

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

На правах рукописи

ЕВТУШОК Дарья Владимировна

**ИОДИДНЫЕ И БРОМИДНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
ВОЛЬФРАМА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИНАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА
ОПТИЧЕСКИЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Шестопалов Михаил Александрович

Новосибирск – 2023

Оглавление

Список сокращений	4
Введение.....	6
1. Литературный обзор: Методы синтеза и реакционная способность октаэдрических галогенидных кластерных комплексов вольфрама с μ_3 -лигандами.....	13
1.1. Октаэдрические кластерные комплексы вольфрама.....	13
1.1.1. Строение октаэдрических кластерных комплексов вольфрама	13
1.1.2. Основные подходы к формированию октаэдрических ядер вольфрама в сравнении с молибденовыми аналогами	14
1.2. Синтез хлоридных кластерных комплексов вольфрама с ядром $\{W_6Cl_8\}^{4+}$	16
1.2.1. Ранние работы до 1974 года.....	16
1.2.2. Восстановление WCl_6 висмутом, сурьмой, ртутью.....	19
1.2.3. Восстановление WCl_6 3d металлами, фосфором и свинцом.....	22
1.2.4. Обобщение данных о методах синтеза $\{W_6Cl_8\}^{4+}$	26
1.3. Синтез бромидных кластерных комплексов вольфрама с ядром $\{W_6Br_8\}^{4+}$	26
1.3.1. Восстановление высших бромидов вольфрама	27
1.3.2. Взаимодействие простых веществ	31
1.3.3. Диспропорционирование WBr_4	33
1.3.4. Обобщение данных о методах синтеза $\{W_6Br_8\}^{4+}$	33
1.4. Синтез иодидных кластерных комплексов вольфрама с ядром $\{W_6I_8\}^{4+}$	34
1.4.1. Общий очерк ампульных методов синтеза комплексов с ядром $\{W_6I_8\}^{4+}$	34
1.4.2. Влияние условий реакции на степень нуклеарности кластерного ядра	38
1.4.3. Обобщение данных о методах синтеза $\{W_6I_8\}^{4+}$	44
1.5. Химические свойства кластерных комплексов вольфрама.....	45
1.5.1. Химические свойства комплексов с ядром $\{W_6Cl_8\}^{4+}$	45
1.5.2. Химические свойства комплексов с ядром $\{W_6Br_8\}^{4+}$	54
1.5.3. Химические свойства комплексов с ядром $\{W_6I_8\}^{4+}$	59
1.6. Заключение.....	64
2. Экспериментальная часть.....	66
2.1. Исходные реагенты и измерительные приборы	66
2.2. Методы синтеза кластерных комплексов.....	69
3. Результаты и обсуждение	78

3.1. Октаэдрические иодидные кластерные комплексы вольфрама: замещение внешних лигандов и изучение свойств.....	78
3.1.1. Синтез иодидных кластеров с лабильными лигандами с помощью серебряных солей	78
3.1.2. Оптические и рентгеноконтрастные свойства комплексов (ТВА) ₂ [W ₆ I ₁₄], (ТВА) ₂ [W ₆ I ₈ (NO ₃) ₆], (ТВА) ₂ [W ₆ I ₈ (OTs) ₆], [W ₆ I ₈ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄]·6H ₂ O	81
3.1.3. Фоторазложение (ТВА) ₂ [W ₆ I ₈ (NO ₃) ₆]	86
3.1.4. Синтез и свойства смешанногалогенидных комплексов	89
3.1.5. Синтез псевдогалогенидных комплексов	90
3.1.6. Оптические свойства псевдогалогенидных комплексов.....	92
3.1.7. Фотосенсибилизация генерации синглетного кислорода	93
3.2. Октаэдрические бромидные кластерные комплексы вольфрама: замещение внешних лигандов и изучение свойств.....	95
3.2.1. Синтез исходного соединения (ТВА) ₂ [W ₆ Br ₁₄].....	96
3.2.2. Синтез (ТВА) ₂ [W ₆ Br ₈ L ₆] (L = NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻)	99
3.2.3. Фоторазложение нитратного кластерного комплекса (ТВА) ₂ [W ₆ Br ₈ (NO ₃) ₆].....	101
3.2.4. Оптические свойства (ТВА) ₂ [W ₆ Br ₈ Y ₆] (Y = Cl, Br, I)	102
3.2.5. ¹⁸³ W ЯМР спектры (ТВА) ₂ [W ₆ X ₈ Y ₆] (X, Y = Cl, Br, I)	106
3.3. Синтез и свойства 23-электронных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама.....	108
3.3.1. Синтез (ТВА)[W ₆ X ₈ Y ₆] (X = Br ⁻ , Y = Cl ⁻ , Br ⁻ ; X = I ⁻ , Y = Cl ⁻).....	108
3.3.2. Свойства окисленных комплексов	110
Заключение	118
Основные результаты и выводы	119
Список литературы	120
Благодарности.....	136
Приложение	137

Список сокращений

Bu/^tBu (*butyl/tert-butyl*) – бутил/трет-бутил

Cat⁺ (*cation*) – катион

γ-CD (*gamma-cyclodextrin*) – γ-циклодекстрин

DFT (*density functional theory*) – расчеты методом теории функционала плотности

DPPH (*2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl*) – 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил

EDTA (ЭДТА) (*ethylenediaminetetraacetic acid*) – этилендиаминтетрауксусная кислота

EDТЕН⁺ – полностью этерифицированная форма этилендиаминтетрауксусной кислоты с протоном, присоединенным к одному из двух атомов азота

EN (*electronegativity*) – электроотрицательность

Et (*ethyl*) – этил

Нер-2 – клетки рака гортани человека

ITO (*indium tin oxide*) – оксид индия-олова, полупроводниковый материал

Me (*methyl*) – метил

OTf⁻ (*triflate*) – трифлат

OTs⁻ (*tosylate*) – тозилат

Ph (*phenyl*) – фенил

Pip (*piperidine*) – пиперидин

PPN/(Ph₃P)₂N (*bis(triphenylphosphine)iminium*) – бис(трифенилфосфин)иминий

Pr (*propyl*) – пропил

Py (*pyridine*) – пиридин

pz (*pyrazole*) – пиразол

RE (*rare-earth element*) – редкие земли

TBA (*tetrabutylammonium*) – тетрабутиламмоний

VBTMAC (*4-vinylbenzyl trimethylammonium chloride*) – 4-винилбензилтриметиламмоний хлорид

ИК – инфракрасное излучение

ДГН – 1,5-дигидроксинафталин

ДМСО (DMSO) – диметилсульфоксид

ДМФА (DMF) – диметилформамид

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТА – дифференциальный термический анализ

КТ – компьютерная томография

НПВО – спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения

ПК – пропиленкарбонат

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

УФ – ультрафиолетовое излучение

ФДТ – фотодинамическая терапия

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЭК – этиленкарбонат

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЭС-МС – электроспрей масс-спектрометрия

ЭСП – электронный спектр поглощения

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Введение

Актуальность работы

Всё большее внимание научной общественности привлекают октаэдрические галогенидные кластерные комплексы вольфрама с ядром $\{W_6X_8\}^{4+}$ ($X = Cl, Br, I$), поскольку для них характерна рентгеноконтрастность, за счёт большого скопления тяжелых атомов, а также фотолюминесценция в оранжево-красной и инфракрасной (**ИК**) областях спектра под действием ультрафиолетового (**УФ**) и видимого света [1–3]. Кроме того, в присутствии молекулярного кислорода происходит тушение люминесценции и передача энергии с возбужденного триплетного состояния кластерного комплекса на молекулу кислорода в основном состоянии (триплет), что приводит к образованию высокореакционного синглетного кислорода (1O_2) [4]. Благодаря этим свойствам кластерные комплексы вольфрама могут найти применение в различных областях [1,5,6]. Они могут быть полезны в медицине в качестве рентгеноконтрастных агентов, сенсбилизаторов для фотодинамической терапии (**ФДТ**) и люминесцентных красителей для визуализации живых систем. На их основе разрабатывают каталитические системы для очистки сточных вод от токсичных органических загрязнений. В быту возможно их применение в составе антибактериальных покрытий. Другое характерное для них свойство – это обратимое одноэлектронное окисление кластерного ядра, которое позволяет рассматривать эти соединения для создания материалов пригодных в фотовольтаике, электро- и фотокатализе [7,8].

Изменять фотофизические характеристики, водорастворимость, гидролитическую стабильность и другие свойства кластерных комплексов $[W_6X_8L_6]^n$ (X – внутренний, мостиковый лиганд, L – внешний, терминальный лиганд, n – заряд) можно заменой внешнего лигандного окружения. Синтез новых комплексов с замещёнными внешними лигандами позволит расширить немногочисленный список таких соединений в особенности для бромидного ядра, а детальное изучение люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств для серий комплексов даст более глубокое понимание, как именно данные свойства зависят от лигандного окружения в кластерном комплексе. Эти фундаментальные знания впоследствии позволят направленно подходить к получению кластерных комплексов, обладающих заданными свойствами.

Таким образом, актуальной задачей является расширение круга соединений галогенидных октаэдрических кластерных комплексов с целью систематического изучения их люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств. С высокой долей уверенности можно утверждать, что данная диссертационная работа способствует развитию химии бромидных и иодидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама.

Степень разработанности темы исследования

Около 60 лет прошло с момента зарождения кластерной химии [9]. За этот период был пройден значительный путь: ученые установили, что для галогенидов молибдена и вольфрама свойственно необычное на то время октаэдрическое строение с реализацией связей металл-металл; далее шла чередой исключительно синтетических исследований; затем обнаружили способность данных комплексов люминесцировать и сенсibilизировать генерацию синглетного кислорода, что сделало их перспективными кандидатами для создания функциональных материалов; в настоящее время в большинстве своём работы направлены на демонстрацию применения комплексов в различных прикладных направлениях.

Однако развитие химии кластерных комплексов вольфрама и их возможное применение заметно уступает в проработанности данной области в сравнении с комплексами молибдена. Отчасти это связано с более трудоёмкими методами синтеза вольфрамовых кластерных комплексов, отчасти с тем, что они уступают по фотофизическим характеристикам. Тем не менее, комплексы вольфрама обладают рядом преимуществ. Например, было показано, что они меньше подвержены гидролизу и стабильны в водных растворах в течение более длительного времени. Кроме того, ожидается, что вольфрамовые комплексы будут обладать большей рентгеноконтрастностью. Также известно, что такие комплексы окисляются при более низком потенциале. Поэтому представляет интерес, синтез практически не изученных на сегодняшний день 23-электронных вольфрамовых комплексов, и изучение их возможного использования при создании электрохромных материалов [10]. Что касается фотофизических характеристик, то пока обозначены только общие тенденции зависимости свойств от строения кластерного комплекса. Например, известно, что для комплексов с карбоксильными внешними лигандами квантовый выход люминесценции тем выше, чем выше сила соответствующей кислоты [11]. Также для выявления закономерностей, связанных именно со структурой металлического остова этих кластеров необходимо сравнение свойств вольфрамовых комплексов с молибденовыми аналогами. Проведение подобного анализа и поиск новых корреляций на текущий момент затруднены, поскольку в отличие от молибдена для вольфрамовых кластерных комплексов известно заметно меньшее число примеров соединений с замещенными внешними лигандами. Стоит отметить, что зачастую использование тех же условий реакций, применимых для синтеза кластерных комплексов молибдена, не приводит к успешному синтезу кластерных комплексов вольфрама. В этих случаях требуется дополнительная оптимизация условий и порой поиск новых нестандартных решений.

Таким образом, исследования с упором на поиск синтетических подходов и систематическое изучение зависимости свойств от строения кластерных комплексов являются актуальными задачами. Кроме того, развитие новых методов синтеза сделает кластерные комплексы более доступными, а понимание, как именно лиганды меняют свойства кластеров, позволит более точно настраивать характеристики под конкретные задачи, что будет способствовать дальнейшему созданию функциональных материалов на их основе.

Целью работы является развитие химии иодидных и бромидных кластерных комплексов вольфрама, а именно разработка методов синтеза кластеров с различными терминальными лигандами, установление строения, изучение их оптических и окислительно-восстановительных свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Разработать новый подход к синтезу исходного соединения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ с высоким выходом в граммовых количествах из доступных реагентов.
- Синтезировать новые бромидные и иодидные кластерные комплексы вольфрама с различными терминальными лигандами, а также осуществить синтез окисленных 23-электронных кластерных комплексов;
- Провести подробную характеризацию полученных соединений различными современными физико-химическими методами анализа (РСА, РФА, CHNS, ИК, ЭС-МС и др.);
- Изучить фото- и рентген-индуцированные люминесцентные свойства, стабильность комплексов под действием света, а также их способность поглощать рентгеновское излучение и сенсibilизировать генерацию синглетного кислорода;
- Изучить магнитные свойства окисленных 23-электронных кластерных комплексов и продемонстрировать их электрохромные свойства.

