^{2-}$ ). ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3455 (ср), 2956(с),

2876 (сл), 1735 (с), 1510 (с), 1438 (с), 1322 (сл), 1297 (с), 1226 (с), 1170 (с), 1090 (ср), 1023 (сл), 974 (сл), 826 (ср), 876 (сл), 800 (сл), 774 (сл).  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.92 (т., 24H,  $J = 7.35$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (секст., 16H,  $J = 7.36$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.56 (м., 16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.16 (м., 16H,  $\text{N-CH}_2$ ), 3.80 (с., 36H,  $\text{COOCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.36 (ТВА- $\text{CH}_3$ ), 19.13 (ТВА - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 23.01 (ТВА -  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 51.83 ( $\text{COOCH}_3$ ), 57.56 (ТВА - $\text{CH}_2\text{N}$ ), 140.13 (Tzl), 161.65 (C=O).

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H(COOCH<sub>3</sub>))<sub>6</sub>] (15).** 0.170 г (0.073 ммоль) азидного комплекса **9** растворили в ацетонитриле и нагрели до 80°C; затем добавили метилпропионат; (155 мкл,  $\rho = 0,915$  г/мл, 1.700 ммоль) и кипятили в течение 24 часов, после чего охладили до комнатной температуры, отфильтровали от взвеси и упарили досуха. Оранжево-красный порошок получили диффузией паров диэтилового эфира в раствор **(15)** в хлористом метиле. Выход 0.100 г (40%). Элементный анализ. Найдено, %: С: 23.5, Н: 2.3, N: 8.9. Рассчитано, %: С: 23.7, Н: 3.4, N: 9.9. ESI-MS(-) (m/z, I): 1172.6 ( $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)_6]^{2-}$ ), 2589.2 ( $[\text{Bu}_4\text{NMo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)_6]^-$ ). ИК (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ): 3424 (ср), 2958 (с), 2873 (ср), 2090 (сл), 2060 (сл), 1721 (с), 1625 (ср), 1553 (ср), 1521 (ср), 1434 (ср), 1373 (ср), 1339 (с), 1221 (ср), 1171 (с), 1040 (с), 802 (ср), 779 (ср), 419 (ср).  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{DMSO-d}^6$ )  $\delta$  0.90 (т., 24H,  $J = 7.35$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (секст., 16H,  $J = 7.35$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.54 (м., 16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.14 (м., 16H,  $\text{N-CH}_2$ ), 3.73 (с., 15H,  $\text{COOCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{DMSO-d}^6$ )  $\delta$  14.04 (ТВА- $\text{CH}_3$ ), 19.79 (ТВА - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 23.67 (ТВА - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 51.49 ( $\text{COOCH}_3$ ), 58.20 (ТВА - $\text{CH}_2\text{N}$ ), 137.56 (Tzl), 138.30 (Tzl), 140.16 (Tzl), 144.24 (Tzl), 162.67 (C=O).

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>4</sub>C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>] (16).** Азидный комплекс **9** (0.500 г, 0.210 ммоль), кристаллический иод (0.160 г, 0.630 ммоль), бензонитрил  $V = 2$  мл (18.300 ммоль,  $\rho = 1.000$  г/ $\text{cm}^3$ ) и магнитный мешальник загрузили в стеклянную ампулу, охладили в жидком азоте и вакуумировали, после чего запаяли газовой горелкой. Ампулу довели до комнатной температуры, поместили в масляную баню при 60 °C и выдерживали 7 суток при перемешивании, после чего охладили до комнатной температуры, извлекли из масляной бани и заморозили в жидком азоте для предотвращения избыточного давления паров. Ампулу вскрыли, довели до комнатной температуры. Реакционную смесь насыщенного оранжево-коричневого цвета переместили в стакан 50 мл, добавили раствор тиосульфата натрия в ~15 мл дистиллированной воде (0.500 г, 3.160 ммоль).

Смесь интенсивно перемешивали на магнитной мешалке около 30 минут (до тех пор, пока не изменится окраска с коричнево-оранжевой до ярко-оранжевой). Органический слой отделили, промыли несколько раз дистиллированной водой, отфильтровали на бумажном фильтре от нерастворимых примесей, затем добавили небольшое количество хлорида кальция в качестве осушителя и выдержали несколько часов. Органический слой упарили до минимального объёма и проводили кристаллизацию методом диффузии паров диэтилового эфира в раствор (**21**). Получили ярко-красные кристаллы массой 0.275 г. Выход 45% на перекристаллизованный продукт. Элементный анализ. Найдено, %: С: 29.9, Н: 3.5, N: 12.0. Рассчитано, %: С: 30.2, Н: 3.5, N: 12.4. ESI-MS(-) (m/z): 1231.5 ( $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_4\text{C}_7\text{H}_5)_6]^{2-}$ ). ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2953(ср), 2925 (сл), 2870 (сл), 2111 (сл), 1440 (с), 1375(сл), 1382 (сл), 1161 (ср), 1173 (ср), 1041 (ср), 1023 (с), 861 (сл), 839 (сл), 795 (ср), 732 (с), 691 (с). ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{DMSO-d}^6$ )  $\delta$  0.88 (т., 3H,  $J = 7.35$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (секст., 2H,  $J = 7.35$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.52 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.11 (м., 2H,  $\text{N-CH}_2$ ), 7.39 (т., 1H,  $J_1 = 7.37$  Гц,  $J_2 = 7.02$  Гц, пара-), 7.46 (д. 2H,  $J_1 = 6.49$  Гц,  $J_2 = 7.19$  Гц) м.д., мета-), 8.03 (д., 2H,  $J = 7.15$  Гц, орто-)  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{DMSO-d}^6$ )  $\delta$  13.35, 19.08, 22.95, 57.49 ( $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ), 126.15 (орто-), 128.62 (мета-), 128.62 (пара-), 129.36 (ипсо-), 163.36 (в цикле) м.д.

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>4</sub>F<sub>7</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]** (**17**). Азидный комплекс **9** (0.500 г, 0.210 ммоль), кристаллический иод (0.150 г, 0.600 ммоль), 1,2,3,4,5-пентафторбензонитрил  $V = 1$  мл (7.900 ммоль,  $\rho = 1.532$  г/см<sup>3</sup>), нитробензол  $V = 2$  мл и магнитный мешальник загрузили в стеклянную ампулу, охладили в жидком азоте и вакуумировали, после чего запаляли газовой горелкой. Ампулу довели до комнатной температуры, поместили в масляную баню при 60 °С и выдерживали 14 суток при перемешивании, после чего охладили до комнатной температуры, извлекли из масляной бани и заморозили в жидком азоте для предотвращения избыточного давления паров. Ампулу вскрыли, довели до комнатной температуры. Реакционную смесь коричневого цвета переместили в стакан 50 мл, добавили ~15 мл хлористого метилена и прилили предварительно приготовленный раствор тиосульфата натрия в ~15 мл дистиллированной воде (0.500 г, 3.160 ммоль). Смесь интенсивно перемешивали на магнитной мешалке около 60 минут (до тех пор, пока не изменится окраска с коричневой до красно-оранжевой). Органический слой отделили, промыли несколько раз дистиллированной водой, отфильтровали на бумажном фильтре от нерастворимых примесей, затем добавили небольшое количество

хлорида кальция в качестве осушителя и выдержали несколько часов. Органический слой упарили до минимального объёма и проводили кристаллизацию методом диффузии паров диэтилового эфира в раствор (**17**). Получили ярко-красные кристаллы массой 0.150 г. Выход 20% на перекристаллизованный продукт. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2961 (ср), 2938 (ср), 2874 (ср), 2122 (сл), 2095 (сл), 2050(ср), 1659 (ср), 1632 (сл), 1539 (с), 1506 (с), 1490 (с), 1389 (ср), 1348 (ср), 1204 (сл), 1167 (ср), 1105 (с), 1076 (ср), 1049 (ср), 1026 (с), 991 (с), 881 (ср), 837 (с), 797 (с), 739 (сл), 707 (сл), 582 (сл).  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{DMSO-d}^6$ )  $\delta$  0.90 (т., 3H,  $\text{J} = 7.35$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (секст., 2H,  $\text{J} = 7.35$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.56 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.15 (м., 2H,  $\text{N-CH}_2$ ) м.д.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (470 МГц, TFT): -163.07 (т.д., 2F, мета-), -154.47 (т. 1F, пара-), -140.47 (д.т., 2F, орто-).

**[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**18**).** При энергичном перемешивании 0.300 г (2.030 ммоль) (Me<sub>3</sub>O)BF<sub>4</sub> добавили к суспензии (Ph<sub>4</sub>P)<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>] (0.300 г, 0.100 ммоль) в 10 мл хлористого метилена. Реакцию проводили в течение двух суток, после чего осадок оранжевого цвета отфильтровали, тщательно промыли хлористым метиленом от побочного продукта (Ph<sub>4</sub>P)BF<sub>4</sub> и высушили на воздухе. Кристаллический продукт получен диффузией паров диэтилового эфира в ацетонитрильный раствор **18**. Выход: 0.110 г (61%). Элементный анализ. Найдено, %: С, 8.24; Н, 1.05; N, 4.54. Рассчитано, %: С, 8.04; Н, 1.01; N, 4.69. ESI-MS(+) (m/z, I): 1706.7 ({[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)}<sup>+</sup>). ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2924 (ср), 2856 (ср), 2557 (сл), 2198 (с,  $\nu_{\text{as}}(\text{NC})$ ) (с), 1630 (сл), 1440 (сл), 1409 (ср), 1054 (с), 1035 (с), 521 (сл).

**[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**19**).** При энергичном перемешивании CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> 0.390 г (2.380 ммоль) добавили к суспензии (Ph<sub>4</sub>P)<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>] (0.300 г, 0.100 ммоль) в 10 мл хлористого метилена. Реакцию проводили в течение двух суток, после чего продукт **19** выделили из реакционной смеси в виде оранжевого осадка, тщательно промыли хлористым метиленом от побочного продукта (Ph<sub>4</sub>P)SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> и высушили на воздухе. Выход: 0.140 г (73%). Элементный анализ. Найдено, %: С, 8.64; Н, 1.07; N, 4.17. Рассчитано, %: С, 8.77; Н, 0.95; N, 4.38. ESI MS(+) (m/z, I): 1768.5 ({[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>](SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)}<sup>+</sup>). ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2941 (сл), 2563 (сл), 2252 (с,  $\nu_{\text{as}}(\text{NC})$ ), 1879 (сл), 1444 (ср), 1411 (ср), 1259 (с), 1122 (ср), 1161 (с), 1026 (с), 948 (сл), 755 (ср), 636 (с), 573 (ср), 517 (ср).  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{DMSO-d}^6$ )  $\delta$  4.11 м.д. (с., 3H);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125.73 МГц,  $\text{DMSO-d}^6$ )  $\delta$  31.2, 109.2 м.д. Монокристаллы, пригодные для

рентгеноструктурного анализа ( $19 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ) были получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор **19** в  $\text{CH}_3\text{CN}$ . УФ ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 390 (пл.  $1.3 \times 10^3$ ), 380 ( $3.4 \times 10^3$ ), 350 (пл.  $3.7 \times 10^3$ ), 325 ( $5.4 \times 10^3$ ), 300 (пл.  $4.9 \times 10^3$ ), 270 (пл.  $6.4 \times 10^3$ ), 250 (пл.  $1.2 \times 10^4$ ).

**[Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (20).** ( $\text{Me}_3\text{O}$ )BF<sub>4</sub> (0.330 г, 2.230 ммоль) был добавлен к суспензии  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$  (0.300 г, 0.090 ммоль) в 10 мл хлористого метилена при энергичном перемешивании. Реакцию проводили в течение 2 суток, после чего продукт **20** отделили в виде оранжево-коричневого осадка, тщательно промыли хлористым метиленом от побочного продукта  $(\text{Ph}_4\text{P})\text{BF}_4$  и высушили на воздухе. Выход: 0.140 г (72%). Элементный анализ. Найдено, %: С, 6.84; Н, 1.00; N, 4.04. Рассчитано, %: С, 6.65; Н, 0.84; N, 3.87. ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2924 (сп), 2556 (сл), 2235 (с,  $\nu_{\text{as}}(\text{NC})$ ), 1440 (сл), 1409 (сп), 1054 (с), 1037 (с), 521 (сп). ESI-MS(+) (m/z, I): 2082.3 ( $\{[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6](\text{BF}_4)\}^+$ ). Монокристаллы ( $20 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены диффузией паров диэтилового эфира в ацетонитрильный раствор **20**.

**[Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (21).**  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$  (0.240 г, 1.460 ммоль) был добавлен к суспензии  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$  (0.200 г, 0.060 ммоль) в 10 мл хлористого метилена. Реакция проводилась в течение двух суток, после чего **21** отделили в виде оранжево-коричневого осадка, тщательно промыли хлористым метиленом от побочного продукта  $(\text{Ph}_4\text{P})\text{SO}_3\text{CF}_3$  и высушили на воздухе. Кристаллизацию проводили методом диффузии паров диэтилового эфира в ацетонитрильный раствор **21**. Выход: 0.100 г (73%). Элементный анализ. Найдено, %: С, 7.44; Н, 0.74; N, 3.57. Рассчитано, %: С, 7.33; Н, 0.79; N, 3.66. ESI-MS(+) (m/z, I): 2144.2 ( $\{[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6](\text{SO}_3\text{CF}_3)\}^+$ ). ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3002 (сп), 2942 (сп), 2238 (с,  $\nu_{\text{as}}(\text{NC})$ ), 2050 (сл), 1888 (сл), 1444 (сп), 1410 (сп), 1260 (с), 1221 (сп), 1158 (сп), 1027 (с), 951 (сп), 754 (сп), 636 (с), 571 (сп), 517 (сп). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц,  $\text{DMSO-d}^6$ )  $\delta$  4.09 м.д. (т., 3H); <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц,  $\text{DMSO-d}^6$ )  $\delta$  31.0, 107.6 м.д.; <sup>77</sup>Se ЯМР (95 МГц,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ )  $\delta$  -322.6 м.д., <sup>15</sup>N ЯМР (51 МГц,  $\text{HCONH}_2$ )  $\delta$  -199.5, <sup>14</sup>N ЯМР (36 МГц,  $\text{HCONH}_2$ )  $\delta$  -197.7 м.д. УФ ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 420 (пл.  $1.0 \times 10^3$ ), 385 ( $2.7 \times 10^3$ ), 360 (пл.  $3.6 \times 10^3$ ), 340 ( $4.9 \times 10^3$ ), 290 (пл.  $6.3 \times 10^3$ ), 260 (пл.  $1.4 \times 10^4$ ), 250 (пл.  $2.0 \times 10^4$ ).

**[Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (22).** Теллуридный комплекс синтезирован по аналогичным методикам (20, 21) из (Me<sub>3</sub>O)BF<sub>4</sub> (0.300 г, 2.030 ммоль) и (Ph<sub>4</sub>P)<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>] (0.230 г, 0.060 ммоль). Через двое суток реакционную смесь отфильтровали от тёмно-красного осадка, который оказался малорастворимым в большинстве органических растворителей. Однако изонитрильный комплекс (22) оставался в маточном растворе в некотором количестве, который упарили и растворили в небольшом количестве CH<sub>3</sub>CN для кристаллизации методом диффузии в парах диэтилового эфира. Тёмные фиолетово-коричневые кристаллы отделили от побочного продукта (Ph<sub>4</sub>P)BF<sub>4</sub> тщательным промыванием CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, после чего высушили на воздухе. Выход: 0.360 г (23%). Элементный анализ. Найдено, %: С, 5.54; Н, 0.85; N, 3.25. Рассчитано, %: С, 5.63; Н, 0.71; N, 3.29. ESI-MS(+) (m/z, I): 2472.3 ({[Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sup>+</sup>). ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2989 (ср), 2922 (ср), 2561 (сл), 2247 (с, ν<sub>as</sub>(NC)), 1875 (ср), 1625 (ср), 1439 (ср), 1407 (сл), 1054 (с), 1036 (с), 521 (ср). Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (22·ДМФА) получены методом диффузии паров диэтилового эфира в раствор 5 в ДМФА.

**[Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (23).** При энергичном перемешивании добавили CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (0.320 г, 1.950 ммоль) к слегка замутнённому раствору (Ph<sub>4</sub>P)<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>] (0.300 г, 0.080 ммоль) в 10 мл сухого хлористого метилена. Реакцию проводили в течение двух суток, после чего раствор 23 отфильтровали от нерастворимых примесей, упарили и растворили в CH<sub>3</sub>CN для кристаллизации в парах диэтилового эфира. Тёмные фиолетово-коричневые кристаллы были отделены от побочного продукта (Ph<sub>4</sub>P)BF<sub>4</sub> тщательным промыванием CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, после чего высушили на воздухе. Выход: 0.175 г (82%). Элементный анализ. Найдено, %: С, 6.04; Н, 0.74; N, 3.27. рассчитано, %: С, 6.27; Н, 0.68; N, 3.13. ESI-MS(+) (m/z, I): 2534.3 ({[Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>](SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>). ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2997 (ср), 2535 (ср), 2210 (с, ν<sub>as</sub>(NC)), 1987 (сл), 1629 (сл), 1439 (сл), 1400 (ср), 1277 (с), 1252 (с), 1220 (ср), 1657 (с), 1140 (ср), 1026 (с), 954 (сл), 753 (сл), 634 (с), 572 (ср), 518 (ср). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>) 3.99 м.д. (с., 3H); <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>) δ 30.7, 107.9 м.д.; <sup>125</sup>Te ЯМР (158 МГц, H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>) δ -993.84 м.д.. УФ (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub>, нм (ε, М<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>) = 420 (3.2 × 10<sup>3</sup>), 385 (2.7 × 10<sup>3</sup>), 360 (3.8 × 10<sup>3</sup>), 330 (пл. 7.4 × 10<sup>3</sup>), 320 (9.5 × 10<sup>3</sup>), 280 (пл. 1.3 × 10<sup>4</sup>), 260 (2.9 × 10<sup>4</sup>).

**[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub> (24).** Диметилсульфат (0.555 г, 4.400 ммоль) был добавлен к суспензии (Ph<sub>4</sub>P)<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>] (0.400 г, 0.139 ммоль) в 10 мл нитрометана при перемешивании. Реакция проводилась в течение 48 часов при нагревании (80 °С на мешалке), после чего раствор отфильтровали от нерастворимых примесей через бумажный фильтр и упаривали естественным путём. Кристаллизацию проводили методом диффузии паров диэтилового эфира в маточный раствор **24**. Образовались кристаллы ярко-красного цвета с примесью побочного продукта, который отделяли тщательным промыванием CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Выход 0.195 г (90%). ESI-MS(+) (m/z, I): 1716.6 {[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>}<sup>+</sup>. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2252 (характеристичная полоса,  $\nu_{\text{as}}(\text{NC})$ ). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>):  $\delta$  3.97 м.д. (с., 3H).

**[Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub> (25).** Диметилсульфат (0.500 г, 3.965 ммоль) был добавлен к суспензии (Ph<sub>4</sub>P)<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>] (0.840 г, 0.230 ммоль) в 10 мл нитрометана при перемешивании. Реакция проводилась в течение 48 часов при нагревании (80 °С на мешалке), после чего раствор отфильтровали от нерастворимых примесей через бумажный фильтр и упаривали естественным путём. Кристаллизацию проводили методом диффузии паров диэтилового эфира в маточный раствор **25**. Образовались кристаллы красно-коричневого цвета с примесью побочного продукта, который отделяли тщательным промыванием CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Выход 0.514 г (90%). ESI-MS(+) (m/z, I): 2091.2 {[Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>}<sup>+</sup>. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2235 (характеристичная полоса,  $\nu_{\text{as}}(\text{NC})$ ). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>):  $\delta$  3.99 м.д. (с., 3H).

**[Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>NC)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub> (26).** Диметилсульфат (0.240 г, 0.114 ммоль) был добавлен к суспензии (Ph<sub>4</sub>P)<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>] (0.415 г, 3.290 ммоль) в 10 мл нитробензола при перемешивании. Реакция проводилась в течение 72 часов при нагревании (80 °С на мешалке), после чего раствор отфильтровали от нерастворимых примесей через бумажный фильтр и оставили на открытом воздухе. При постепенном охлаждении выпали блестящие кристаллы чёрного цвета. Выход 0.325 г (96%). ESI-MS(+) (m/z, I): 2482.3 {[Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CNCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>}<sup>+</sup>. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2210 (характеристичная полоса,  $\nu_{\text{as}}(\text{NC})$ ). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>):  $\delta$  4.00 м.д. (с., 3H).

**[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CNC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (27).** При энергичном перемешивании 0.632 г (3.300 ммоль) (Et<sub>3</sub>O)BF<sub>4</sub> добавили к суспензии (Ph<sub>4</sub>P)<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>] (0.400 г, 0.139 ммоль) в 10 мл нитрометана. Реакцию проводили в течение 48 часов при нагревании (80 °С на

мешалке), после чего отфильтровали от нерастворимых примесей и кристаллизовали методом диффузии паров диэтилового эфира в маточный раствор **27**. Выход 0.163 г (63 %). ESI-MS(+) (m/z, I): 1790.8 {[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CNC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)}<sup>+</sup>. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2238 (характеристичная полоса,  $\nu_{\text{as}}(\text{NC})$ ). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>)  $\delta$  1.36 (т., 3H -CH<sub>3</sub>), 4.45 (к., 2H -CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (125.73 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>)  $\delta$  14.7 (-CN-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 41.8 (-CN-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 109.9 (-CN-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

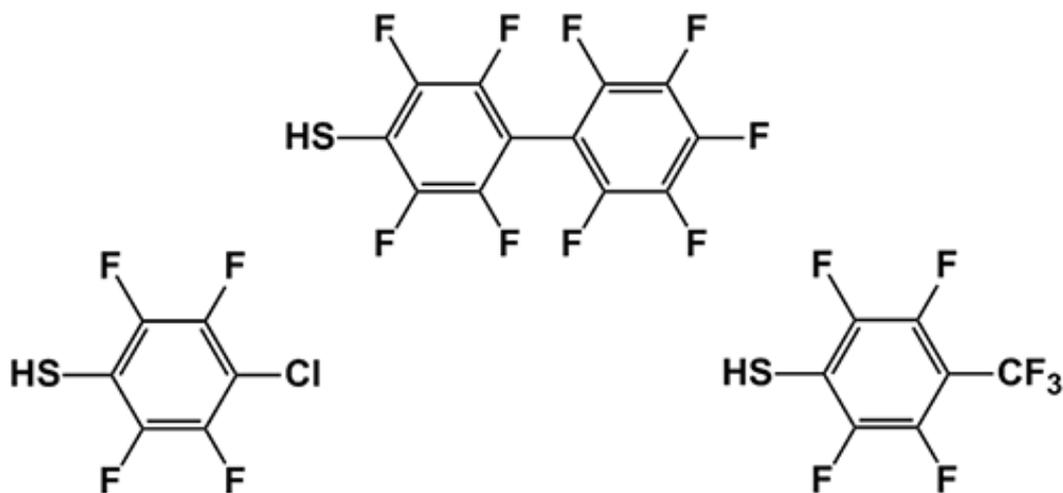
**[Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(CNC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (28)**. При энергичном перемешивании 0.624 г (3.300 ммоль) (Et<sub>3</sub>O)BF<sub>4</sub> добавили к суспензии (Ph<sub>4</sub>P)<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>] (0.500 г, 0.150 ммоль) в 10 мл нитрометана. Реакцию проводили в течение 48 часов при нагревании (80 °C на мешалке), после чего отфильтровали от нерастворимых примесей и кристаллизовали методом диффузии паров диэтилового эфира в маточный раствор **28**. Выход 0.224 г (65%). ESI-MS(+) (m/z, I): 2170.4 {[Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(CNC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)}<sup>+</sup>. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2223 (характеристичная полоса,  $\nu_{\text{as}}(\text{NC})$ ).

**[Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CNC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (29)**. При энергичном перемешивании 0.375 г (2.000 ммоль) (Et<sub>3</sub>O)BF<sub>4</sub> добавили к суспензии (Ph<sub>4</sub>P)<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>] (0.300 г, 0.082 ммоль) в 10 мл нитрометана. Реакцию проводили в течение 48 часов при нагревании (80 °C на мешалке), после чего отфильтровали от нерастворимых примесей и кристаллизовали методом диффузии паров диэтилового эфира в маточный раствор **29**. Выход 0.130 г (60%). ESI-MS(+) (m/z, I): 2557.5 {[Re<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>(CNC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)}<sup>+</sup>. ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2184 (характеристичная полоса,  $\nu_{\text{as}}(\text{NC})$ ).

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1 Синтез и характеристика комплексов 1-6

Тиолатные комплексы синтезировали, исходя из иодидных кластерных комплексов  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_{14}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) и серебряных солей ароматических полифторированных тиолов, которые получали по методике, описанной ранее в работе [85]. Список используемых тиолов приведён на Рис. 32.



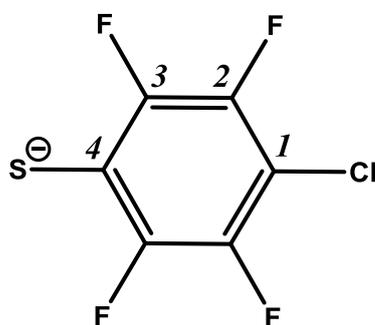
**Рис. 32.** Тиолы, использующиеся для получения их серебряных солей и дальнейшей координации к кластерам  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_{14}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )

Схема реакции представлена ниже:



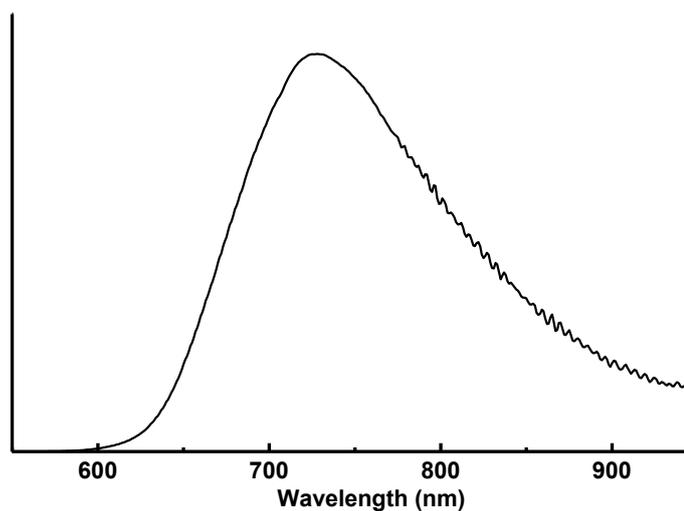
Синтез проводили в колбе, обёрнутой алюминиевой фольгой, во избежание попадания света и разрушения серебряных солей. Для получения молибденовых комплексов достаточен небольшой избыток тиолатной соли (8 эквивалентов) и 48 часов перемешивания на магнитной мешалке. Для вольфрамовых кластеров избыток серебряной соли был увеличен до 12 эквивалентов, а время реакции до 72 часов. Движущей силой реакции является выпадение осадка  $\text{AgI}$ , который практически нерастворим в хлористом метиле. Таким образом, было получено 6 новых комплексов: 3 молибденовых и 3 вольфрамовых с различными тиолатными лигандами. Процесс синтеза контролировали с помощью электроспрей масс-спектрометрии и ЯМР. Для продуктов состава  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Cl})_6]$  (**1**) и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Cl})_6]$  (**2**) были экспериментально определены поправки для хим. сдвигов  $^{13}\text{C}$  (нумерация атомов на

Рис. 33) для бензольных колец, вызванные координацией к кластеру  $M_6I_8S_6^-$  ( $M = Mo, W$ ) для соотнесения хим. сдвигов  $C_2$  и  $C_3$  координированного тиола, так как они одинаковы по мультиплетности [160].



**Рис. 33.** Нумерация атомов в координированном к кластеру тиоле  
ЯМР-спектры соединений **1-6** представлены в приложении (Рис. П1-П6.).

**Люминесценция.** Для соединений **1-6** получены спектры эмиссии в ацетонитриле и в твёрдой фазе. Вид спектров в растворе соответствует спектрам в твёрдой фазе. На Рис. 34 представлен спектр эмиссии  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(SC_6F_4Cl)_6]$  (**1**) в  $CH_3CN$ , количественные параметры (максимумы эмиссии, времена жизни и квантовые выходы) суммированы в Таблице 1. Спектры эмиссии соединений **2-6** см. в приложении (Рис. П7-П11).



**Рис. 34.** Спектр эмиссии  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(SC_6F_4Cl)_6]$  (**1**) в  $CH_3CN$

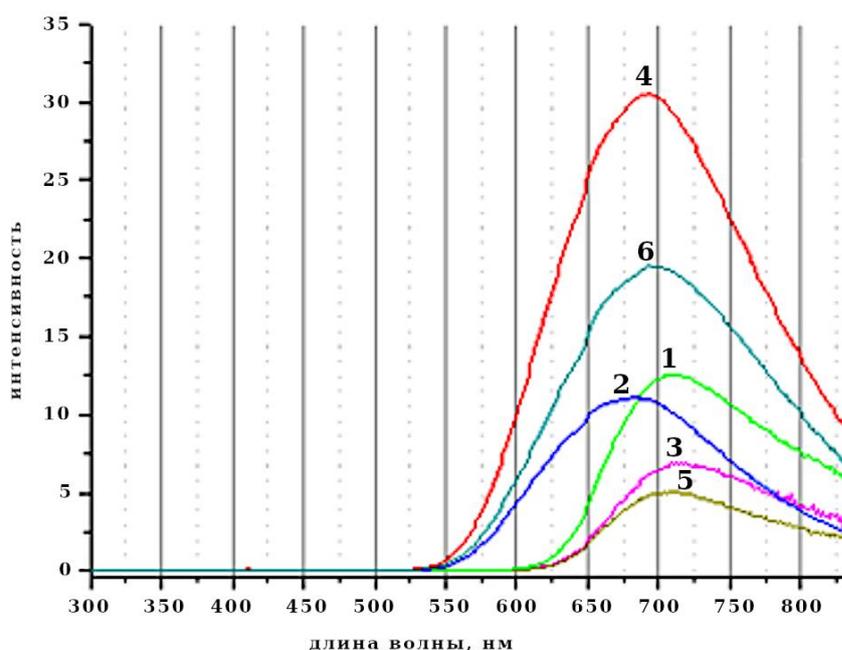
**Таблица 1.** Фотофизические характеристики соединений **1-6** в твёрдой фазе и в CH<sub>3</sub>CN

Соединение	$\lambda_{em}/\text{нм}$	$\tau_{em}/\text{мкс}$	$\Phi_{em}$
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Cl) <sub>6</sub> ] ( <b>1</b> ), твёрдая фаза	715	$\tau_1 = 72.3 (0.25)$ $\tau_2 = 18.1 (0.75)$	0.17 (абс.)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Cl) <sub>6</sub> ] ( <b>1</b> ) в CH <sub>3</sub> CN	728	2.12 (аэрированный) 245 (деаэрированный)	~0.005 (аэрированный) 0.34 (деаэрированный)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [W <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Cl) <sub>6</sub> ] ( <b>2</b> ), твёрдая фаза	675	$\tau_1 = 2.61 (0.15)$ $\tau_2 = 0.63 (0.85)$	0.12 (абс.)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [W <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Cl) <sub>6</sub> ] ( <b>2</b> ) в CH <sub>3</sub> CN	725	0.57 (аэрированный) 24.8 (деаэрированный)	~0.01 (аэрированный) 0.24 (деаэрированный)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (SC <sub>12</sub> F <sub>9</sub> ) <sub>6</sub> ] ( <b>3</b> ), твёрдая фаза	718	$\tau_1 = 55.8 (0.25)$ $\tau_2 = 15.6 (0.75)$	0.13 (абс.)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (SC <sub>12</sub> F <sub>9</sub> ) <sub>6</sub> ] ( <b>3</b> ) в CH <sub>3</sub> CN	726	2.38 (аэрированный) 227 (деаэрированный)	<0.005 (аэрированный) 0.29 (деаэрированный)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [W <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (SC <sub>12</sub> F <sub>9</sub> ) <sub>6</sub> ] ( <b>4</b> ), твёрдая фаза	690	$\tau_1 = 10.7 (0.25)$ $\tau_2 = 3.39 (0.75)$	0.28 (абс.)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [W <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (SC <sub>12</sub> F <sub>9</sub> ) <sub>6</sub> ] ( <b>4</b> ) в CH <sub>3</sub> CN	720	0.69 (аэрированный) 29.7 (деаэрированный)	~0.01 (аэрированный) 0.37 (деаэрированный)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] ( <b>5</b> ), твёрдая фаза	715	$\tau_1 = 15.7 (0.25)$ $\tau_2 = 3.90 (0.75)$	0.05 (абс.)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] ( <b>5</b> ) в CH <sub>3</sub> CN	727	аэрированный: 2.25 деаэрированный: 176	~0.005 (аэрированный) 0.24 (деаэрированный)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [W <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (SC <sub>4</sub> F <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] ( <b>6</b> ), твёрдая фаза	680	$\tau_1 = 10.0 (0.50)$ $\tau_2 = 4.55 (0.50)$	0.26 (абс.)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [W <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (SC <sub>4</sub> F <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] ( <b>6</b> ) в CH <sub>3</sub> CN	720	0.66 (аэрированный) 30.2 (деаэрированный)	~0.01 (аэрированный) 0.42 (деаэрированный)

Комплексы **1-6** проявляют люминесценцию в красной области, что характерно для кластеров  $\{M_6I_8\}^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ). Вид спектров эмиссии в твёрдой фазе и в  $CH_3CN$  практически идентичны. Как видно из приведенной таблицы 1, для деаэрированных растворов удается получить относительно высокие значения квантовых выходов – до 42 % в случае  $(Bu_4N)_2[W_6I_8(SC_4F_4CF_3)_6]$ . Времена эмиссии и квантовые выходы в деаэрированных ацетонитрильных растворах значительно выше по сравнению с порошковыми образцами. Кроме того, в растворах наблюдается тушение люминесценции кислородом (за счет триплет-синглетной конверсии молекулы  $O_2$ ) и, следовательно, резкое уменьшение квантовых выходов и времён жизни люминесценции, что ожидаемо для данной группы соединений [85]. Исходному кластерному комплексу  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_{14}]$  в деаэрированном ацетонитриле присущи следующие фотофизические характеристики:  $\lambda = 738$  нм,  $\Phi_{эм} = 0.16$  и  $\tau_{эм} = 84$  мкс [161]. Для  $[W_6I_{14}]^{2-}$  эти величины составляют 699 нм, 0.48 и 26 мкс, соответственно [92]). Таким образом, квантовые выходы для тиолатных производных вольфрама **4** и **6** сопоставимы с таковыми для  $(Bu_4N)_2[W_6I_{14}]$ , а квантовые выходы для тиолатных кластеров молибдена примерно в два раза выше, чем у  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_{14}]$  (в деаэрированных ацетонитрильных растворах). Времена жизни для кластеров вольфрама систематически меньше, чем для кластеров молибдена, что согласуется с данными, полученными при сравнительном изучении других классов соединений. Ранее описанный комплекс молибдена с тетрафтортиолатным лигандом,  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(SC_6F_4H)_6]$  имеет следующие фотофизические характеристики  $\Phi_{эм} = 0.13$  и  $\tau_{эм} = 179$  мкс [85]. Хотя его вольфрамовый аналог не был получен, можно предположить, что резкое увеличение электроотрицательности заместителя в пара-положении к тиолатному атому серы (переход от H к Cl,  $CF_3$ ,  $C_6F_5$ ) существенно увеличивает квантовые выходы – почти в три раза при переходе от  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(SC_6F_4H)_6]$  к  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(SC_6F_4Cl)_6]$ ; при этом в случае *полностью фторированных тиолатов* квантовые выходы для кластеров вольфрама (**4** и **6**) превышают таковые для их молибденовых аналогов (**3** и **5**). Интересно, что максимумы эмиссии, напротив, практически не чувствительны к природе заместителя в пара-положении тиолатного лиганда, и меняются в узких пределах, от 720 до 728 нм для *обоих металлов*. По сравнению с карбоксилатными комплексами наблюдается значительный батохромный сдвиг, как для производных молибдена, так и для производных вольфрама. Для нефторированных тиолатных

комплексов имеются лишь данные по люминесценции тиолатных хлоридных кластерных комплексов  $[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8(\text{SR})_6]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Bz}, \text{Bu}, \text{Et}$ ; деаэрированный ацетонитрил) [162, 163]. Времена жизни эмиссии тиолатных комплексов в ряду  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Bz}, \text{Bu}, \text{Et}$  уменьшаются (не линейно) с  $\sim 26$  мкс до  $\sim 6$  мкс, а квантовые выходы – с  $\sim 0.06$  до  $\sim 0.002$  [163]. Для исходного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$  в ацетонитриле  $\Phi_{\text{эм}} = 0.19$  и  $\tau_{\text{эм}} = 180$  мкс [161]. Таким образом, замещение хлоридных лигандов в  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  на тиолатные приводит к преобладанию безызлучательных релаксационных процессов в комплексах в возбужденном состоянии и, как следствие, наблюдается значительное уменьшение значений квантовых выходов и времен эмиссии [162, 163]. Результаты нашей работы показывают, что переход от хлоридных кластеров к иодидным и введение атомов фтора в тиолатный лиганд приводят к обратному эффекту, а именно к значительному увеличению времени жизни люминесценции, например, для комплекса молибдена с полифтортиолатными лигандами. В случае комплексов вольфрама **4** и **6** квантовые выходы, сопоставимы с полученными для карбоксилатных комплексов  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  (0.39) и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6]$  (0.40) [92].

**Рентген-индуцированная люминесценция.** В дополнение к оптической люминесценции комплексов, были записаны спектры рентген-индуцированной люминесценции порошков **1-6**. На Рис. 35 представлены спектры эмиссии. Количественные характеристики представлены в Таблице 2.



**Рис. 35.** Спектры рентген-индуцированной люминесценции комплексов **1-6**

**Таблица 2. Рентген-индуцированная люминесценция 1-6**

Соединение	Максимальная длина волны эмиссии $\lambda$ , нм	Область интегрирования, нм	$\chi_X$
<b>1</b>	712 (715)*	500 – 712	6.7 (0.17)**
<b>2</b>	680 (675)	500 – 680	7.8 (0.12)
<b>3</b>	719 (718)	500 – 719	3.8 (0.13)
<b>4</b>	690 (690)	500 – 690	23 (0.28)
<b>5</b>	706 (715)	500 – 706	2.4 (0.05)
<b>6</b>	699 (680)	500 – 699	15 (0.26)

\* В скобках приведены значения  $\lambda_{\max}$  из Таблицы 1.

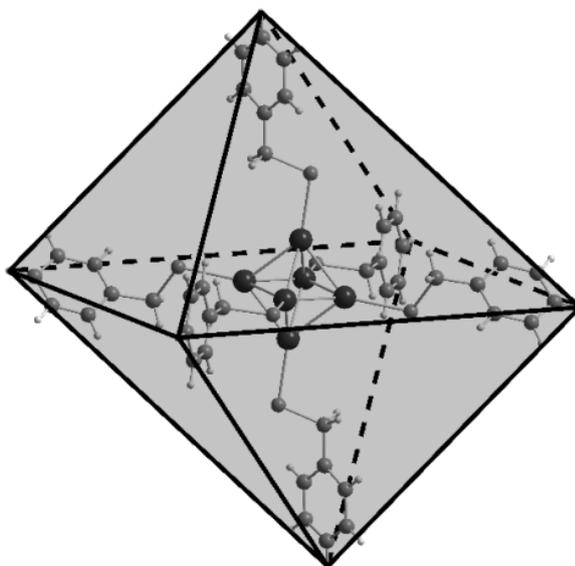
\*\* В скобках приведены значения квантовых выходов из Таблицы 1

Все соединения проявили люминесценцию под воздействием рентгеновского излучения с максимумами длин волн в разумном соответствии с фотоиндуцированной люминесценцией (Таблица 2). Близкие значения максимумов в спектрах фото- и рентгеновской люминесценции не оставляет сомнений в том, что в обоих экспериментах люминесценция является кластер-центрированной. В экспериментах по рентген-индуцированной люминесценции не существует аналогов для таких параметров, как времена жизни и квантовый выход, поскольку в этом методе используется непрерывное излучение для не прямой генерации эмиссионных возбужденных состояний посредством сложной последовательности процессов, вызванных излучением. Однако полезным показателем эффективности рентген-индуцированной люминесценции является относительный параметр  $\chi_X$  [93], который определяется как площадь под кривой излучения от базовой линии на коротковолновой стороне до максимума полосы эмиссии. Расчет  $\chi_X$  аналогичен расчету квантового выхода люминесценции в оптической спектроскопии, однако в этом случае невозможно нормировать полученное число на количество поглощенных квантов и сравнивать данные друг с другом. При интегрировании взята половина спектра в коротковолновой области до максимума полосы эмиссии и отсечена половина спектра в длинноволновой области, после чего результат был умножен на 2. Данная процедура позволяет избежать трудностей с получением точных спектров в дальнем красном диапазоне. В целом можно отметить

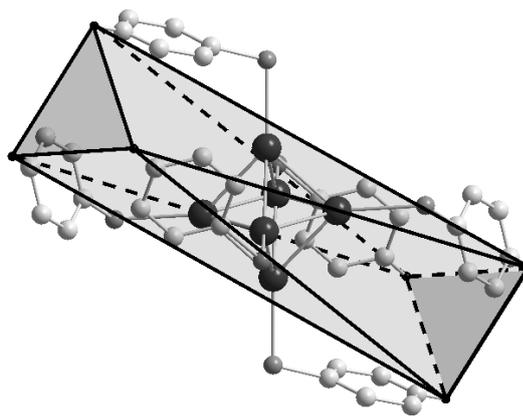
взаимосвязь квантового выхода в оптической люминесценции и параметра  $\chi_x$ , которые пропорциональны друг другу. Сравнить их в полной мере не вполне корректно, но в пределах одного эксперимента, проведённого в одинаковых условиях, это допустимо.

**Кристаллические структуры 1-6.** Кластерные ядра  $\{M_6X_8\}$ , благодаря их жёсткой геометрии, рассматриваются как «укрупнённая» версия металлоцентров с правильной октаэдрической координацией. Октаэдрическое расположение шести металлических атомов транслируется в соответствующее расположение лигандов, что в конечном итоге приводит к октаэдрической форме всего кластерного комплекса. Эта закономерность практически не знает исключений и наблюдается также для тиолатных комплексов  $[Mo_6Cl_8(SCH_2C_6H_5)_6]^{2-}$  и  $[Mo_6Cl_8(SC_2H_5)_6]^{2-}$  [83] (Рис. 36). До настоящей работы единственным исключением был комплекс  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(SC_6F_4H)_6]$ , в котором реализуется антипризматическое расположение лигандов [85] (Рис. 37). Скорее всего, его специфическую конформацию определяет электростатическое взаимодействие между отрицательно заряженными атомами иода в кластерном ядре и положительно заряженными атомами углерода ароматических колец, электронная плотность которых смещена к электроотрицательным атомам фтора.

Внутримолекулярные расстояния C ... I внутри кластера составляют 3,4 Å, что значительно меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3,68 Å).

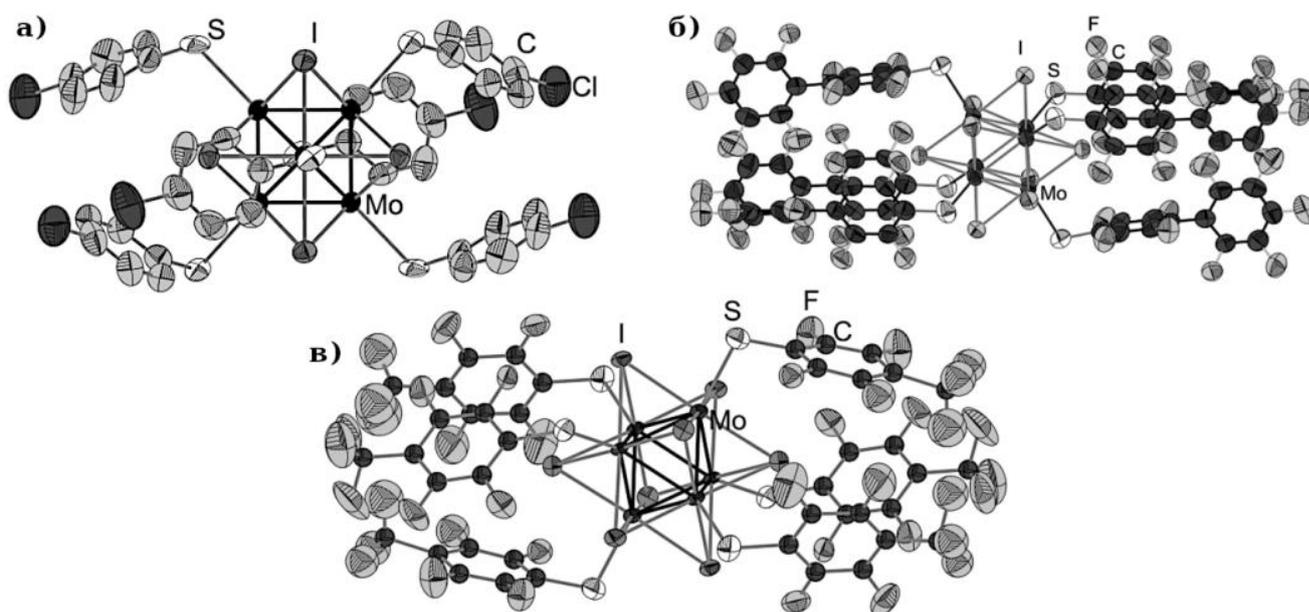


**Рис. 36.** Комплексы с октаэдрическим расположением лигандов. Вершинами слегка искажённого октаэдра служат атомы водорода в пара-положении лигандов. Мостиковые атомы Cl в кластерном ядре не указаны



**Рис. 37.** Комплекс  $[\{Mo_6I_8\}(SC_6F_4H)_6]^{2-}$ . Вершинами антипризмы служат атомы водорода лигандов. Мостиковые атомы иода в кластерном ядре не указаны

Данные РСА показали, что расположение лигандов в виде антипризмы, наблюдается и в комплексах **1-6** с различной степенью искажения. Соединения **1** и **2**, **3** и **4**, **5** и **6** попарно изоструктурны. На Рис. 38 изображены структуры кластерных анионов на примере а)  $[Mo_6I_8(SC_6F_4Cl)_6]^{2-}$  (**1**), б)  $[Mo_6I_8(SC_{12}F_9)_6]^{2-}$  (**3**), в)  $[Mo_6I_8(SC_6F_4CF_3)_6]^{2-}$  (**5**).



**Рис. 38.** Структуры кластерных анионов а)  $[Mo_6I_8(SC_6F_4Cl)_6]^{2-}$  (**1**), б)  $[Mo_6I_8(SC_{12}F_9)_6]^{2-}$  (**3**), в)  $[Mo_6I_8(SC_6F_4CF_3)_6]^{2-}$  (**5**)

Все расстояния Mo-Mo, Mo-I и W-W, W-I типичны для кластерных ядер  $\{M_6I_8\}^{4+}$ , где M = Mo, W [164], [165].

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl)<sub>6</sub>]** (**1**). Среднее расстояние Mo-S составляет 2,613 (0) Å, а углы Mo-S-C составляют 111,32 (0), 110,09 (0) и 105,34 (0)°.

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl)<sub>6</sub>] (2).** Среднее расстояние W-S составляет 2,561 (1) Å, а углы W-S-C составляют 110,77 (0), 110,61 (0) и 107,22 (0)°.

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>12</sub>F<sub>9</sub>)<sub>6</sub>] (3).** Среднее расстояние Mo-S составляет 2,524 (4) Å, а углы Mo-S-C составляют 111,0, 110,76 (0) и 109,87 (0)°.

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>12</sub>F<sub>9</sub>)<sub>6</sub>] (4).** Среднее расстояние W-S составляет 2,559 (2) Å, а углы W-S-C составляют 110,14 (0), 111,18 (0) и 111,21 (0)°.

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (5).** Среднее расстояние Mo-S составляет 2,538 (5) Å, а углы Mo-S-C составляют 109,33 (0), 109,29 (2) и 109,33 (2)°.

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (6).** Среднее расстояние W-S составляет 2,527 (1) Å, а углы W-S-C составляют 110,58 (1), 106,8 (1) и 110,27 (1)°.

Для сравнения, в структуре **(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)<sub>6</sub>]** среднее расстояние Mo-S равно 2,538(4) Å, а углы Mo-S-C составляют 107-109°. Таким образом, за исключением **1**, расстояния Mo-S находятся в узких пределах от 2,52 до 2,56 Å; причина существенного удлинения связи Mo-S в **1** (до 2,61 Å) не ясна. Углы M-S-C меняются в сравнительно узких диапазонах, и близки к идеальной величине тетраэдрического угла, ожидаемого при атоме серы (с учетом неподелённых пар) в тиолатных комплексах. В литературе описаны хлоридные кластерные комплексы с бензилтиолатным и этилтиолатным лигандами [Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>(SBz)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и [Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>(SEt)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. В них расстояния Mo-S заметно короче (2,45-2,48 Å), а средние значения углов Mo-S-C равны 108.2(3)° и 105.8(3)°, соответственно [162]. Эти комплексы были получены в реакции Na<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>(OEt)<sub>6</sub>] с взятыми в избытке HSEt или BuSH [162]. Таким образом, расстояния M-S в комплексах с перфтортиолатными лигандами в целом являются удлинёнными, в случае **1** – даже заметно удлинёнными, что может свидетельствовать о возможной лабильности координационной сферы в растворителях с высокими донорными числами. Как отмечалось выше, интересной особенностью данных структур является ориентация полигалоген-замещённых фенильных групп тиолатных лигандов вдоль одной из идеализированных осей третьего порядка, проходящих через два противоположных μ<sub>3</sub>-I лиганда и центр двух противоположных граней октаэдра M<sub>6</sub>.

Скорее всего, этот эффект можно объяснить электростатическим взаимодействием между отрицательно заряженными атомами иода в кластерных ядрах комплексов и

положительно заряженными атомами углерода ароматических колец, электронная плотность которых смещена к более электроотрицательным атомам фтора. Внутримолекулярные расстояния C ... I не превышают 3,5 Å, что заметно меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов углерода и иода (4.0 Å по Полингу). Ранее подобная ориентация ароматических колец наблюдалась для единственного кластерного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]$  [85].

### 3.2 Синтез и характеристика комплекса 7

Кластерный ацетиленидный комплекс **7** получен реакцией обмена между  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$  и серебряной солью метилпропиолата  $\text{AgC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  в хлористом метиле при комнатной температуре аналогично синтезу ранее описанного молибденового кластера  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$  [87]. Образование нерастворимого осадка  $\text{AgI}$  является движущей силой реакции. Получение  $\text{AgC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  *in situ* [87] в реакции обмена не имеет каких-либо преимуществ. Выход продукта не превышает 10-15%, вне зависимости от стехиометрического количества (6 экв.) или избытка серебряной соли, что заметно ниже, чем для соответствующего молибденового комплекса, и причины этого не ясны. Вероятно, низкий выход продукта связан с образованием нерастворимых побочных продуктов в результате связывания частиц серебра с кластерными анионами, которые остаются в осадке вместе с  $\text{AgI}$ . В самом деле, в электроспрей масс-спектрах были обнаружены пики, относящиеся к молекулярным ионам  $\{\text{Ag}[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]\}^-$ . Избыток серебряной соли относительно стехиометрического количества (10 эквивалентов против 6) приводит к более полному и быстрому протеканию реакции, степень полноты её протекания контролировали с помощью электроспрей масс-спектрометрии. На сегодняшний день это первый пример металлоорганического соединения для класса октаэдрических вольфрамовых галогенидных кластеров. В масс-спектре **7** наблюдались сигналы, соответствующие молекулярному дианиону  $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]^{2-}$  при  $m/z = 1309.1$  и однозарядному аддукту  $\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]\}^-$  при  $m/z = 2859.3$ . Помимо вышеперечисленных сигналов, некристаллические образцы могут давать пики, отвечающие  $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_5\text{Cl}]^{2-}$  и  $\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_5\text{Cl}]\}^-$ , которые возникают, вероятно, в результате обменных процессов с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и/или следовыми количествами  $\text{HCl}$ , которые сложно удалить из хлористого метилена. Соединение

стабильно на воздухе и растворимо в большинстве органических растворителей, за исключением углеводородов.

Спектры ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  для комплекса **7**, записанные в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (Рис. 39а), содержат сигналы С-координированных пропионатных лигандов и катионов тетрабутиламмония (Рис. 39б).

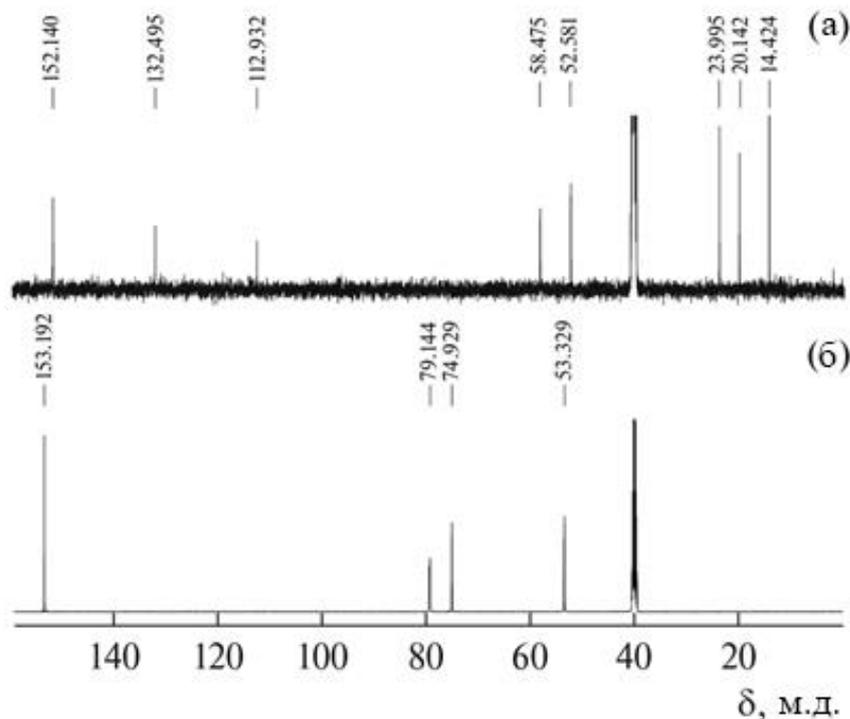


Рис. 39.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры растворов: (а) комплекса **7** в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$   
(б)  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

При сравнении спектров свободного метилпропиолата и комплекса **7** видно значительное смещение сигналов, особенно относящихся к атомам углерода тройной связи ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). В комплексе **7** эти сигналы наблюдаются в более слабом поле ( $\delta = 132.49$  и  $112.93$  м.д.) против  $\delta = 79.14$  и  $74.93$  м.д. свободного метилпропиолата. Сигналы карбонильной ( $-\text{C}=\text{O}$ ) и метокси-группы ( $-\text{OCH}_3$ ) смещаются в сильное поле при  $\delta = 152.14$  ( $-\text{C}=\text{O}$ ) и  $52.58$  ( $-\text{OCH}_3$ ) м.д. относительно свободного метилпропиолата при  $\delta = 153.19$  ( $-\text{C}=\text{O}$ ) и  $53.33$  ( $-\text{OCH}_3$ ) м.д. Экспериментальные данные согласуются с предположением, что наибольшее изменение электронной плотности происходит для атомов углерода тройной связи вследствие образования связи  $\text{W}-\text{C}$ . Смещение сигналов от тройной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  в слабое поле говорит о снижении электронной плотности на ней и делокализации электронной плотности на кластерном ядре  $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+}$ , которое ведёт

себя как сильная кислота Льюиса. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре, записанном в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , наблюдается сигнал при  $\delta = 3.58$  м.д., соответствующий протонам метокси-группы (против  $\delta = 3.74$  м.д. свободного метилпропиолата), сигнал с  $\delta = 3.35$  м.д. соответствует протонам  $\text{H}_2\text{O}$ , содержащейся в растворителе, сигнал с  $\delta = 3.35$  м.д. – следовым количеством недеутерированного ДМСО, триплет с  $\delta = 0.94$  м.д. соответствует метильной группе катиона тетрабутиламмония, а остальные сигналы относятся к трём метиленовым группам тетрабутиламмония (Рис. 40).

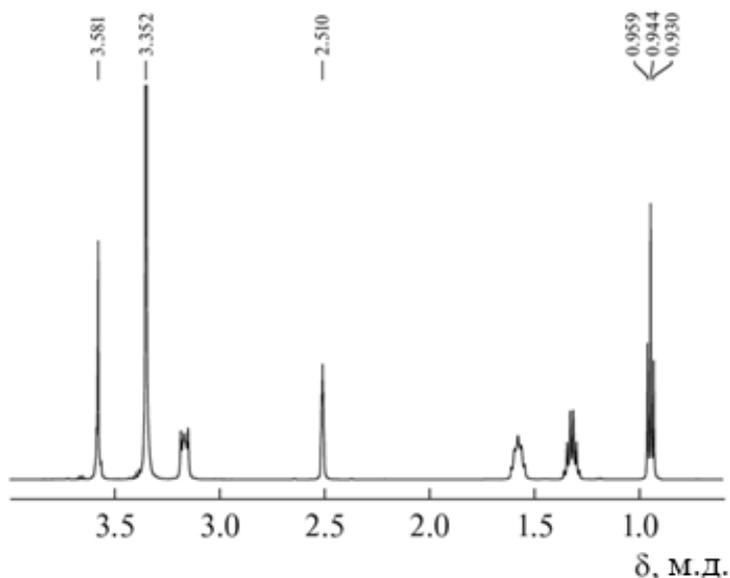
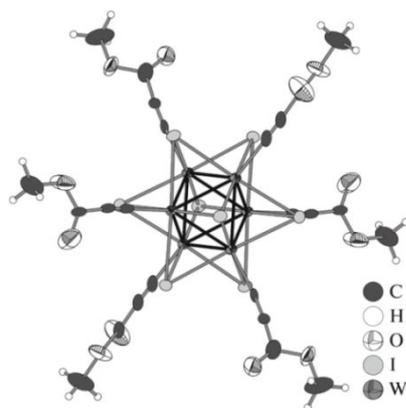
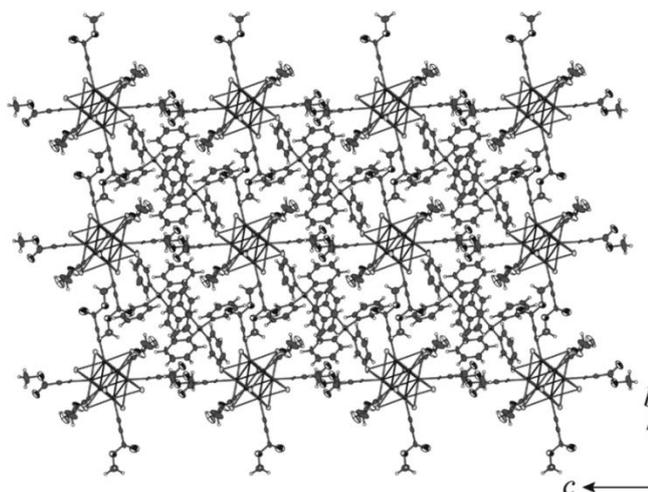


Рис. 40.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр комплекса **7** в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

**Кристаллические структуры.** Получить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, удалось после замены катиона тетрабутиламмония на более жёсткие и менее подверженные разупорядочению катионы тетрафенилфосфония. Данная процедура проведена путём медленного насыщения парами диэтилового эфира смеси **7** и  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  в ацетонитриле. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, пропионатные лиганды координированы к кластерному ядру  $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+}$  атомом углерода терминальной ацетиленовой группы, с с почти линейным расположением атомов в группировке W-C-C-C. Строение аниона  $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]^{2-}$ , упаковка комплекса **7** изображены на Рис. 41 и Рис. 42 соответственно. Комплекс **7** изоструктурен ранее полученному  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$  [87].



**Рис. 41.** Строение кластерного аниона  $[W_6I_8(C\equiv C-C(O)OCH_3)_6]^{2-}$  (эллипсоиды с 50% вероятностью)

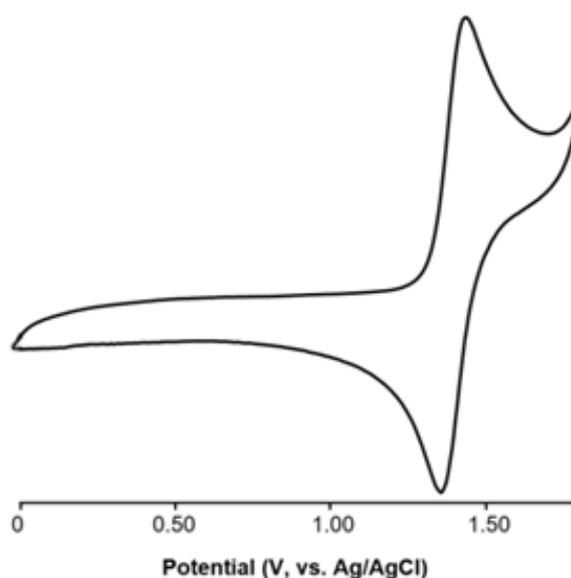


**Рис. 42.** Кристаллическая упаковка  $(Ph_4P)_2[W_6I_8(C\equiv C-C(O)OCH_3)_6]$

### 3.3 Синтез и характеристика комплекса $(Bu_4N)(H_5O_2)[\{Mo_6I_8\}(O_2P(C_6F_5)_2)_6]$ (**8**)

Соединение  $(Bu_4N)(H_5O_2)[\{Mo_6I_8\}(O_2P(C_6F_5)_2)_6]$  (**8**) получено в реакции обмена лиганда между  $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CH_3COO)_6]$  и свободной кислотой  $HO(O)P(C_6F_5)_2$  при комнатной температуре. Движущей силой реакции является замещение более слабой и летучей кислоты ( $CH_3COOH$ ) на сильную, нелетучую (расчетное значение  $pK_a$  для  $HO(O)P(C_6F_5)_2 \approx 0$ ). Для достижения полного замещения использовали небольшой избыток  $HO(O)P(C_6F_5)_2$  (8 эквивалентов кислоты на один моль кластера). Продукт кристаллизуется из маточного раствора в виде крупных красных кристаллов. Чистота продукта подтверждена данными масс-спектрометрии и ЯМР. В электроспрей масс-спектрах, записанных в ацетонитриле, в отрицательной области наблюдается один пик с  $m/z = 1806,7$ , что соответствует  $[\{Mo_6I_8\}(O_2P(C_6F_5)_2)_6]^{2-}$ . Продуктов сольволиза или ионных ассоциатов не обнаружено. Это свидетельствует как о чистоте полученного

продукта, так и о высокой стабильности кластерного комплекса  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_6]^{2-}$  в условиях масс-спектрометрического эксперимента. Циклическая вольтамперограмма (ЦВА), записанная в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}$ , показала процесс химически обратимого одноэлектронного окисления при +1.40 В относительно Ag/AgCl электрода (Рис. 43). Разница между потенциалами анодной ( $E_a$ ) и катодной ( $E_c$ ) волн составило 70 мВ. Это значение близко к теоретическому (59 мВ), что свидетельствует о протекании обратимого одноэлектронного процесса окисления (соотношение между пиком обратного ( $I_c$ ) и прямого тока ( $I_a$ ),  $I_c/I_a$  было равно 1) с образованием  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_6]^-$ , который должен быть сильным окислителем. Соотношение между током и квадратным корнем скорости сканирования  $I \cdot v^{-1/2}$  является постоянной величиной, что характерно для диффузионно-контролируемых реакций переноса электронов. Кроме того, обнаружен необратимый процесс восстановления при -1,5 В (широкая волна).

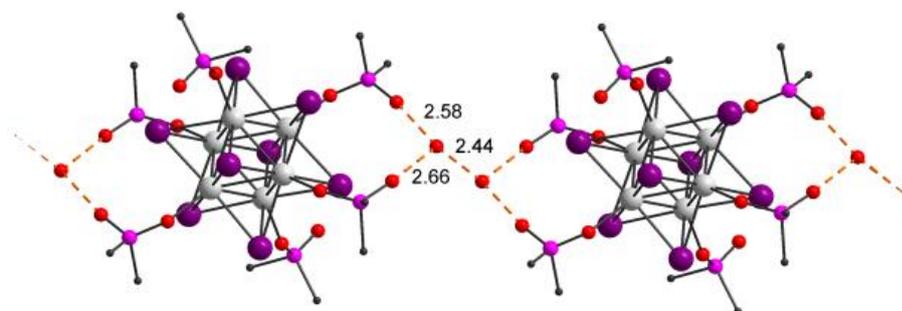


**Рис. 43.** Циклическая вольтамперограмма соединения **8** в  $\text{CH}_3\text{CN}$  в диапазоне от 0 до 1.8 В при скорости сканирования 100 мВ/с

Потенциал полуволны  $E_{1/2}$  для процесса окисления, как ожидалось, достаточно высок (+1,40 В относительно Ag/AgCl), и близок к значениям +1,4÷1,5 В, наблюдаемых в комплексах с ароматическими сульфонатными лигандами  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{X}_6]$  ( $\text{X} = n$ -толуолсульфонат или бензолсульфонат) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  [89]. Как сульфокислоты  $\text{ArSO}_3\text{H}$ , так и  $\text{HO}(\text{O})\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  являются сильными кислотами. Тем не менее, потенциал полуволны чувствителен не только к кислотности, но и к химической природе лиганда: значения  $E_{1/2}$  для комплексов с перфторированными карбоксилатными лигандами

$[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{RCOO})_6]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$  или  $\text{C}_3\text{F}_7$ ) в том же растворителе заметно ниже (1,05-1,08 В) [89].

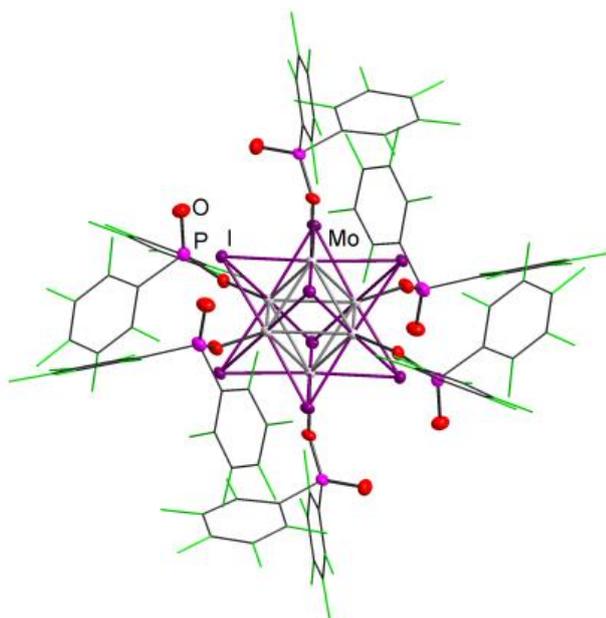
В кристаллической структуре **8** обнаружен лишь один катион  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  на кластерную единицу. Следовательно, вторая единица заряда кластерного комплекса должна компенсироваться «сольватированным  $\text{H}^+$ ». Действительно, в структуре обнаружены пары атомов кислорода во внешней сфере (одна пара на каждую молекулу кластера) с очень коротким расстоянием  $\text{O} \cdots \text{O} - 2,44 \text{ \AA}$ , что отвечает катиону  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , который дополнительно взаимодействует с атомами кислорода фосфинатных лигандов посредством достаточно коротких водородных связей ( $\text{O}_{(\text{H}_5\text{O}_2)} \cdots \text{O}_{(\text{фосфинат})} 2,58$  и  $2,66 \text{ \AA}$ , Рис. 44).