Научная новизна работы

В результате выполнения диссертационной работы были разработаны методы синтеза, получены и охарактеризованы новые бромидные и иодидные кластерные комплексы вольфрама с различными терминальными лигандами. Для известных в литературе соединений были заполнены пробелы в характеризации веществ. Предложен новый подход к синтезу исходного соединения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$; главное достоинство этого метода заключается в том, что он позволяет получать кластер из доступных реагентов с выходом около 70% до 5 г одновременно без использования двухзонных печей. Зафиксировано, что в качестве побочного продукта образуется пятиядерные кластерные комплексы $(TBA)[W_5Br_{13}]$ и $(TBA)[W_5Br_{13}O]$, состав и

строение которых подтверждено методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и электроспрей масс-спектрометрии (ЭС-МС). Были записаны спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядре ^{183}W для серии соединений $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{X}_8\text{Y}_6]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}; \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в DMSO-d_6 , показано, что изменение внешнего лиганда в ряду $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ приводит к смещению δ в сильное поле, а в случае внутреннего лиганда наоборот к смещению в слабое поле. Впервые продемонстрировано, что комплексы вольфрама с нитратными внешними лигандами $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{X}_8(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), в отличие от молибденовых аналогов, нестабильны под действием света и претерпевают разложение, в ходе которого происходит окисление вольфрама до W^{+6} и высвобождение, X_3^- . Получены окисленные 23-электронные кластерные комплексы, изучены их оптические и магнитные свойства. На примере обратимого окисления $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ продемонстрированы электрохромные свойства кластерных комплексов.

Результаты данной работы вносят существенный вклад в фундаментальные знания в области кластерной химии и демонстрируют новые прикладные возможности таких соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза кластерных комплексов вольфрама. Значительно расширено число кластерных комплексов с различными терминальными лигандами, получены данные об их строении и кристаллических структурах, стабильности, окислительно-восстановительных и люминесцентных свойствах. Показано, что октаэдрические кластерные комплексы вольфрама способны люминесцировать под действием рентгеновского излучения. Это в свою очередь открывает возможность рассматривать их в качестве агентов для глубоинной ФДТ. Разработан метод синтеза $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ из доступных реагентов, что позволило проводить дальнейшее изучение реакционной способности бромидных кластерных комплексов. Получены 23-электронные окисленные кластерные комплексы вольфрама, которые стабильны в виде кристаллов в течение длительного времени. Их магнитные свойства изучены с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и измерений магнитной восприимчивости. Продemonстрировано наличие электрохромных свойств у кластерных комплексов вольфрама, что даёт возможность развитию нового направления для данных объектов.

Методология и методы исследования

Методология исследований включает в себя разработку методов синтеза и оптимизацию условий для получения бромидных и иодидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с различными терминальными лигандами, а также 23-электронных окисленных комплексов. Разработан метод синтеза исходного соединения $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ из доступных

реагентов (W , Br_2 , Bi , $TBABr$). Для подтверждения строения продуктов реакций получены монокристаллы пригодные для РСА и установлена их структура. Чистоту соединений подтвердили методами элементного (СННС) и рентгенофазового (РФА) анализов, инфракрасной (ИК) и ЯМР спектроскопий и ЭС-МС. Зарегистрированы электронные спектры поглощения, спектры фото- и рентген-индуцированной люминесценции, проведен их сравнительный анализ. В случае окисленных комплексов для подтверждения 23-электронного состояния изучены магнитные свойства.

Положения, выносимые на защиту:

- Новый метод синтеза $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$;
- Методы синтеза бромидных и иодидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с различными терминальными лигандами;
- Методы синтеза 23-электронных кластерных комплексов;
- Результаты характеризации всех полученных соединений рядом физико-химических методов анализа и исследования методом ЯМР спектроскопии на вольфраме для серии $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X = Br, I$; $Y = Cl, Br, I$);
- Результаты изучения люминесценции под действием света и рентгеновского излучения с определением фотофизических характеристик;
- Результаты изучения магнитных свойств окисленных комплексов и демонстрация электрохромных свойств.

Личный вклад автора

Автор диссертационной работы принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных, выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Лично были выполнены синтезы всех указанных в экспериментальной части соединений, кроме эксперимента по электроосаждению $(TBA)[W_6Br_{14}]$, данный эксперимент был проведен Уланчиковым А.А. (аспирант ИНХ СО РАН). Измерение люминесцентных свойств и их интерпретация проводились совместно с к.ф.-м.н. Рядуном А.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 результатов и анализ данных по квантово-химическим расчетам был выполнен совместно с к.х.н. Гайфулиным Я.М. Данные по ЭС-МС спектроскопии предоставил к.ф.-м.н. Яньшолле В.В. (МТЦ СО РАН), анализ данных проводился диссертантом самостоятельно. Двухэлектродная ячейка для демонстрации электрохромных

свойств $(\text{TVA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ была собрана Лаппи Т.И. (аспирант ИНХ СО РАН) и к.х.н. Муравьевой В.К., далее проводился совместный анализ результатов. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях: Международная конференция «IX International Voevodsky Conference Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes» (Новосибирск, 2017), международная конференция «International Chugaev Conference on Coordination Chemistry; 4th Conference-School for Young Researchers “Physicochemical Methods in Coordination Chemistry”» (Нижний Новгород, 2017), Всероссийский кластер конференций по неорганической химии «InorgChem 2018» (Астрахань, 2018), V Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019 (Новосибирск, 2019), XII Международная конференция по химии для молодых ученых «Mendeleev 2021» (Санкт-Петербург, 2021), VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 2022), IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022).

Публикации

По теме диссертации работы опубликовано 3 статьи в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы 8 докладов.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность представленных результатов основывается на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, что подтверждается воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных, доказанных различными физико-химическими методами. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых международных журналах и представлены на международных и российских конференциях.

Соответствие специальности 1.4.1. 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 1.4.1. Неорганическая химия.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 166 страницах, включая 53 рисунка и 8 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (221 источник) и приложения. Работа выполнялась в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», а также при поддержке грантов РФФИ (16-34-00542, 18-33-00235/руководитель, 19-53-12019), РФФИ (18-75-10060) и гранта президента РФ МК-87.2022.1.3.

1. Литературный обзор: Методы синтеза и реакционная способность октаэдрических галогенидных кластерных комплексов вольфрама с π -лигандами

1.1. Октаэдрические кластерные комплексы вольфрама

1.1.1. Строение октаэдрических кластерных комплексов вольфрама

Вольфрам (W) получил свое название от немецкого Wolfram «волчья пена», поскольку минерал вольфрама сопровождал оловянные руды и мешал выплавке олова, переводя его в пену (съедал как волк добычу). Другое название вольфрама – tungsten (Tu), что на шведском означает «тяжелый камень». Элемент вольфрам был открыт Scheele C.W. в 1781 году, шведский химик выделил вольфрамовую кислоту из минерала tungstens CaWO_4 , позже названного шеелитом [12]. Тем не менее в 2005 году ИЮПАК закрепило за элементом название вольфрам (wolfram), поскольку чистый элемент впервые выделили в 1783 году испанские химики братья D.F. de Elhuyar и D.J.J. de Elhuyar из минерала вольфрамита $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$ и назвали металл в честь минерала [13,14].

Вольфрам – элемент с атомным номером 74, расположенный в VIВ группе периодической таблицы Менделеева Д.И. В низших степенях окисления вольфрам (например, W(II)) может быть стабилизирован наличием связей металл-металл, то есть образованием кластерных соединений. Например, W_2 в своей структуре содержит октаэдрическое кластерное ядро $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+}$ [15].

Понятие «кластер» (cluster – гроздь, рой, скопление) для обозначения веществ, молекулы которых содержат связи металл-металл, в 1964 г. ввел F. Cotton [9]. Одним из первых примеров синтеза кластерных соединений является получение $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ и датируется 1859 годом [16]. Однако кластерная природа соединения была подтверждена почти сто лет спустя [15,17]. В настоящее время галогенидные октаэдрические кластерные комплексы молибдена [18–20] и вольфрама [1,21,22] активно изучаются, поскольку они обладают такими свойствами как люминесценция, в том числе рентгенолюминесценция, в красной и инфракрасной областях спектра, а также способностью сенсibilизировать генерацию синглетного кислорода под действием УФ и видимого излучения [23,24]. Благодаря этим свойствам на основе октаэдрических кластерных комплексов создают материалы, обладающие антибактериальной активностью [25,26], и агенты для ФДТ [1,27,28].

Подробнее рассмотрим строение галогенидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама (рис. 1.1). Шесть атомов металла связаны друг с другом связями металл–металл в октаэдр M_6 , который стабилизирован двенадцатью либо восемью внутренними (в зависимости от

типа координации) и шестью внешними лигандами. Внутренние лиганды обозначают X^i («i» от немецкого *innere* – «внутренние»), они могут координироваться к ребру октаэдра (μ_2-X^i) или к грани октаэдра (μ_3-X^i), в итоге образуются соответствующие кластерные ядра $\{W_6(\mu_2-X^i)_{12}\}^{6+}$ и $\{W_6(\mu_3-X^i)_8\}^{4+}$. Внешние (терминальные) лиганды обозначают X^a («a» от немецкого *äußere* – «внешние»). К каждому атому вольфрама координирован один внешний лиганд, он может быть как неорганической, так и органической природы. Обозначения «i» и «a» были предложены Schäfer H. и Schnering H. G. в 1964 году [29]. Мостиковые лиганды, связывающие два октаэдра M_6 , предложили обозначать X^{i-i} , X^{i-a} , X^{a-i} либо X^{a-a} в зависимости от типа связывания. Например, обозначение X^{a-a} указывает на то, что лиганд является внешним одновременно для обоих кластеров M_6 , как это реализуется в галогенидах вольфрама (II), $[\{W_6X_8\}X^a_2X^{a-a}_{4/2}]$ ($X = Cl, Br, I$). Соединения W_6X_{12} (они же WX_2) являются слоистыми полимерными соединениями именно из-за наличия мостиковых лигандов (рис. 1.1).

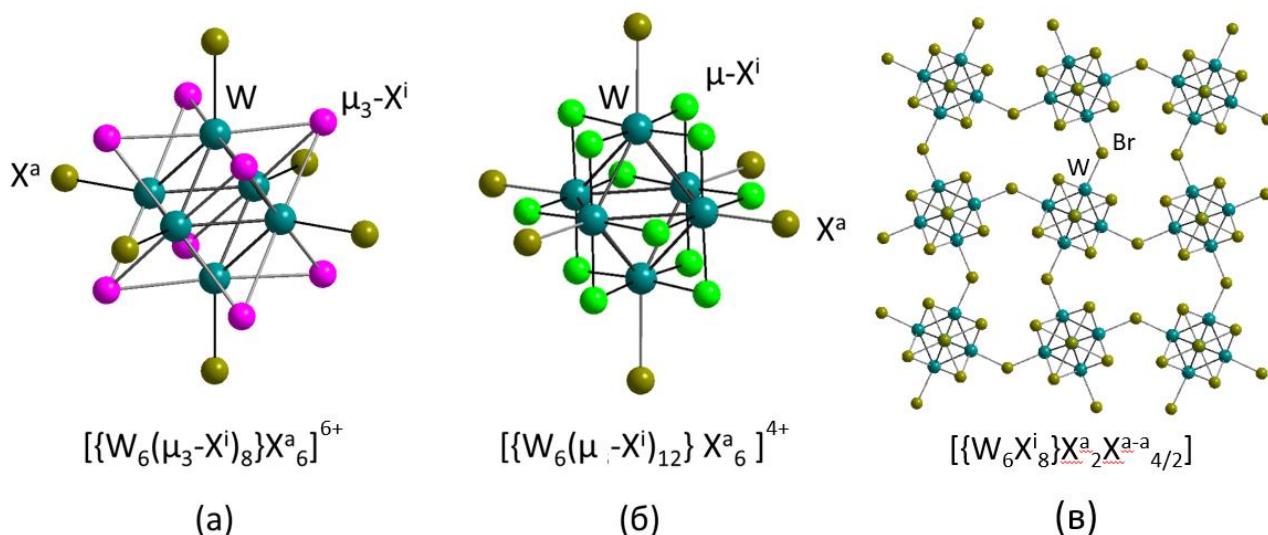
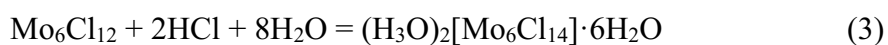
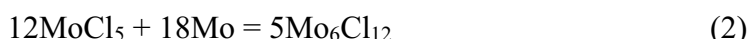
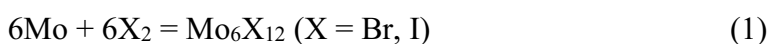


Рис. 1.1. Строение анионов октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с μ_3 -лигандами (а) и μ -лигандами (б), где X^i – внутренний лиганд, X^a – внешний лиганд. Кристаллическая структура W_6X_{12} в кристаллографической плоскости ab (в).

1.1.2. Основные подходы к формированию октаэдрических ядер вольфрама в сравнении с молибденовыми аналогами

В научной литературе октаэдрические комплексы вольфрама с ядром $\{W_6X_8\}^{4+}$ часто рассматривают в паре с молибденовыми комплексами, поскольку эти металлы находятся в одной подгруппе VIB. Многие подходы сначала испытывают на молибденовых кластерных комплексах, а потом переносят на вольфрамовые аналоги. Однако далеко не все методы могут быть успешно перенесены в виду различной реакционной способности металлов и стабильности кластерных комплексов.

Например, сформировать молибденовое октаэдрическое кластерное ядро $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ (X = Br, I) можно с помощью высокотемпературного ампульного синтеза взаимодействием простых веществ в стехиометрических количествах ($\text{Mo}:\text{X}_2 = 1:1$) в запаянной кварцевой ампуле при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 дней, при этом образуются полимеры Mo_6X_{12} с количественными выходами (уравнение реакции 1) [15,30,31]. Хлоридное кластерное ядро получают восстановлением MoCl_5 металлическим молибденом при $650\text{ }^\circ\text{C}$ (уравнение реакции 2). Содержимое ампулы перекристаллизовывают из горячей соляной кислоты и в результате образуется соединение $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с выходом 85-91% [32,33] (уравнение реакции 3).



Однако, попытки получить по аналогии вольфрамовые кластерные комплексы приводят к низким выходам целевых продуктов. Для получения бромида вольфрама (II) напрямую из простых веществ необходим температурный градиент $560/760\text{ }^\circ\text{C}$, для чего требуется использование двухзонных печей [15,34–36]. Через 4 дня протекания реакции в области низких температур $560\text{ }^\circ\text{C}$ образуется полимер W_6Br_{12} с выходом 67%. При более высоких температурах это соединение получить невозможно, поскольку в вакууме при температуре около $800\text{ }^\circ\text{C}$ соединение W_6Br_{12} разлагается на металлический вольфрам и пентабромид вольфрама [36]. Есть упоминание, что W_6I_{12} может быть получен взаимодействием мелкодисперсного вольфрама и иода, при этом сначала получают высший иодид в двухзонной печи $300/450\text{ }^\circ\text{C}$, а далее полученное соединение разлагают при $600\text{ }^\circ\text{C}$ до целевого продукта, выход не указан [15]. Иодид вольфрама (II) также склонен к разложению при повышенных температурах, в инертной атмосфере при температуре выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается на простые вещества [37]. Хлоридные кластерные комплексы вольфрама получают также восстановлением высших галогенидов, но из-за низкой реакционной способности металлического вольфрама [38] в качестве восстановителя предпочитают использовать другие металлы, такие как алюминий, висмут и др. [39,40].

Тем не менее, основным методом для формирования октаэдрических вольфрамовых кластерных комплексов с ядром $\{\text{W}_6\text{X}_8\}^{4+}$ (X = Cl, Br, I) также является высокотемпературный ампульный синтез, но в основном не из простых веществ. В литературе описаны следующие подходы: 1) диспропорционирование тетрагалогенидов вольфрама, WCl_4 и WBr_4 [41]; 2) восстановление высших галогенидов вольфрама различными восстановителями, например, алюминий, висмут и др. [39,40]; 3) синтез из простых веществ, в случае W_6Br_{12} ; 4) получение кластеров меньшей нуклеарности, термолит которых приводит к образованию октаэдрического ядра $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+}$, например, W_3I_{12} при $450\text{ }^\circ\text{C}$ превращается в $\text{W}_6\text{I}_{12} \cdot \text{I}_2$ [42].

На рисунке 1.2 представлена хронология публикаций, посвященных методам формирования октаэдрических ядер с хлоридными, бромидными и иодидными μ_3 -лигандами.

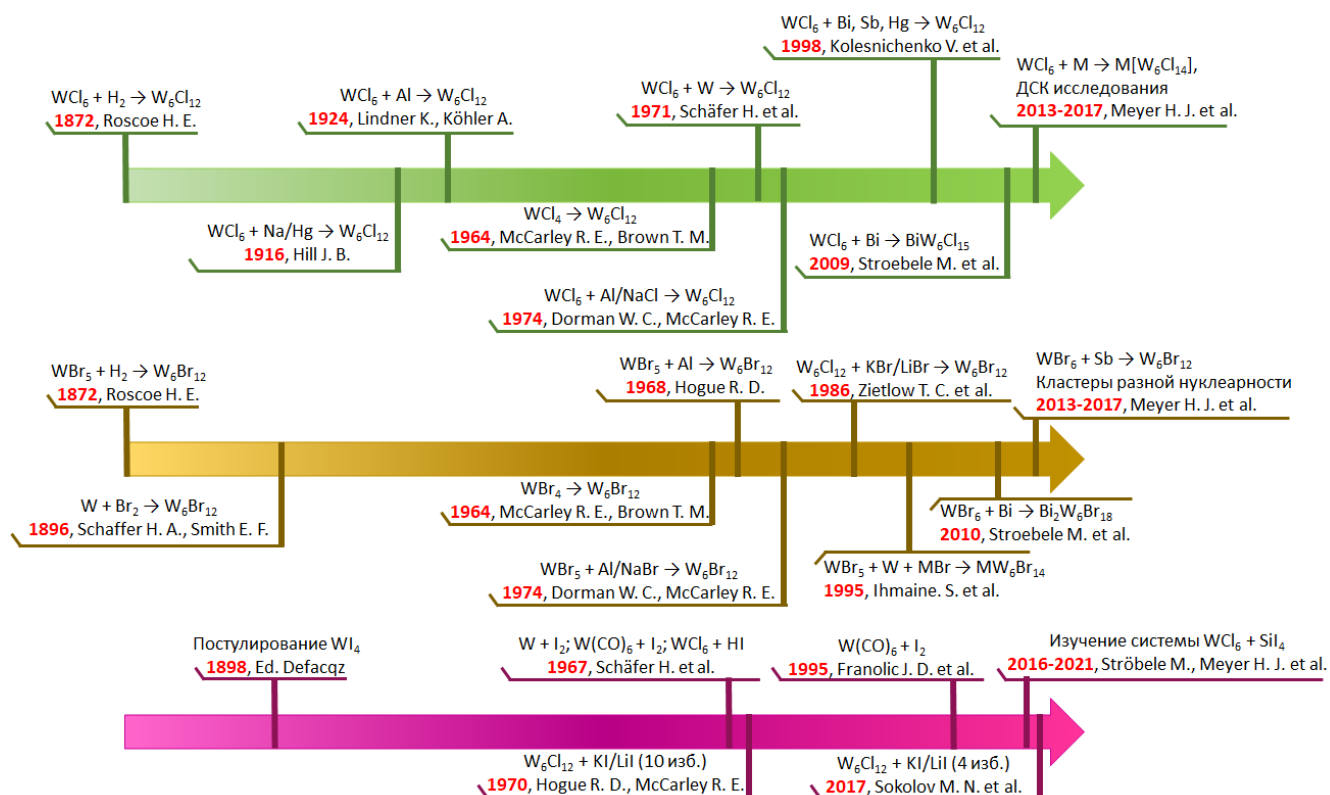


Рис. 1.2. Хронология последовательности событий в развитии методов синтеза галогенидных кластерных комплексов вольфрама с μ_3 -лигандами. Зеленая стрелка – хлоридное ядро, коричневая – бромидное ядро, розовая – иодидное ядро.

1.2. Синтез хлоридных кластерных комплексов вольфрама с ядром $\{W_6Cl_8\}^{4+}$

1.2.1. Ранние работы до 1974 года

Первое упоминание о галогенидах вольфрама (II) зафиксировано в работе Roscoe H. E. [34]. Автор осуществил восстановление гексахлорида вольфрама в токе водорода, в результате чего образуется светло-серый аморфный порошок хлорида вольфрама (II). Автор отмечает, что соединение неустойчиво на воздухе, растворяется в воде в небольших количествах с образованием раствора коричневой окраски, а большая часть постепенно разлагается до оксида вольфрама (IV) и соляной кислоты с медленным выделением водорода. Позже Lindner K. и Köhler A. показали, что хлорид вольфрама (II) может быть получен восстановлением WCl_6 с помощью алюминиевой пудры с выходом 12-20%, магний и цинк показали себя хуже в этой реакции [43]. Кроме того, авторы ставят под сомнение результаты восстановления WCl_6 водородом, полученные Roscoe H. E., поскольку им не удалось их воспроизвести. Восстановление гексахлорида вольфрама электрохимически на угольных электродах не дало никаких результатов, из-за его плохой проводимости. Стоит отметить, что метод Roscoe H. E. все же был

воспроизведен для получения W_6Cl_{12} в работе “Über die Dichten von Chloriden des Urans, Wolfram und Molybdän.” [44]. Выход составил 10-20%. В качестве восстановителя также использовали амальгаму натрия: из 150 г гексахлорида вольфрама можно получить 12 г вещества в виде желтых игольчатых кристаллов $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot nH_2O$ (выход ~ 11%) [45].

В большей степени получил распространение способ диспропорционирования WCl_4 , предложенный McCarley R.E. и Brown T.M. [41]. Тетрахлорид вольфрама получали восстановлением WCl_6 алюминиевой фольгой в двухзонной печи 225/475 °С в течение 48 часов (в горячей зоне алюминиевая фольга) (уравнение реакции 4). Тетрахлорид вольфрама образуется в холодном конце ампулы. Избыток WCl_6 и $AlCl_3$ отделяют возгонкой при 225 °С. Выход составил 100% в пересчете на алюминий, однако для полного протекания реакции требуется избыток WCl_6 , в пересчёте на источник вольфрама выход реакции составил 92%. Далее полученный хлорид вольфрама (IV) нагревают в запаянной вакуумированной ампуле при 450-500 °С, при этом протекает реакция диспропорционирования на W_6Cl_{12} и WCl_5 (уравнение реакции 5). Две трети вещества расходуется на образование побочного продукта пентахлорида вольфрама. Общий выход в пересчете на WCl_6 составил 31%. Тем не менее, этот метод активно использовался, так как он позволяет получить W_6Cl_{12} высокой чистоты [15,39].



В 1971 году Schäfer H. и коллеги опубликовали метод формирования кластерного ядра $\{W_6Cl_8\}^{4+}$ восстановлением WCl_6 порошком металлического вольфрама [38]. В кварцевую трубку загружают две порции вольфрама. Первую часть превращают в гексахлорид вольфрама продуванием током хлора (уравнение реакции 6), вторая часть используется для восстановления (избыток W примерно 13%). После реакции хлор из системы вытесняют азотом, трубку вакуумируют и запаивают. Запаянную ампулу располагают диагонально и нагревают в течение 7 дней в температурном градиенте 530 °С (WCl_6)/750 °С (низ ампулы, порошок W) (уравнение реакции 7). Кластерный комплекс образуется в более холодной зоне, летучие примеси отделяют сублимацией в течение 24 часов в температурном градиенте 20/530 °С. Выделяют кластерный комплекс кипячением в концентрированной соляной кислоте в виде кислоты $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot nH_2O$ (уравнение реакции 8). Выход составил 65%, что являлось существенным прогрессом по сравнению с предыдущими работами.



Позже Ehrlich G. M. и коллеги модифицировали данный метод, они проводили реакцию в специальных изогнутых кварцевых ампулах (рис. 1.3), сократив время реакции до трех дней, но при этом существенно снизился выход, до 35% [46]. Однако авторы считают, что это оправдано относительно низкой стоимостью реагентов. Метод позволяет получать 16,5 г W_6Cl_{12} одновременно.

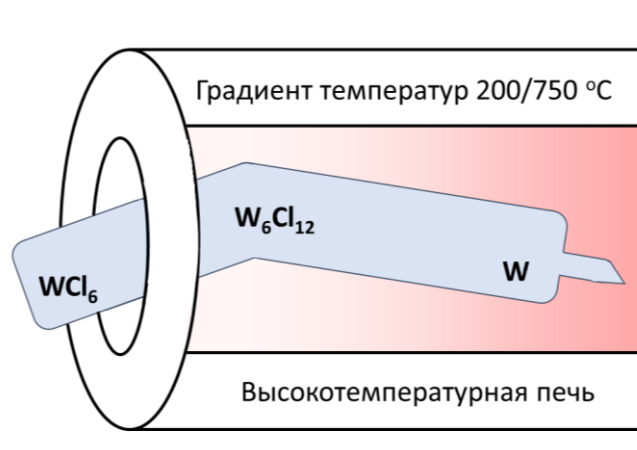


Рис. 1.3. Демонстрация положения изогнутой ампулы вольфрама в трубчатой печи с градиентом температур 200/750 °С. Металлический вольфрам располагают в горячей зоне 750 °С. Конец ампулы с WCl_6 располагают вне печи и задвигают в печь постепенно, чтобы избыточное давление паров не привело к взрыву.