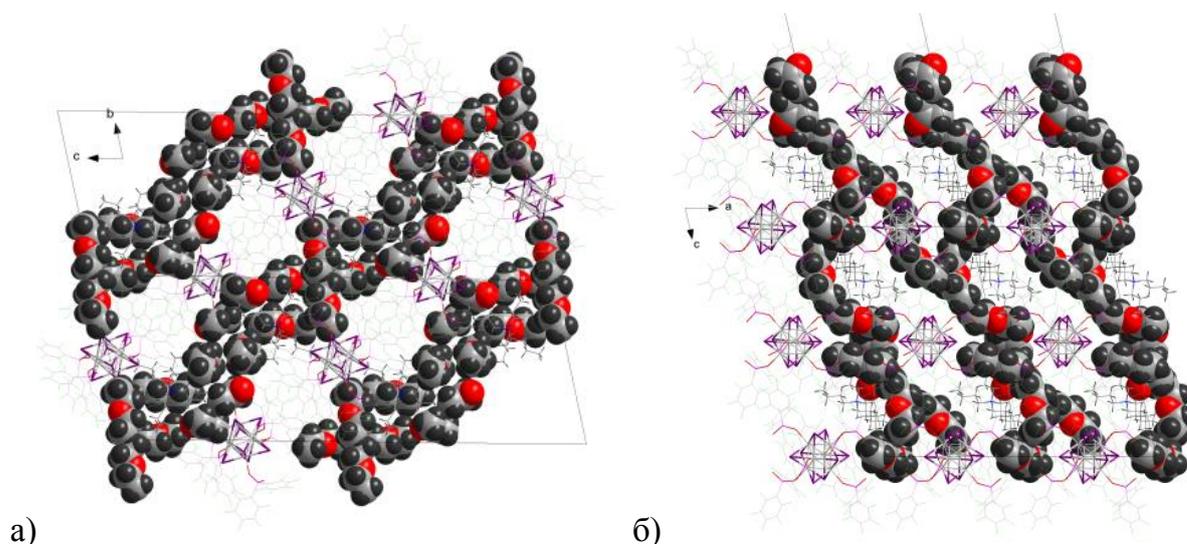
**Рис. 44.** Фрагмент структуры **8**, сильные водородные связи между кластерным анионом и катионом  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  обозначены пунктиром, ароматические кольца показаны схематично

Средние расстояния  $\text{Mo-Mo}$  и  $\text{Mo-}\mu_3\text{-I}$  в кластерном ядре типичны для кластерных комплексов  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  [164]. Расстояния  $\text{Mo-O}$  находятся в ожидаемом диапазоне ( $2.109(5) - 2.125(4) \text{ \AA}$ ). Все шесть фосфинатных лигандов эквивалентны (Рис. 45), но при этом два ароматических кольца в *координированном* фосфинат-ионе не идентичны друг другу: одно примерно копланарно плоскости, определяемой четырьмя мостиками  $\mu_3\text{-I}$ , а другое примерно перпендикулярно этой плоскости. Если бы эта конформация была заморожена, мы бы наблюдали два различных типа сигналов в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$  в растворе, однако это не так. В некоторой степени присутствует свободное вращение вокруг связи  $\text{P-O-Mo}$  лиганда, присоединенного к атому  $\text{Mo}$ , по крайней мере, в пределах  $120^\circ$ . Согласно молекулярной модели, это возможно в сочетании со свободным вращением вокруг связей  $\text{Mo-O}$ . Такое динамическое поведение наблюдается в растворе и приводит к эквивалентности двух ароматических колец, о чем свидетельствуют спектры ЯМР. Структура содержит межслоевые пустоты, заполненные сольватными молекулами диэтилового эфира и ацетона, расположенными вдоль плоскости (011)

(Рис. 46). Вне маточного раствора соединение **8** быстро теряет эти сольватные молекулы.



**Рис. 45.** Кластерный анион  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_6]^{2-}$  в структуре **8**. Ароматические кольца  $\text{C}_6\text{F}_5$  упрощены, эллипсоиды с 50 % вероятностью



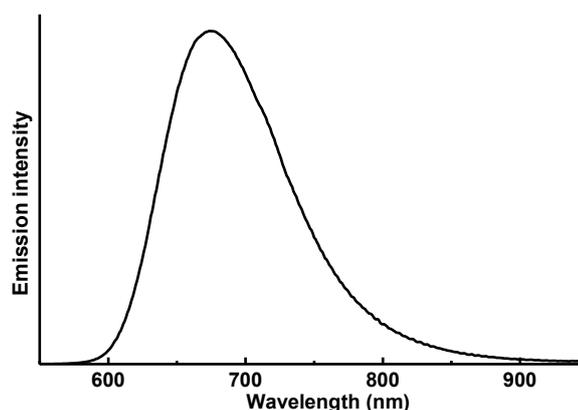
**Рис. 46.** Упаковка **8** с пустотами, заполненными сольватными молекулами (а), упаковка в пределах одного слоя (б)

**Люминесценция.** Известно, что координация карбоксилатов к ядру  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  обеспечивает высокие квантовые выходы и времена жизни эмиссии [58], [59], [60], [89]. При сравнении спектроскопических и фотофизических свойств серии комплексов  $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{O}_2\text{CR})_6]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \alpha\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5, \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$  и  $\text{C}_3\text{F}_7$ ) были выявлены линейные зависимости между энергией излучения кластерного комплекса и  $\text{pK}_a$  пролигандов  $\text{RCOOH}$ . Уменьшение  $\text{pK}_a$  кислот сопровождается увеличением энергии излучения, т.е. в комплексах с анионами сильных кислот наблюдается

гипсохромный сдвиг максимумов эмиссии [89]. Соединение **8** проявляет яркую люминесценцию как в ацетонитрильном растворе, так и в твёрдой фазе, и при этом спектры люминесценции растворов (Рис. 47) и порошков практически идентичны. Помимо оптической люминесценции был проведён эксперимент по рентген-индуцированной люминесценции в твердой фазе (Рис. 48), причем полученный спектр эмиссии хорошо воспроизводит спектр фотолюминесценции, аналогично тем немногим примерам кластерных комплексов на основе  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ , для которых подобные эксперименты проводились ранее [62], [158]. Спектроскопические и фотофизические данные (максимальная длина волны излучения ( $\lambda_{em}$ ), полная ширина на половине максимума (fwhm) спектра эмиссии, квантовый выход ( $\Phi_{em}$ ) и время жизни ( $\tau_{em}$ ) с соответствующими амплитудами (A) для твердой фазы **8** приведены в Таблице 3.

**Таблица 3.** Фотофизические параметры соединения **8**

Соединение	$\lambda_{em}/\text{нм}$ (fwhm / $\text{см}^{-1}$ )	$\tau_{em}/\text{мкс}$ (A)	$\Phi_{em}$
$(\text{Bu}_4\text{N})(\text{H}_5\text{O}_2)[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_6]$ <b>(8)</b> в $\text{CH}_3\text{CN}$	675 (2310)	249 (аэрированный)	0.56 (деаэрированный)
$(\text{Bu}_4\text{N})(\text{H}_5\text{O}_2)[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_6]$ <b>(8)</b> , твёрдая фаза	675 (2310)	$\tau_1 = 76.0$ (0.15) $\tau_2 = 29.1$ (0.85)	0.11



**Рис. 47.** Спектр эмиссии раствора **8** в ацетонитриле

Фотофизические параметры **8** сопоставимы с другими комплексами  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  с апиальными органическими O-донорными лигандами (ацетат, пивалат, бензоат, перфторированные ацетатные лиганды, толуолсульфонат). Спектр эмиссии **8** несколько смещён в синюю область, и это согласуется с ранее полученными данными для родственных комплексов с анионами сильных кислот в качестве апиальных лигандов по сравнению с анионами слабых кислот [58], [59], [60], [77], [73], [65]. Сильное

тушение люминесценции наблюдается для аэрированных растворов:  $\tau_{em}$  и  $\Phi_{em}$  в аэрированном растворе **8** в ацетонитриле падают до 5,2 мкс и 0,01 %, соответственно. В более ранних работах сообщалось об эффективном тушении возбужденных состояний фосфоресцентных кластерных комплексов на основе ядра  $\{Mo_6X_8\}$  с помощью кислорода [58], [59, 91], [89], [63].

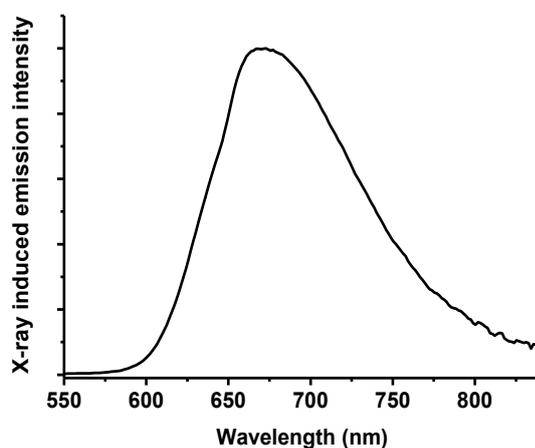


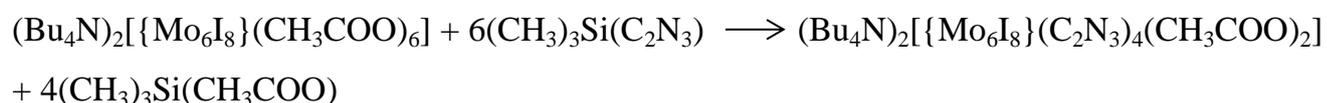
Рис. 48. Спектр рентген-индуцированной люминесценции соединения **8** в твёрдой фазе

### 3.4 Синтез и характеристика комплексов **9**, **10**, **11**, **12**

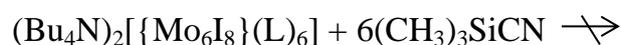
В настоящей работе азидные и роданидные комплексы  $[Mo_6I_8L_6]^{2-}$  ( $L = N_3^-, NCS^-$ ) представлены в виде солей с катионом  $Bu_4N^+$ . Ранее были получены натриевые соли молибденовых комплексов прямой реакцией  $Mo_6I_{12}$  с  $NaN_3$  в 2-метоксиэтаноле (90 °C, 72 ч) с выходом 58% и аналогично в реакции  $Mo_6I_{12}$  с  $NaNCS$  в метоксиэтаноле (90 °C, 72 ч) с выходом 62% [166]. Тетрабутиламмонийные соли получались с выходом 70% из  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(NO_3)_6]$  и  $NaN_3$  в ацетоне (55 °C, 18 ч) [81], и реакцией  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(NO_3)_6]$  с  $NaNCS$  в ацетоне (8 ч без нагревания) [167]. Нами разработан альтернативный способ синтеза тетрабутиламмонийных солей азидного и изотиоцианатного комплексов с использованием сильных реагентов ( $Me_3SiN_3$ ,  $Me_3SiNCS$ ) и ацетатного комплекса  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(CH_3COO)_6]$ . Движущей силой является образование триметилсилилацетата, содержащего сильно экзотермичные связи Si-O. Преимущество этого метода состоит в том, единственным твердым продуктом реакции являются соответствующие соли  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8L_6]$  ( $L = N_3^-, NCS^-$ ), поскольку вторым продуктом реакции является  $CH_3COOSiMe_3$  - летучая жидкость. Реакция протекает в  $CH_2Cl_2$  в мягких условиях, при этом аналитически чистый продукт  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(N_3)_6]$  (**8**) был выделен с выходом 84% после 24 часов перемешивания. Реакция между  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(CH_3COO)_6]$  и  $Me_3SiNCS$  проводилась в ДМФА при

небольшом нагревании (60 °С); спустя 24 часа продукт отфильтровали от небольшого количества нерастворимых примесей. Аналитически чистый  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$  был получен с выходом 44% диффузией паров диэтилового эфира в маточный раствор. Данный способ применим и к вольфрамовым аналогам: проведены реакции  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  с  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  и  $\text{Me}_3\text{SiNCS}$ , в результате чего были получены  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$  с выходами 60% и 40%, соответственно. Следует упомянуть, что реакции  $\text{MF}_6$  и  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  в мягких условиях использовались для синтеза гексаазидов  $\text{M}(\text{N}_3)_6$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [168].

Ацетатный комплекс вступает и в реакцию обмена с 1-триметилсилил-1,2,4-триазолом. Реакцию проводили в сухом хлористом метиле с 24 эквивалентами триазола в атмосфере аргона, так как связь Si-N крайне чувствительна к следам воды и подвержена гидролизу. Ацетатный комплекс помещали в сосуд Шленка, растворяли в хлористом метиле и вакуумировали, заполняли аргоном и повторяли процедуру 3 раза, после чего в токе аргона добавили 1-триметилсилил-1,2,4-триазол и перемешивали в течение 4 суток, затем отфильтровали через бумажный фильтр и упарили естественным путём. Контроль с помощью ESI-MS в отрицательной области показал наличие тетразамещённого кластерного комплекса. Схема реакции представлена ниже.



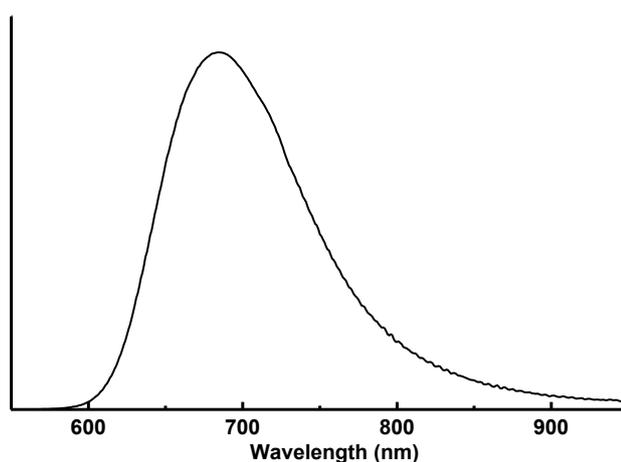
Получить монокристаллы 1,2,4-триазолатного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{N}_3)_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  пока не удалось. Кроме того, были предприняты попытки синтеза цианидного комплекса из трифлатного и ацетатного комплексов ( $\text{L} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ ) в реакции с  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  в различных условиях: в сухом хлористом метиле без нагревания и в сухом диметилформамиде при нагревании до 60 °С с 24 эквивалентами триметилсилилцианида. В результате реакции происходило выпадение нерастворимого осадка, и контроль с помощью ESI-MS в отрицательной области не показал наличие, как исходного вещества, так и продуктов замещения.



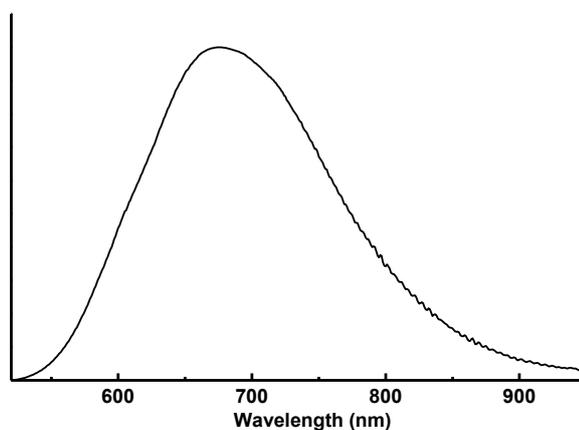
Поскольку комплексы **9**, **10**, **11**, **12** известны [81], [167], [169], в данной работе для подтверждения состава и чистоты проведён элементный анализ, получены ИК- и

электроспрей масс-спектры, которые сравнивали с опубликованными. В ИК спектре характерная интенсивная полоса при  $2052\text{ см}^{-1}$  соответствует асимметричным колебаниям лиганда  $\text{NCS}^-$ . В отрицательной области электроспрей масс-спектра наблюдаются два сигнала - один с  $m/z = 2712,2$ , соответствующий  $([\text{Bu}_4\text{NW}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6])^-$ , а другой с  $m/z = 1233,0$ , соответствующий  $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]^{2-}$ . Данные элементного анализа соответствуют расчетным значениям. Вещество представляет собой жёлтые кристаллы, стабильные на воздухе, растворимые в большинстве органических растворителей, за исключением углеводов.

**Люминесценция.** Для соединений  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$  (**11**) и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$  (**12**) получены спектры эмиссии в ацетонитриле и в твёрдой фазе (Рис. 49, 50). Вид спектров в растворе соответствует спектрам в твёрдой фазе. Вольфрамовый комплекс отличается более широкой полосой эмиссии по сравнению с молибденовым. Фотофизические параметры  $\lambda_{em}$ ,  $\tau_{em}$ ,  $\Phi_{em}$  представлены в Таблице 4.



**Рис. 49.** Спектр эмиссии  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$  (**11**) в  $\text{CH}_3\text{CN}$



**Рис. 50.** Спектр эмиссии  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$  (**12**) в  $\text{CH}_3\text{CN}$

**Таблица 4.** Фотофизические параметры соединений **11**, **12**

Соединение	$\lambda_{em}/\text{нм}$	$\tau_{em}/\text{мкс}$	$\Phi_{em}$
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (NCS) <sub>6</sub> ] ( <b>11</b> ) в CH <sub>3</sub> CN	685	1.71 (аэрированный) 171 (деаэрированный)	~0.01 (аэрированный) 0.46 (деаэрированный)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (NCS) <sub>6</sub> ] ( <b>11</b> ), твёрдая фаза	685	$\tau_1 = 139$ (0.35) $\tau_2 = 100$ (0.65)	0.56
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [W <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (NCS) <sub>6</sub> ] ( <b>12</b> ) в CH <sub>3</sub> CN	675	1.13 (аэрированный) 28.2 (деаэрированный)	0.01 (аэрированный) 0.40 (деаэрированный)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [W <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (NCS) <sub>6</sub> ] ( <b>12</b> ), твёрдая фаза	Не измерялись	Не измерялись	Не измерялись
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]* в CH <sub>3</sub> CN	716	1.4 (аэрированный) 225 (деаэрированный)	0.005 (аэрированный) 0.32 (деаэрированный)
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> I <sub>8</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]*, твёрдая фаза	716	$\tau_1 = 99.2$ (0.33) $\tau_2 = 26.7$ (0.67)	0.21

\*Данные взяты из работы [81].

Как видно из приведенной таблицы, изотиоцианатные комплексы **11** и **12** обладают выраженной эмиссией, как в растворе, так и в порошке, причем времена эмиссии и квантовые выходы для молибденового комплекса **11** выше, чем для вольфрамового, что отражает общую тенденцию. В обоих случаях наблюдается сильное гашение люминесценции под действием кислорода. В работе [165] для твердого образца (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(NCS)<sub>6</sub>] величина  $\lambda_{em}$  составила 690 нм, однако не были определены ни квантовые выходы, ни люминесценция в растворах. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что изотиоцианатные комплексы **11** и **12** представляют собой весьма эффективные эмиттеры как в твердой фазе, так и в растворе ( $\Phi_{em}$  для порошкообразного образца **11** равен 0.56), что близко к рекордным значениям среди кластеров {Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}<sup>4+</sup>, для которых изучалась люминесценция в твердом теле. Как и типично для пары {Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}<sup>4+</sup>/{W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}<sup>4+</sup>, кластер вольфрама **12** демонстрирует меньший квантовый выход и на порядок меньшее время жизни фосфоресценции, чем его молибденовый аналог **11**. Чувствительность к кислороду связана с сенсibiliзирующим эффектом, превращающим триплетную молекулу O<sub>2</sub> в синглетную. Подобное тушение

люминесценции диоксигородом твердого образца **11** сообщалось в работе Майера [165], хотя абсолютные величины  $\tau_{em}$  отличаются от полученных нами (82 мкс в атмосфере азота, 55 мкс – в атмосфере чистого кислорода), в то время как в нашем случае эффект гашения гораздо более выражен -  $\tau_{em}$  падает до 1,71 мкс *на воздухе* (21 % O<sub>2</sub>). Кроме того, сравнение фотофизических характеристик **11** и его азидного аналога, (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] [81], свидетельствует в пользу того, что для N-донорных лигандов наблюдаются те же тенденции, что и для более изученных комплексов {M<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}<sup>4+</sup> с O-донорными лигандами, а именно, с уменьшением pK<sub>a</sub> пролиганда (протонированного лиганда) происходит гипсохромный сдвиг максимума эмиссии и увеличение квантового выхода (pK<sub>a</sub> HN<sub>3</sub> 1,8·10<sup>-5</sup>, HNCS считается сильной кислотой, pK<sub>a</sub> 0-1).

### 3.5 Синтез и характеристика триазолатного комплекса

#### (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (**13**)

Кластерный комплекс (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (**9**) вступает в реакцию с диметилацетилендикарбоксилатом, MeOOC≡CCOOMe (DMAD) в классическом варианте реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения Михаэля-Хьюсгена [170], [97] с образованием нового гексакис(триазолатного) комплекса (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (**13**) с выходом 65%. Комплекс **13** представляет собой стабильное на воздухе твердое вещество, растворимое в органических растворителях, таких как CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, ДМФА, ДМСО. По результатам рентгеноструктурного анализа можно сделать вывод о симметричной координации триазолатного лиганда в виде монодентатного 4,5-ди(карбометокси)триазол-2-ила. Симметричное расположение триазолатного лиганда означает, что при циклизации происходит 1,2-сдвиг, поскольку связывание азидного лиганда с Мо происходит именно через центральный атом азота N2. Изучение литературы показало, что образование N2-координированного продукта наиболее предпочтительно. Считается, что N1-связанный изомер является кинетическим продуктом реакции [3 + 2]-циклоприсоединения, который изомеризуется в термодинамически стабильный N2-изомер (Рис. 53).

Исследования растворов показывали высокую стабильность комплекса **13**. В электроспрей масс-спектре, записанном в CH<sub>3</sub>CN, присутствуют сигналы двухзарядных анионных частиц с m/z = 1347.1, соответствующие [Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Пиков, отвечающих продуктам диссоциации лиганда, не

наблюдалось. Соотношение интенсивностей между протонами триазолатного лиганда и протонами катионов тетрабутиламмония  $Bu_4N^+$  в спектрах  $^1H$  ЯМР соответствует гексазамещённому триазолатному комплексу (Рис. 51), что можно использовать для мониторинга полноты протекания реакции и контроля чистоты образцов. Синглетный сигнал от протонов метильных групп лиганда наблюдается при  $\delta = 3,89$  м.д., а в углеродном спектре  $^{13}C$  ЯМР наблюдаются три сигнала с  $\delta = 161.97, 140.19$  и  $52.00$  м.д. (Рис. 52) (подтверждено корреляционными 2D ЯМР спектрами  $^1H, ^{13}C$  НМВС – Рис. П12). Такая простая картина свидетельствует об отсутствии динамических процессов и сохранении симметричной N2-координации триазолатного лиганда в растворе.

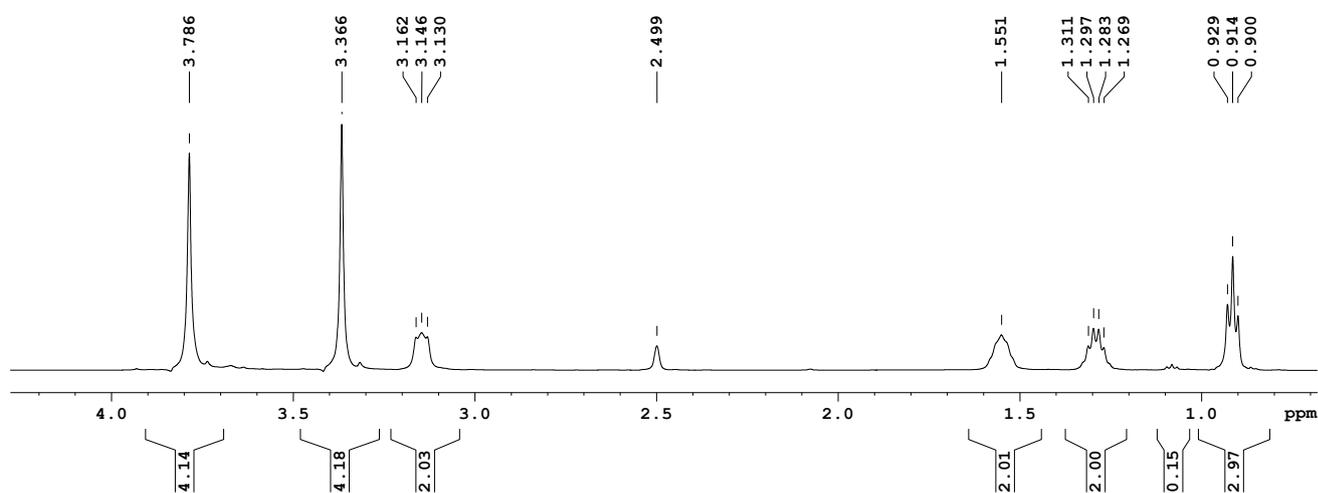


Рис. 51. Спектр  $^1H$  ЯМР триазолатного комплекса **13**

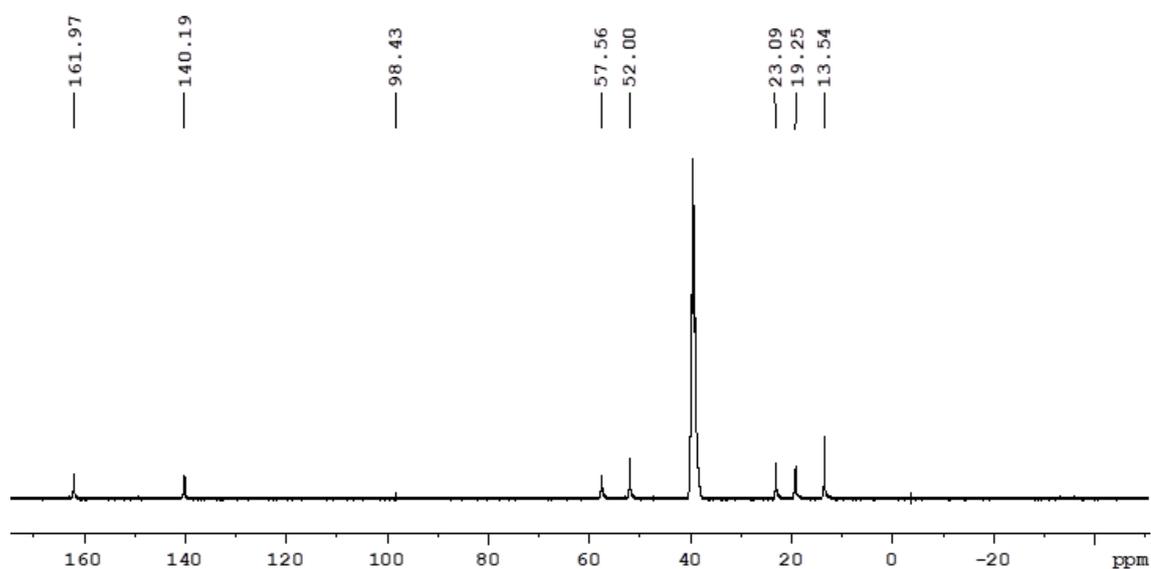
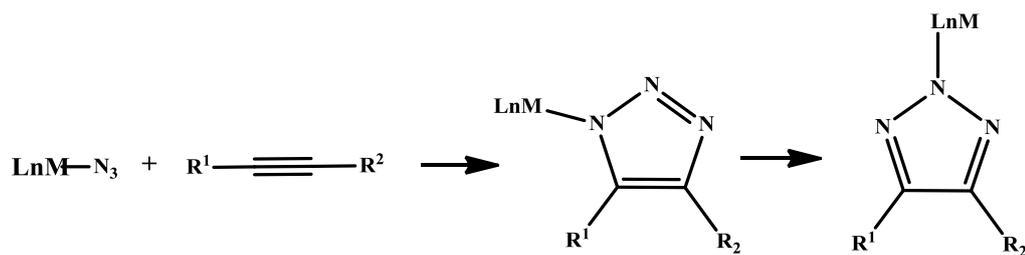


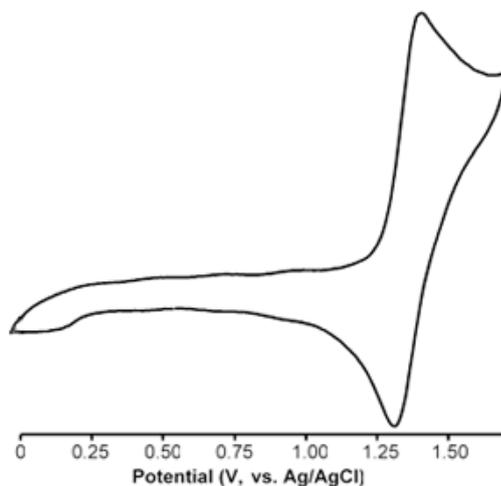
Рис. 52. Спектр  $^{13}C$  ЯМР триазолатного комплекса **13**

Нагревание не влияет на картину ЯМР. Таким образом, можно сделать вывод, что  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]^{2-}$  является стабильным в растворах ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) как в отношении диссоциации лигандов, так и изомеризации связи. Следовательно, экспериментальные результаты электрохимических и фотофизических свойств соответствуют N2-связанному изомеру  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]^{2-}$ . По литературным данным, в аналогичной реакции кластерного азидного комплекса  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5\text{N}_3]^+$  с DMAD получается N2-изомер, а нейтральный *cis*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_4(\text{N}_3)_2]$  дает смесь (N2-, N2-) и (N2-, N1)-изомеров, согласно ЯМР [36].



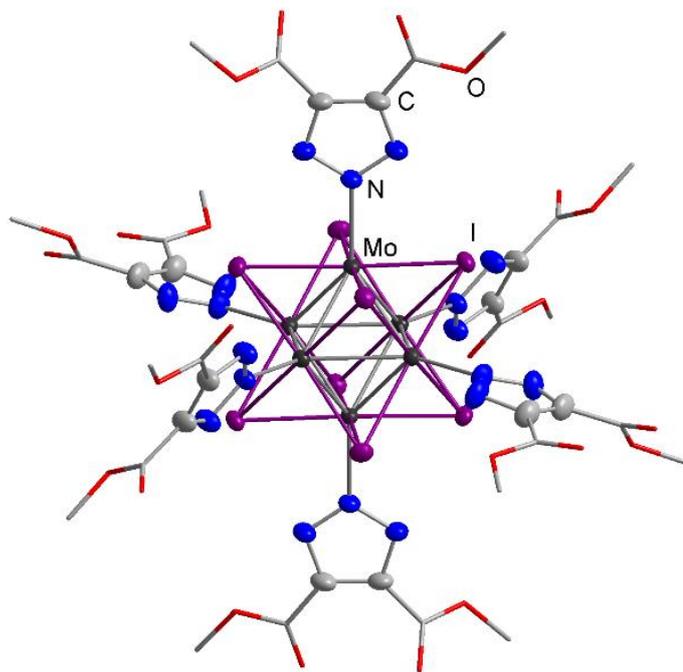
**Рис. 53.** Изомеризация кинетического N1-связанного лиганда в термодинамически стабильный N2-

Циклическая вольтамперограмма **13**, записанная в растворе образца в  $\text{CH}_3\text{CN}$ , показала химически обратимый процесс одноэлектронного окисления при +1,36 В (Рис. 54). Разница между значениями потенциалов анодной ( $E_a$ ) и катодной ( $E_c$ ) волн  $\Delta E$  равна 70 мВ. Величина отличается от 59 мВ не более чем на 20 мВ, что является допустимым для обратимого одноэлектронного процесса. Соотношение между током и квадратным корнем скорости сканирования  $I \cdot v^{-1/2}$  было постоянным, что характерно для контролируемых диффузией реакций переноса электронов. Полностью необратимый процесс восстановления наблюдается при -1.4 В (широкая волна).



**Рис. 54.** Циклическая вольтамперограмма **13** в  $\text{CH}_3\text{CN}$  в диапазоне от 0 до 1.7 В при скорости сканирования 100 мВ/с

По результатам рентгеноструктурного анализа (Рис. 55), расстояния Mo-Mo и Mo-I типичны для кластерных ядер  $\{Mo_6I_8\}^{4+}$  [164]. Среднее расстояние Mo-N составляет 2,199 (4) Å, N-N 1,337 (8) Å, C=C - 1,393 (10) Å.



**Рис. 55.** Структура кластерного аниона  $[Mo_6I_8(N_3C_2(COOCH_3)_2)_6]^{2-}$  соединения **13**. Сложноэфирные группы упрощены, разупорядоченные части не указаны, эллипсоиды с 30% вероятностью

**Люминесценция.** Соединение **13** проявляет люминесценцию как в ацетонитриле, так и в твердом состоянии. Спектры эмиссии раствора (Рис. 56) и соединения в твёрдой фазе практически идентичны. Кластерный комплекс демонстрирует умеренный квантовый выход эмиссии, который несколько ниже в твердом теле. Времена жизни возбужденного состояния в порошке также более короткие. Фотофизические параметры для раствора и твёрдой фазы приведены ниже в Таблице 5, из которой видно, что времена жизни люминесценции деаэрированных растворов отличаются на два порядка по сравнению с аэрированными растворами, что ещё раз подтверждает наличие тушения люминесценции кислородом воздуха, что влияет и на квантовый выход. В твёрдой фазе квантовый выход и время жизни люминесценции несколько ниже, чем в деаэрированном растворе.