Несомненно, вышеописанные методы имеют свои недостатки. Для метода диспропорционирования требуется получать галогениды промежуточных степеней окисления. Восстановление WCl_6 металлическим вольфрамом является длительным процессом и требует использования специфических изогнутых ампул, хотя кластерный комплекс образуется с хорошим выходом и в больших количествах. Использование амальгамы не желательно, в виду её токсичности. В случае метода восстановления WCl_6 алюминием, требуется тщательно контролировать условия реакции, так как избыточное давление хлорида алюминия может привести к взрыву. Чтобы решить последнюю проблему и избежать образования избыточного давления, Dorman W.C. и McCarley R. E. предложили проводить восстановление в присутствии тетрахлооралюмината натрия [47]. Соотношение реагентов брали согласно уравнению реакции 9.



Хлорида натрия добавляют столько, чтобы по окончании реакции количество $NaCl$ не превышало 10-20% образовавшегося хлорида алюминия, поскольку избыток хлорида натрия приводит к уменьшению выхода реакции. Также остается неясным почему выход вольфрамовых комплексов ниже молибденовых аналогов – около 50% вместо 90%. Авторы предполагают, что для образования вольфрамовых кластерных комплексов требуется преодолеть более высокий

кинетический барьер, в сравнении с молибденовыми аналогами. Об этом свидетельствует более высокая температура реакции для достижения существенного выхода вольфрамовых кластерных комплексов (550 °С вместо 450 °С). Однако повышение температуры выше 550 °С приводит к низким выходам, вероятно, из-за разложения кластерного ядра. При проведении реакции ниже 450 °С не наблюдается остатков непрореагировавшего металлического алюминия. Это свидетельствует о том, что прошло полное восстановление W^{6+} до W^{2+} , но формирование кластерного ядра $\{W_6Cl_8\}^{4+}$ является более медленным процессом. Авторы предполагают, что если это действительно так, то из расплавов солей могут быть выделены другие интересные соединения.

1.2.2. Восстановление WCl_6 висмутом, сурьмой, ртутью

С 1974 года долгое время не разрабатывали новые подходы формирования ядра октаэдрических вольфрамовых кластерных комплексов. Ученые использовали существующие методы и направили свои силы на изучение строения, химических свойств, электрохимии и люминесценции кластерных комплексов вольфрама. Пока в 1998 году Kolesnichenko V. и Messerle L. не предложили использовать в качестве восстановителя хлорида вольфрама (VI) нетрадиционные мягкие восстановители, такие как висмут, ртуть и сурьма [40].

В своей работе авторы показали, что висмут и ртуть являются эффективными восстановителями гексахлорида вольфрама для формирования кластерного ядра $\{W_6Cl_8\}^{4+}$ высокотемпературным ампульным методом при 350 °С, что является относительно низкой температурой и позволяет использовать обычные стеклянные ампулы. Выход хлорида вольфрама (II), очищенного перекристаллизацией из соляной кислоты с последующим термолизом в вакууме, составил 85% и 73% для Bi и Hg, соответственно. Также они показали неэффективность сурьмы как восстановителя, так как выход W_6Cl_{12} составил только 31% из-за образования фазы, которая не растворяется в кипящей концентрированной соляной кислоте. Эту проблему решили добавлением хлорида калия в реакционную смесь для высокотемпературного ампульного синтеза, что привело к значительному увеличению выхода до 79%. В тоже время добавление хлорида лития в систему с сурьмой значительно ухудшает выход целевого продукта, он образуется только в следовых количествах. Изучалось также влияние солей щелочных металлов на систему с висмутом. Добавление NaCl приводит к уменьшению выхода с 85% до 46%, в то же время добавление KCl не влияет на выход реакции. Ранее подобное влияние натрия было замечено при восстановлении алюминием [47], однако причины до сих пор не ясны, требуются дальнейшие исследования.

Другой факт, на который обратили внимание Kolesnichenko V. и Messerle L., заключается в том, что при восстановлении гексахлорида вольфрама висмутом, вместо желтого дихлорида

вольфрама, образуется красно-коричневая кристаллическая фаза, содержащая висмут. Позже в 2009 году Ströbele M. и сотрудники под руководством Meyer H.-J. в своих работах показали, что в результате высокотемпературного ампульного синтеза образуется новое кластерное соединение $\text{BiW}_6\text{Cl}_{15}$, которое существует в виде двух модификаций $(\text{BiCl})[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$ (уравнение реакции 10) и $(\text{BiCl}_2)[\text{W}_6\text{Cl}_{13}]$ [48].



Полиморфная модификация $(\text{BiCl})[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$ содержит ионы $(\text{BiCl})^{2+}$ и $[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, которые повторяют мотив ионов натрия и хлора в структуре NaCl . Висмут координируется семью атомами хлора, из которых шесть являются внешними атомами хлора шести различных частиц $[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, длина связей $\text{Bi}-\text{Cl}^a$ составляет 2,764-3,097 Å. Дополнительно висмут имеет терминальный атом хлора с короткой связью $\text{Bi}-\text{Cl}$ равной 2,489 Å. Поэтому формулу приводят как $(\text{BiCl})[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$. Кристаллическая структура другой модификации $(\text{BiCl}_2)[\text{W}_6\text{Cl}_{13}]$ сильно отличается [49]. В ней кластерные комплексы связаны друг с другом в цепочку через внешние лиганды Cl^a в *транс*-положении $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4\text{Cl}^{a-a/2}]$ или $[\text{W}_6\text{Cl}_{13}]^-$ (рис. 1.4). Полимерные цепочки направлены вдоль кристаллографической оси *c*. Оставшиеся четыре внешних атома хлора кластерного комплекса $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_4\text{Cl}^{a-a/2}]$ связаны с четырьмя различными атомами висмута. Длина связей $\text{Bi}-\text{Cl}^a$ составляет 2,788-3,107 Å, что незначительно длиннее, чем в модификации $(\text{BiCl})[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$. Кроме того, к висмуту дополнительно координированы два терминальных атома хлора, длины связей $\text{Bi}-\text{Cl}$ равны 2,441 и 2,459 Å. Эти короткие контакты создают значительно более сильные ковалентные взаимодействия, что отражено в формуле как $(\text{BiCl}_2)^+$. Таким образом, в этой модификации висмут координирован всего с шестью атомами хлора.

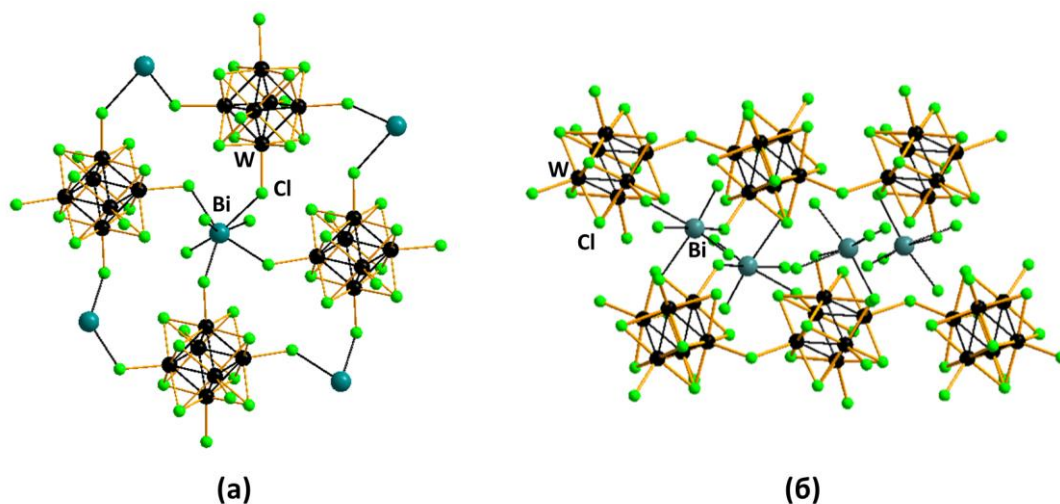
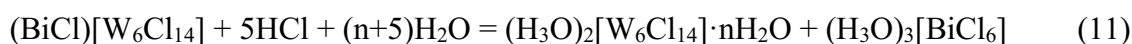


Рис. 1.4. Строение $\text{BiW}_6\text{Cl}_{15}$. Модификация $(\text{BiCl})[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$, содержащая ионы $(\text{BiCl})^{2+}$ и $[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ (а). Модификация $(\text{BiCl}_2)[\text{W}_6\text{Cl}_{13}]$, содержащая цепочки из кластерных комплексов (б).

Авторы отмечают, что $(\text{BiCl})[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$ растворяется в кипящей концентрированной соляной кислоте, а при охлаждении раствора кластерный комплекс выкристаллизовывается в виде кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (уравнение реакции 11). Однако ничего не сказано про реакционную способность $(\text{BiCl}_2)[\text{W}_6\text{Cl}_{13}]$. Не ясно, может ли полимер также растворяться в соляной кислоте с образованием «кластерной кислоты». Возможно, именно образование цепочечной модификации для вольфрамовых кластерных комплексов приводит к более низким выходам, в сравнении с молибденом.



Аналогичное соединение с висмутом для молибдена было зафиксировано только в виде $(\text{BiCl})[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$, который образуется в ходе диспропорционирования MoCl_3 в присутствии BiCl_3 при $550\text{ }^\circ\text{C}$ [50]. Авторы отметили, что при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ это соединение не образуется. Возможно, при повышенной температуре образуется цепочечный полимер, поскольку есть примеры образования цепочечных полимеров для молибдена при $700\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ (уравнения реакций 12, 13) [51–54].



В случае вольфрама высокотемпературным ампульным методом был получен полимер $\text{Ag}[\text{W}_6\text{Cl}_{13}]$ взаимодействием стехиометрических количеств AgCl и W_6Cl_{12} при $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ [55]. Авторы предполагают также образование триклинных фаз $\text{A}[\text{W}_6\text{Cl}_{13}]$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$), однако их строение не удалось подтвердить из-за плохого качества кристаллов. Важно отметить, что образование цепочечных соединений вольфрама наблюдали при более низких температурах в сравнении с молибденом. Все перечисленные соединения являются изотипными, кристаллизуются в пространственной группе $\text{P } \bar{1}$, катион металла A^+ имеет тетраэдрическое окружение.

Эти примеры наталкивают на мысль, что катионы металлов малого размера в тетраэдрическом окружении такие как Li^+ ($0,73\text{ \AA}$), Na^+ ($1,13\text{ \AA}$) и Ag^+ ($1,14\text{ \AA}$) способны стабилизировать цепочечную структуру. Для катиона калия в тетраэдрическом окружении радиус заметно больше и равен $1,51\text{ \AA}$ [56]. Вероятно, этим и обусловлено влияние катионов щелочных металлов на реакции восстановления WCl_6 . Поэтому присутствие солей лития и натрия приводили к низкому выходу кластерного комплекса в дискретном виде $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а солей калия к увеличению [40,47]. Вероятно, в случае с молибденом это влияние катиона не проявляется, из-за более высоких температур образования цепочечных фаз от $700\text{ }^\circ\text{C}$ и выше. Непременно эта теория требует проверки экспериментом.

1.2.3. Восстановление WCl_6 3d металлами, фосфором и свинцом

Помимо восстановления WCl_6 висмутом группа ученых из Тюбингенского университета под руководством Meyer H.-J. исследовала множество систем восстановления гексахлорида вольфрама различными восстановителями, такими как красный фосфор [57], железо [58–60], кобальт [58,61], марганец [62], никель [63], медь [64] и свинец [65].

Восстановление WCl_6 d-элементами третьего периода (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) изучили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), для этого использовали специальные газонепроницаемые золотые тигли (рис. 1.5). Чтобы определить образование каких фаз соответствуют наблюдаемым термическим эффектам на кривой ДСК, реакции проводили в вакуумированных запаянных ампулах при соответствующих условиях. Содержимое ампулы исследовали с помощью рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов. Этот подход позволил показать, что восстановление W^{6+} до W^{2+} протекает через образование каскада соединений.