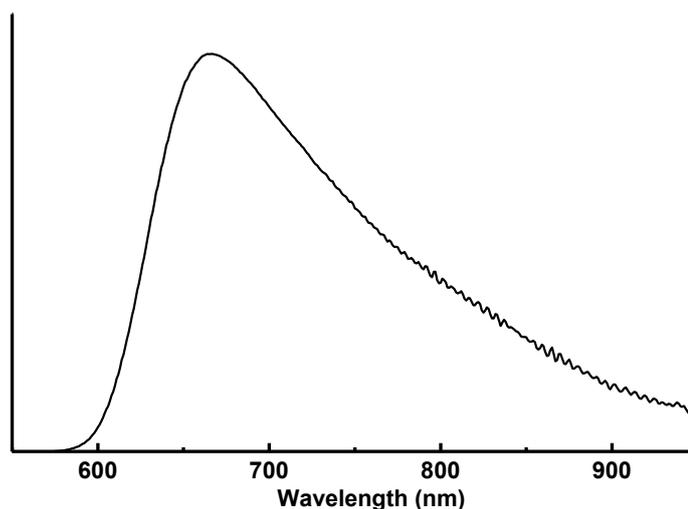


Рис. 56. Спектр эмиссии соединения **13** в ацетонитриле

Таблица 5. Фотофизические параметры соединения **13**

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]$	$\lambda_{em}/\text{нм}$	$\tau_{em}/\text{мкс}$	$\Phi_{em}$
В $\text{CH}_3\text{CN}$	666	5.74 (аэрированный)	$\sim 0.01$ (аэрированный)
		187 (деаэрированный)	0.34 (деаэрированный)
твёрдая фаза	658	$\tau_1 = 93$ (0.50) $\tau_2 = 56$ (0.50)	0.21 (абс)

### 3.6 Синтез и характеристика триазолатного комплекса

#### $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]$ (**14**)

Синтез триазолатного вольфрамового комплекса **14** проводили аналогично получению молибденового комплекса **13**. Реакция проводилась в ацетоне в течение 48 часов. Выделенный продукт охарактеризован данными масс-спектрометрии, ЯМР и ИК-спектроскопии. В отрицательной области электроспрей масс-спектра наблюдается сигнал двухзарядных анионных частиц с  $m/z = 1610.8$ , соответствующий  $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]^{2-}$ . В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре синглетный сигнал 3.80 м.д. относится к метильной группе триазолатного лиганда. По наличию трёх сигналов помимо тетрабутиламмонийных в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР на 51.83 ( $\text{COOCH}_3$ ), 140.13 (Tzl), 161.65 (C=O) можно судить о N2-координации триазолатного лиганда (аналогично **13**). ИК спектр показал отсутствие интенсивной полосы на  $2060\text{ см}^{-1}$ , относящейся к асимметричным колебаниям азидной группы, что указывает на вступление азидных лигандов в реакцию циклизации. Кроме того, появление полосы в районе  $1737\text{ см}^{-1}$

свидетельствует о наличии карбонильной группы. Таким образом, как  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$  (**9**), так и его вольфрамовый аналог (**10**) вступают в реакцию с диметилацетилендикарбоксилатом,  $\text{MeOOC}\equiv\text{CCOOMe}$  (DMAD) в классическом варианте реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения Михаэля-Хьюсгена, хотя в случае молибдена продукт получается с большим выходом и с меньшим количеством побочных продуктов.

По результатам электроспрей масс-спектрометрии ( $m/z = 1466.5$   $\{\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]\}^{2-}$ ) и ИК-спектроскопии (интенсивная полоса  $1736\text{ см}^{-1}$  карбонильной группы и отсутствие характеристичной для координированного азида на  $\sim 2040\text{-}2060\text{ см}^{-1}$ ) нам удалось также показать, что гексаазидный комплекс  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]$  способен вступать в реакцию циклоприсоединения с DMAD с образованием гексазамещённого триазолатного продукта  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]$ , однако кристаллический, аналитически чистый продукт выделить не удалось.

### 3.7 Синтез и характеристика триазолатного комплекса

#### $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}(\text{COOCH}_3))_6]$ (**15**)

Реакция молибденового азидного комплекса с несимметричным ацетиленом – метилпропиолатом, также даёт продукт циклизации,  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}(\text{COOCH}_3))_6]$  (**15**), что подтверждается электроспрей масс-спектрометрией и элементным анализом. В отрицательной области масс-спектра наблюдаются сигналы, относящиеся к  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)_6]^{2-}$  ( $m/z = 1172.6$ ) и  $\{\text{Bu}_4\text{N}[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)_6]\}^-$  ( $m/z = 2589.2$ ), что указывает на устойчивость триазолатного комплекса в условиях ионизации. В спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР наблюдаются отдельные сигналы при  $51.49$  ( $\text{COOCH}_3$ ) и  $162.67$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) м.д., и четыре сигнала от атомов углерода триазолатного лиганда при  $137.56$ ,  $138.30$ ,  $140.16$  и  $144.24$  м.д. (Рис. 57).

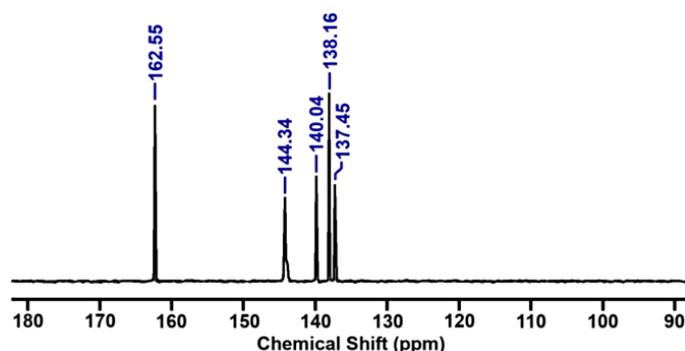
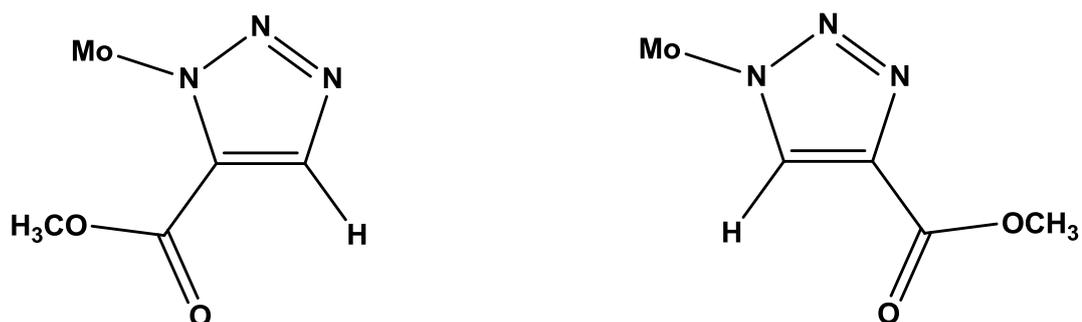


Рис. 57. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР комплекса **15** в области 90-180 м.д.

Такое количество сигналов можно объяснить образованием двух изомеров (Рис. 58), возникающих в результате N1- координации, поскольку N2-координация должна приводить к единственному продукту. Различия локального магнитного поля вокруг карбоксиметильных углеродов слишком малы, чтобы отразиться в виде экспериментально детектируемых отличий в химических сдвигах. Сигналы ацетиленовых углеродов свободного метилпропиолата в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре находятся при 79.14 и 74.93 м.д. Образование продукта циклизации **15** оказалось несколько неожиданным, поскольку терминальные алкины  $\text{HC}\equiv\text{CR}$ , как правило, не проявляют себя как 1,3-диполярофилы, и чаще вступают в реакции лигандного обмена с образованием ацетиленидных комплексов [171]. В ИК спектре соединения **15** наблюдается исчезновение интенсивной характеристичной полосы асимметричных колебаний азидной группы при  $2046\text{ см}^{-1}$ , что также является косвенным признаком образования триазолатного цикла.



**Рис. 58.** Образование смеси изомеров 1,4- и 1,5- триазолатного комплекса

Кроме того, предпринимались попытки введения гексаазидного комплекса  $(\text{Vu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$  (**9**) в реакции циклоприсоединения с 6-метокси-2,6-диметилгепт-4-ин-3-оном, бут-2-ин-1,4-дионом, дифенилацетиленом и фенилацетиленом. Ниже перечислены экспериментальные условия:

$(\text{Vu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$  (0.200 г, 0,086 ммоль) растворили в 10 мл ацетонитрила, добавили 6-метокси-2,6-диметилгепт-4-ин-3-он (375 мг, 2,100 ммоль) (24-кратный избыток на 1 моль  $(\text{Vu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ ). Оранжевый раствор перемешивали при нагревании до  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 часов.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$  (230 мг, 0.100 ммоль) растворили в 10 мл ацетонитрила и добавили 1,4-диол (0.200 мг, 2.400 ммоль (24-кратный избыток на 1 моль  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ )). Оранжевый раствор перемешивали при нагревании до 80 °С в течение 24 часов.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$  (0.090 г, 0.037 ммоль) растворили в 3 мл диметилформаида, после чего добавили дифенилацетилен ((0.166 г, 0.930 ммоль), 24-кратный избыток на 1 моль  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ ). Оранжевый раствор перемешивали при нагревании до 100 °С в течение 48 часов.

К раствору  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$  (0.250 г, 1.100 ммоль) в 5 мл диметилформаида добавили фенилацетилен (0.067 г, 63 мкл,  $\rho = 0.930$  г/мл), 0.660 ммоль (6-кратный избыток на 1 моль  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ ). Реакцию проводили в присутствии 50 моль %  $\text{CuI}$  (0.010 г, 0.055 ммоль) и триэтиламина (0.073 г, 100 мкл,  $\rho = 0.726$  г/мл), 0.720 ммоль при 100°С в течение 48 часов.

Во всех случаях, согласно ESI-MS спектрам в отрицательной области, сигнал  $m/z = 2087.0$  соответствует частице  $\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]\}^-$  исходного гексаазидного комплекса **9**. Из вышеперечисленных данных можно сделать вывод о том, что для вступления азидного комплекса в реакцию [3 + 2]-циклоприсоединения с образованием триазолатных лигандов необходимо наличие хотя бы одного электроноакцепторного заместителя при тройной связи (таких, как карбоксиметильный заместитель  $\text{COOMe}$ ).

В работе [31] были синтезированы водорастворимые кластерные комплексы с азотистым гетероциклом, 1,2,3-бензотриазолом (1Н-ВТА). Так, взаимодействие гексагидроксикомплексов  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с расплавленным 1Н-ВТА приводит к замещению всех ОН-лигандов на молекулы азотистого гетероцикла. Полученные кластерные комплексы  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{BTA})_6]^{4-}$  кристаллизуются в виде солей  $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{BTA})_6]$  и  $\text{K}_{2.75}\text{H}_{1.25}[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{BTA})_6]$ . Интересно, что координация бензотриазолатного лиганда осуществляется через атом азота в положении 1, а не через центральный атом азота.

### 3.8 Синтез и характеристика комплексов тетразолатных комплексов

#### (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(tetrzl)<sub>6</sub>] (16, 17)

В работе [172] получена серия 5-замещённых 1*H*-тетразолов из различных органических нитрилов с азидом натрия в присутствии (NaHSO<sub>4</sub>\*SiO<sub>2</sub>) или I<sub>2</sub> в качестве катализатора (Рис. 59).

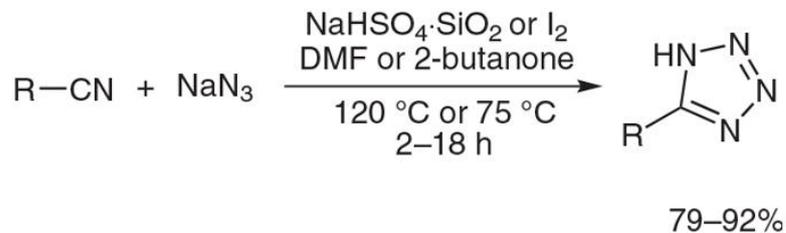
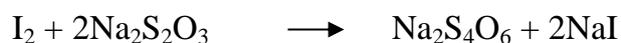


Рис. 59. Синтез тетразолов из нитрилов и азид натрия

В настоящей работе осуществлён синтез тетразолатных комплексов (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(tetrzl)<sub>6</sub>] (16, 17) из гексазамещённого азидного кластерного комплекса (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (9) и нитрилов (бензонитрил - 16, пентафторбензонитрил - 17). Реакция циклоприсоединения наблюдалась и с ацетонитрилом, но в конечном итоге не удалось выделить гексазамещённый продукт, контроль с помощью ESI-MS показал наличие смеси продуктов состава (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>6-n</sub>(N<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>n</sub>], с трихлороацетонитрилом получился весьма неожиданный результат – известный хлоридный комплекс (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(Cl)<sub>6</sub>]. Реакции могут протекать и без использования катализатора, но при этом образуются смеси частично замещённых продуктов (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(tetrzl)<sub>6-n</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] (контроль ESI-MS) даже при значительных временах реакции. В настоящей работе в качестве катализатора использован I<sub>2</sub> ввиду удобства и хорошей растворимости в большинстве органических растворителей, что обеспечивает гомогенный катализ. I<sub>2</sub> является кислотой Льюиса и поляризует C≡N связь органических нитрилов, тем самым облегчая [3 + 2]-циклоприсоединение с азидным фрагментом. Достаточно 6 мольных процентов I<sub>2</sub> на 1 моль соответствующего нитрила. В синтезе соединения 16 бензонитрил выступает в роли реагента и растворителя одновременно. Для получения комплекса 17 необходим дополнительный некоординирующий и высококипящий растворитель, так как исходный азид 9 нерастворим в пентафторбензонитриле. В качестве дополнительного растворителя был выбран нитробензол. Экспериментально было установлено, что для полного протекания реакции необходима закрытая система и постоянное перемешивание с нагревом.

Запаянные ампулы с магнитным якорьком помещали на масляную баню ( $T_{\text{бани}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и перемешивали в течение 7-10 суток. Для удаления  $\text{I}_2$  из реакционной среды использовалась количественная реакция:



Органический слой довели до объёма 20-30 мл хлористым метиленом, добавили раствор избытка тиосульфата натрия в воде и активно перемешивали до появления ярко-красного окрашивания органического слоя, который отделили от водного на делительной воронке, промыли несколько раз водой для избавления от тетраионата и следов тиосульфата натрия. Раствор сушили хлоридом кальция, упаривали естественным путём и кристаллизовали диффузионным методом. Выделяли кристаллические продукты с выходами 45 и 20 % (**16** и **17** соответственно). В отрицательной области спектров ESI-MS растворов **16** и **17** наблюдаются сигналы, соответствующие двухзарядным ионам  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{tetrzl})_6]^{2-}$  ( $m/z = 1231,3$ )  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4)_6]^{2-}$  (**16**),  $m/z = 1502,0$   $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{F}_5\text{N}_4)_6]^{2-}$  (**17**).

В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре соединения **16** (Рис. 60) наблюдаются сигналы катиона тетрабутиламмония ( $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ) и лиганда с ароматическим кольцом  $\delta$  7.39 (пара-), 7.46 (мета-), 8.03 (орто-) в отношении к бензонитрилу с  $\delta$  от 7.33 до 7.74, что говорит об изменении электронной плотности в ароматическом кольце. В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре 4 сигнала соответствуют катиону тетрабутиламмония ( $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ), остальные 5 - координированному лиганду 126.15 (орто-), 128.62 (мета-), 128.62 (пара-), 129.36 (ипсо-), 163.36 (в цикле) м.д. (Рис.61).

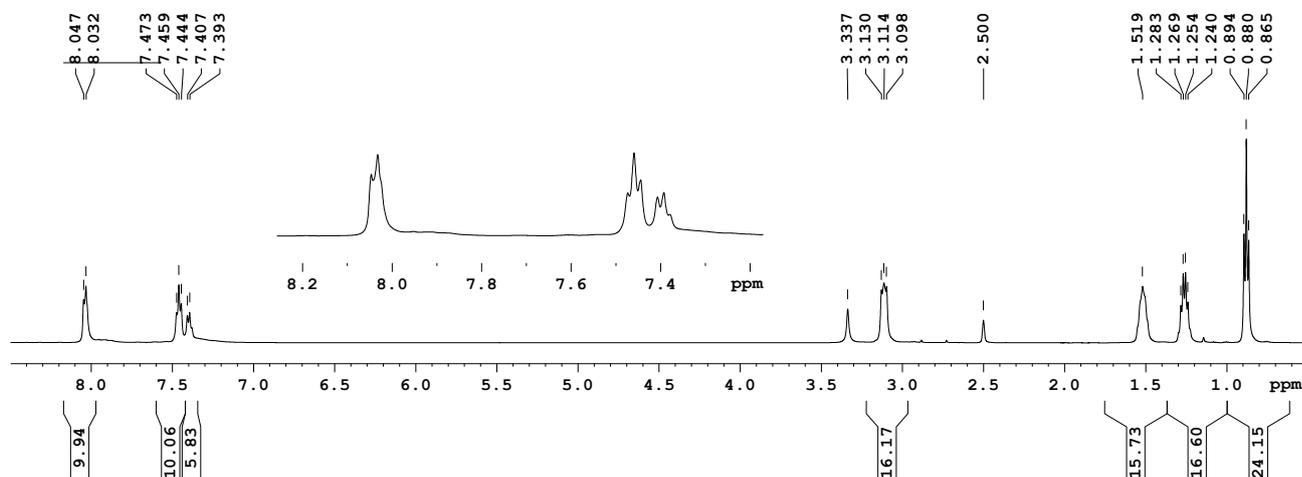
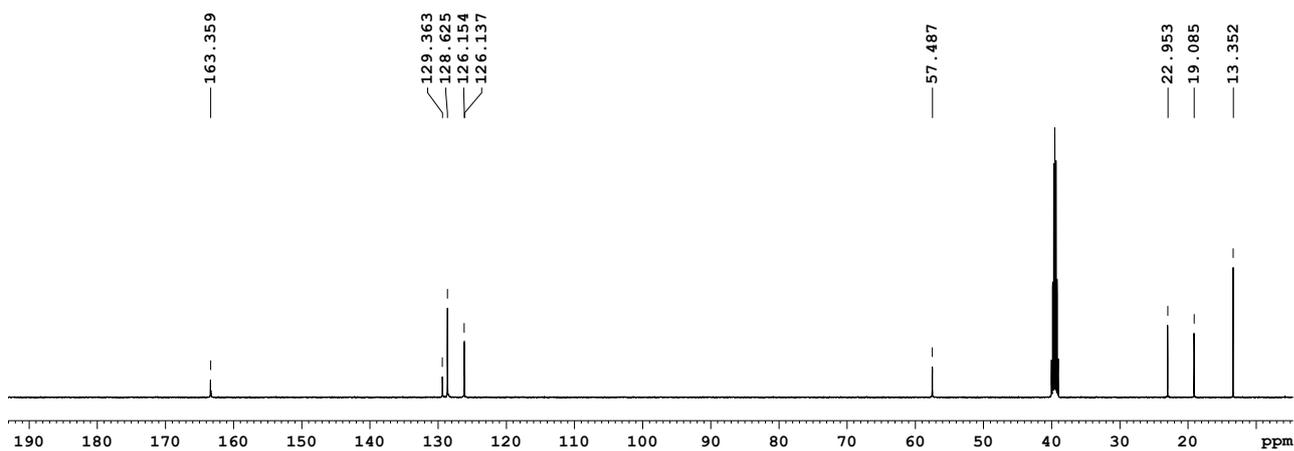
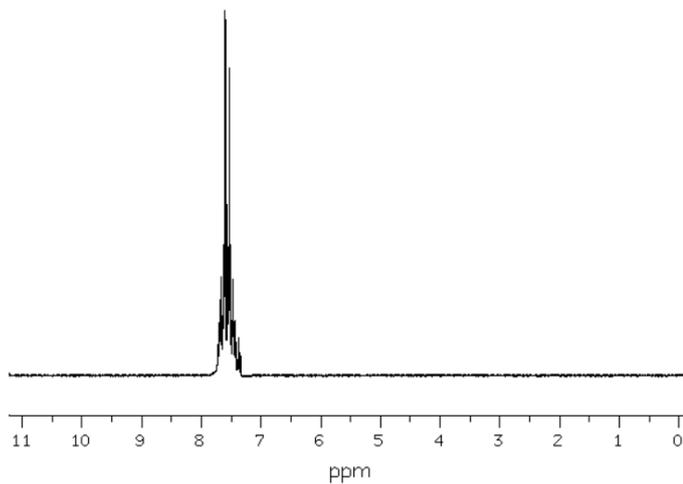


Рис. 60.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4)_6]$  (**16**) в ДМСО

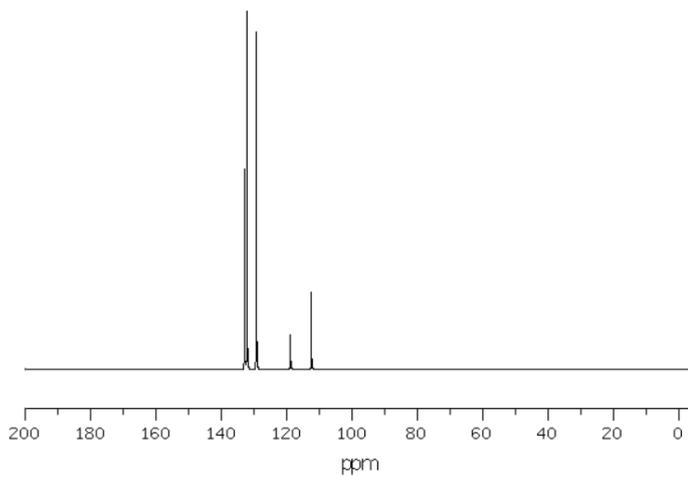


**Рис. 61.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4)_6]$  (**17**) в ДМСО

Ниже представлены  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры бензонитрила из базы данных AIST (Рис. 62, 63).



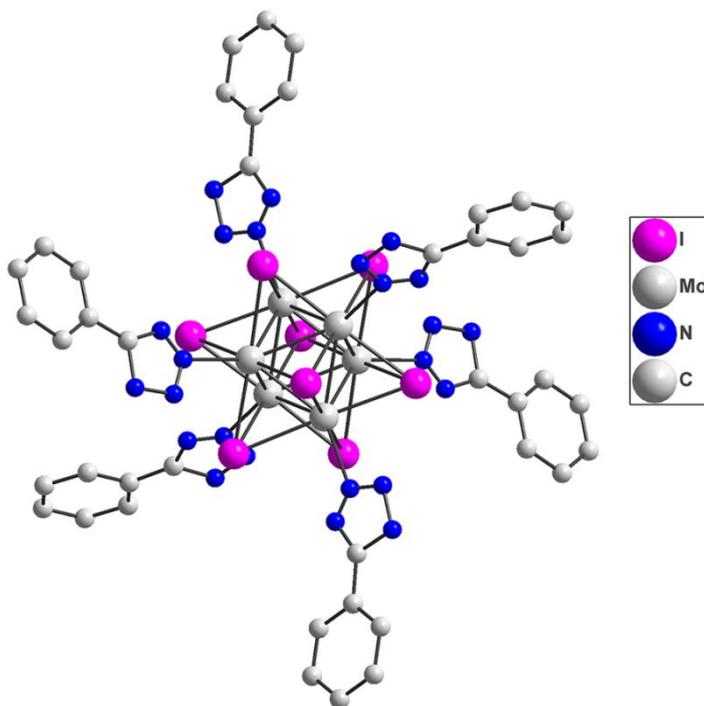
**Рис. 62.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр бензонитрила в  $\text{CDCl}_3$



**Рис. 63.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр бензонитрила в  $\text{CDCl}_3$

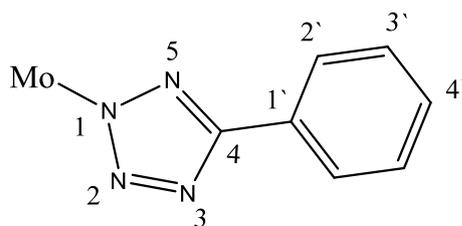
Таким образом, произошло значительное смещение сигналов, как в протонном, так и углеродном спектрах, в особенности углерода цианогруппы (118.82 м.д.), который в результате реакции стал вовлечённым в ароматический цикл тетразола, и тем самым сместился в более слабое поле (163.36 м.д.).  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопия комплекса **22** показала наличие трёх сигналов -163.07 (т.д., 2F, мета-), -154.47 (т. 1F, пара-), -140.47 (д.т., 2F, орто-). В сравнении со свободным пентафторбензонитрилом -158.9 (мета-), -143.0 (пара-), -132.8 (орто-) наблюдается заметное смещение в слабое поле, из чего можно сделать вывод о циклоприсоединении пентафторбензонитрила к гексаазидному комплексу  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ . В ИК спектрах наблюдается исчезновение интенсивной полосы асимметричных колебаний азидной группы, что является косвенным признаком образования тетразолатного цикла.

**Кристаллические структуры 16, 17.** Тетразолатный комплекс **16** (Рис. 64) обладает октаэдрической геометрией, характерной для данного типа кластеров, при этом наблюдается 1,4-замещённый изомер, что подтверждается спектрами ЯМР.



**Рис. 64.** Кластерный анион тетразолатного комплекса  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4)_6]^{2-}$  (**16**). Атомы водорода не указаны

Примем условную нумерацию атомов лиганда следующим образом (Рис. 65).



**Рис. 65.** Нумерация атомов тетразолатного лиганда

Средние расстояния Mo-Mo и Mo-I типичны для кластерных ядер  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  [[164]] и составляют Mo-N1 2.382 (0) Å, N1-N2 1.103 (0) Å, N2-N3 1.387 (0), N3-C4 1.383 (0), N5-N1 1.043 (0) Å.

Торсионные углы N3-C4-C1'-C2' 5.95 (0) °, N5-C4-C1'-C6' 7.87 (1) °, N5-C4-C1'-C2' -169.008 (0) °, N3-C4-C1'-C6' -177.1 (0) °.

Тетразолатный комплекс **17** обладает схожей геометрией с соединением **16**, и расстояния Mo-Mo и Mo-I типичны для кластерных ядер  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$  [164], однако значение торсионных углов между плоскостями тетразолатного и пентафторфенильного колец значительно отличаются.

Средние расстояния Mo-N1 2.233 (4) Å, N1-N2 1.202 (2) Å, N2-N3 1.325 (2), N3-C4 1.345 (2), N5-N1 1.310 (2) Å.

Торсионные углы N3-C4-C1'-C2' 36.02 (2) °, N5-C4-C1'-C6' 49.85 (1) °, N5-C4-C1'-C2' -125.28 (1) °, N3-C4-C1'-C6' -131.25 (1) °.

В работе [32] получены первые примеры тетразолатных кластерных комплексов на основе ядра  $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{4+}$  в виде двух изомеров. Комплексы с 1,5- и 2,5-замещённым лигандом были разделены с помощью колоночной хроматографии. В качестве исходных реагентов были взяты ацетонитрильный комплекс  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_5(\text{NCCCH}_3)]^{2+}$  и азид натрия, в отличие от настоящей работы, где использовался азидный кластерный комплекс и свободные нитрилы.

### 3.9 Синтез и характеристика комплексов 18-23

Алкилирование  $(\text{PPh}_4)_4[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$  (Q = S, Se или Te) с помощью  $(\text{Me}_3\text{O})\text{BF}_4$  и  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$  осуществлялось по аналогии с хорошо изученными реакциями алкилирования моноядерных комплексов переходных металлов [173]. Триметиллоксоний

был выбран в качестве сильного метилирующего агента, чтобы избежать образования смеси частично алкилированных продуктов, что возможно при использовании  $\text{CH}_3\text{I}$ , который является более слабым электрофилом. Попытки алкилирования иодистым метилом приводили преимущественно к образованию нерастворимого осадка  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{MeNC})_4(\text{CN})_2]$ , а в растворе, по данным ЯМР и масс-спектров, обнаружено небольшое количество  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{MeNC})_6]^{2+}$ , наряду с  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{MeNC})_3(\text{CN})_3]^-$  и  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{MeNC})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ . В случае триметилксония и метилтрифлата были найдены условия препаративного получения  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{MeNC})_6]^{2+}$  как единственных продуктов алкилирования. Изоцианидные комплексы **18**, **20** и **22** были выделены с умеренным выходом в виде слаборастворимых тетрафторборатных солей из хлористого метилена. Использование более сильного метилирующего агента – метилтрифлата, позволяет получить гораздо более высокие выходы хорошо растворимых трифлатных солей **19**, **21** и **22**. Продукты алкилирования были охарактеризованы с помощью электроспрей масс-спектрометрии (в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), которая показала характерные пики однозарядных катионных ассоциатов  $\{[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]\text{A}\}^+$  во всех случаях ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$  или  $\text{Te}$ ;  $\text{A} = \text{BF}_4$  или  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ). Заметной фрагментации (потери лиганда) не наблюдалось, соединения с меньшей степенью алкилирования не были обнаружены. Проведенные реакции являются первым примером функционализации цианидного лиганда в кластерном комплексе. Изоцианидные комплексы **18–23** представляют собой стабильные на воздухе негигроскопичные твердые вещества. Тетрафторбораты плохо растворимы в малополярных растворителях, в то время как трифлатные соли обладают большей растворимостью, которая падает в ряду от  $\text{Q} = \text{S}$  до  $\text{Q} = \text{Te}$ . В частности, комплекс **22** имеет очень низкую растворимость, поэтому ЯМР хорошего качества в растворе удастся записать только для трифлатной соли  $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**23**). Примечательно, что трифлатные соли растворимы в воде, при этом растворимость падает в ряду **19** > **21** > **23**. Другой способ экстракции тетрафторборатных солей кластеров в  $\text{H}_2\text{O}$  заключается в обработке водной суспензии соответствующих солей (**18**, **20** и **22**) хлоридом цезия в течение нескольких дней, причем движущей силой является образование нерастворимого  $\text{CsBF}_4$ . Водные растворы содержат кластерные катионы  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$ , которые не подвергаются аквакации, что доказано с помощью ESI-MS. Даже при УФ-облучении водного раствора  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$  координационная сфера остаётся неизменной.

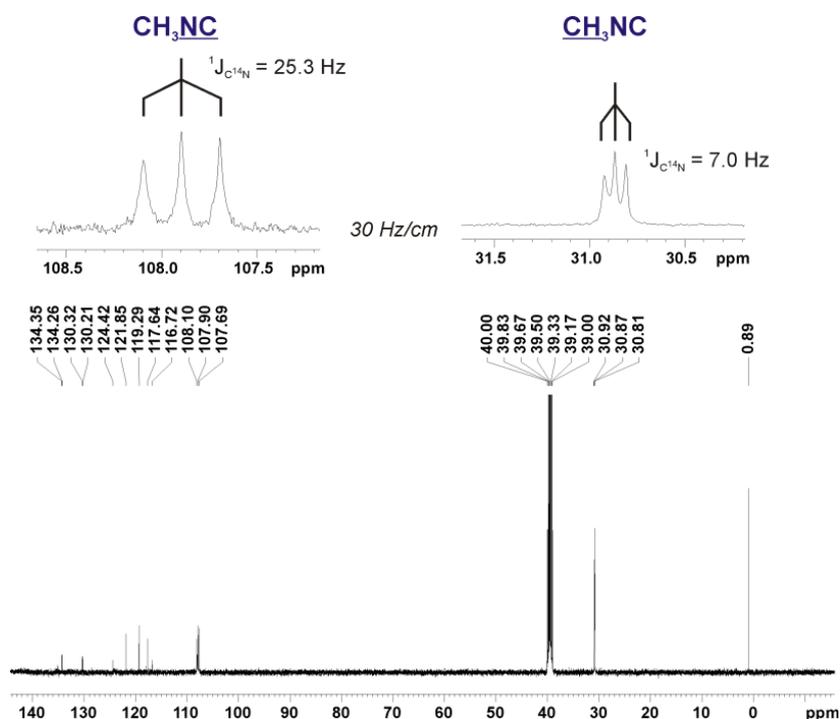
**ЯМР-спектроскопические исследования 18-23.** Спектры ЯМР регистрировали для растворов кластеров **19**, **21** и **23** в ДМСО- $d_6$  (Таблица 6). Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР показали один сигнал от координированных групп  $\text{CH}_3\text{NC}$  (Рис. П13, П14, П15). В  $^{13}\text{C}$  ЯМР наблюдаются два сигнала в районе 30 м.д. ( $\text{CH}_3$ ) и 108 м.д. ( $\text{CN}$ ) (Рис. П16, П17, П18). Внутримолекулярные С–Н взаимодействия исследованы с помощью 2D ЯМР спектроскопии (Рис. П19, П20, П21). Прямые кросс-пики одинарных С–Н связей  $\text{CH}_3$ -групп лигандов исследованы в экспериментах HSQC. Корреляции кратных  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  связей (HMBC) получены в виде кросс-пигов  $\text{CH}_3$ -протонов изоцианидных лигандов при 108 м.д. по оси  $^{13}\text{C}$ . Данные эксперименты подтверждает наличие именно  $\text{CH}_3\text{-N}^+\equiv\text{C}^-$ , а не изомерных нитрилов  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$  в координационной сфере кластерного ядра. Интересно, что оба атома углерода координированного к кластеру метилизонитрила экранированы намного сильнее, чем, например, в классических комплексах  $[\text{Fe}(\text{RNC})_6]^{2+}$ , в которых соответствующие сигналы появляются при 60 и 140 м.д., соответственно [174]. Стоит отметить, что в ряду  $\text{Q} = \text{S} - \text{Se} - \text{Te}$  наблюдается систематический сдвиг в сильное поле, как для протонов, так и для атомов углерода метильных групп с инкрементами -0,2 и -0,3 м.д., соответственно, и сдвиг в слабое поле для групп  $\text{CN}$  с инкрементом +0,3 м.д. Величина химического сдвига протонных сигналов говорит о значительном дезэкранировании метильных групп после координации к ядру  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ , поскольку свободный  $\text{CH}_3\text{NC}$  имеет химический сдвиг 2,85 м.д. (в  $\text{CCl}_4$ ). В литературе описан ацетонитрильный комплекс  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$  [18], где указаны данные  $^1\text{H}$  ЯМР, сигнал  $\delta$  2.69 м.д., из чего можно сделать вывод о значительном различии в электронном строении метильной группы ацетонитрильных и изонитрильных комплексов, в которых сигналы протонов смещены в более слабое поле (~4-4.5 м.д).

Таким образом, при координации как  $\text{CH}_3\text{NC}$ , так и  $\text{CH}_3\text{CN}$  [18], кластерное ядро действует как сильная кислота Льюиса. Льюисовская кислотность, как и ожидалось, уменьшается от  $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}$  к  $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}$  по мере снижения электроотрицательности Q. Сигналов от некоординированных  $\text{CH}_3\text{NC}$  или неалкилированных  $\text{CN}^-$  групп не наблюдалось независимо от времени приготовления растворов для ЯМР, что указывает на стабильность изонитрильных комплексов даже в таком сильнокоординирующем растворителе, как ДМСО, а также на отсутствие деметилирования, которое иногда имеет место в координированных изоцианидах [175].

**Таблица 6.** ЯМР хим. сдвиги комплексов **19**, **21**, и **23** (м.д.)

Вещество	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$ $\underline{\text{C}}\text{H}_3/\underline{\text{N}}\underline{\text{C}}$	$^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$	$^{77}\text{Se}, ^{125}\text{Te}$
$\text{CH}_3\text{NC}$	2.85		$^{14}\text{N}$ 162.1 (отн. станд. $\text{HCONH}_2$ )	
<b>19</b> (Q = S)	4.11	31.2/109.2		
<b>21</b> (Q = Se)	4.09	31.0/107.6	197.7/199.5	-322.6
<b>23</b> (Q = Te)	3.99	30.7/107.9		-993.84

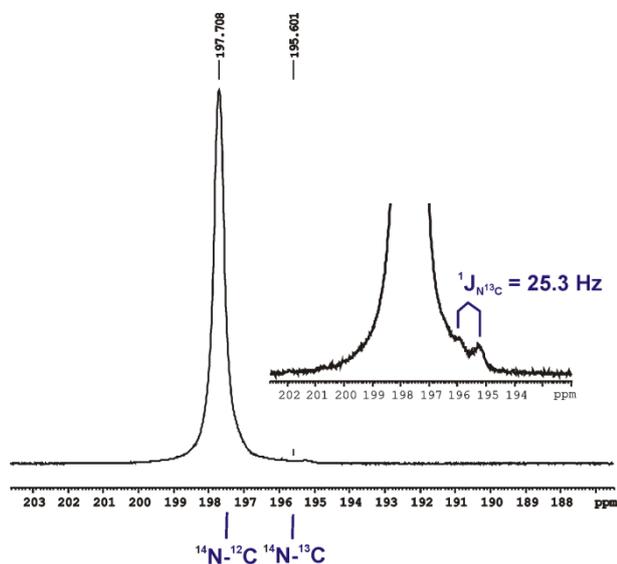
Для соединений **19** и **23** в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  были обнаружены только одиночные линии от групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Это согласуется с ожидаемой эквивалентностью всех шести координационных центров и высокой симметрией кластера. Для комплекса **21** были неожиданно обнаружены триплеты в соотношении 1:1:1 для обоих атомов углерода. Расстояния между сигналами в мультиплетах идентичны и равны 25,3 Гц для углерода группы  $\text{C}\equiv\text{N}$  и 7,0 Гц для метильной группы (Рис. 66).



**Рис. 66.** Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР соединения **21**

Это может указывать либо на неэквивалентность лигандов, либо на взаимодействие с ядром со спином  $I = 1$  ( $^{14}\text{N}$ ). Чтобы исключить одну из этих гипотез, был получен 1D  $^{14}\text{N}$  ЯМР-спектр для насыщенного раствора **21** в  $\text{DMSO-d}_6$ , в котором был обнаружен

сателлит  $^{14}\text{N}$ - $^{13}\text{C}$  с константой  $^1J_{\text{NC}} = 25,3$  Гц (Рис. 67). Это означает, что изонитрильные лиганды действительно эквивалентны и в соединении **21**, а триплет обусловлен расщеплением сигнала на ядрах  $^{14}\text{N}$ . Такая ситуация возможна для изоцианидов из-за симметричного распределения электронов вокруг атома азота.



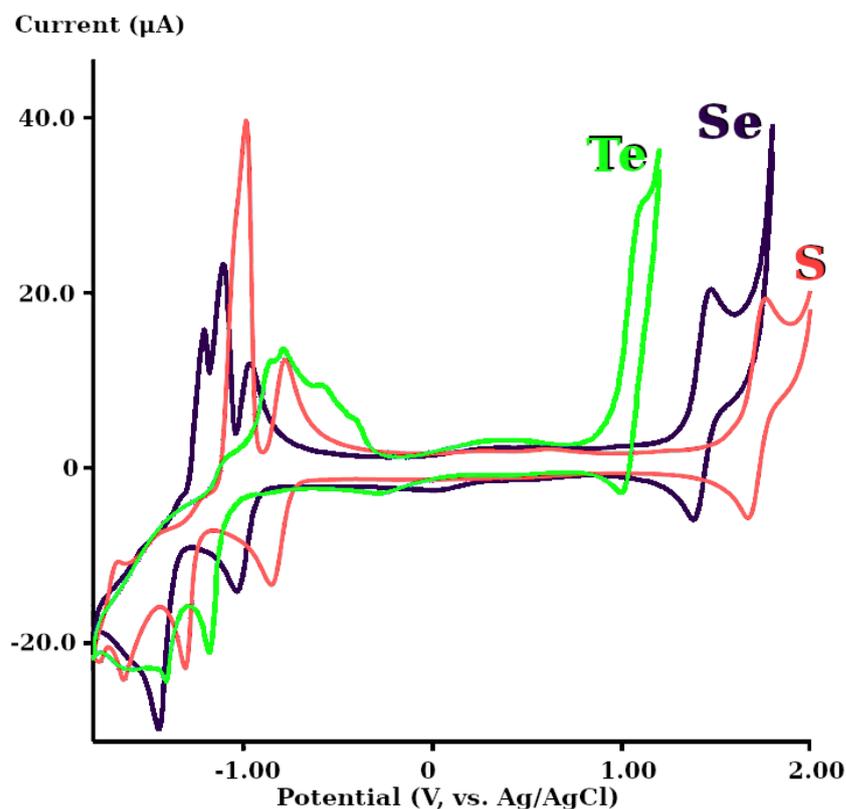
**Рис. 67.** 1D  $^{14}\text{N}$  ЯМР-спектр для насыщенного раствора **19** в ДМСО- $d_6$ , а также  $^{14}\text{N}$ - $^{13}\text{C}$  сателлит с константой  $^1J_{\text{NC}} = 25,3$  Гц

Как и ожидалось, для **21** и **23** в спектрах ЯМР  $^{77}\text{Se}$  и  $^{125}\text{Te}$  наблюдаются синглетные сигналы при  $-322,6$  м.д. и  $-993,8$  м.д., соответственно (Рис. П22 и П23). Соответствующие сигналы в  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  наблюдаются при  $-404,5$  м.д. и  $-1126$  м.д., соответственно. Сдвиг в слабое поле при метилировании можно объяснить общим положительным зарядом координационной сферы изоцианидных кластерных комплексов.

**ИК-спектроскопия.** В ИК спектрах наблюдаются сильные характеристичные полосы  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  координированного изоцианида при  $2220$ – $2250$   $\text{cm}^{-1}$ , сильно зависящие как от природы Q в ядре  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ , так и от противоиона. Эти значения больше, чем для свободных или координированных изонитрилов (около  $2180$   $\text{cm}^{-1}$ ), что может указывать на фактическое отсутствие обратного донирования, так как подходящие орбитали Re задействованы для связывания в кластерном ядре. В каждом случае наблюдается только одна полоса  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , что согласуется с высокосимметричной октаэдрической структурой катионов  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$ . Для соединений **18**, **20** и **22** присутствие  $\text{BF}_4^-$  приводит к появлению сильных полос около  $1050$   $\text{cm}^{-1}$ , отсутствующих в спектрах трифлатных

солей **19**, **21** и **23**. Средние и слабые полосы около  $520\text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям  $\delta(\text{Re-C}\equiv\text{N})$ . Сигналы метильных групп наблюдаются чуть ниже  $3000\text{ см}^{-1}$  ( $2990\text{ см}^{-1}$  в свободном  $\text{CH}_3\text{NC}$ ).

**Электрохимия.** Циклическая вольтамперометрия  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  ( $\text{Q} = \text{S}$  (**19**),  $\text{Se}$  (**21**),  $\text{Te}$  (**23**)) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Рис. 68) показала химически обратимый процесс одноэлектронного окисления со значениями  $E_{1/2} = +1,71, +1,43$  и  $+1,05$  В относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  для  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$  и  $\text{Te}$ , соответственно. Таким образом, восстановительная способность кластера возрастает с увеличением атомного номера  $\text{Q}$ . Исходные цианидные комплексы проявляют обратимый процесс окисления ( $\text{CH}_3\text{CN}$  относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) в ряду  $+0,60$  ( $\text{Q} = \text{S}$ )  $>$   $+0,37$  ( $\text{Se}$ )  $>$   $+0,11$  ( $\text{Te}$ ) В [176]. Это свидетельствует о том, что метилирование цианидных лигандов, приводящее к превращению отрицательно заряженного комплекса  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  в положительно заряженный  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNCH}_3)_6]^{2+}$ , приводит к очень большому анодному сдвигу потенциала полуволны примерно на 1В. Фактически, изоцианидные кластерные **18-23** комплексы наименее склонны к окислению из всего семейства комплексов, образуемых кластерами  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ . При этом восстанавливающая способность зависит от природы лиганды в координационной сфере и уменьшается в последовательности  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{CN} > \text{PR}_3 > \text{RNC}$ , что сопоставимо со спектрохимическим рядом лигандов [13], [177]. Интересно, что для  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) также зафиксирован обратимый процесс восстановления (Таблица 7), в то время как  $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  необратимо восстанавливается при более отрицательных потенциалах. Согласно диаграмме МО, восстановление октаэдрических кластеров с 24 кластерными скелетными электронами приводит к заселению антисвязывающего уровня  $a_{1g}$  (25 КСЭ) и должно протекать с трудом [60]. Описано несколько примеров одноэлектронного восстановления кластеров  $\{\text{M}_6\text{Q}_8\}$  с другими кластерными ядрами -  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  ( $E_{1/2} -1.7$  В в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , относительно насыщенного каломельного электрода) [178] и  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_5\text{Cl}_3\}\text{Cl}_6]^-$  ( $\text{Q} = \text{S}, -0.07\text{В}$ ;  $\text{Q} = \text{Se}, -0.22$  В в  $\text{CH}_3\text{CN}$ , насыщенный каломельный электрод) [179]. Кроме того, необратимые катодные волны при более отрицательных потенциалах можно объяснить восстановлением координированных лигандов  $\text{CH}_3\text{NC}$ .



**Рис. 68.** Циклическая вольтамперограмма  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (Q = S – красный, Se – фиолетовый, Te – зелёный) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  в диапазоне от +2 до -1.8 В и скорости сканирования 100 мВ/с

**Таблица 7.** О.-В. потенциалы<sup>[a]</sup>  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (Q = S, Se, Te) в  $\text{CH}_3\text{CN}$

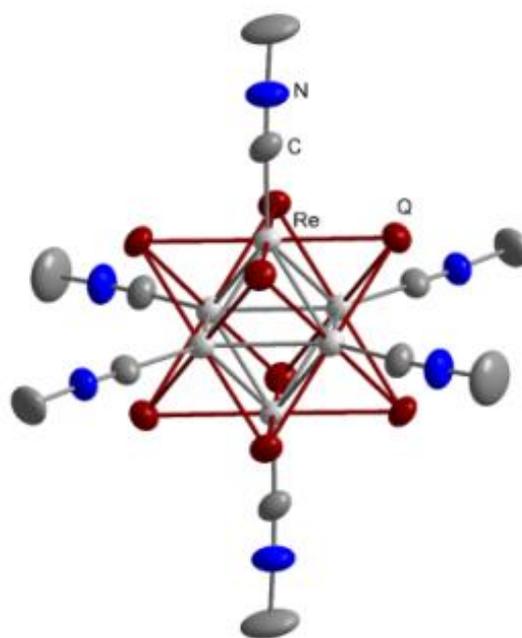
Комплекс	Окисление <sup>[b]</sup> $E_{1/2}$ (В) ( $\Delta E^{[c]}$ (В))	Восстановление <sup>[b]</sup>	
		$E_{1/2}$ (В) ( $\Delta E^{[c]}$ (В))	$E_c$ (В)
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CNCH}_3)_6]^{2+}$	+1.71 (0.08)	-0.83 (0.07)	-1.32, -1.61
$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CNCH}_3)_6]^{2+}$	+1.43 (0.07)	-1.08 (0.07)	-1.44, -1.63
$[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CNCH}_3)_6]^{2+}$	+1.05 (0.08)	–	-1.14, -1.43

[a]  $E$  относительно Ag/AgCl; [b] при скорости сканирования 100 мВс<sup>-1</sup>; [c]  $\Delta E = |E_a - E_c|$ .

**Термическая устойчивость.** Термическая стабильность твердых образцов **19**, **21** и **23** (Рис. 69) сильно зависит от наличия или отсутствия молекул растворителя в кристаллической структуре. Кластер **21** начинает терять сольватный ацетонитрил при температуре 80-160 °С, о чем свидетельствует появление пиков с  $m/z = 41, 25, 26$  и  $14$  в масс-спектрах. После потери молекул растворителя кластерные комплексы стабильны по меньшей мере до 300 °С, и их стабильность увеличивается в серии  $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ . Начальные температуры разложения составляют 308, 345 и 390 °С соответственно.

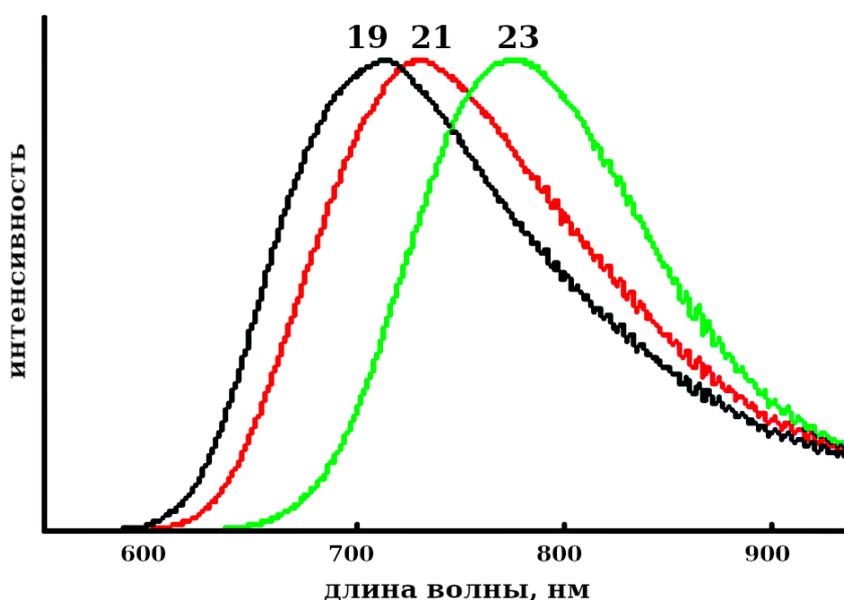
Разложение заканчивается при 500 °С. Термолиз соединений **19** и **21** происходит в два этапа (в случае **19** плохо разрешенных), в то время как **23** разлагается в одну стадию. Распад приводит к интенсивному выделению газа как из-за потери  $\text{CH}_3\text{NC}$  ( $m/z = 41$ ), так и из-за распада анионов, что приводит к появлению сигналов от  $\text{SO}_2$ ,  $m/z = 48$  и  $64$  и  $\text{CO}_2$ ,  $m/z = 44$ ).

**Кристаллические структуры 18-23.** Структура кластерных фрагментов  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  типична для октаэдрических кластерных комплексов  $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^n$ : октаэдр  $\text{Re}_6$  вписан в куб из восьми  $\mu_3$ -мостиковых («внутренних», «шапочных») лигандов  $\text{Q}$  (Рис. 69). Кластерные ядра представляют собой жёсткую конструкцию, где разница в расстояниях длин связей  $\text{Re-Re}$  и  $\text{Re-Q}$  не превышает 0,1-0,2 Å. Более того, расстояния  $\text{Re-Re}$  и  $\text{Re-Q}$  практически не меняются при переходе от  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  к  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$  [180]. Длины связей  $\text{Re-C}$  колеблются в более широких пределах: 2,08–2,14 Å для  $\text{Q} = \text{S}$ , 2,08–2,13 Å для  $\text{Q} = \text{Se}$  и 2,03–2,09 Å для  $\text{Q} = \text{Te}$ ; однако все эти значения соответствуют средним длинам связей  $\text{Re-C}$  в цианидных комплексах (2,10–2,12 Å). Таким образом, различия между лигандами  $\text{CN}^-$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$  не влияют на геометрию ядра кластера, но сильно влияют на электронную структуру, что отражается в электрохимии. Координированные изоцианидные лиганды слегка изогнуты (углы  $\text{ReCN}$  составляют 171-179°, углы  $\text{CNC}$  – 172-180°).



**Рис. 69.** Структура катионного комплекса  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNCH}_3)_6]^{2+}$ . Атомы водорода не указаны

**Люминесцентные свойства.** Подобно ранее изученным  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  кластерам [3, 16, 23, 24, 64-71],  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$  проявляют фотолюминесценцию, как в твердом состоянии, так и в растворах. Спектры эмиссии **19**, **21** и **23** в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}$ , а также порошковых образцов **19** и **21** представлены на Рис. 70 и Рис. П24, соответственно. Спектроскопические (максимальная длина волны излучения ( $\lambda_{em}$ ) и полная ширина на половине максимума спектра (fwhm)) и фотофизические параметры (время жизни излучения ( $\tau_{em}$ ) и квантовый выход ( $\Phi_{em}$ )) кластеров приведены в Таблице 8 вместе с литературными данными для  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  (Q = S, Se или Te).



**Рис. 70.** Нормированные спектры эмиссии **19**, **21** и **23** в  $\text{CH}_3\text{CN}$

Следует отметить, что подавляющее большинство измерений проводилось только для сульфидных и селенидных кластеров. Из теллуридных кластерных комплексов описан только  $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  [12]. Следовательно, соединение **23** (в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) является вторым примером люминесцентного комплекса с кластерным ядром  $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$ . Длина волны максимума эмиссии  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  (Q = S, Se или Te) в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}$  смещается в сторону больших значений длин волн в ряду:  $\lambda_{em} = 720$  (S) = 720 (Se) < 750 нм (Te). Полученные результаты хорошо согласуются с данными для цианидных кластеров, для которых значение максимума длины волны эмиссии смещается в той же последовательности:  $\lambda_{em} = 715$  (Q = S) < 730 (Se) < 775 нм (Te), как видно в Таблице 8.

**Таблица 8.** Спектроскопические и фотофизические данные комплексов **19**, **21**, **23** и сравнение их с халькоцианидными кластерными комплексами  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  (Q = S, Se, Te)

Соединение	$\lambda_{\text{em}} / \text{нм}$ (fwhm / $\text{см}^{-1}$ )	$\tau / \text{мкс}$ (А)	$\Phi_{\text{em}}$	$k_r / 10^3 \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{nr}} / 10^3 \text{ с}^{-1}$
Деаэрированные растворы <b>19</b> , <b>21</b> , <b>23</b> в $\text{CH}_3\text{CN}$					
<b>19</b>	715 (3350)	16.3	0.032 <sup>[a]</sup>	2.0	61
<b>21</b>	730 (3100)	23.9	0.092 <sup>[a]</sup>	3.8	38
<b>23</b>	775 (2350)	5.27	0.017 <sup>[a]</sup>	3.2	185
$[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$	720 (4300)	11.2	0.056 <sup>[a]</sup>	5.5	93
$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$	720 (не сообщено)	17.1	0.140 <sup>[a]</sup>	8.4	52
$[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$	750 (2500)	0.57	0.004 <sup>[a]</sup>	6.8	1700
В твёрдой фазе					
<b>19</b>	715 (3000)	$\tau_1 = 13.8$ (0.55) $\tau_2 = 3.78$ (0.45)	0.06 <sup>[б]</sup>	–	–
<b>21</b>	730 (2900)	$\tau_1 = 7.78$ (0.40) $\tau_2 = 2.04$ (0.60)	0.02 <sup>[б]</sup>	–	–
<b>23</b>		Эмиссия не обнаружена			

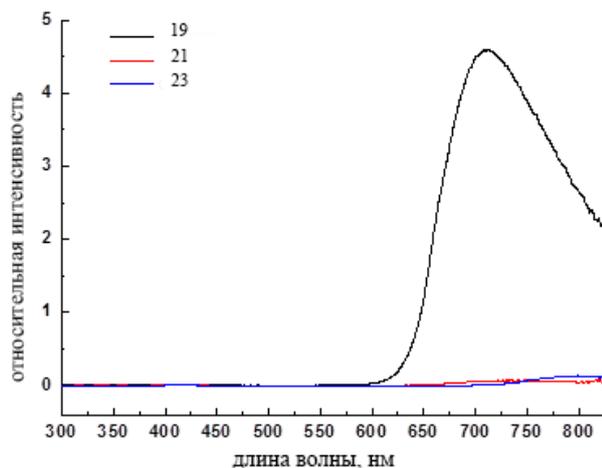
[a] Относительный квантовый выход. [б] Абсолютный квантовый выход.

Получены спектры эмиссии порошков **19** и **21**. Следует отметить, что значения  $\lambda_{\text{em}}$  соединения **19** (715 нм) и **21** (730 нм) согласуются с соответствующими значениями в  $\text{CH}_3\text{CN}$ , как видно из Таблицы 8. Это указывает на то, что эмиссия этих кластеров связана с кластер-центрированным возбуждённым состоянием, как и во всех ранее описанных примерах [12], [181], [182]. Дополнительной спектральной характеристикой эмиссии является полная ширина на половине максимума спектра эмиссии (fwhm): для  $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  (2350  $\text{см}^{-1}$ ) она значительно уже, чем у соответствующих тимо- (3350  $\text{см}^{-1}$ ) и селено-цианидных кластеров (3100  $\text{см}^{-1}$ ). В случае изоэлектронных галогенидных

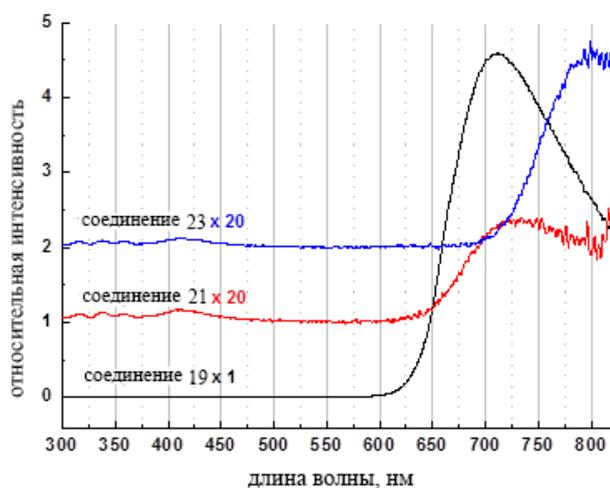
кластеров молибдена  $[\text{Mo}_6\text{X}_8(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{or I}$ ) величина fwhm для  $\text{X} = \text{I}$  (в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) составляет  $2390 \text{ cm}^{-1}$ , что меньше, чем для  $\text{X} = \text{Cl}$  ( $3980 \text{ cm}^{-1}$ ) или  $\text{Br}$  ( $4160 \text{ cm}^{-1}$ ) [58]. Это позволяет предположить, что тяжелые атомы халькогена или галогена в кластере  $\text{Re}_6\text{Q}_8$  или  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  приводят к сужению полосы излучения по схожему механизму. Поскольку эмиссия осуществляется за счёт  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ - и  $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ -центрированных возбуждённых состояний, понижение частоты колебаний связей  $\text{Re-Te}$  и  $\text{Mo-I}$  относительно частот связей с более легкими мостиковыми атомами может быть возможной причиной сужения полосы эмиссии теллуридных и иодидных кластеров [65].

Времена жизни люминесценции  $\tau_{em}$  немонотонно зависят от природы мостикового халькогенита, уменьшаясь в последовательности  $\text{Q} = \text{Se}$  ( $\tau_{em} = 17,1 \text{ мкс}$  и  $\Phi_{em} = 0,140$ ) >  $\text{S}$  ( $11,2 \text{ мкс}$  и  $\Phi_{em} = 0,056$ ) >>  $\text{Te}$  ( $0,57 \text{ мкс}$  и  $\Phi_{em} = 0,004$ ). В то время как константы скорости затухания эмиссии ( $k_r$ )  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  попадают в узкий диапазон ( $(5.5\text{--}8.4)\times 10^3 \text{ c}^{-1}$ ), константы скорости безызлучательных переходов ( $k_{nr}$ ) намного больше, чем значения  $k_r$  и охватывают два порядка:  $(52\text{--}1700)\times 10^3 \text{ c}^{-1}$  (Таблица 8). Как видно из таблицы 8, зависимость фотофизических параметров от природы мостикового халькогена  $\text{Q}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ , наблюдавшихся для значений  $\tau_{em}$ ,  $\Phi_{em}$ ,  $k_r$  и  $k_{nr}$  в изоцианидных комплексах, аналогична наблюдаемой для  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ . На практике значения  $\tau_{em}$  и  $\Phi_{em}$  для  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  уменьшаются в последовательности  $\text{Q} = \text{Se}$  ( $\tau_{em} = 23.9 \text{ мкс}$  и  $\Phi_{em} = 0.092$ ) >  $\text{S}$  ( $16.3 \text{ мкс}$  и  $\Phi_{em} = 0.032$ ) >>  $\text{Te}$  ( $5.27 \text{ мкс}$  и  $\Phi_{em} = 0.017$ ). Значения  $k_r$  для **19**, **21** и **23** находятся в диапазоне  $(2.0\text{--}3.8)\times 10^3 \text{ c}^{-1}$ , в то время как значение  $k_{nr}$  для теллуридного кластера намного больше ( $1.85\times 10^5 \text{ c}^{-1}$ ), чем для соответствующих сульфидного и селенидного кластеров ( $(38\text{--}61)\times 10^3 \text{ c}^{-1}$ ). Это указывает на то, что время жизни возбуждённого состояния  $\tau_{em}$  и квантовый выход  $\Phi_{em}$  для  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$  определяются в первую очередь константой скорости безызлучательного перехода  $k_{nr}$ :  $\Phi_{em} = k_r/(k_r + k_{nr}) = k_r\tau_{em}$ . Стоит подчеркнуть, что значения  $\tau_{em}$  и  $\Phi_{em}$  для сульфидного и селенидного изоцианидных комплексов примерно в 1.5 раза выше и ниже, соответственно, чем у соответствующих цианидов. Эмиссионные свойства изоцианидного теллуридного комплекса **23** характеризуются более чем в четыре раза более короткими значениями  $\tau_{em}$  и в пять раз более низкими значениями  $\Phi_{em}$  по сравнению с соответствующими значениями для селенидного комплекса, вследствие очень большого значения  $k_{nr}$  соединения **23**.

**Рентген-индуцированная люминесценция.** В дополнение к оптической люминесценции комплексов, были записаны спектры рентген-индуцированной люминесценции порошков **19**, **21** и **23**. В настоящее время данные эксперименты набирают популярность в контексте рентгеновской люминесцентной компьютерной томографии [183] или рентгеновской оптической люминесценцией (XEOL). Другим возможным применением может стать рентгеновская фотодинамическая терапия для производства высоко цитотоксического синглетного кислорода в живой ткани на произвольной глубине, которая решает проблему обычной фотодинамической терапии, ограниченной поверхностными слоями тканей, глубже которых активное УФ/видимое излучение не проникает [184], [93], [62]. Таким образом, кластеры  $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$  могут быть неплохими кандидатами на роль фотосенсибилизаторов. На Рис.71 показаны спектры рентгеновской люминесценции для соединений **19**, **21** и **23**, нормированные на количество вещества в образце. Все соединения проявили люминесценцию под воздействием рентгеновского излучения с максимумами длин волн в хорошем соответствии с фотоиндуцированной люминесценцией, при значениях 715, 730 и 800 нм для **19**, **21** и **23** соответственно. Интегрирование спектров от 550 нм до соответствующих максимумов полосы (715, 730 и 800 нм) дает значения  $\chi_X = 240, 4$  и  $7$  для **19**, **21** и **23** соответственно. Интересно отметить, что Te-содержащий комплекс, который не проявляет фотоиндуцированной люминесценции в твердой фазе, проявил эти свойства в эксперименте по рентген-индуцированной люминесценции, по-видимому благодаря присутствию более тяжелого халькогена (Te) с высокой электронной плотностью, что обеспечивает большее объемное поглощение рентгеновского излучения.



а)



б)

**Рис. 71.** Рентген-индуцированные спектры люминесценции для **19**, **21** и **23** в твёрдой фазе, нормированные на количество вещества (а) увеличенные и смещённые для удобства восприятия (б)

Было также обнаружено, что соединения устойчивы под рентгеновским излучением, выдерживая, по меньшей мере, 12-часовую экспозицию на воздухе без какого-либо заметного разрушения. Близость максимумов в спектрах фото- и рентгеновской люминесценции для **19** и **21** не оставляет сомнений в том, что в обоих экспериментах люминесценция является кластер-центрированной. Отличия же в эмиссионных свойствах наиболее интересного Те-содержащего кластера **23** - более высокой эффективности в условиях рентгеновского излучения и значительное красное смещение полосы эмиссии по сравнению со спектрами фотолюминесценции в растворе, могут отражать межкластерный обмен энергией в твердом теле и/или о влияние противоиона.

Для проверки последней гипотезы, вместо комплексов с трифлат-анионом были взяты те же, но тетрафторборатным анионом (соединения **18**, **20** и **22**), для которых были записаны спектры рентгеновской люминесценции в сравнении с **19**, **21** и **23** соответственно. Эксперимент показал, что положение и форма спектров эмиссии не изменились, но относительные интенсивности несколько отличались, что подтверждает основной постулат о том, что люминесценция является кластер-центрированной, но в то же время указывает на возможный вклад аниона в частичное разрешение запрещенных d-d-переходов в кластере переходного металла.

### 3.10 Синтез и характеристика комплексов 24-26

Диметилсульфат является более дешёвым метилирующим агентом, соответственно, его использование более предпочтительно для наработки больших количеств изоцианидных комплексов. При добавлении диметилсульфата к суспензии цианидных комплексов  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) в хлористом метиле выпадал нерастворимый осадок во всех случаях, что может быть признаком образования нейтральных продуктов промежуточного замещения  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NC})_4]$ , нерастворимых как в органических, так и неорганических соединениях. Тем не менее, при замене растворителя на более высококипящие нитрометан или нитробензол (некоординирующие растворители, не вступающие в реакцию с диметилсульфатом), попытки получения продуктов полного замещения были успешными. Нагревания до 80 °C оказалось достаточно для полного протекания процесса. Подобно вышеописанным экспериментам (получение комплексов **18-23**), добавляли 24-кратный избыток метилирующего агента на 1 молекулу кластера. Использование нитробензола в качестве растворителя оказалось более предпочтительным (**26**), так как побочный продукт  $(\text{Ph}_4\text{PBF}_4)$  оставался в маточном растворе при кристаллизации, что позволило получить продукт с выходом, близким к количественному (96%). В случае использования нитрометана в качестве растворителя (**24**, **25**), помимо основного продукта кристаллизовался и побочный, от которого нужно было избавляться тщательным промыванием  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или в системе нитрометан/вода/этанол или изопропанол, что приводило к некоторым потерям основного продукта. Комплексы **24** и **25** растворимы в воде, **26** – в системе нитробензол/вода/этанол или изопропанол. Растворимость в воде (или системе вода/этанол/нитробензол) понижается в ряду  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ . ЯМР спектры на ядрах  $^1\text{H}$  показали наличие сигналов  $\delta$  3.97, 3.99, 4.00 м.д. для  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]\text{SO}_4$ ,  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ,

соответственно, что хорошо согласуется с данными для комплексов **19** (Q = S), **21** (Q = Se), **23** (Q = Te). В ИК спектрах наблюдаются характеристичные полосы асимметричных колебаний  $\nu_{as}(\text{NC})$  изонитрильной группы  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]\text{SO}_4$  2252, 2235, 2210  $\text{cm}^{-1}$  для Q = S, Se, Te, соответственно. Электроспрей масс-спектрометрия показала наличие однозарядных катионов  $m/z = 1716.6$  (**24**), 2091.2 (**25**), 2482.3 (**26**), отвечающих составу  $\{[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNCH}_3)_6]\text{SO}_4\}^+$ . В условиях съёмки масс-спектров может произойти окисление ядра из  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  в  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{3+}$ , однако по данным ЦВА данные соединения окисляются при высоких значениях анодных потенциалов (см. раздел электрохимия комплексов **19**, **21**, **23**). Более вероятно образование ионных ассоциатов типа  $\{[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNCH}_3)_6]\text{HSO}_4\}^+$  с сохранением заряда кластерного ядра.

**Кристаллическая структура 26.** Структура кластерных фрагментов  $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$  типична для октаэдрических кластерных комплексов  $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^n$ : октаэдр  $\text{Re}_6$  вписан в куб из восьми  $\mu_3$ -мостиковых («внутренних», «шапочных») лигандов Te. Кластерные ядра представляет собой жёсткую конструкцию. Длина связи Re-C составляет: 2,05 Å. Координированные изоцианидные лиганды слегка изогнуты (угол ReCN составляет  $178^\circ$ , CNC -  $172^\circ$ ). Расстояния Re-Re 2,68 Å, Re-Te 2,70 Å.