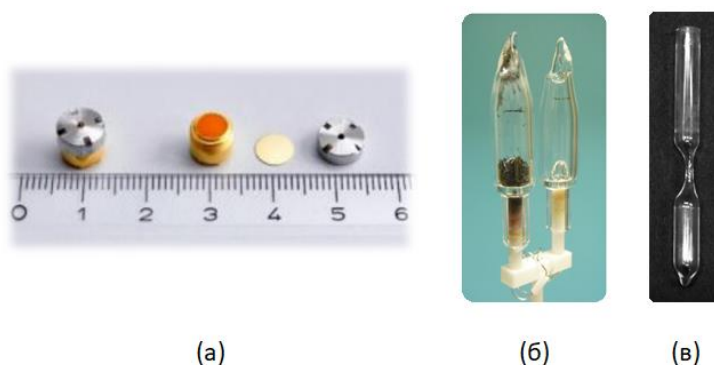


Рис. 1.5. а) герметичные золотые тигли для ДСК анализа; б) запаянные кварцевые ампулы для ДТА анализа; в) кварцевая ампула для проведения синтеза в высокотемпературной печи [63].

Стоит отметить, что гексахлорид вольфрама существует в виде двух полиморфных модификаций α - WCl_6 и β - WCl_6 на основе гексагональной плотнейшей упаковки хлорид ионов, с различным расположением атомов вольфрама в октаэдрических пустотах (рис. 1.6) [66]. Ромбоэдрический низкотемпературный α - WCl_6 при повышении температуры до $150\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в тригональный β - WCl_6 . В данном цикле работ использовали именно β -модификацию для изучения восстановления металлами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu). В ранних работах не указывалось, какую полиморфную модификацию WCl_6 использовали.

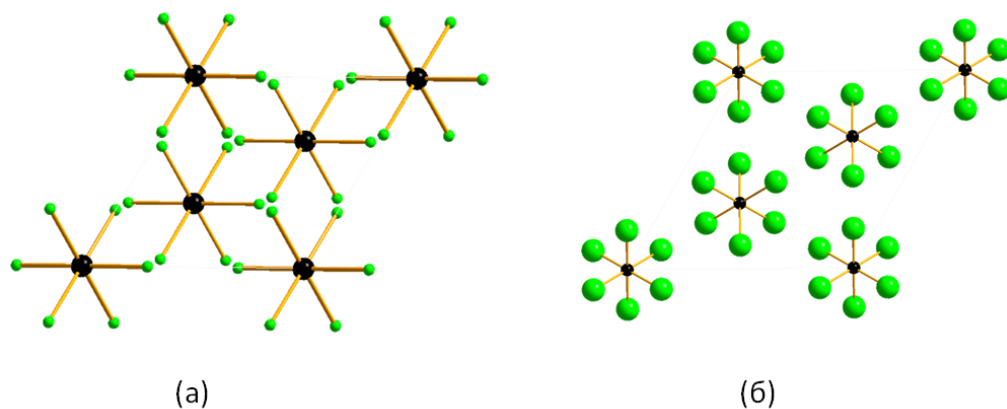


Рис. 1.6. Расположение молекул WCl_6 в кристаллографической плоскости ab в α -модификации, атомы хлора уменьшены для наглядности (а) [67]; расположение молекул WCl_6 в кристаллографической плоскости ab в β -модификации (б) [66]; атомы вольфрама черные, хлора зеленые.

В целом, картина схожая для всех перечисленных d-металлов, кроме меди. Реакция β -гексахлорида вольфрама и металла-восстановителя M (Mn, Fe, Co, Ni) начинается с перехода β - WCl_6 в α - WCl_6 с одновременным внедрением металла в слоистую структуру α - WCl_6 , при этом с повышением температуры последовательно образуются следующие фазы $M^{II}_xWCl_6$ ($0 < x < 0,1$; $W^{5+/6+}$), $M^{II}W_2Cl_{10}$ (W^{4+}), $M^{II}_2W_2Cl_{10}$ (W^{3+}), которые относятся к типу CdI_2 с гексагональной плотнейшей упаковкой (рис. 1.7). Атомы металлов занимают октаэдрические пустоты. Дальнейшее повышение температуры приводит к частичному высвобождению MCl_2 и изменению структуры на кубическую плотнейшую упаковку, тип $CdCl_2$. Установить точное строение этой фазы не удалось, в результате чего её обозначили как $(M,W)_{1-x}Cl_2$. Есть предположение, что эта фаза подобна фазам $MWCl_{10}$ и M_2WCl_{10} , только атомы металла дополнительно занимают октаэдрические пустоты. Другое предположение, что фаза $(M,W)_{1-x}Cl_2$ является следующим этапом кластеризации, например содержит трехъядерный кластерный анион $[W_3Cl_{13}]^{3-}$. Последний этап – это образование октаэдрического кластерного соединения $M^{II}[W_6Cl_{14}]$ (W^{2+}), которое изоструктурно хорошо известному соединению $Pb[Mo_6Cl_{14}]$, в нём катионы и анионы расположены по типу $NaCl$ [68] (рис. 1.8 (а)). При восстановлении марганцем отсутствует фаза $M_2W_2Cl_{10}$. В случае никеля было зафиксировано только образование высокотемпературных фаз $(M,W)_{1-x}Cl_2$ и $M^{II}[W_6Cl_{14}]$.

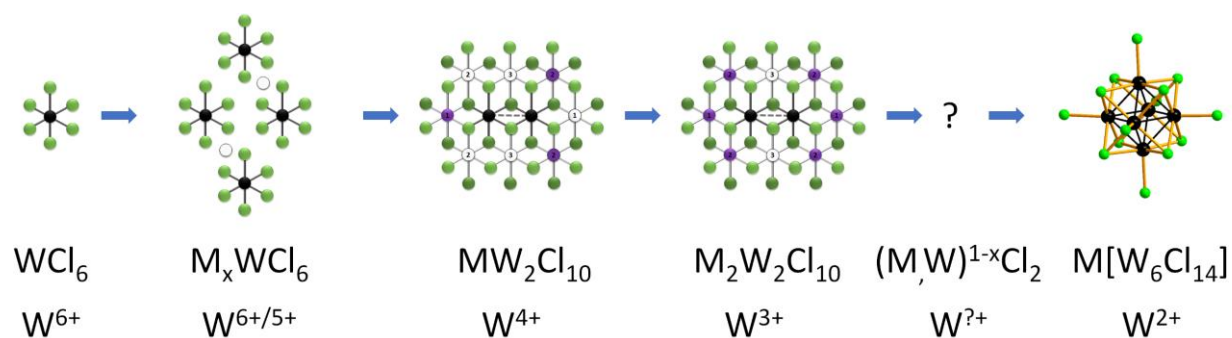


Рис. 1.7. Схема протекающего каскада реакций при восстановлении WCl_6 d-металлами (Mn, Fe, Co, Ni).

Черным изображен вольфрам, зеленым – хлор, фиолетовым – металл, белым – возможная позиция металла.

Медь восстанавливается до $Cu(I)$, что приводит к значительным отличиям. Восстановление протекает через образование целого ряда полиморфных модификаций $\alpha-Cu_xWCl_6$, $\beta-Cu_xWCl_6$, $\gamma-Cu_xWCl_6$, $\alpha-Cu_2W_2Cl_{10}$ и $\beta-Cu_2W_2Cl_{10}$. В конечном итоге образуется кластерное соединение $Cu_2[W_6Cl_{14}]$. Соль $Cu_2[W_6Cl_{14}]$ изоструктурна известному $Cu_2[W_6Br_{14}]$ [69]. Атом меди имеет тригонально-плоскостную координацию с тремя терминальными хлоридными лигандами независимых кластерных фрагментов $[W_6Cl_{14}]$ (рис. 1.8 (б, в))

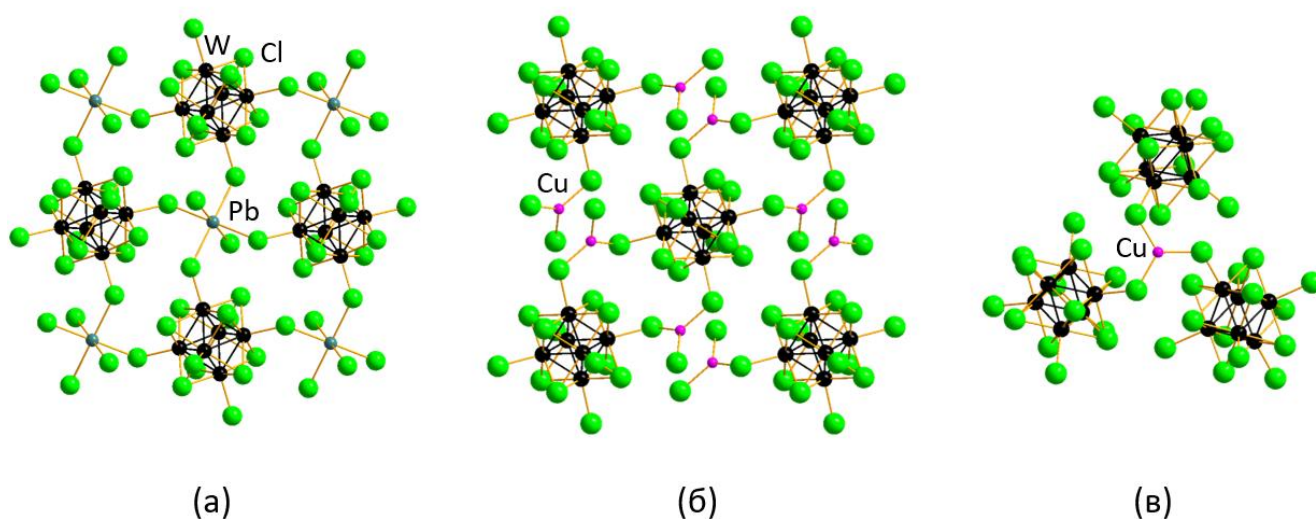


Рис. 1.8. Расположение октаэдрических кластерных анионов $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ и катионов свинца в кристаллографической плоскости ab в $Pb[Mo_6Cl_{14}]$ (а) [68]; кристаллическая структура $Cu_2[W_6Cl_{14}]$: кристаллографическая плоскость ac (б), окружение ионов меди (в) [69]. Атомы вольфрама черные, хлора зеленые, свинца бирюзовые, меди розовые.

Восстановление гексахлорида вольфрама свинцом также протекает через образование каскада фаз, однако отличия от других металлов заметны уже на первом этапе, когда образуется фаза $Pb_{0.5}WCl_6$ с большей степенью включения металла-восстановителя (рис. 1.9). Затем при

температуре 170 °C образуется PbW_2Cl_{10} . Также в системе со свинцом образуются трехъядерные кластерные комплексы $Pb_{1.5}[W_3Cl_{13}]$, $Pb_2Cl[W_3Cl_{13}]$. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию $Pb[W_6Cl_{14}]$, с последующим высвобождением хлорида свинца и образованием W_6Cl_{12} . Отличное поведение свинца в первую очередь обусловлено тем, что свинец является р – элементом. Кроме того, ион свинца обладает бóльшим ионным радиусом 0,133 нм (Pb^{2+}) в сравнении с другими ионами металлов 0,097 нм (Mn^{2+}), 0,092 нм (Fe^{2+}), 0,089 нм (Co^{2+}) и 0,083 нм (Ni^{2+}) (приведены значения ионных радиусов в октаэдрическом окружении [56]).

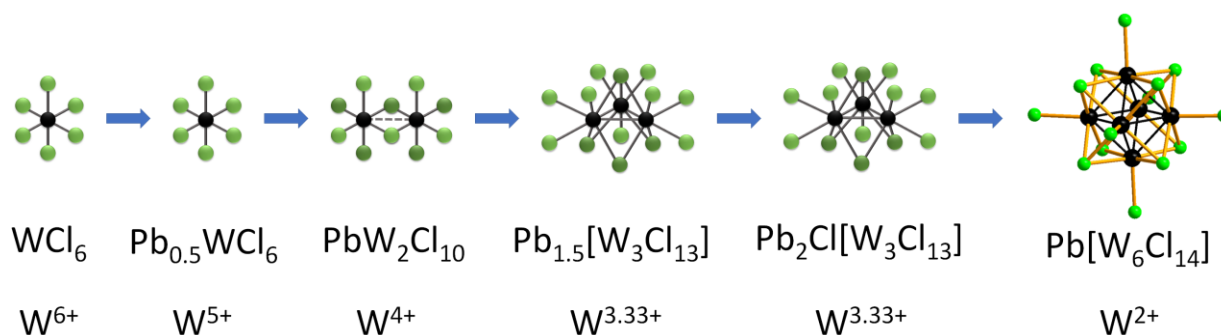


Рис. 1.9. Схема восстановления WCl_6 свинцом. Черным изображен вольфрам, зеленым – хлор.