### 3.11 Синтез и характеристика комплексов 27-29

Синтез изонитрильных комплексов **27-29** проводили по методикам, аналогичным вышеописанным для **24-26**. Растворитель - нитрометан, в качестве алкилирующего агента использовали триэтилоксония тетрафторборат. ESI-MS спектрометрия показала наличие однозарядных катионов  $m/z = 1790.8$  (**27**), 2170.4 (**28**), 2557.5 (**29**), отвечающих составу  $\{[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNC}_2\text{H}_5)_6]\text{BF}_4\}^+$  (Q = S, Se, Te, соответственно). В ИК спектрах наблюдаются характеристичные полосы асимметричных колебаний  $\nu_{as}(\text{NC})$  изонитрильной группы  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CNC}_2\text{H}_5)_6]\text{SO}_4$  2238, 2223, 2184  $\text{cm}^{-1}$  для Q = S, Se, Te, соответственно. ЯМР спектр соединения **27** на ядрах  $^1\text{H}$  показал наличие двух сигналов этильной группы –  $\delta$  1.36 (триплетный сигнал) и  $\delta$  4.45 (квартетный сигнал), что согласуется с данными ЯМР метилированных комплексов (~4 м.д. характерно для изонитрильных комплексов), то же можно сказать и о  $^{13}\text{C}$  ЯМР – сигнал  $\delta$  109.9 (-CN-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). По совокупности с данными других физико-химических исследований, проведённых в экспериментальной части работы, можно судить об однозначности состава и строения изонитрильных комплексов **27-29**.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе получены и охарактеризованы новые соединения на основе октаэдрических кластерных галогенидов молибдена и вольфрама и халькогенидов рения, изучены особенности их строения и физико-химические свойства: окислительно-восстановительные, получены спектроскопические и фотофизические данные, показано наличие рентген-индуцированной люминесценции. Продемонстрированы новые синтетические подходы к изменению координационного окружения кластерных ядер  $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ ,  $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+}$ ,  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ , ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), которые открывают возможности контролируемой модификации лигандного окружения и «настройки» желаемых свойств соединений.

Превращение легкодоступных цианидных комплексов халькогенидных кластеров рения в изонитрильные открывает дальнейшие возможности модификации данных соединений в реакциях лигандного обмена, благодаря большей лабильности изонитрильных лигандов по сравнению с цианидным. Открывается возможность проведения реакций циклизации с галогенспиртами для получения оксазиновых и оксазолиновых производных; получения амидных производных в реакциях со щелочами и иминоэфиров с метанолом. Для сульфидного и селенидного изонитрильных комплексов показано наличие обратимого одноэлектронного окисления, что ранее не было обнаружено для данной группы соединений.

Расширен ряд известных галогенидных кластеров молибдена и вольфрама, обладающих умеренной и сильной фосфоресценцией, изучены закономерности их строения. Для тиолатных комплексов с полифторароматическими заместителями наблюдаются специфические внутримолекулярные контакты между атомами иода кластерного ядра и атомами углерода ароматического кольца, что оказывает решающее значение на симметрию комплекса [85].

Усовершенствована методика синтеза азидных и изотиоцианатных комплексов молибдена и вольфрама с использованием (трис)триметилсилильных производных, являющихся прекурсорами для дальнейших синтетических модификаций. Эта методика может быть распространена и на триметилсилилпроизводные других лигандов.

С помощью «клик-реакций» ( $[3 + 2]$ -циклоприсоединение) из азидных комплексов получены гексазамещённые триазолато- и тетразолато- комплексы молибдена и

вольфрама, что является удобным и эффективным способом синтеза кластерных комплексов с гетероциклическими лигандами. Такие комплексы могут быть использованы для получения гетерометаллических комплексов, включая координационные полимеры, ковалентно-связанных каркасов, а также на их платформе могут быть сконструированы дендримеры с люминесцентным кластерным ядром.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые эффективные методы направленного синтеза октаэдрических кластерных комплексов  $\{M_6I_8\}^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) и  $\{Re_6Q_8\}^{2+}$  ( $Q = S, Se, Te$ ) с C-, N- и S-донорными лигандами, как путём лигандного обмена с использованием серебряных и триметилсилильных производных, так и с помощью модификации лигандов в координационной сфере в реакциях с электрофильными реагентами и в реакциях [3 + 2]-циклоприсоединения.
2. Тиолатные комплексы обладают уникальным геометрическим строением с ориентацией полигалогензамещённых ароматических групп в виде антипризмы. Данный эффект предположительно связан с электростатическим взаимодействием между отрицательно заряженными атомами иода в кластерных ядрах и положительно заряженными атомами углерода ароматических колец, электронная плотность на которых смещена к электроотрицательным атомам фтора. Фотофизические параметры тиолатных комплексов с полифторароматическими лигандами существенно превосходят описанные в литературе для незамещённых тиолатных комплексов.
3. Разработана методика синтеза азидных и изотиоцианатных комплексов  $(Bu_4N)_2[M_6I_8L_6]$  ( $M = Mo, W$ ) с использованием ацетатного комплекса  $(Bu_4N)_2[M_6I_8(OAc)_6]$  и триметилсилилпроизводных  $(CH_3)_3Si-L$  ( $L = N_3^-, NCS^-$ ) путём лигандного обмена. Движущей силой реакции является образование триметилсилилацетата  $(CH_3)_3SiOOCCH_3$ .
4. Показано наличие яркой фото- и рентген-индуцированной люминесценции изотиоцианатных  $(Bu_4N)_2[M_6I_8(NCS)_6]$  ( $M = Mo, W$ ) и фосфинатного  $(Bu_4N)(H_5O_2)[Mo_6I_8(O_2P(C_6F_5)_2)_6]$  комплексов, что подтверждает предположение о том, что для достижения яркой и продолжительной фотолюминесценции октаэдрических кластеров необходимо присутствие таких терминальных лигандов как анионы сильных кислот.
5. Разработан способ модификации координированных азидных лигандов реакцией [3 + 2]-циклоприсоединения с образованием триазолатных и тетразолатных лигандов. Показано, что для протекания азид-алкинового циклоприсоединения необходимо наличие электроноакцепторных заместителей у алкина. Присутствие катализатора ( $I_2$ ), проявляющего свойства Льюисовской кислоты, для

поляризации CN-связи значительно ускоряет реакцию циклоприсоединения ароматических нитрилов к координированному азиду.

6. Разработаны методики модификации цианидных лигандов в рениевых кластерах  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4+}$  (Q = S, Se, Te) путём их алкилирования с образованием стабильных изонитрильных комплексов  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{RNC})_6]^{2+}$  (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Различия между CN<sup>-</sup> и RNC лигандами не влияют на геометрию кластерного ядра, но оказывают значительное влияние на электронную структуру и окислительно-восстановительные свойства.
7. Соединения, содержащие катион  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$  (Q = S, Se, Te), проявляют фотофизические свойства, характерные для халькогенидных кластеров рения. Данные изонитрильные комплексы показали также наличие рентген-индуцированной люминесценции, при этом комплекс  $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$  демонстрирует значительное красное смещение полосы эмиссии по сравнению со спектрами фотолюминесценции в растворе.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Соколову М.Н. за помощь в выполнении работы и обсуждении полученных результатов, а также коллектив лаборатории 312 за поддержку. Отдельную благодарность хочется выразить к.х.н. Максимову А.А. (НИОХ СО РАН) за предоставление перфторированных тиолов, к.х.н. Ельцову И.В. (НГУ) за запись и помощь в интерпретации ЯМР-спектров, д.х.н. Гущину А.Л. за запись ЦВА (ИНХ СО РАН), д.х.н. Брылеву К.А. (ИНХ СО РАН) за детальное изучение спектроскопических и фотофизических свойств, к.ф.-м.н. Стасю Д.В. (ИХКиГ СО РАН) за предоставление результатов по рентген-индуцированной люминесценции, к.ф.-м.н. Шевеню Д.Г. (ИНХ СО РАН) за запись электроспрей масс-спектров, к.х.н. Плюснину П.Е. (ИНХ СО РАН) за результаты термогравиметрического анализа, Алферовой Н.И. и к.ф.-м.н. Шелудяковой Л.А. (ИНХ СО РАН) за запись ИК спектров образцов, к.х.н. Зубаревой А.П. (ИНХ СО РАН) за проведение CHN-анализа, Короткевич Н.П. (ИНХ СО РАН) за проведение рентгенофазового анализа; к.х.н. Сухих Т.С., д.х.н. Абрамову П.А. и к.х.н. Пирязеву Д.А. за рентгеноструктурный анализ и интерпретацию данных.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mussell R.D., Nocera D.G. Partitioning of the Electrochemical Excitation-Energy in the Electrogenerated Chemiluminescence of Hexanuclear Molybdenum and Tungsten Clusters // *Inorg Chem.* – 1990. – V. 29, No. 19. – P. 3711-3717.
2. Blomstrand W. Ueber unorganische Haloidverbindungen, die sich wie Radicale verhalten // *Journal Fur Praktische Chemie.* – 1859. – V. 77, No. 1. – P. 88-119.
3. Chevrel R., Sergent M., Prigent J. Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène // *J. Solid State Chemistry.* – 1971. – V. 3, No. 4. – P. 515-519.
4. Tulsy E.G., Long J.R. Dimensional reduction: A practical formalism for manipulating solid structures // *Chem Mater.* – 2001. – V. 13, No. 4. – P. 1149-1166.
5. Shestopalov M.A., Cordier S., Hernandez O., Molard Y., Perrin C., Perrin A., Fedorov V.E., Mironov Y.V. Self-Assembly of Ambivalent Organic/Inorganic Building Blocks Containing  $Re_6$  Metal Atom Cluster: Formation of a Luminescent Honeycomb, Hollow, Tubular Metal-Organic Framework // *Inorg Chem.* – 2009. – V. 48, No. 4. – P. 1482-1489.
6. Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. Cluster-expanded Prussian blue analogues // *J Am Chem Soc.* – 1999. – V. 121, No. 4. – P. 775-779.
7. Naumov N.G., Soldatov D.V., Ripmeester J.A., Artemkina S.B., Fedorov V.E. Extended framework materials incorporating cyanide cluster complexes: structure of the first 3D architecture accommodating organic molecules // *Chem Commun.* – 2001. – No. 6. – P. 571-572.
8. Selby H.D., Roland B.K., Zheng Z.P. Ligand-bridged oligomeric and supramolecular arrays of the hexanuclear rhenium selenide clusters-exploratory synthesis, structural characterization, and property investigation // *Accounts Chem Res.* – 2003. – V. 36, No. 12. – P. 933-944.
9. Maverick A.W., Gray H.B. Luminescence and Redox Photochemistry of the Molybdenum(II) Cluster  $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$  // *J Am Chem Soc.* – 1981. – V. 103, No. 5. – P. 1298-1300.
10. 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.

11. 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.
12. Yoshimura T., Ishizaka S., Umakoshi K., Sasaki Y., Kim H.B., Kitamura N. Hexarhenium(III) clusters  $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{X}_6]^{4+}$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) are luminescent at room temperature // *Chem Lett.* – 1999. – No. 7. – P. 697-698.
13. Gabriel J.-C.P., Boubekour K., Uriel S., Batail P. Chemistry of Hexanuclear Rhenium Chalcogenide Clusters // *Chemical Reviews.* – 2001. – V. 101, No. 7. – P. 2037-2066.
14. Prokopuk N., Shriver D.F. The Octahedral  $\text{M}_6\text{Y}_8$  And  $\text{M}_6\text{Y}_{12}$  Clusters of Group 4 and 5 Transition Metals // *Advances in Inorganic Chemistry.* – 1998. – V. 46. – P. 1-49.
15. Fedorov V.E., Mironov Y.V., Naumov N.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. Chalcogenide clusters of Group 5–7 metals // *Russian Chemical Reviews.* – 2007. – V. 76, No. 6. – P. 529-552.
16. Pilet G., Perrin A. Octahedral rhenium cluster chemistry: from high-temperature syntheses to the elaboration of new inorganic/molecular hybrid compounds via solution route // *Cr Chim.* – 2005. – V. 8, No. 11-12. – P. 1728-1742.
17. Perrin A., Perrin C. The molybdenum and rhenium octahedral cluster chalcogenides in solid state chemistry: From condensed to discrete cluster units // *Cr Chim.* – 2012. – V. 15, No. 9. – P. 815-836.
18. Zheng Z., Long J.R., Holm R.H. A Basis Set of  $\text{Re}_6\text{Se}_8$  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.
19. Ren Y., Bruck A.M., Szczepura L.F. Octa- $\mu_3$ -selenido-penta-kis-(tri-ethyl-phosphane- $\kappa\text{P}$ )(tri-methyl-aceto-nitrile- $\kappa\text{N}$ )-octa-hydro-hexa-rhenium(III) bis-(hexa-fluorido-antimonate) tri-methyl-aceto-nitrile monosolvate // *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online.* – 2014. – V. 70, No. Pt 7. – P. m242-m243.
20. Selby H.D., Zheng Z.P., Gray T.G., Holm R.H. Bridged multicusters derived from the face-capped octahedral  $[\text{Re}_6(\text{III})(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$  cluster core // *Inorg Chim Acta.* – 2001. – V. 312, No. 1-2. – P. 205-209.
21. Selby H., Zheng Z. New Directions of Cluster Chemistry - The Story of the  $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$  Clusters // *Comments on Inorganic Chemistry.* – 2005. – V. 26. – P. 75-102.

22. Selby H.D., Roland B.K., Cole J.R., Zheng Z. Supramolecular architectures featuring stereoisomeric cluster complexes of the  $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$  core // *Macromolecular Symposia*. – 2004. – V. 209, No. 1. – P. 23-40.
23. Zheng Z., Tu X. Crystal engineering supported by the  $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$  core-containing clusters // *CrystEngComm*. – 2009. – V. 11, No. 5. – P. 707-719.
24. El Osta R., Demont A., Audebrand N., Molard Y., Nguyen T.T., Gautier R., Brylev K.A., Mironov Y.V., Naumov N.G., Kitamura N., Cordier S. Supramolecular Frameworks Built up from Red-Phosphorescent trans- $\text{Re}_6$  Cluster Building Blocks: One Pot Synthesis, Crystal Structures, and DFT Investigations // *Z Anorg Allg Chem*. – 2015. – V. 641, No. 6. – P. 1156-1163.
25. Corbin W.C., Nichol G.S., Zheng Z.P.  $[\text{Re}_6(\mu_3)\text{Se}_8]^{2+}$  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.
26. 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  $(\mu_3\text{-Selenido})\text{hexa}(5\text{-}(4\text{-pyridyl})\text{-}10,15,20\text{-tritolylporphyrin})\text{hexarhenium(III)} (2+)$  // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – V. 41, No. 3. – P. 463-466.
27. Kahnt A., Heiniger L.-P., Liu S.-X., Tu X., Zheng Z., Hauser A., Decurtins S., Guldi D.M. An Electrochemical and Photophysical Study of a Covalently Linked Inorganic–Organic Dyad // *ChemPhysChem*. – 2010. – V. 11, No. 3. – P. 651-658.
28. Yoshimura T., Ishizaka S., Kashiwa T., Ito A., Sakuda E., Shinohara A., Kitamura N. Direct Observation of a  $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}$  Core-to-Ligand Charge-Transfer Excited State in an Octahedral Hexarhenium Complex // *Inorg Chem*. – 2011. – V. 50, No. 20. – P. 9918-9920.
29. 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.
30. Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Brylev K.A., Yarovoi S.S., Romanenko G.V., Fedorov V.E., Spies H., Pietzsch H.J., Stephan H., Geipel G., Bernhard G., Kraus W.

- [Re<sub>6</sub>Q<sub>7</sub>O(3,5-Me<sub>2</sub>PzH)<sub>6</sub>]Br<sub>2</sub> center dot 3,5-Me<sub>2</sub>PzH (Q = S, Se) - New octahedral rhenium cluster complexes with organic ligands: Original synthetic approach and unexpected ligand exchange in the cluster core // *Eur J Inorg Chem.* – 2005. – No. 4. – P. 657-661.
31. 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.
  32. Szczepura L.F., Oh M.K., Knott S.A. Synthesis and electrochemical study of the first tetrazolate hexanuclear rhenium cluster complex // *Chem Commun.* – 2007. – No. 44. – P. 4617-4619.
  33. Orto P., Selby H.D., Ferris D., Maeyer J.R., Zheng Z.P. Alcohol addition to acetonitrile activated by the [Re<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-Se)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> cluster core // *Inorg Chem.* – 2007. – V. 46, No. 11. – P. 4377-4379.
  34. Zheng Z. Chemical transformations supported by the [Re<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-Se)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> cluster core // *Dalton T.* – 2012. – V. 41, No. 17. – P. 5121-5131.
  35. 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.
  36. Knott S.A., Templeton J.N., Durham J.L., Howard A.M., McDonald R., Szczepura L.F. Azide alkyne cycloaddition facilitated by hexanuclear rhenium chalcogenide cluster complexes // *Dalton T.* – 2013. – V. 42, No. 22. – P. 8132-8139.
  37. Corbin W.C., Nichol G.S., Zheng Z.P. Amidine Production by the Addition of NH<sub>3</sub> to Nitrile(s) Bound to and Activated by the Lewis Acidic [Re<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-Se)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> Cluster Core // *Inorg Chem.* – 2016. – V. 55, No. 19. – P. 9505-9508.
  38. Chin C.P., Ren Y.X., Berry J., Knott S.A., McLauchlan C.C., Szczepura L.F. Small molecule activation of nitriles coordinated to the [Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> core: formation of oxazine, oxazoline and carboxamide complexes // *Dalton T.* – 2018. – V. 47, No. 13. – P. 4653-4660.

39. Fedin V.P., Virovets A.A., Sykes A.G. Synthesis of the first sulfido-bridged octahedral rhenium(III) aqua ion  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  // *Inorg Chim Acta.* – 1998. – V. 271, No. 1-2. – P. 228-230.
40. Zheng Z.P., Selby H.D., Roland B.K. The first 'hexaaqua-' complex of the  $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$  cluster core,  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  // *Acta Crystallogr E.* – 2001. – V. 57. – P. i77-i79.
41. Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Naumov D.Y., Gatilov Y.V., Kozova S.G., Kim S.J., Fedorov V.E. Octahedral hexahydroxo rhenium cluster complexes  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6](4\text{-center dot})$  (Q = S, Se): A synthesis, structure, and properties // *Eur J Inorg Chem.* – 2005. – No. 19. – P. 3945-3949.
42. 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.
43. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.J., Kozlova S.G., Kitamura N., Fedorov V.E. Octahedral cyanohydroxo cluster complex  $\text{trans-}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ : Synthesis, crystal structure, and properties // *Inorg Chim Acta.* – 2011. – V. 370, No. 1. – P. 363-368.
44. Selby H.D., Orto P., Carducci M.D., Zheng Z.P. 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.
45. 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.
46. 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.
47. Dorson F., Molard Y., Cordier S., Fabre B., Efremova O., Rondeau D., Mironov Y., Circu 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 T. – 2009. – No. 8. – P. 1297-1299.
48. Edwards J.A., McDonald R., Szczepura L.F. Crystal structure of octa- $\mu_3$ -selenido-(p-toluenesulfonato- $\kappa\text{O}$ )pentakis(triethylphosphane- $\kappa\text{P}$ )-octahedro-hexarhenium(III)p-toluenesulfonate dichloromethane disolvate // Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications. – 2015. – V. 71, No. 9. – P. m158-m159.
  49. Orto P.J., Nichol G.S., Wang R.Y., Zheng Z.P. Cluster carbonyls of the  $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$  core // Inorg Chem. – 2007. – V. 46, No. 21. – P. 8436-8438.
  50. Orto P.J., Nichol G.S., Okumura N., Evans D.H., Arratia-Perez R., Ramirez-Tagle R., Wang R.Y., Zheng Z.P. Cluster carbonyls of the  $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$  core: synthesis, structural characterization, and computational analysis // Dalton T. – 2008. – No. 32. – P. 4247-4253.
  51. 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.
  52. Bain R.L., Shriver D.F., Ellis D.E. Extended materials based on the  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$  building block bridged by 4,4'-bipyridine // Inorg Chim Acta. – 2001. – V. 325, No. 1-2. – P. 171-174.
  53. Robinson L.M., Shriver D.F. Synthesis and photophysical properties of polymer-bound hexanuclear molybdenum clusters // J Coord Chem. – 1996. – V. 37, No. 1-4. – P. 119-129.
  54. Mery D., Plault L., Ornelas C., Ruiz J., Nlate S., Astruc D., Blais J.C., Rodrigues J., Cordier S., Kirakci K., Perrin C. From simple monopyridine clusters  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}(\text{Py-R})][\text{n-Bu}_4\text{N}]$  and hexapyridine clusters  $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{Py-R})_6][\text{OSO}_2\text{CF}_3]_4$  (X = Br or I) to cluster-cored organometallic stars, dendrons, and dendrimers // Inorg Chem. – 2006. – V. 45, No. 3. – P. 1156-1167.
  55. Mery D., Plault L., Nlate S., Astruc D., Cordier S., Kirakci K., Perrin C. The simple hexapyridine cluster  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Py}_6][\text{OSO}_2\text{CF}_3]_4$  and substituted hexapyridine clusters including a cluster-cored polyolefin dendrimer // Z Anorg Allg Chem. – 2005. – V. 631, No. 13-14. – P. 2746-2750.

56. Mery D., Ornelas C., Daniel M.C., Ruiz J., Rodrigues J., Astruc D., Cordier S., Kirakci K., Perrin C. Mo<sub>6</sub>Br<sub>8</sub>-cluster-cored organometallic stars and dendrimers // *Cr Chim.* – 2005. – V. 8, No. 11-12. – P. 1789-1797.
57. 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 [Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>-containing clusters // *Dokl Phys Chem.* – 2001. – V. 381, No. 1-3. – P. 275-278.
58. Sokolov M.N., Mihailov M.A., Peresypkina E.V., Brylev K.A., Kitamura N., Fedin V.P. Highly luminescent complexes [Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>COO)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (X = Br, I) // *Dalton T.* – 2011. – V. 40, No. 24. – P. 6375-6377.
59. Kirakci K., Kubat P., Dusek M., Fejfarova K., Sicha V., Mosinger J., Lang K. A Highly Luminescent Hexanuclear Molybdenum Cluster - A Promising Candidate toward Photoactive Materials // *Eur J Inorg Chem.* – 2012. – No. 19. – P. 3107-3111.
60. Kirakci K., Kubat P., Langmaier J., Polivka T., Fuciman M., Fejfarova K., Lang K. A comparative study of the redox and excited state properties of (nBu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub>] and (nBu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>] (X = Cl, Br, or I) // *Dalton T.* – 2013. – V. 42, No. 19. – P. 7224-7232.
61. Kirakci K., Fejfarova K., Kucerakova 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.
62. Kirakci K., Kubat P., Fejfarova K., Martincik 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.
63. Kirakci K., Sicha V., Holub J., Kubat P., Lang K. Luminescent Hydrogel Particles Prepared by Self-Assembly of beta-Cyclodextrin Polymer and Octahedral Molybdenum Cluster Complexes // *Inorg Chem.* – 2014. – V. 53, No. 24. – P. 13012-13018.
64. Buzek D., Hynek J., Kucerakova 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. – No. 28. – P. 4668-4673.
65. 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.
66. Akagi S., Horiguchi T., Fujii S., Kitamura N. Terminal Ligand (L) Effects on Zero-Magnetic-Field Splitting in the Excited Triplet States of  $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{L}_6]^{2-}$  (L = Aromatic Carboxylates) // *Inorg Chem.* – 2019. – V. 58, No. 1. – P. 703-714.
  67. Molard Y., Dorson F., Circu V., Roisnel T., Artzner F., Cordier S. Clustomesogens: Liquid Crystal Materials Containing Transition-Metal Clusters // *Angewandte Chemie-International Edition.* – 2010. – V. 49, No. 19. – P. 3351-3355.
  68. Kirakci K., Zelenka J., Rumlova M., Martincik J., Nikl M., Ruml T., Lang K. Octahedral molybdenum clusters as radiosensitizers for X-ray induced photodynamic therapy // *J Mater Chem B.* – 2018. – V. 6, No. 26. – P. 4301-4307.
  69. Prokopuk N., Weinert C.S., Siska D.P., Stern C.L., Shriver D.F. Hydrogen-bonded hexamolybdenum clusters: Formation of inorganic-organic networks // *Angewandte Chemie-International Edition.* – 2000. – V. 39, No. 18. – P. 3312-3315.
  70. Gorman C.B., Su W.Y., Jiang H.W., Watson C.M., Boyle P. Hybrid organic-inorganic, hexa-arm dendrimers based on an  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8$  core // *Chem Commun.* – 1999. – No. 10. – P. 877-878.
  71. 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.
  72. Johnston D.H., Gaswick D.C., Lonergan M.C., Stern C.L., Shriver D.F. Preparation of Bis(Tetrabutylammonium) Octa( $\mu_3$ -Chloro)Hexakis(Trifluoromethanesulfonato)-Octahedro-Hexamolybdate(2-),  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}^{18}(\text{CF}_3\text{SO}_3)^{a6}]$  - a Versatile Starting Material for Substituted Mo(II) Clusters Containing the  $[\text{Mo}_6\text{Cl}^{18}]^{4+}$  Core // *Inorg Chem.* – 1992. – V. 31, No. 10. – P. 1869-1873.
  73. 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 T.* – 2016. – V. 45, No. 39. – P. 15427-15435.
  74. Mikhailov M.A., Gushchin A.L., Gallyamov M.R., Virovets A.V., Sokolov M.N., Sheven D.G., Pervukhin V.V. Tosylate Cluster Complexes

- (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[M<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(O<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (M = Mo, W) // Russ J Coord Chem+. – 2017. – V. 43, No. 3. – P. 172-180.
75. Fuhrmann A.D., Seyboldt A., Schank A., Zitzer G., Speiser B., Enseling D., Justel 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. – No. 37. – P. 4259-4266.
  76. Höhling M., Simsek M.K., Preetz W. Darstellung, Kristallstruktur und Schwingungsspektren von (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[(Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>)(NCS)<sub>6</sub>] // Z Anorg Allg Chem. – 1998. – V. 624, No. 7. – P. 1171-1174.
  77. 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 T. – 2014. – V. 43, No. 16. – P. 6021-6025.
  78. Szczepura L.F., Ooro B.A., Wilson S.R. Synthesis of hexanuclear molybdenum clusters containing phosphine oxide ligands // J Chem Soc Dalton. – 2002. – No. 16. – P. 3112-3116.
  79. Saito T., Nishida M., Yamagata T., Yamagata Y., Yamaguchi Y. Synthesis of Hexanuclear Molybdenum Cluster Alkyl Complexes Coordinated with Trialkylphosphines - Crystal-Structures of Trans-[(Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>)Cl<sub>4</sub>(P(N-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and All-Trans-[(Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>)Cl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(P(N-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]\*2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> // Inorg Chem. – 1986. – V. 25, No. 8. – P. 1111-1117.
  80. 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 [Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] center dot nH<sub>2</sub>O (n=2, 12, 14) // Polyhedron. – 2017. – V. 122. – P. 241-246.
  81. 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. – P. 237-243.
  82. Schoonover J.R., Zietlow T.C., Clark D.L., Heppert J.A., Chisholm M.H., Gray H.B., Sattelberger A.P., Woodruff W.H. Resonance Raman spectra of [M<sub>6</sub>X<sub>8</sub>Y<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> cluster

- complexes (M=Mo,W; X,Y=Cl,Br,I) // *Inorg Chem.* – 1996. – V. 35, No. 22. – P. 6606-6613.
83. Szczepura L.F., Ketcham K.A., Ooro B.A., Edwards J.A., Templeton J.N., Cedeno D.L., Jircitano A.J. Synthesis and study of hexanuclear molybdenum clusters containing thiolate ligands // *Inorg Chem.* – 2008. – V. 47, No. 16. – P. 7271-7278.
  84. Szczepura L.F., Edwards J.A., Cedeno D.L. Luminescent Properties of Hexanuclear Molybdenum(II) Chloride Clusters Containing Thiolate Ligands // *J Clust Sci.* – 2009. – V. 20, No. 1. – P. 105-112.
  85. 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 B+.* – 2013. – V. 62, No. 8. – P. 1764-1767.
  86. Yamagata T., Okiyama H., Imoto H., Saito T. Trans- $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)(\text{C}_7\text{H}_7)_4\{\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\}_2]$  and trans- $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)(\text{C}_8\text{H}_5)_4\{\text{P}(\text{n-C}_5\text{H}_{11})_3\}_2] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  // *Acta Crystallogr C.* – 1997. – V. 53. – P. 859-862.
  87. 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.
  88. Hummel T., Ströbele M., Schmid D., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.-J. Characterization of  $\text{Ax}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$  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.
  89. 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.
  90. Fuhrmann A.D., Seyboldt A., Enseling D., Justel T., Meyer H.J. Preparation and Luminescence of Cluster Compounds  $[\text{W}_6\text{Br}_8\text{L}_6]^{2-}$  with  $\text{L} = \text{CF}_3\text{COO}$  and  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3$  // *Z Anorg Allg Chem.* – 2017. – V. 643, No. 21. – P. 1451-1455.

91. Riehl L., Seyboldt A., Strobele M., Enseling D., Justel T., Westberg M., Ogilby P.R., Meyer H.J. A ligand substituted tungsten iodide cluster: luminescence vs. singlet oxygen production // *Dalton T.* – 2016. – V. 45, No. 39. – P. 15500-15506.
92. 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. – No. 35. – P. 4131-4137.
93. 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 T.* – 2017. – V. 46, No. 35. – P. 11738-11747.
94. 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 // *Chemistry – A European Journal.* – 2018. – V. 24, No. 68. – P. 17915-17920.
95. Saito T., Manabe H., Yamagata T., Imoto H. First synthesis of octahedral tungsten cluster chloro complexes with trialkylphosphines and their conversion to  $h_1$ -ethyl derivatives // *Inorg Chem.* – 1987. – V. 26, No. 9. – P. 1362-1365.
96. Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2001. – V. 40, No. 11. – P. 2004-2021.
97. Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2002. – V. 41, No. 14. – P. 2596-2599.
98. Tornøe C.W., Christensen C., Meldal M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides // *The Journal of Organic Chemistry.* – 2002. – V. 67, No. 9. – P. 3057-3064.

99. Demko Z.P., Sharpless K.B. A Click Chemistry Approach to Tetrazoles by Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition: Synthesis of 5-Acyltetrazoles from Azides and Acyl Cyanides // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – V. 41, No. 12. – P. 2113-2116.
100. Demko Z.P., Sharpless K.B. Preparation of 5-Substituted 1H-Tetrazoles from Nitriles in Water // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – V. 66, No. 24. – P. 7945-7950.
101. Xu G.-L., Ren T. Covalent Modification of Diruthenium Alkynyl Compounds: Novel Application of Click Reactions in Organometallic Chemistry // *Organometallics*. – 2005. – V. 24, No. 11. – P. 2564-2566.
102. Partyka D.V., Gao L., Teets T.S., Updegraff J.B., Deligonul N., Gray T.G. Copper-Catalyzed Huisgen [3 + 2] Cycloaddition of Gold(I) Alkynyls with Benzyl Azide. Syntheses, Structures, and Optical Properties // *Organometallics*. – 2009. – V. 28, No. 21. – P. 6171-6182.
103. Baeza B., Casarrubios L., Ramírez-López P., Gómez-Gallego M., Sierra M.A. A Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Approach to the Synthesis of Bimetallic Chromium(0) (Fischer) Carbene Complexes // *Organometallics*. – 2009. – V. 28, No. 4. – P. 956-959.
104. Clough M.C., Zeits P.D., Bhuvanesh N., Gladysz J.A. Toward Permetalated Alkyne/Azide [3 + 2] or “Click” Cycloadducts // *Organometallics*. – 2012. – V. 31, No. 15. – P. 5231-5234.
105. O'Reilly R.K., Hawker C.J., Wooley K.L. Cross-linked block copolymer micelles: functional nanostructures of great potential and versatility // *Chemical Society Reviews*. – 2006. – V. 35, No. 11. – P. 1068-1083.
106. Zhang X., Li F., Lu X.-W., Liu C.-F. Protein C-Terminal Modification through Thioacid/Azide Amidation // *Bioconjugate Chemistry*. – 2009. – V. 20, No. 2. – P. 197-200.
107. Dondoni A. Heterocycles in organic synthesis: thiazoles and triazoles as exemplar cases of synthetic auxiliaries // *Org Biomol Chem*. – 2010. – V. 8, No. 15. – P. 3366-3385.
108. Angell Y., Burgess K. Peptidomimetics via copper-catalyzed azide-alkyne cycloadditions // *Chemical Society reviews*. – 2007. – V. 36. – P. 1674-1689.

109. Hein J.E., Fokin V.V. Copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(I) acetylides // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – V. 39, No. 4. – P. 1302-1315.
110. Lutz J.-F. Copper-Free Azide–Alkyne Cycloadditions: New Insights and Perspectives // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – V. 47, No. 12. – P. 2182-2184.
111. Debets M., Doelen C., Rutjes F., van Delft F. ChemInform Abstract: Azide: A Unique Dipole for Metal-Free Bioorthogonal Ligations // *ChemBiochem : a European journal of chemical biology*. – 2010. – V. 11. – P. 1168-1184.
112. Struthers H., Mindt T.L., Schibli R. Metal chelating systems synthesized using the copper(I) catalyzed azide-alkyne cycloaddition // *Dalton T.* – 2010. – V. 39, No. 3. – P. 675-696.
113. Powers A.R., Ghiviriga I., Abboud K.A., Veige A.S. Au-iClick mirrors the mechanism of copper catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) // *Dalton T.* – 2015. – V. 44, No. 33. – P. 14747-14752.
114. Sustmann R. Orbital energy control of cycloaddition reactivity // *Pure and Applied Chemistry*. – 1974. – V. 40, No. 4. – P. 569-593.
115. 1,3-Dipolar cycloaddition chemistry. Volumes 1 and 2. Edited by Albert Padwa. John Wiley and Sons. New York, 1984. Volume 1: XIII + 817 pages. Volume 2: XIII + 704 pages. ISBN 0-471-08364-X (set). \$295.00 for the two-volume set // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1986. – V. 23, No. 6. – P. 1899-1899.
116. Huisgen R. 1,3-Dipolar Cycloadditions. Past and Future // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1963. – V. 2, No. 10. – P. 565-598.
117. Roberts J.D. Betrachtungen über die Biagsamkeit der Stickstoffketten in Aziden und Diazo-aziden auf der Grundlage der einfachen Molecular Orbital-Theorie // *Chemische Berichte*. – 1961. – V. 94, No. 1. – P. 273-278.
118. Fehlhammer W.P., Beck W. Azide Chemistry – An Inorganic Perspective, Part I Metal -Azides: Overview, General Trends and Recent Developments // *Z Anorg Allg Chem.* – 2013. – V. 639, No. 7. – P. 1053-1082.
119. Birkofer L., Wegner P. 1.3-Cycloadditionen mit Trimethylsilyl-azid; über isomere N-Acetyl-1.2.3-triazole // *Chemische Berichte*. – 1966. – V. 99, No. 8. – P. 2512-2517.
120. Kreutzer P., Weis C., Boehme H., Kemmerich T., Beck W., Spencer C., Mason R. [2+3] Cycloaddition Reactions of Azido Metal Complexes and Crystal Structure of the

- Cycloadduct of  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  with Benzonitrile // *Zeitschrift für Naturforschung B.* – 1972. – V. 27, No. 7. – P. 745-747.
121. Huisgen R., Szeimies G., Möbius L. 1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXXII. Kinetik der Additionen organischer Azide an CC-Mehrfachbindungen // *Chemische Berichte.* – 1967. – V. 100, No. 8. – P. 2494-2507.
122. Huisgen R., Szeimies G., Möbius L. 1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXIV. Triazoline aus organischen Aziden und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen oder Nitrilen // *Chemische Berichte.* – 1966. – V. 99, No. 2. – P. 475-490.
123. Singh K.S., Kreisel K.A., Yap G.P.A., Kollipara M.R. Synthesis of arene ruthenium triazolato complexes by cycloaddition of the corresponding arene ruthenium azido complexes with activated alkynes or with fumaronitrile // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2006. – V. 691, No. 16. – P. 3509-3518.
124. Nongbri S.L., Therrien B., Rao K.M. Reactivity study of arene(azido)ruthenium N boolean AND O-base complexes with activated alkynes // *Inorg Chim Acta.* – 2011. – V. 376, No. 1. – P. 428-436.
125. Rigby W., Bailey P.M., McCleverty J.A., Maitlis P.M. Pentamethylcyclopentadienyl-rhodium and -iridium complexes. Part 19. Preparation and reactions of azido-, cyanato-, thiocyanato-, nitrito-, and nitrate-rhodium complexes // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.* – 1979. – No. 2. – P. 371-381.
126. Guilard R., Perrot I., Tabard A., Richard P., Lecomte C., Liu Y.H., Kadish K.M. Metalloprophyrins containing s-bonded nitrogen axial ligands. 2. Synthesis and characterization of iron(III) tetrazolato and triazolato porphyrin complexes. Molecular structure of (5-methyltetrazolato)(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphinato)iron(III) // *Inorg Chem.* – 1991. – V. 30, No. 1. – P. 27-37.
127. Singh K.S., Kreisel K.A., Yap G.P.A., Kollipara M.R. Synthesis of indenyl ruthenium triazolato complexes by [3 + 2] cycloaddition of activated nitrile and alkynes to indenyl ruthenium azido complexes: crystal structures of  $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}]$  and  $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}(\text{dppe})\{\text{N}_3\text{C}_2\text{H}(\text{CN})\}]$  // *J Coord Chem.* – 2007. – V. 60, No. 5. – P. 505-515.
128. Pachhunga K., Therrien B., Kollipara M.R. Synthesis of benzene ruthenium triazolato complexes by [3+2] cycloaddition reactions of activated alkynes and fumaronitrile to

- benzene ruthenium azido complexes // *Inorg Chim Acta.* – 2008. – V. 361, No. 11. – P. 3294-3300.
129. Chang C.-W., Lee G.-H. Synthesis of Ruthenium Triazolato and Tetrazolato Complexes by 1,3-Dipolar Cycloadditions of Ruthenium Azido Complex with Alkynes and Alkenes and Regiospecific Alkylation of Triazolates // *Organometallics.* – 2003. – V. 22, No. 15. – P. 3107-3116.
130. Pachhunga K., Carroll P.J., Rao K.M. Reactivity study of cyclopentadienyl osmium(II) bisphosphine azido complexes with activated alkynes and nitriles: Isolation of osmium triazolato and tetrazolato complexes by 1,3-dipolar addition // *Inorg Chim Acta.* – 2008. – V. 361, No. 7. – P. 2025-2031.
131. Chen C.-K., Tong H.-C., Chen Hsu C.-Y., Lee C.-Y., Fong Y.H., Chuang Y.-S., Lo Y.-H., Lin Y.-C., Wang Y. Synthesis and Reactivity of Ruthenium Azido Complexes Containing a Hydridotris(pyrazolyl)borate Ligand and Dimerization of Terminal Alkynes in Organic and Aqueous Media // *Organometallics.* – 2009. – V. 28, No. 12. – P. 3358-3368.
132. Busetto L., Marchetti F., Zacchini S., Zanotti V. Diiron and diruthenium aminocarbyne complexes containing pseudohalides: stereochemistry and reactivity // *Inorg Chim Acta.* – 2005. – V. 358, No. 4. – P. 1204-1216.
133. Nongbri S.L., Das B., Rao K.M. Arene ruthenium  $\beta$ -diketonato triazolato derivatives: Synthesis and spectral studies ( $\beta$ -diketones: 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl pyrazol-5-one, acetylacetonate derivatives) // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2009. – V. 694, No. 24. – P. 3881-3891.
134. Partyka D.V., Updegraff J.B., Zeller M., Hunter A.D., Gray T.G. Carbon–Gold Bond Formation through [3 + 2] Cycloaddition Reactions of Gold(I) Azides and Terminal Alkynes // *Organometallics.* – 2007. – V. 26, No. 1. – P. 183-186.
135. Robilotto T.J., Alt D.S., von Recum H.A., Gray T.G. Cytotoxic gold(I)-bearing dendrimers from alkyne precursors // *Dalton T.* – 2011. – V. 40, No. 32. – P. 8083-8085.
136. Robilotto T.J., Deligonul N., Updegraff J.B., Gray T.G. Azido, Triazolyl, and Alkynyl Complexes of Gold(I): Syntheses, Structures, and Ligand Effects // *Inorg Chem.* – 2013. – V. 52, No. 16. – P. 9659-9668.

137. Kemmerich T., Nelson J.H., Takach N.E., Boebme H., Jablonski B., Beck W. 1,3-Dipolar cycloadditions to coordinated azide in cobalt chelate complexes of the type  $\text{LCo(chelate)N}_3$  // *Inorg Chem.* – 1982. – V. 21, No. 3. – P. 1226-1232.
138. Bing T.H., Takach N.E., Milosavljević E.B., Nelson J.H., Kemmerich T., Beck W., Bresciani-Pahor N., Randaccio L., Brower K.R. Kinetics of 1,3-dipolar cycloadditions of dimethylacetylenedicarboxylate to cobaloxime-azide,  $\text{LCo(DH)}_2\text{N}_3$ , complexes // *Inorg Chim Acta.* – 1987. – V. 134, No. 1. – P. 31-42.
139. Paul P., Nag K. Sulfur-nitrogen-bonded metal chelates. 18. 1,3-Dipolar cycloadditions to coordinated azide in nickel(II) complexes of the types  $[\text{Ni(S-N-N)(N}_3)]$  and  $[\text{S-N-N)Ni(N}_3)\text{Ni(N-N-S)](ClO}_4)$  // *Inorg Chem.* – 1987. – V. 26, No. 18. – P. 2969-2974.
140. Kulshreshtha S.K., Maiti B. Spin state transition in  $\text{Fe(1,10-phen)(2,2'-bipy)(NCS)}_2$  // *Inorg Chim Acta.* – 1987. – V. 134, No. 1. – P. 131-133.
141. Bing-tai H., Nelson J.H., Milosavljević E.B., Beck W., Kemmerich T. Kinetics of 1,3-dipolar cycloadditions of dimethylacetylenedicarboxylate to  $\text{LCo(AcAc)}_2\text{N}_3$  // *Inorg Chim Acta.* – 1987. – V. 133, No. 2. – P. 267-274.
142. Li G.Q., Orchin M. Preparation, reactions, and infrared spectra of  $\text{fac-(CO)}_3\text{(P-P) Mn—Z}$  complexes (P-P = DEPE, DPPE, DPPP; Z = H, OTs, OMe, OC(O) OMe, NCO, Cl, Br,  $\text{N}_3$ ) // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 1997. – V. 535, No. 1. – P. 43-47.
143. Lo Y.-H., Wang T.-H., Lee C.-Y., Feng Y.-H. Preparation, Characterization, and Reactivity of Azido Complex Containing a  $\text{Tp}(\text{}^t\text{BuNC})(\text{PPh}_3)\text{Ru}$  Fragment and Ruthenium-Catalyzed Cycloaddition of Organic Azides with Alkynes in Organic and Aqueous Media // *Organometallics.* – 2012. – V. 31, No. 19. – P. 6887-6899.
144. Powers A.R., Yang X., Del Castillo T.J., Ghiviriga I., Abboud K.A., Veige A.S. Inorganic click (iClick) synthesis of heterotrinnuclear  $\text{PtII/AuI}_2$  complexes // *Dalton T.* – 2013. – V. 42, No. 42. – P. 14963-14966.
145. Stegmair C.M., Schütt W., Ullrich W., Kiprof P., Ostermeier J., Kreißl F.R. Darstellung und struktur von 1-metalla-2,3,4-triazolen des molybdäns und wolframs // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 1993. – V. 447, No. 2. – P. 251-257.
146. Beck v.W., Bauder M., Fehlhammer W.P., Pöllmann P., Schächl H. Über reaktionen von Azido-Metallkomplexen sowie über die Umsetzung von organischen Aziden mit  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PtHCl}$  // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters.* – 1968. – V. 4, No. 3. – P. 143-146.

147. Ziolo R.F., Thich J.A., Dori Z. Chemistry of azido complexes of Group Ib metals // *Inorg Chem.* – 1972. – V. 11, No. 3. – P. 626-631.
148. Dori Z., Ziolo R.F. Chemistry of coordinated azides // *Chemical Reviews.* – 1973. – V. 73, No. 3. – P. 247-254.
149. Gaughan A.P., Bowman K.S., Dori Z. Crystal and molecular structure of di-2-(5-perfluoromethyltetrazolato)- $\mu$ -1,2-bis(diphenylphosphino)ethane-bis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)dicopper(I),  $\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{CN}_4)_2((\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)_3$  // *Inorg Chem.* – 1972. – V. 11, No. 3. – P. 601-608.
150. Busetto L., Palazzi A., Ros R. Preparation and reactivity of some new azido-bridged complexes of Pd(II) and Pt(II) // *Inorg Chim Acta.* – 1975. – V. 13. – P. 233-238.
151. Carpenter W.R. The Formation of Tetrazoles by the Condensation of Organic Azides with Nitriles // *The Journal of Organic Chemistry.* – 1962. – V. 27, No. 6. – P. 2085-2088.
152. Mihina J.S., Herbst R.M. The Reaction of Nitriles with Hydrazoic Acid: Synthesis of Monosubstituted Tetrazoles // *The Journal of Organic Chemistry.* – 1950. – V. 15, No. 5. – P. 1082-1092.
153. Finnegan W.G., Henry R.A., Lofquist R. An Improved Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles // *J Am Chem Soc.* – 1958. – V. 80, No. 15. – P. 3908-3911.
154. Nelson P.J., Potts K.T. 1,2,4-Triazoles. VI. The Synthesis of Some s-Triazolo[4,3-a]pyrazines // *The Journal of Organic Chemistry.* – 1962. – V. 27, No. 9. – P. 3243-3248.
155. Amantini D., Beleggia R., Fringuelli F., Pizzo F., Vaccaro L. TBAF-Catalyzed Synthesis of 5-Substituted 1H-Tetrazoles under Solventless Conditions // *The Journal of Organic Chemistry.* – 2004. – V. 69, No. 8. – P. 2896-2898.
156. Kreutzer P.H., Weis J.C., Bock H., Erbe J., Beck W. Cycloadditionsreaktionen am Azidliganden von Phosphan-Komplexen von Palladium(II), Platin(II) und Iridium(I) // *Chemische Berichte.* – 1983. – V. 116, No. 7. – P. 2691-2707.
157. Beck W., Fehlhammer W.P., Feldl K., Klapötke T.M., Kramer G., Mayer P., Piotrowski H., Pöllmann P., Ponikwar W., Schütt T., Schuierer E., Vogt M. Crystal Structures of  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ,  $(\text{AsPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ,  $(2\text{-Chloropyridine})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ,  $[(\text{AsPh}_4)_2][\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$ ,  $[(\text{PNP})_2][\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$ ,  $[(\text{AsPh}_4)_2][\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and  $[(\text{AsPh}_4)_2][\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$  // *Z Anorg Allg Chem.* – 2001. – V. 627, No. 8. – P. 1751-1758.

158. Kalneus E.V., Melnikov A.R., Korolev V.V., Ivannikov V.I., Stass D.V. A Low-Field Magnetically Affected Reaction Yield (MARY) Spectrometer with Spectral Fluorescence Resolution // *Appl Magn Reson.* – 2013. – V. 44, No. 1-2. – P. 81-96.
159. Amendola V., Esteban-Gómez D., Fabbrizzi L., Licchelli M., Monzani E., Sancenón F. Metal-Enhanced H-Bond Donor Tendencies of Urea and Thiourea toward Anions: Ditopic Receptors for Silver(I) Salts // *Inorg Chem.* – 2005. – V. 44, No. 24. – P. 8690-8698.
160. Musial B.C., Peach M.E. The thiolate anion as a nucleophile Part IV. Reactions of some pentafluorophenyl compounds // *Journal of Fluorine Chemistry.* – 1976. – V. 7, No. 5. – P. 459-469.
161. Zietlow T.C., Hopkins M.D., Gray H.B. Electronic spectroscopy and photophysics of d4 clusters // *J Solid State Chem.* – 1985. – V. 57, No. 1. – P. 112-119.
162. 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.
163. Szczepura L., Edwards J., Cedeño D. Luminescent Properties of Hexanuclear Molybdenum(II) Chloride Clusters Containing Thiolate Ligands // *J. Cluster Sci.* – 2009. – V. 20, No. 1. – P. 105-112.
164. Brückner P., Preetz W., Pünjer M. Darstellung, Kristallstrukturen, NMR-, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse der Clusteranionen  $[(\text{Mo}_6\text{Yi}_8)\text{Ya}_6]^{2-}$ , Ya = F, Cl, Br, I // *Z Anorg Allg Chem.* – 1997. – V. 623, No. 1-6. – P. 8-17.
165. Hummel T., Mos-Hummel A., Merkulova A., Ströbele M., Krishnamurthy A., Krocker S., Meyer H.-J. Lithium and Sodium Ion Distributions in  $\text{A}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$  Structures // *Inorg Chem.* – 2018. – V. 57, No. 5. – P. 2570-2576.
166. Kirakci K., Kubat P., Kucerakova M., Sicha V., Gbelcova H., Lovecka P., Grznarova 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.
167. Riehl L., Strobele M., Enseling D., Justel 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.

168. Haiges R., Boatz J.A., Bau R., Schneider S., Schroer T., Yousufuddin M., Christe K.O. Polyazide chemistry: the first binary group 6 azides,  $\text{Mo}(\text{N}_3)_6$ ,  $\text{W}(\text{N}_3)_6$ ,  $[\text{Mo}(\text{N}_3)_7]^-$ , and  $[\text{W}(\text{N}_3)_7]^-$ , and the  $[\text{NW}(\text{N}_3)_4]^-$  and  $[\text{NMo}(\text{N}_3)_4]^-$  ions // *Angew Chem Int Ed Engl.* – 2005. – V. 44, No. 12. – P. 1860-1865.
169. Petunin A.A., Evtushok D.V., Vorotnikova N.A., Kuratieva N.V., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A. Hexasubstituted Iodide Tungsten Cluster Complexes with Azide and Isothiocyanate Ligands // *Eur J Inorg Chem.* – 2020. – V. 2020, No. 22. – P. 2177-2181.
170. Huisgen R. Kinetics and reaction mechanisms: selected examples from the experience of forty years // *Pure and Applied Chemistry.* – 1989. – V. 61, No. 4. – P. 613-628.
171. Fehlhammer W.P., Beck W. Azide Chemistry – An Inorganic Perspective, Part II [3+2]-Cycloaddition Reactions of Metal Azides and Related Systems // *Z Anorg Allg Chem.* – 2015. – V. 641, No. 10. – P. 1599-1678.
172. Das B., Reddy C., Kumar D., Krishnaiah M., Narender R. A Simple, Advantageous Synthesis of 5-Substituted 1H-Tetrazoles // *Synlett.* – 2009. – V. 2010, No. 03. – P. 391-394.
173. Fehlhammer W.P., Fritz M. Emergence of a CNH and cyano complex based organometallic chemistry // *Chemical Reviews.* – 1993. – V. 93, No. 3. – P. 1243-1280.
174. Schaal M., Weigand W., Nagel U., Beck W. Pseudohalogenometallverbindungen, LXIV. Reaktionen von Cyano-Komplexen von Eisen(II), Ruthenium(II), Osmium(II) und Platin(II) mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-verbindingen oder Ketonen in Gegenwart von Säuren:  $\gamma$ -Oxoisocyanid-Komplexe. Röntgenstruktur von  $\{\text{Fe}[\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_6\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  // *Chemische Berichte.* – 1985. – V. 118, No. 6. – P. 2186-2197.
175. Boyarskiy V.P., Bokach N.A., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y. Metal-Mediated and Metal-Catalyzed Reactions of Isocyanides // *Chemical Reviews.* – 2015. – V. 115, No. 7. – P. 2698-2779.
176. Takashi Y., Shoji I., Yoichi S., Haeng-Boo K., Noboru K., G. N.N., N. S.M., E. F.V. 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.
177. Chen Z.-N., Yoshimura T., Abe M., Sasaki Y., Ishizaka S., Kim H.-B., Kitamura N. Chelate Formation around a Hexarhenium Cluster Core by the Diphosphane Ligand

- $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2$  // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – V. 40, No. 1. – P. 239-242.
178. Mussell R.D., Nocera D.G. Partitioning of the electrochemical excitation energy in the electrogenerated chemiluminescence of hexanuclear molybdenum and tungsten clusters // *Inorg Chem*. – 1990. – V. 29, No. 19. – P. 3711-3717.
179. 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.
180. 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  $\text{Re}_6$  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.
181. Gray T.G., Rudzinski C.M., Meyer E.E., Holm R.H., Nocera D.G. Spectroscopic and photophysical properties of hexanuclear rhenium(III) chalcogenide clusters // *J Am Chem Soc*. – 2003. – V. 125, No. 16. – P. 4755-4770.
182. Arratia-Pérez R., Hernández-Acevedo L.a. The hexanuclear rhenium cluster ions  $\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6^{4-}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ): Are these clusters luminescent? // *The Journal of Chemical Physics*. – 1999. – V. 110, No. 5. – P. 2529-2532.
183. Zhang G., Liu F., Liu J., Luo J., Xie Y., Bai L., Xing L. Cone beam X-ray luminescence computed tomography based on Bayesian method // *IEEE Transactions on Medical Imaging*. – 2017. – V. 36. – P. 225-235.
184. Ivanov A., Konovalov D., Pozmogova T., Solovieva A., Melnikov A., Brylev K., Kuratieva N., Yanshole V., Kirakci K., Lang K., Gyrylova S., Kitamura N., Shestopalova L., Mironov Y., Shestopalov M. The water-soluble  $\text{Re}_6$ -clusters with aromatic phosphine ligands – from synthesis to potential biomedical applications // *Inorg Chem Front*. – 2019. – V. 6, No. 4. – P. 882-892.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

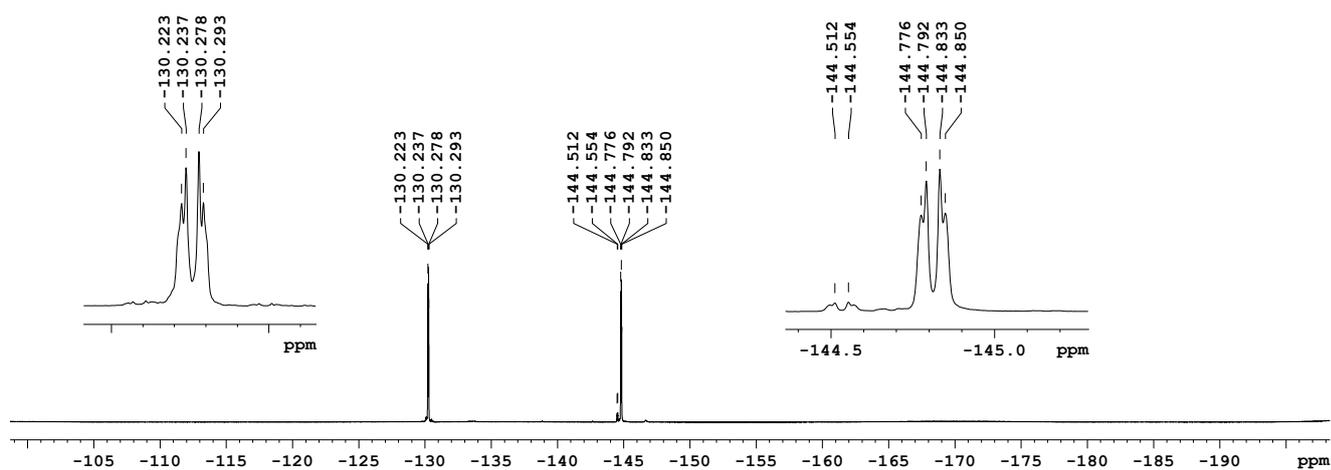


Рис. П1.  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектр  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Cl})_6]$  (1)

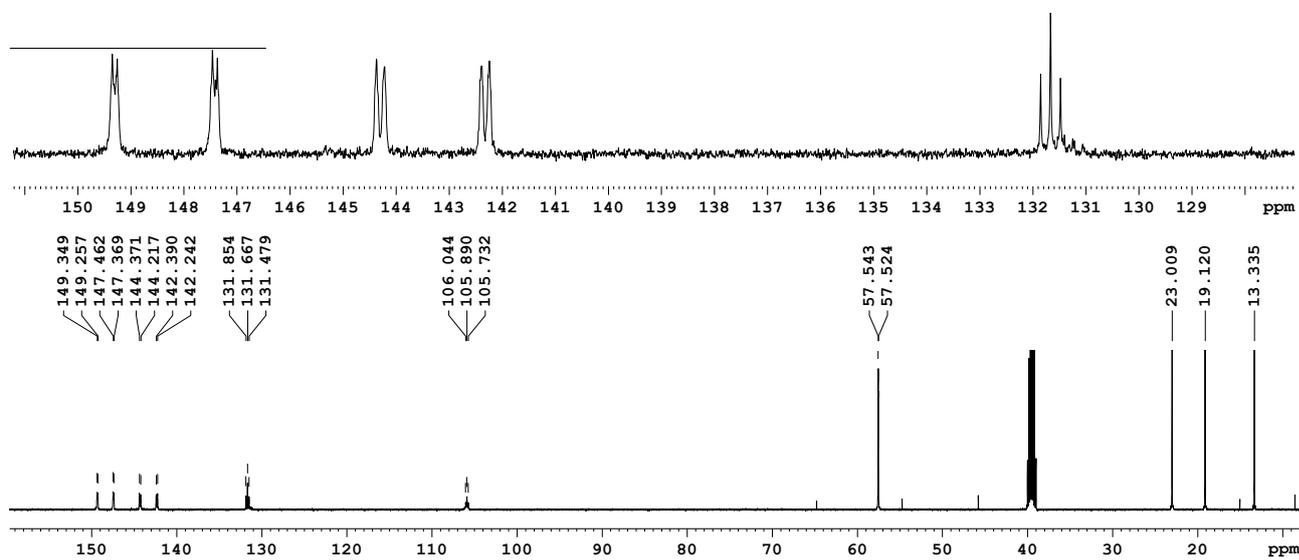


Рис. П2.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Cl})_6]$  (2)

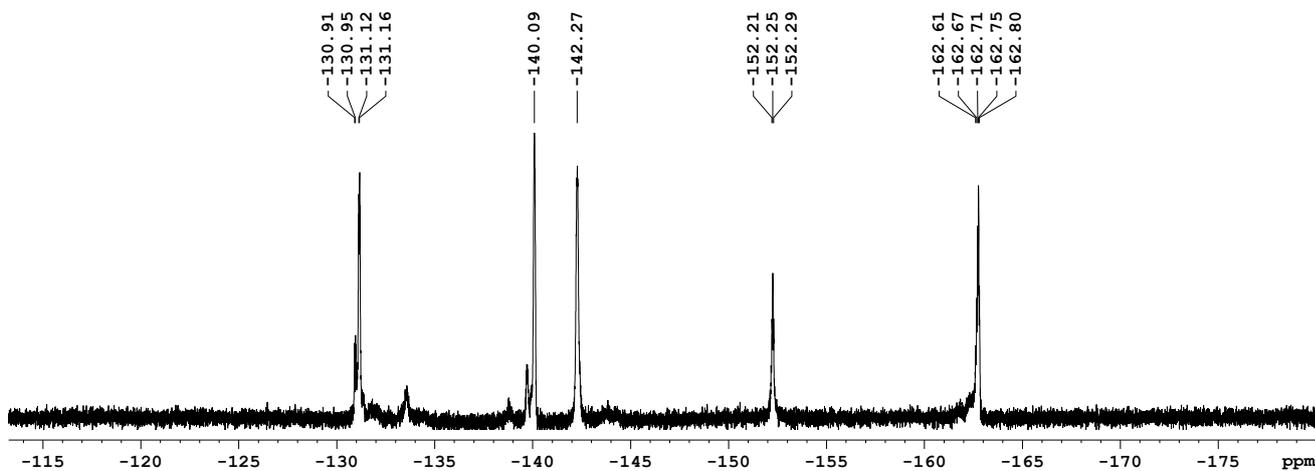


Рис. П3.  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектр  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_{12}\text{F}_9)_6]$  (4)

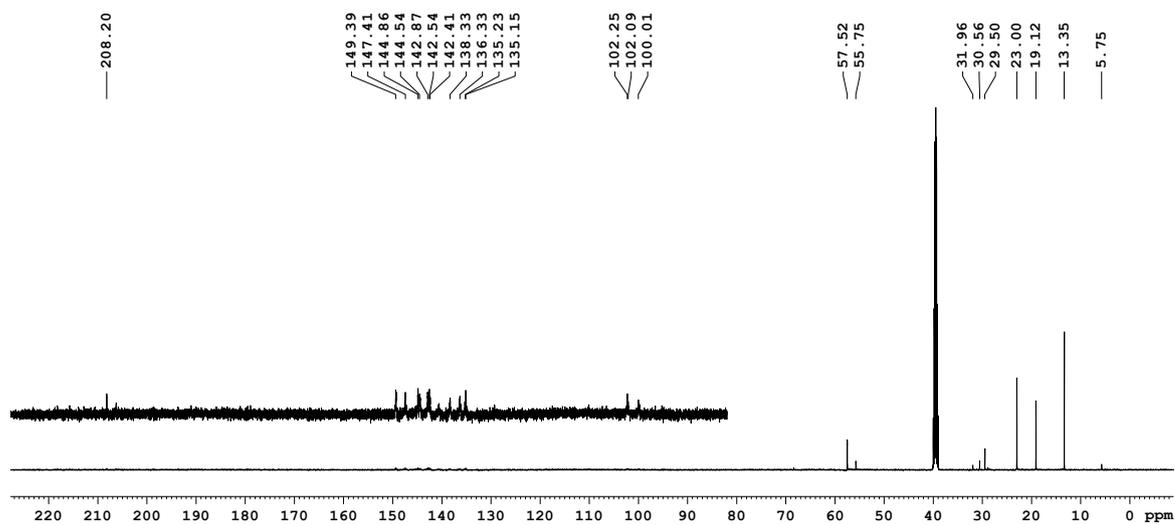


Рис. П4.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{SC}_{12}\text{F}_9)_6]$  (4)

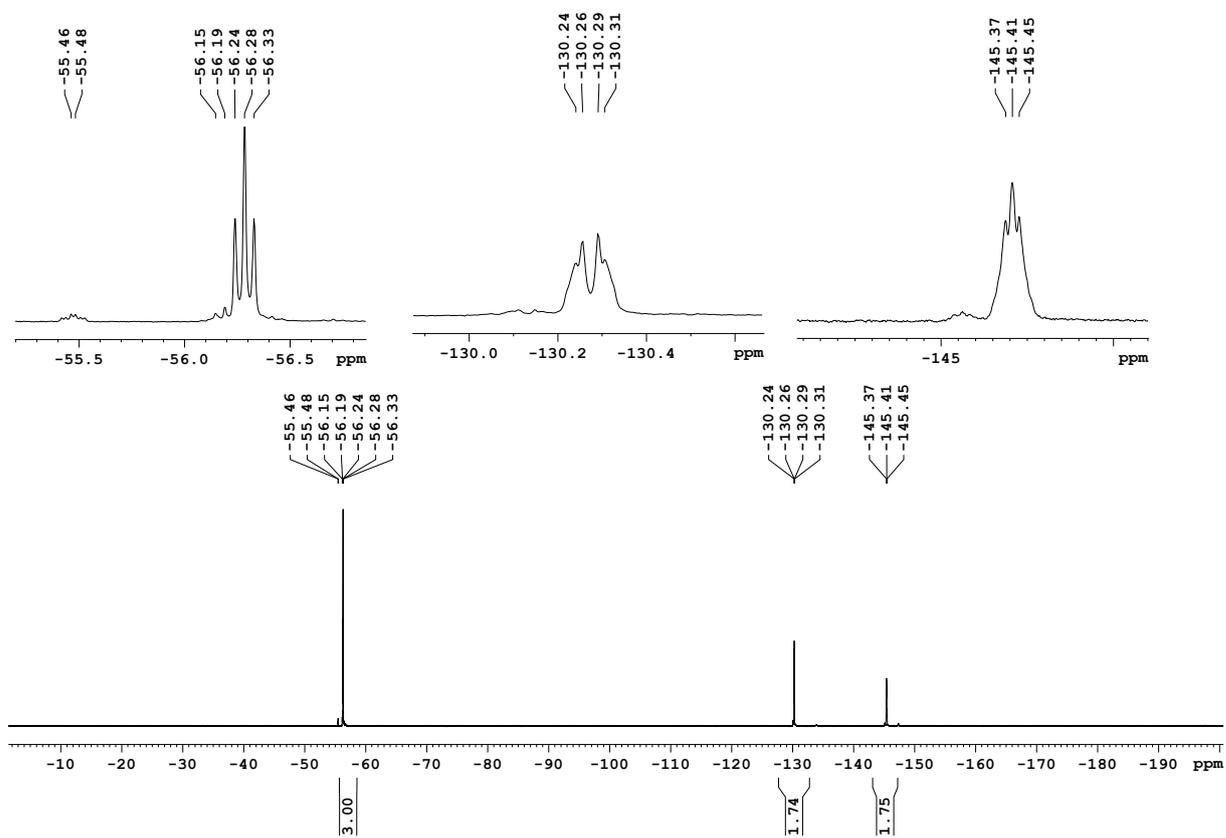


Рис. П5.  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектр  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_6]$  (5)

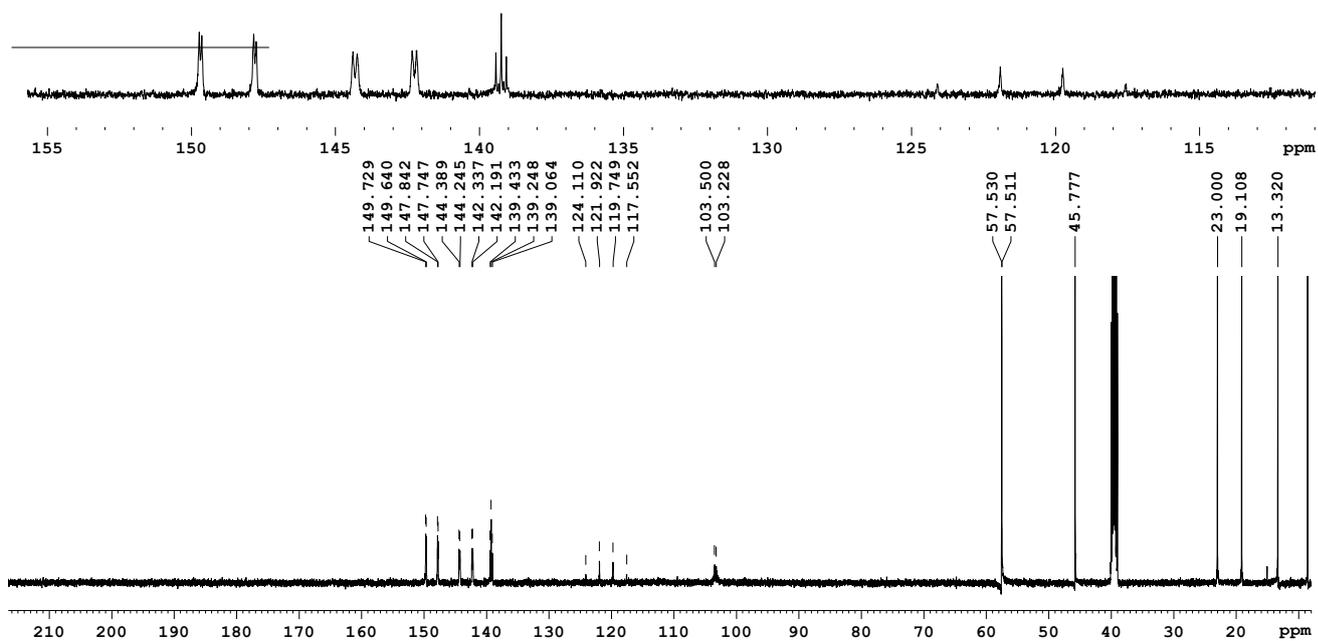


Рис. П6.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_6]$  (6)