Эффективными восстановителями для формирования кластерного ядра $\{W_6Cl_8\}^{4+}$ являются висмут и сурьма (в присутствии KCl) [40]. К сожалению, детального изучения систем $Bi-W-Cl$, $Sb-W-Cl$ с помощью ДСК анализа не проводилось, ДСК исследование есть только для системы $Sb-W-Br$, которое будет описано в разделе, посвященном синтезу бромидных кластерных комплексов. Еще одним элементом пятой группы, которым восстанавливали WCl_6 , является фосфор. Однако при восстановлении WCl_6 красным фосфором при 370 °C образуется кластерный комплекс, не содержащий октаэдрического ядра $W_6P_2Cl_{17}$ с выходом 95% (оценка по РФА) (рис. 1.10). Увеличение температуры реакции до 500 °C приводит к образованию комплекса $W_4(P_2Cl)Cl_{10}$ с выходом 95% (оценка по РФА). Особенностью этого комплекса является то, что атомы вольфрама, собранные в квадрат, координируются μ_4-P_2Cl лигандом [57].

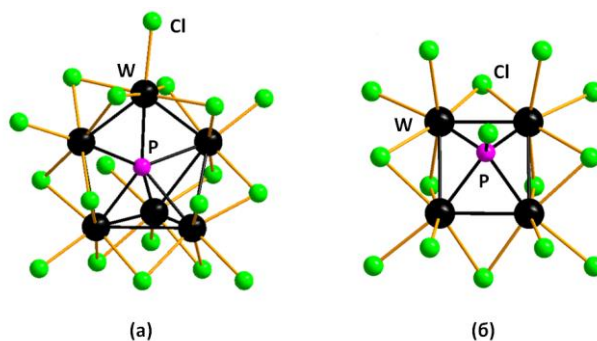


Рис. 1.10. Строение кластерных комплексов $W_6P_2Cl_{17}$ (а) и $W_4(P_2Cl)Cl_{10}$ (б). Черным изображен вольфрам, зеленым – хлор, розовым - фосфор.

1.2.4. Обобщение данных о методах синтеза $\{W_6Cl_8\}^{4+}$

История развития методов синтеза хлоридных кластерных комплексов насчитывает около 150 лет. За этот период был пройден путь от заявления о существовании хлорида вольфрама (II) и подтверждения его кластерной природы до получения веществ с высокими выходами вплоть до 90% и детального изучения процессов восстановления. В качестве исходного соединения в основном использовали гексахлорид вольфрама, а вот с агентами восстановителями учёные вдоволь поэкспериментировали. Как описано выше, формирование ядра $\{W_6Cl_8\}^{4+}$ протекает при восстановлении различными металлами (Bi, Sb, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb, W, Al, Na/Hg). На сегодняшний день для получения октаэдрических кластерных комплексов предпочтительно используют метод восстановления WCl_6 висмутом, поскольку он довольно быстрый, формирование ядра занимает не больше суток, кроме того для этой системы описан эффективный способ выделения кластерного комплекса в виде кислоты $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot nH_2O$ с высоким выходом 85%. Особенно впечатляет то, что реализовали изучение систем восстановления с помощью комбинированного подхода ДСК/ДТА с рентгеновскими методами, что позволило открыть множество метастабильных фаз, образующихся в ходе восстановления, и глубже погрузиться в процессы, протекающие в реакционной смеси. Конечно, у этого подхода есть свои ограничения, например, нельзя зафиксировать процессы, протекающие со слабыми тепловыми эффектами. Тем не менее, он позволил более прицельно подбирать условия синтеза, что эффективнее слепого метода, когда приходится готовить множество ампул и проводить реакции в широком диапазоне температур с небольшим шагом.

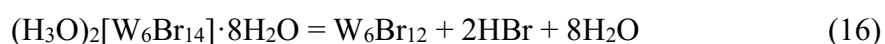
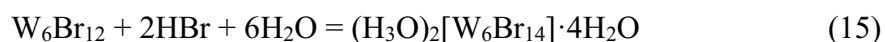
1.3. Синтез бромидных кластерных комплексов вольфрама с ядром $\{W_6Br_8\}^{4+}$

В литературе представлены три основных подхода формирования бромидного кластерного ядра: 1) восстановление высших галогенидов WBr_5 или WBr_6 различными восстановителями такими как водород [34,70], вольфрам [71], алюминий [39,47,72], а также висмут [73], сурьма [59,74], красный фосфор [75], которые использовали для восстановления WBr_6 в группе Meyer H.-J.; 2) взаимодействие простых веществ вольфрама и брома, которое впервые было предложено в работе Schäfer H.A. 1896 года [15,36,76] и находит последователей в современности [35,77]; 3) диспропорционирование WBr_4 , описанное Brown T.M. в его диссертации 1963 [78] и работе 1964 года [41]. Кроме того, описан синтез бромидных кластерных комплексов в результате замены внешних и внутренних хлоридных лигандов полимерного W_6Cl_{12} в расплаве солей LiBr/KBr (20 кратный избыток, соотношение 40:60) при 350 °C [7]. Широкого распространения данный метод не получил.

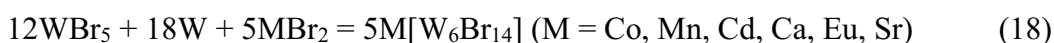
1.3.1. Восстановление высших бромидов вольфрама

Первое, что стоит отметить, это то что значительно меньше изучено систем восстановления высших бромидов вольфрама в сравнении с WCl_6 . Также как и дихлорид вольфрама, дибромид вольфрама впервые упоминается в работе Roscoe H.E. Автор взаимодействием вольфрама с парами брома получил пентабромид вольфрама, который далее восстановил в токе водорода при $350\text{ }^\circ\text{C}$, в результате чего образовался иссиня-чёрный бархатистый порошок W_6Br_{12} , загрязненный металлическим вольфрамом и высшими галогенидами [34]. Этот метод позже модифицировали Emeléus H.J. и Gutmann V.B [70]. Они провели восстановление WBr_5 водородом при $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$, получили чистый дибромид вольфрама в виде зеленовато-желтого порошка. Температура восстановления не должна превышать $500\text{ }^\circ\text{C}$, чтобы избежать образования металлического вольфрама. От примеси оставшихся высших галогенидов вольфрама избавились выдерживанием реакционной смеси в токе азота при $550\text{ }^\circ\text{C}$. Выход реакции восстановления водородом WBr_5 в работах не указан.

В своей диссертации Hogue R. D. ссылается на тезисы Murray G.A., в которых описывается восстановление пентабромида вольфрама алюминием до диббромида вольфрама при помощи печей с температурным градиентом, и указывает, что восстановление WBr_5 алюминием проводят в течение 5 дней в температурном градиенте $475\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$ (уравнение реакции 14). Продукт загрязнен металлическим вольфрамом, поэтому его очищают последующим растворением в горячей смеси этанола и концентрированной бромистоводородной кислоты в соотношении 1:1. Раствор фильтруют от нерастворимых примесей и упаривают в динамическом вакууме. Полученный оранжевый порошок растворяют в воде, снова упаривают, получают желтый осадок $W_6Br_{12}\cdot 2H_2O$, который затем разлагают в динамическом вакууме при $350\text{ }^\circ\text{C}$ до W_6Br_{12} (выход реакции не указан) (уравнения реакций 15 и 16) [39,72]. Поскольку при восстановлении алюминием образуется избыточное давление ($t_{\text{кип. AlBr}_3} = 263\text{ }^\circ\text{C}$), Dorman W.C. и McCarley R. E. проводили восстановление при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии NaBr. Поведение данной системы было аналогично восстановлению WCl_6 алюминием в присутствии NaCl, что подробно описано в разделе «синтез хлоридных кластерных комплексов вольфрама с ядром $\{W_6Cl_8\}^{4+}$ ». Кластерный комплекс выделили в виде кислоты $(H_3O)_2[W_6Br_{14}]\cdot 4H_2O$ с выходом 45%, что значительно ниже, чем для молибденового аналога, который образуется с выходом 96%. W_6Br_{12} получали разложением «кластерной кислоты» при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в динамическом вакууме.



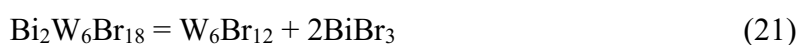
Ihmaine S. и коллеги в 1995 году получили две серии трёхкомпонентных солей $M^I_2[W_6Br_{14}]$ ($M^I = Li, Cu$) и $M^{II}[W_6Br_{14}]$ ($M^{II} = Co, Mn, Cd, Ca, Eu, Sr$) высокотемпературным ампульным методом при 700-800 °С из стехиометрических количеств WBr_5 , W и соответствующего бромида металла (уравнения реакций 17 и 18) [71]. Полученные соединения изоструктурны молибденовым хлоридным аналогам, ионы $[W_6Br_{14}]^{2-}$ и ионы металла соответствуют расположению атомов в структуре типа NaCl. Точные условия и выходы реакций не указаны, т.к. главным образом работа направлена на поиск новых соединений и изучение их кристаллической структуры. Поэтому сложно сделать вывод об эффективности металлического вольфрама в реакциях восстановления пентабромида вольфрама для получения солей бромидных кластерных комплексов вольфрама.



Эффективными восстановителями WCl_6 для формирования хлоридного кластерного ядра $\{W_6Cl_8\}^{4+}$ показали себя элементы пятой группы, а именно сурьма в присутствии хлорида калия и висмут [40]. Ströbele M. и сотрудники перенесли это знание на систему восстановления гексабромида вольфрама [59,73,74,79,80]. WBr_6 не доступен коммерчески, поэтому его получали взаимодействием гексакарбонила вольфрама и брома (выход 98%) (уравнение реакции 19) [73,80].



Как выяснилось, взаимодействие гексабромида вольфрама с металлическим висмутом при 350 °С в вакуумированной запаянной ампуле приводит к образованию соединения состава $Bi_2W_6Br_{18}$ (уравнение реакции 20) [73]. С повышением температуры до 370 °С это соединение медленно разлагается на W_6Br_{12} и $BiBr_3$ (уравнение реакции 21), таким образом можно очистить кластерный полимер от соли висмута сублимацией $BiBr_3$ в холодную зону ампулы. Кроме того, соединение $Bi_2W_6Br_{18}$ растворимо в кипящей концентрированной бромистоводородной кислоте, при охлаждении из раствора которой выкристаллизовываются коричневатые кристаллы $(H_3O)_2[W_6Br_{14}] \cdot 4H_2O$ (уравнение реакции 22). Коричневый цвет, вероятно, свидетельствует о возможных примесях, поскольку в другой работе отмечают, что цвет кислоты жёлтый [35].



Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа определили, что соединение $Bi_2W_6Br_{18}$ может быть описано как $(BiBr_2)_2[\{W_6Br_{14}\}Br_6^a]$ (рис. 1.11). Кристаллическая структура

$(\text{BiBr}_2)_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ относится к типу CsCl, которая собрана из мотивов $(\text{Bi}_2\text{Br}_{10})$ и кластерных единиц $\{\text{W}_6\text{Br}_8\}$. Мотив $\text{Bi}_2\text{Br}_{10}$ можно представить как два сильно искаженных октаэдра из атомов брома с одним общим ребром, в центре каждого октаэдра находится атом висмута. Каждый атом висмута имеет две коротких связи Bi-Br: концевая 2,613 Å и мостиковая с другим висмутом 2,659 Å. Остальные связи мостиковые с внешним лигандом Br^a значительно длиннее 2,903 – 3,095 Å, что отражается в формуле как $(\text{BiBr}_2)^+$. Интересно, что продукт $(\text{BiBr}_2)_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ сильно отличается от продуктов, полученных в результате восстановления WCl_6 висмутом: $(\text{BiCl})[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$ с мотивом расположения катионов и анионов по типу NaCl и $(\text{BiCl}_2)[\text{W}_6\text{Cl}_{13}]$, который содержит цепочки из кластерных комплексов. Другое отличие хлоридной и бромидной систем при восстановлении висмутом состоит в том, что $\text{BiW}_6\text{Cl}_{15}$ стабилен только до 340 °С, а дальнейшее его нагревание выше 350 °С приводит к разложению соединения, при чём протекает реакция образовавшихся продуктов с кварцевой ампулой. Для выделения W_6Cl_{12} требуется очистка через перекристаллизацию в концентрированной соляной кислоте с дальнейшим отжигом.

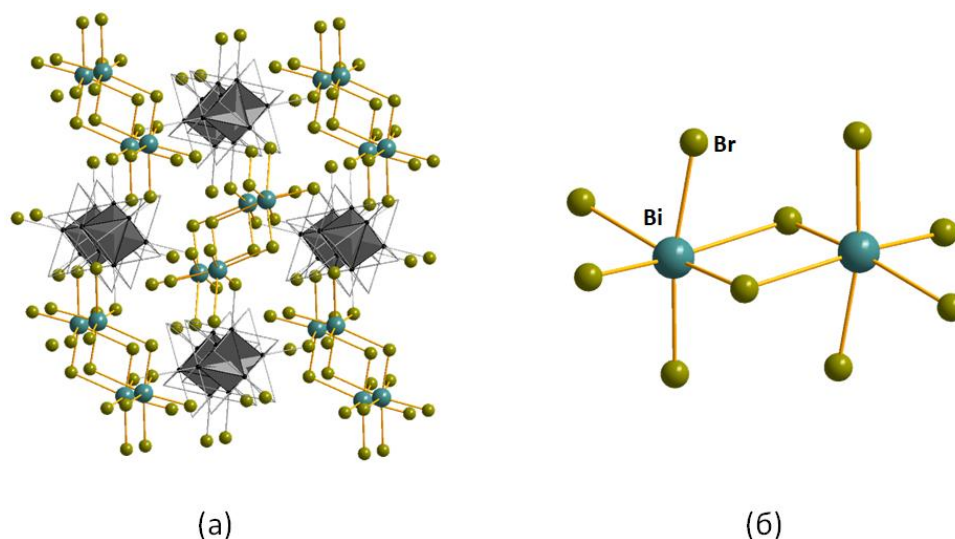


Рис. 1.11. Кристаллическая структура $(\text{BiBr}_2)_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$, относящаяся к типу CsCl (а), строение мотива $(\text{Bi}_2\text{Br}_{10})$ (б).

Система Sb-W-Br была изучена с помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА) (рис. 1.12). Авторы выявили, что восстановление до октаэдрических кластерных комплексов протекает через каскад реакций, в результате которых образуются метастабильные соединения с меньшей нуклеарностью. ДТА профиль для реакции WBr_6 с сурьмой демонстрирует шесть экзотермических эффектов. Первый эффект относится к образованию WBr_4 на 110 °С, за ним следуют два близких эффекта от образования $\text{W}_4\text{Br}_{10} \cdot 2\text{SbBr}_3$ и W_4Br_{10} около 160 °С. Другие два близких экзоэффекта при 250 °С соответствуют $\text{W}_5\text{Br}_{12} \cdot \text{SbBr}_3$ и, вероятно,

W_5Br_{12} , точное строение которого установить не удалось. Конечный продукт W_6Br_{12} образуется выше $300\text{ }^\circ\text{C}$. Более маленькие кластеры термически лабильны, и наблюдается увеличение кластерной нуклеарности с ростом температуры реакции [59].

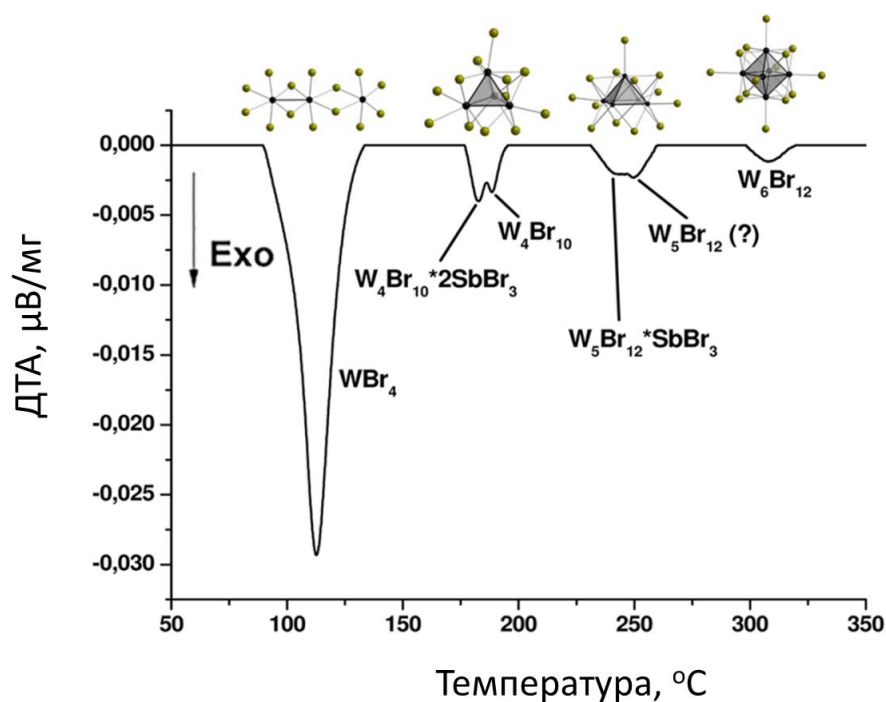
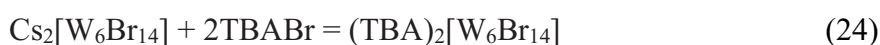


Рис. 1.12. Экзотермические эффекты на кривой ДТА для смеси β - WBr_6 и порошка сурьмы, нагрев проводили со скоростью $2\text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$. [59].

Именно метод восстановления сурьмой был адаптирован и использован для получения шестиядерных кластерных комплексов с целью дальнейшего изучения их химических и люминесцентных свойств [74]. Восстановление WBr_6 сурьмой проводили в присутствии бромиде цезия при $550\text{ }^\circ\text{C}$ (уравнение реакции 23). Побочный продукт, бромид сурьмы, отгоняют в холодный конец ампулы, выход $Cs_2[W_6Br_{14}]$ составил 75%. Продукт также содержит примеси W_6Br_{12} и Cs_2WBr_6 , которые не мешают в последующей реакции замены цезиевого катиона на тетрабутиламмониевый. Замену катиона цезия проводили в двухфазной смеси хлористого метилена и воды с помощью тетрабутиламмония бромистого (ТВАВr) (уравнение реакции 24). Выход $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ в реакции составил 58%. Суммарный выход кластерного комплекса $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ в пересчете на источник вольфрама $W(CO)_6$ составил 43%.



Красный фосфор также был опробован в качестве восстановителя гексабромида вольфрама. Система $WBr_6 - P$ была изучена с помощью методов ДСК и рентгенофазового анализа (рис. 1.13) [75]. На термограмме присутствуют четыре экзотермических сигнала

соответствующие образованию WBr_5 (75 °C), WBr_4 (120 °C), $W_4(PBr)Br_{10}$ (350 °C) и W_6Br_{12} (450 °C). Также есть один эндотермический эффект около 340 °C, который предположительно отнесли к образованию W_6PBr_{17} , аналогично W_6PCl_{17} в системе $WCl_6 - P$. Однако полученная порошковая рентгенограмма для фазы, образующейся при 340 °C, не соответствует W_6PCl_{17} , а также любому другому известному соединению с вольфрамом и бромом, поэтому вопрос о природе этого продукта остаётся открытым. Темно-зелёное вещество $W_4(PBr)Br_{10}$ изоструктурно $W_4(PCI)Cl_{10}$, но образуется при более низкой температуре (450 °C вместо 500 °C). Проведение реакции WBr_6 с красным фосфором при 500 °C приводит к образованию полимера октаэдрического кластерного комплекса W_6Br_{12} , что является отличительной чертой для бромидной системы (выход в работе не указан). Главный минус этой реакции – очень высокое избыточное давление PBr_3 .

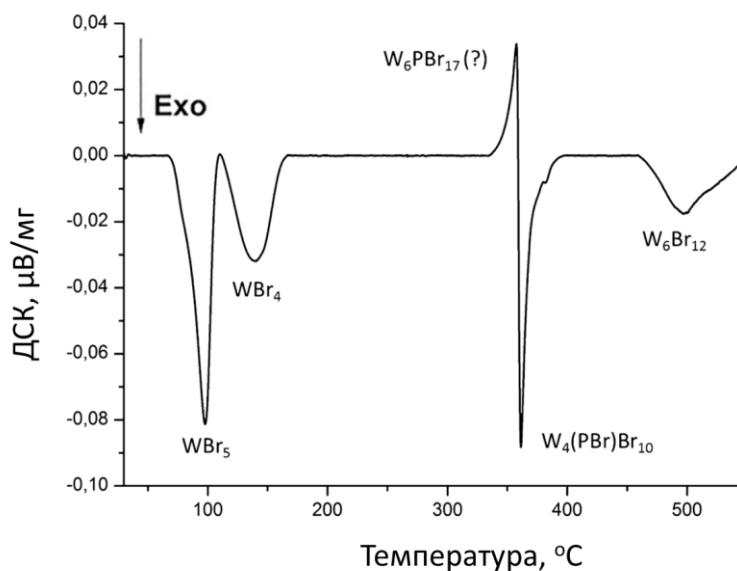


Рис. 1.13. Кривая ДСК для смеси β - WCl_6 и красного фосфора, нагрев проводили со скоростью $2 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ [75].

1.3.2. Взаимодействие простых веществ

Бромидное октаэдрическое кластерное ядро может быть сформировано высокотемпературным ампульным синтезом в результате взаимодействия простых веществ, металлического вольфрама и брома. Schäfer H.A. и Smith E.F. пропускали пары брома в токе азота над вольфрамом, нагретым горелкой Бунзена. Кварцевая трубка состояла из нескольких отделов (бусин). В результате реакции в первой бусине, самой близкой к вольфраму, образуется черный бархатистый осадок дибромид вольфрама, во второй бусине образуются сине-черные игольчатые кристаллы WBr_6 [76]. Позже Schäfer H.A. и коллеги показали, что W_6Br_{12} изоструктурен Mo_6Cl_{12} , тем самым подтвердили его кластерную природу. Строение, помимо рентгенофазового анализа, было подтверждено рентгеноструктурным анализом Zheng Y.-Q. и

коллегами в 1997 году [81]. Дибромид вольфрама Schäfer H.A и коллеги получили в ампуле в градиенте температур 760/560 °С из стехиометрических количеств простых веществ [15]. При этом синтез осуществляется в два этапа. На первом этапе порошок вольфрама и бром располагают в разных концах ампулы, конец с вольфрамом нагревают до 600 °С, с бромом до 40–50 °С. Примерно за один час весь бром реагирует с образованием WBr₅. На втором этапе создают градиент температур 760/560 °С, конец ампулы с вольфрамом нагревают до 760 °С. Реакцию проводят в течение 4 дней. W₆Br₁₂ образуется в зоне 560 °С в виде оливково-зеленых пластинчатых кристаллов [36]. Выход реакции в работе не указан, позже метод модифицировали Яровой С.С. и сотрудники, выход W₆Br₁₂ составил 67% [35]. Прямое взаимодействие простых веществ довольно удобный метод, поскольку не требуется использование инертной атмосферы, как в случае с чувствительными к влаге WBr₅ и WBr₆. Однако вольфрам очень медленно реагирует с бромом при температуре ниже 750 °С. В тоже время вещество W₆Br₁₂ стабильно только ниже 560 °С. Следовательно, реакция должна проводиться в двухзонной печи. В горячей зоне 750–760 °С протекают реакции 25 и 26:



Затем WBr₄ диспропорционирует на W₆Br₁₂ (WBr₂) и WBr₅ (уравнение реакции 27):



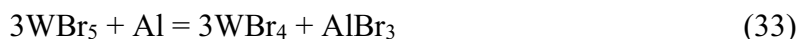
В холодной зоне 540–560 °С происходит конденсация W₆Br₁₂, а WBr₅ возвращается в реакцию.

Еще один пример получения бромидных кластерных комплексов из простых веществ – синтез натриевых солей [77]. Авторы вели работы по разработке одностадийного метода синтеза Na₂[W₆Br₁₄]. Для этого порошок вольфрама, бром и бромид натрия в стехиометрии 6 : 6 : 2 греют при 720 °С в течение двух дней (уравнения реакций 28 и 29). После охлаждения на стенках ампулы были обнаружены коричневые кристаллы окисленного кластерного комплекса Na[W₆Br₁₄] с низким выходом 5%. Согласно параметрам элементарной ячейки, данное соединение изоструктурно 22 электронному кластеру W₆Br₁₄, а также 23 электронному Ag[W₆Br₁₄], изотипично 24 электронному Cu₂[W₆Br₁₄]. Наблюдается закономерность, что увеличение электронов в кластере в ряду 22, 23, 24 приводит к укорочению связей W-W и удлинению связей W-Br (внешние и внутренние). Натриевая соль 24 электронного кластерного комплекса также была выделена из этой реакционной смеси, только потребовалось экстракция диглимом. Комплекс выделили в виде [Na(diglyme)₂]₂[W₆Br₁₄] с выходом 10% (уравнение реакции 30).