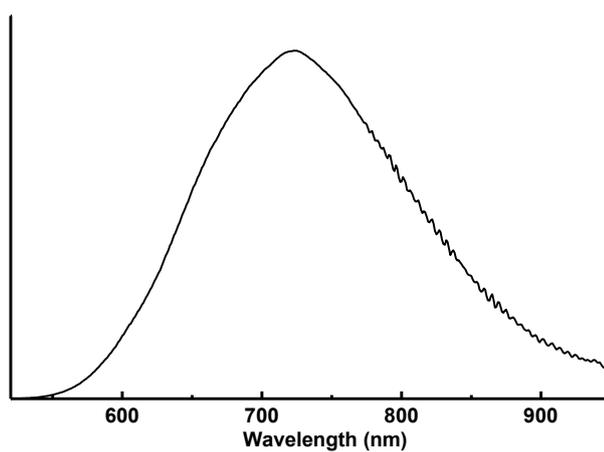


Рис. П7. Спектр эмиссии  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Cl})_6]$  (2) в  $\text{CH}_3\text{CN}$

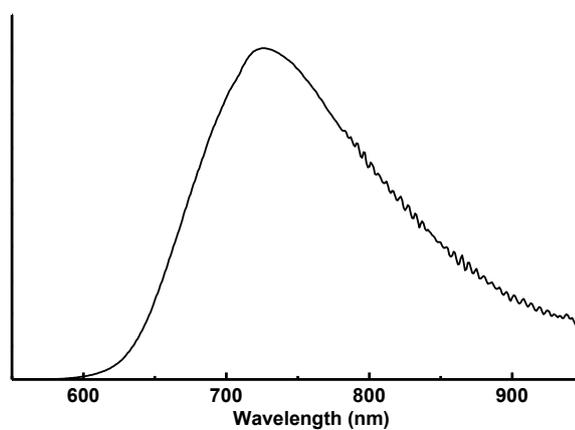
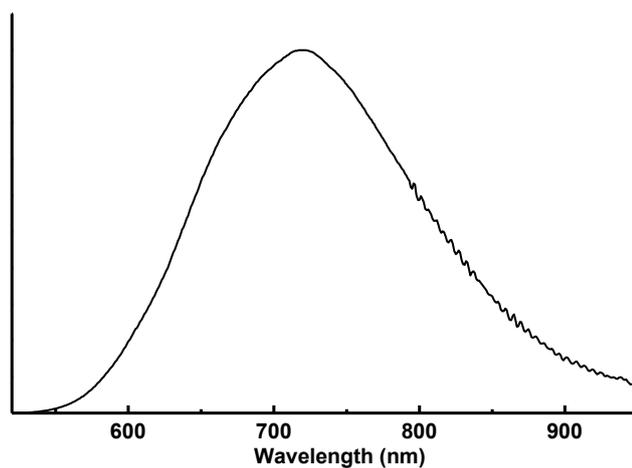
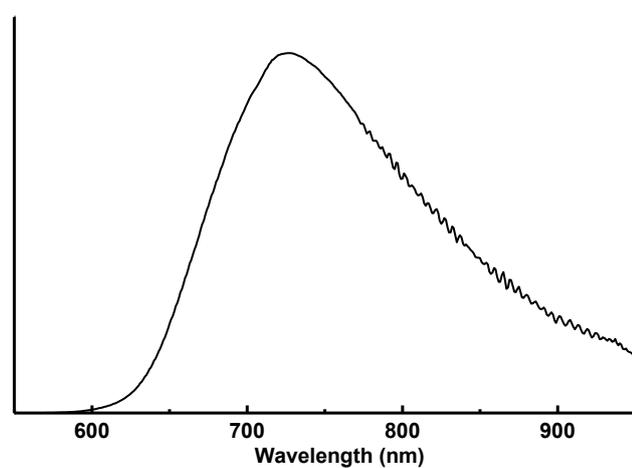


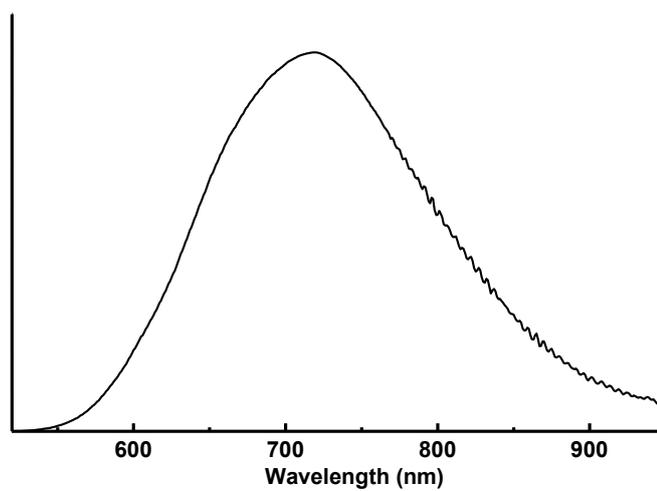
Рис. П8. Спектр эмиссии  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_{12}\text{F}_9)_6]$  (3) в  $\text{CH}_3\text{CN}$



**Рис. П9.** Спектр эмиссии  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{SC}_{12}\text{F}_9)_6]$  (**4**) в  $\text{CH}_3\text{CN}$



**Рис. П10.** Спектр эмиссии  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_6]$  (**5**) в  $\text{CH}_3\text{CN}$



**Рис. П11.** Спектр эмиссии  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{SC}_4\text{F}_4\text{CF}_3)_6]$  (**6**) в  $\text{CH}_3\text{CN}$

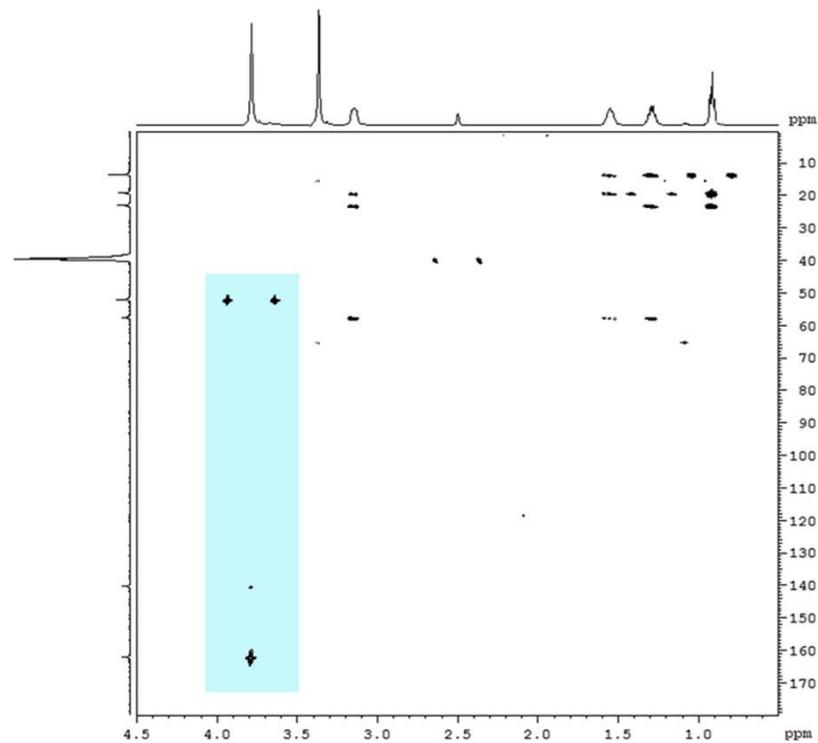


Рис. П12. Корреляционный спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  НМВС  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]$  (13)

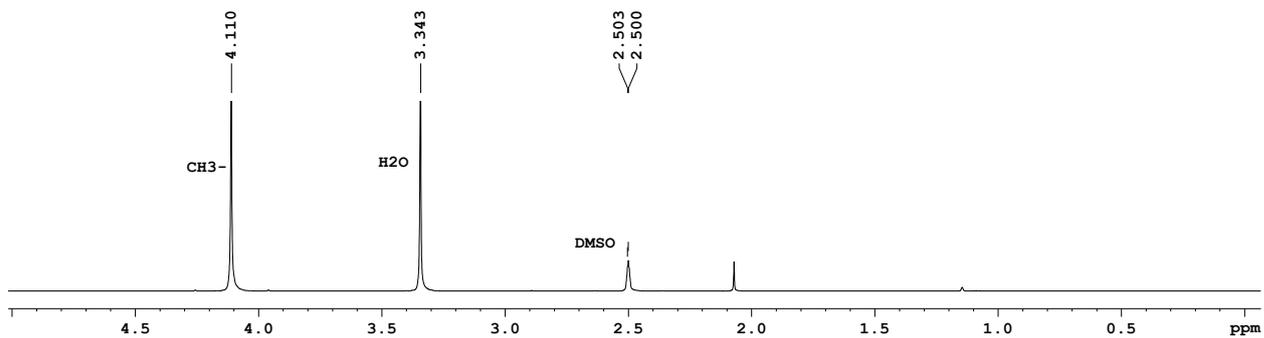


Рис. П13.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (19)

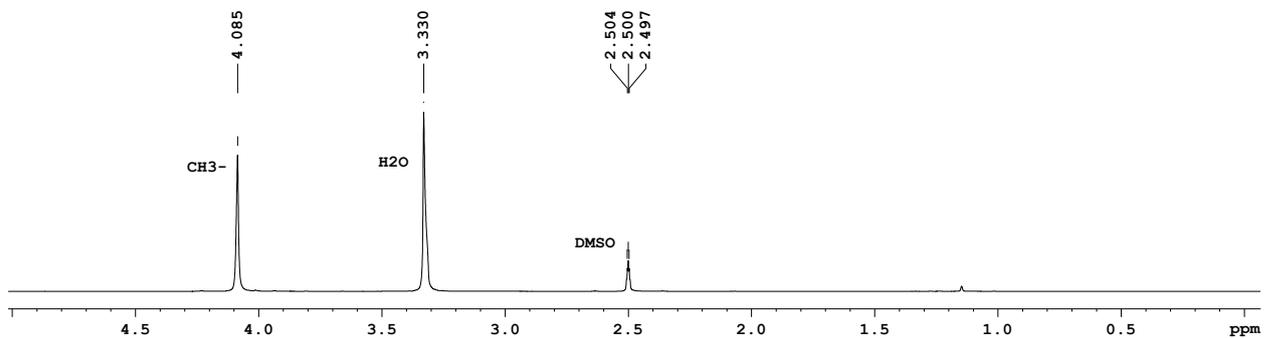


Рис. П14.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (21)

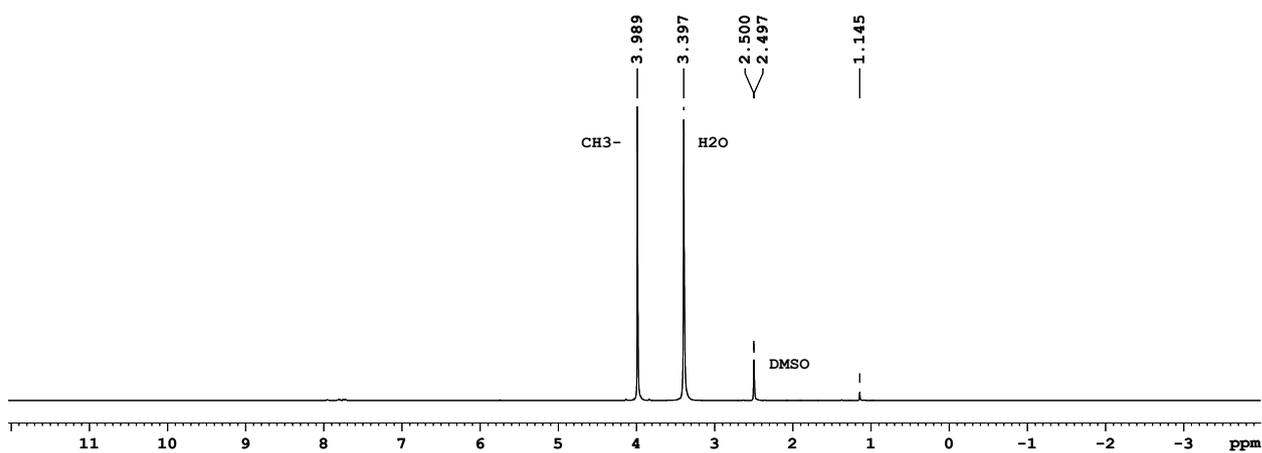


Рис. П15.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр  $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (23)

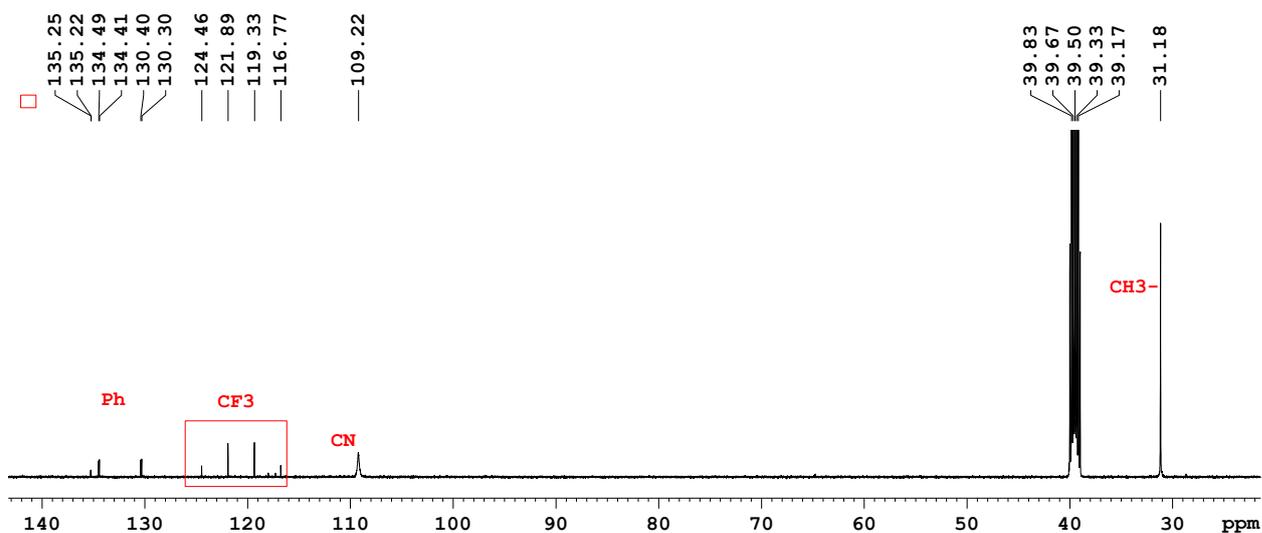


Рис. П16.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (19)

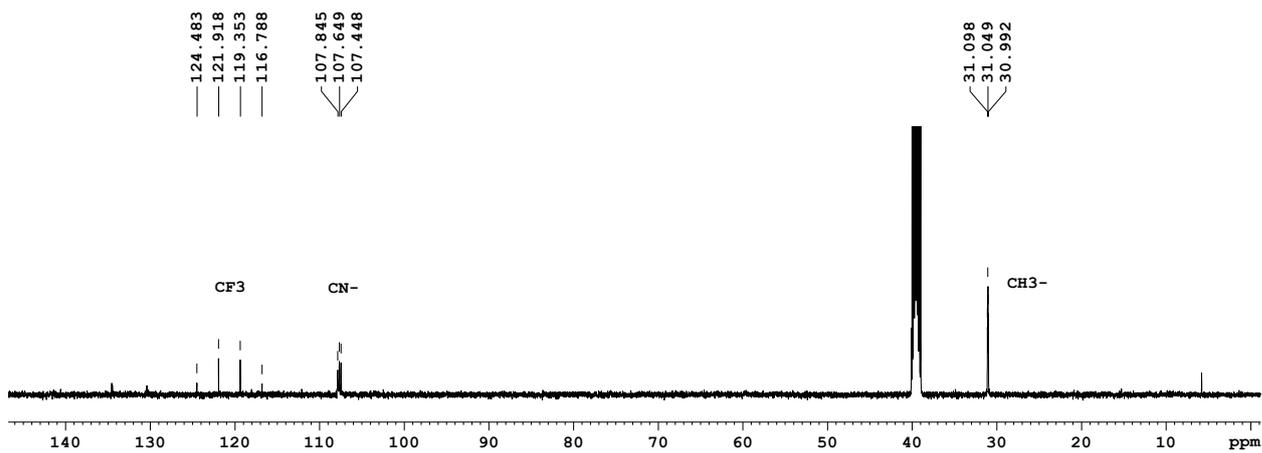


Рис. П17.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (21)

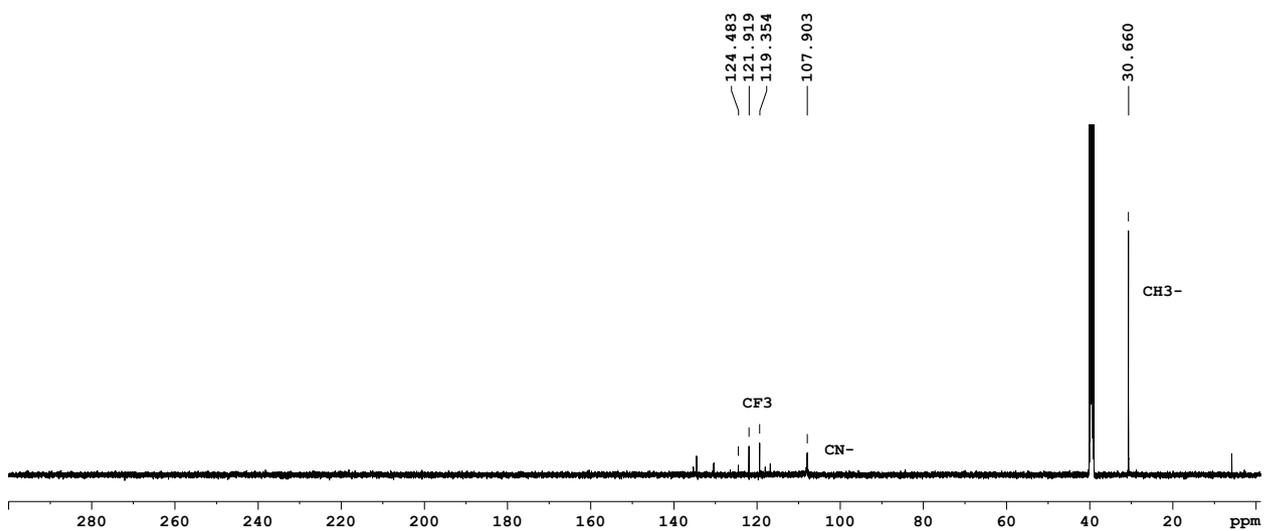


Рис. П18.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр  $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**23**)

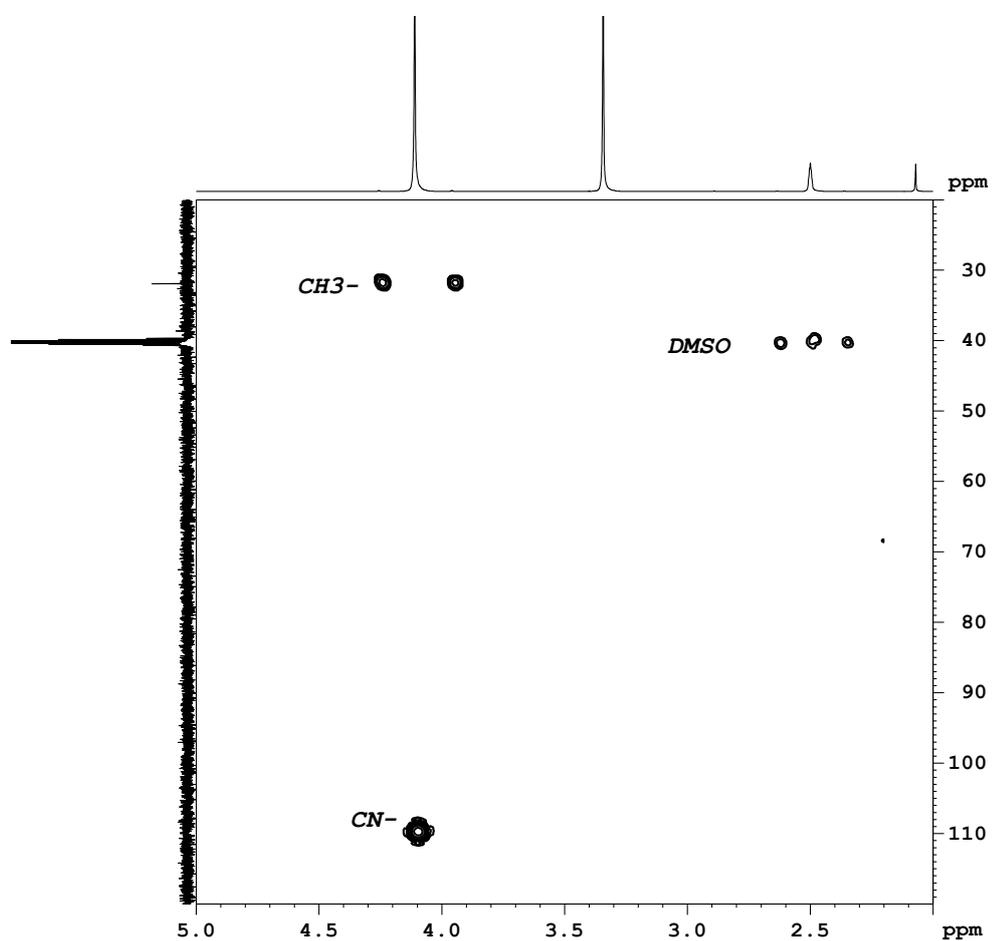


Рис. П19. Корреляционный спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  НМВС  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**19**)

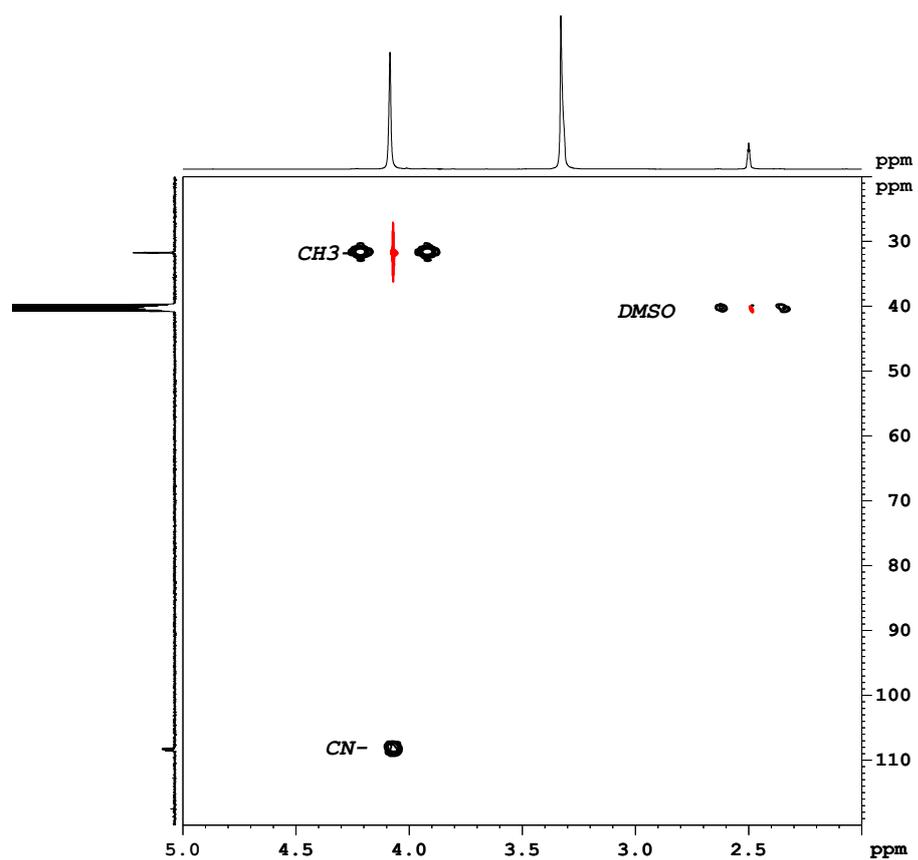


Рис. П20. Корреляционный спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HMBC  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (21)

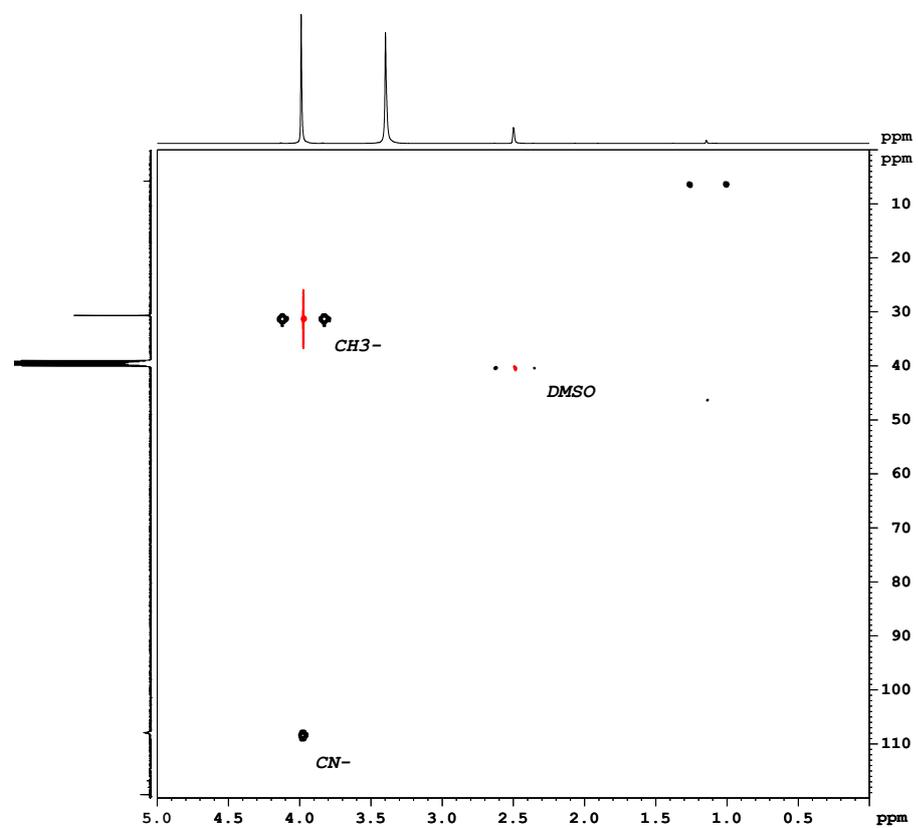


Рис. П21. Корреляционный спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HMBC  $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (23)

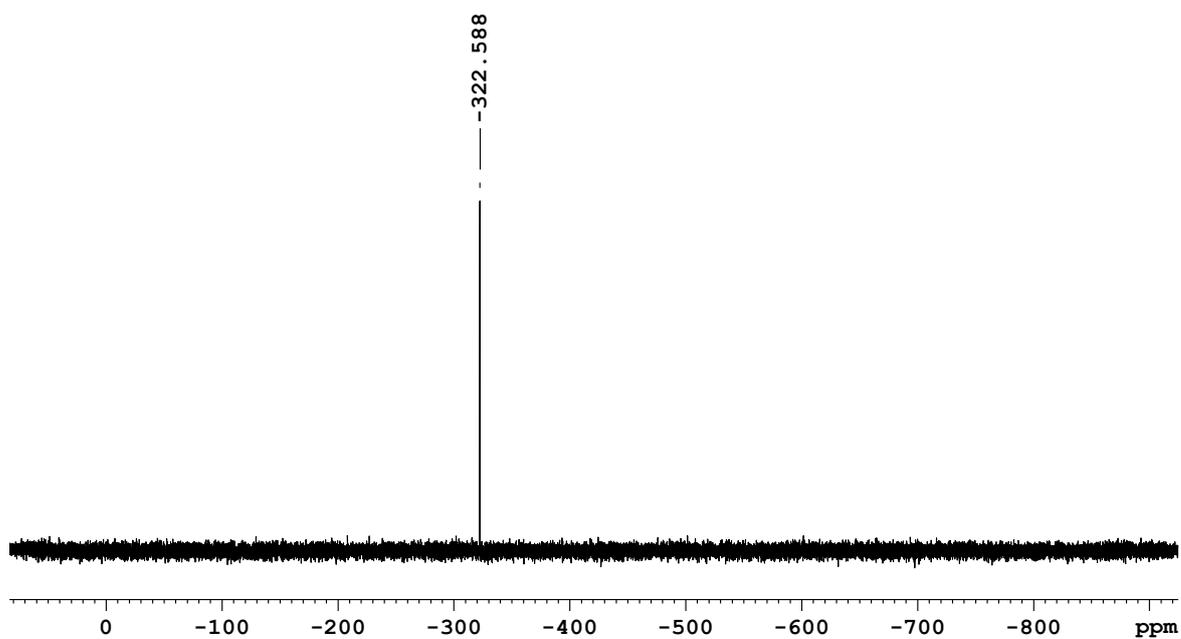


Рис. П22.  $^{77}\text{Se}$  ЯМР спектр  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**21**)

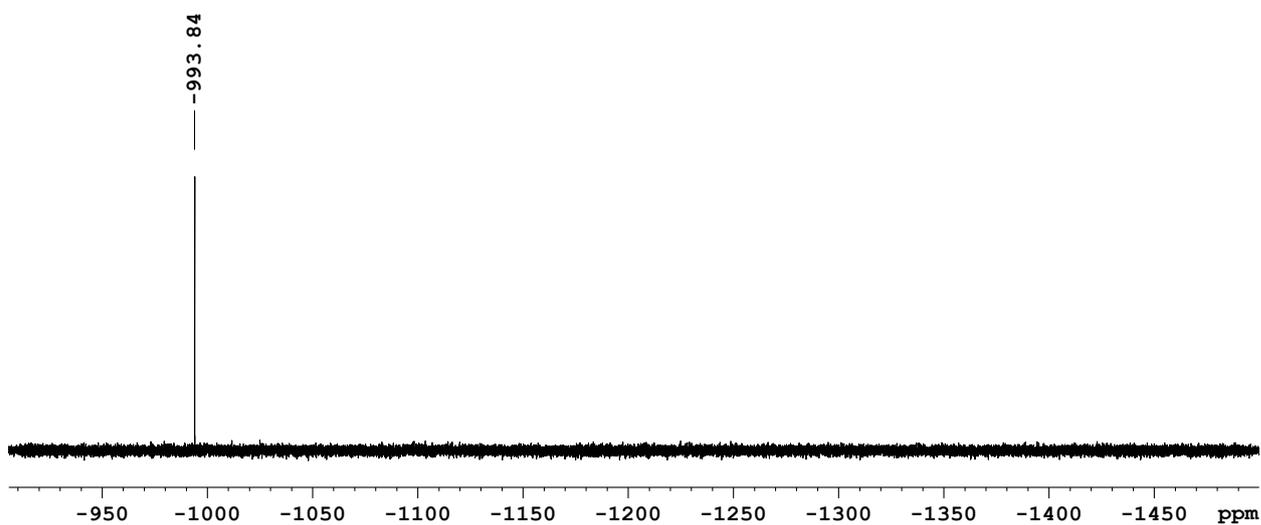


Рис. П23.  $^{125}\text{Te}$  ЯМР спектр  $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CNCH}_3)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**23**)

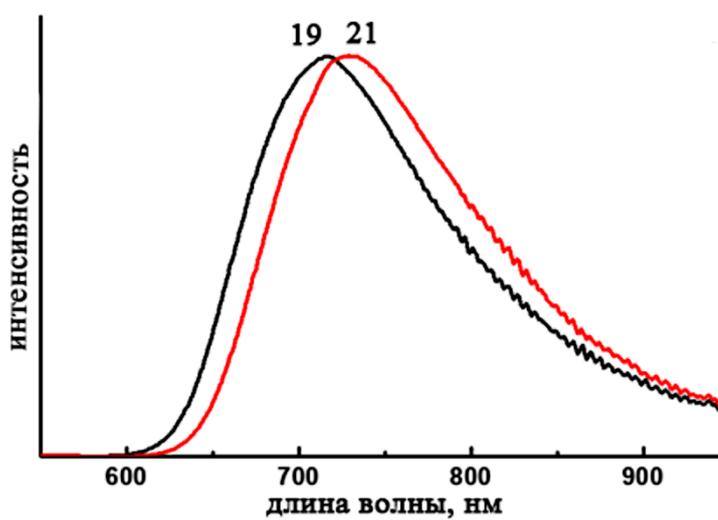


Рис. П24. Спектры эмиссии соединений **21** и **23** в твёрдой фазе