1.3.3. Диспропорционирование WBr₄

Третьим подходом по формированию бромидного кластерного ядра является метод диспропорционирования WBr₄ на твердый W₆Br₁₂ и газообразный WBr₅ при нагревании 450–500 °С аналогично хлоридной системе (уравнение реакции 31) [41]. Для полного удаления побочных продуктов высших галогенидов вольфрама требуется короткое прогревание до 600 °С [78]. Преимущество этого метода заключается в том, что образуется продукт W₆Br₁₂ высокой чистоты. К недостаткам относится выход ниже 30% и необходимость предварительного получения WBr₄. Тетрабромид вольфрама может быть получен из пентабромида вольфрама восстановлением вольфрамом или алюминием (уравнения реакций 32 и 33). Использование алюминия для синтеза тетрабромида вольфрама предпочтительно, поскольку реакция восстановления протекает в более мягких условиях с высоким выходом. А именно, в случае вольфрама градиент температур для проведения реакции 630/240 °С, длительность 10 дней, выход WBr₄ 10%. Для алюминия – градиент температур 475/225 °С, длительность 2 дня, выход WBr₄ 60–80%. В свою очередь WBr₅ получали взаимодействием простых веществ при нагревании (уравнение реакции 34), побочный продукт WBr₆ удаляли нагреванием при 250–300 °С в динамическом вакууме.



1.3.4. Обобщение данных о методах синтеза {W₆Br₈}⁴⁺

Из вышеописанного можно заключить, что для формирования октаэдрических хлоридных и бромидных кластерных ядер можно использовать общие подходы, такие как диспропорционирование WX₄ (X = Cl, Br) и восстановление высших галогенидов вольфрама. В целом, значительно меньше систем восстановления высших галогенидов изучено для бромидов вольфрама. Показано, что восстановление сурьмой протекает через образование четырех и пятиядерных кластерных комплексов. Не исключено, что подобная ситуация реализуется при восстановлении WCl₆ сурьмой, просто данная система еще не была изучена комбинацией методов ДСК/ДТА и рентгенофазового анализа. Исключительной особенностью бромидных кластерных комплексов является то, что их можно получить высокотемпературным ампульным

синтезом напрямую из простых веществ в стехиометрических количествах, выход W_6I_{12} в реакции равен 67%.

1.4. Синтез иодидных кластерных комплексов вольфрама с ядром $\{W_6I_8\}^{4+}$

1.4.1. Общий очерк ампульных методов синтеза комплексов с ядром $\{W_6I_8\}^{4+}$

Формирование иодидного ядра $\{W_6I_8\}^{4+}$ является непростой задачей, поскольку подходы, работающие на хлоридных и бромидных аналогах, неэффективны. Например, получение высокотемпературным ампульным методом кластерного полимера W_6I_{12} взаимодействием простых элементов возможно, но выход реакции не превышает нескольких процентов. Выход реакции такой низкий, поскольку она протекает очень медленно при температурах 500-600 °С, а выше температуру поднять нельзя, так как полимер W_6I_{12} начинает разлагаться при достижении 700 °С [15]. Подход восстановления высших иодидов вольфрама различными металлами также не осуществим, поскольку на сегодняшний день не известно иодидов вольфрама в степенях окисления W^{+5} , W^{+6} . Метод получения тетраиодида вольфрама WI_4 взаимодействием WTe_2 с элементарным иодом в соотношении 1:1 по молям высокотемпературным ампульным методом при 520 °С в течение 48 часов и структура WI_4 были опубликованы в 2016 году [82]. Однако воспроизвести эти результаты не удалось, поэтому предполагают, что за тетраиодид вольфрама ошибочно приняли новую модификацию $\delta\text{-TeI}_4$ [83].

Химики были вынуждены вести поиски альтернативных исходных соединений для получения иодидных кластерных комплексов вольфрама. В своём обзоре, который посвящен многообразию бинарных иодидов вольфрама, авторы указывают, что ещё в конце XIX века Defacqz Ed. осуществил синтез иодидов вольфрама из WCl_6 и жидкого иодоводорода [84]. В 1966 году Djordjević С. и сотрудники опубликовали синтез трииодида вольфрама из $W(CO)_6$ и иода (120 °С, 8 часов) [85]. В 1967 году Schäfer Н.А. и коллеги развили это направление и показали, что взаимодействие WCl_6 с жидким иодоводородом при 110 °С и последующее нагревание до 500 °С приводят к образованию кластерного полимера W_6I_{12} . Также данный полимер был получен взаимодействием гексакарбонила вольфрама с иодом при нагревании [15]. Авторы этих работ продемонстрировали пригодность WCl_6 и $W(CO)_6$ в качестве исходных соединений для синтеза иодидов вольфрама, тем самым обозначили дальнейший вектор развития синтетической химии вольфрамовых иодидных кластерных комплексов.

Затем последовала примерно тридцатилетняя пауза в развитии методов синтеза, которую прервали Franolic J.D. и коллеги. В 1995 году они опубликовали свою работу, посвященную детальному изучению взаимодействия $W(CO)_6$ с иодом. Выяснилось, что в результате реакции образуется целый ряд кластерных комплексов различной нуклеарности $[W_3I_9]^- \rightarrow [W_4I_{11}]^- \rightarrow$

$[W_5I_{13}]^- \rightarrow [W_6I_{14}]^{2-}$ (рис. 1.14). При этом чем выше температура синтеза, тем выше нуклеарность продукта реакции [86]. Основным недостатком использования $W(CO)_6$ – это избыточное давление, которое образуется в ампуле, что может привести к взрыву. Тем не менее это первый метод, в котором указан выход реакции для шестиядерных иодидных кластерных комплексов вольфрама, а именно выход $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ в пересчете на источник вольфрама составил 30%.

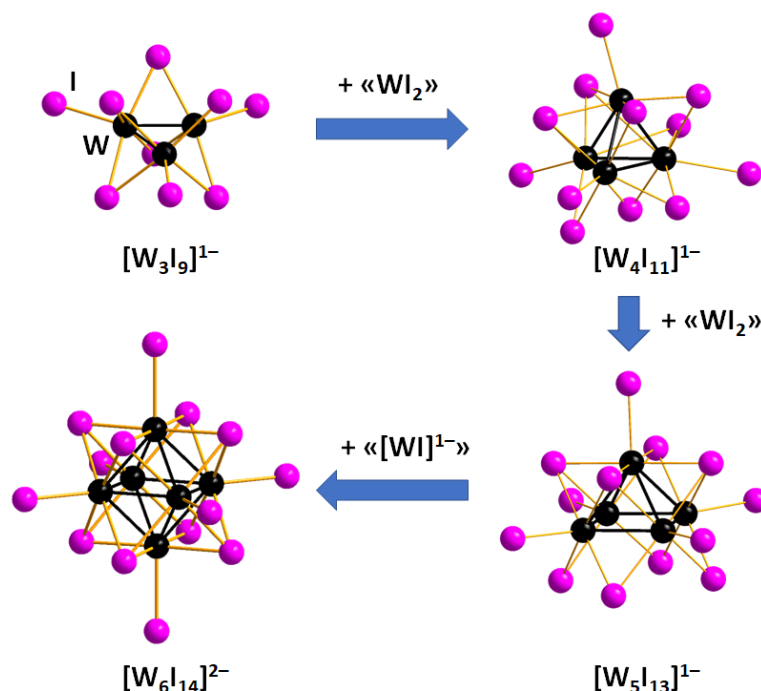
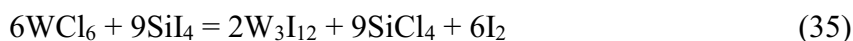
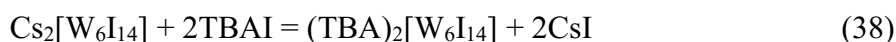
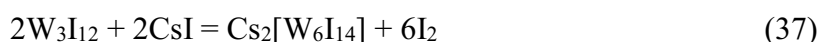


Рис. 1.14. Предполагаемая схема образования октаэдрического аниона $[W_6I_{14}]^{2-}$ из трехъядерного кластерного ядра путем последовательного повышения нуклеарности.

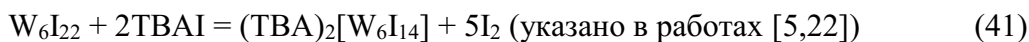
В 2016 году научной группой Meyer H.-J был опубликован новый подход получения иодидов вольфрама заменой хлоридных лигандов WCl_6 с помощью тетраиодида кремния в колбе Шленка в течение 16 часов при 120 °С. В результате реакции происходит не только замена хлоридного лиганда на иодидный, но также кластеризация – образование связей W-W. После удаления иода и хлоридов кремния с помощью тока аргона в колбе остается черный кристаллический продукт W_3I_{12} с выходом более 95% (уравнение реакции 35) [87]. При нагревании этого соединения до 150 °С, происходит частичное удаление иода с образованием чёрного кристаллического кластерного тетраядерного иодида W_4I_{13} (уравнение реакции 36) [88]. Оба соединения были успешно использованы в качестве исходных соединений для синтеза бинарных иодов вольфрама, что значительно расширило количество представителей данного класса. На сегодняшний день описано более 20 бинарных соединений вольфрама [84].



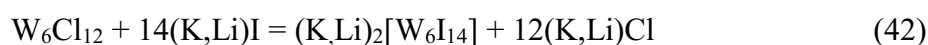
Нагревание W_3I_{12} в присутствии иодида цезия при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток приводит к образованию цезиевой соли октаэдрического кластерного комплекса $Cs_2[W_6I_{14}]$ (уравнение реакции 37). Для повышения растворимости кластерного комплекса в органических растворителях проводят замену цезиевого катиона на тетрабутиламмоний в смеси вода/хлористый метилен один к одному в течение 48 часов, выход комплекса $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ в пересчете на гексахлорид вольфрама составил примерно 75% (уравнение реакции 38) [4]. Однако авторы отмечают, что хлор из WCl_6 все-таки может оставаться в конечном продукте $[W_6I_{13.84}Cl_{0.16}]^{2-}$ в небольших количествах (1,1 мол. % хлора) [89].



Также есть другой способ получения комплекса $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ из W_3I_{12} без использования иодида цезия [5]. Кластер W_3I_{12} запаивают в вакуумированной ампуле и подвергают термической обработке при $550\text{ }^\circ\text{C}$, в результате образуется полимер $\beta\text{-}W_6I_{12}$ (уравнение реакции 39). Этот полимер практически не растворим в кислотах и в различных органических растворителях, что значительно усложняет работу с ним. Однако оказалось, что он растворяется в расплаве элементарного иода при $120\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием бинарного соединения W_6I_{22} , которое растворимо в большинстве известных растворителей (уравнение реакции 40) [90]. Для получения соли $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ готовят раствор 5 г W_6I_{22} (1,28 ммоль) в 100 мл ацетона, к раствору добавляют 470 мг TBAI (1 экв., 1,27 ммоль), полученную реакционную смесь перемешивают в течение суток, затем раствор упаривают при комнатной температуре, образуется порошок тёмно-зелёного цвета (уравнение реакции 41). От иода кластерный комплекс очищают с помощью колоночной хроматографии, элюент – хлористый метилен, при этом наблюдается изменение цвета с зелёного на оранжевый. Реакция протекает с хорошим выходом выше 95%, и позволяет получить $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ в граммовых количествах 4,1 г, выход в пересчете на WCl_6 составляет примерно 90% [22]. Стоит отметить, что в описании метода синтеза, по-видимому, есть ошибка, поскольку указано, что добавляют только один эквивалент TBAI вместо необходимых двух. Вероятно, в результате реакции между TBAI и W_6I_{22} в соотношении 1:1 образуется окисленный комплекс $(TBA)[W_6I_{14}]$, который впоследствии восстанавливается до 24-электронного комплекса при очистке методом колоночной хроматографии.



Иодидный кластерный комплекс можно получить заменой внешних и внутренних хлоридных лигандов в полимере W_6Cl_{12} с помощью расплава солей KI/LiI (70/30%) с десятикратным мольным избытком иода на хлор (уравнение реакции 42). Впервые этот метод был описан Hogue R.D. с коллегами в 1970 году, реакционную смесь выдерживали при 540 °С в течение 15 минут [39]. Позже в 2017 году Соколов М.Н. и сотрудники модифицировали методику, уменьшив мольный избыток иода на хлор до 4-кратного и увеличив время реакции до 10 часов. Содержимое ампулы растворяют в этиловом спирте при нагревании. Полученный насыщенный оранжевый раствор фильтруют, к нему добавляют 2 эквивалента TBAI, в результате выпадает оранжевый осадок $(TBA)_2W_6I_{14}$ с выходом 64% (уравнение реакции 43). Описанный метод позволяет получать единовременно до 7 г целевого продукта $(TBA)_2W_6I_{14}$ [11]. На сегодняшний день этот метод активно используется в группах Соколова М.Н., Миронова Ю.В. и Шестопалова М.А.



Несмотря на то, что образование тетраиодида вольфрама вероятнее всего не происходит при взаимодействии WTe_2 с иодом, вместо этого образуется TeI_4 [82,83]. В работе Ярового С.С. и соавторов продемонстрирована реакционная способность теллурида вольфрама по отношению к иоду, что стимулировало научную общественность к более тщательному изучению данной системы с целью разобраться, что же происходит с вольфрамом [91]. Реакция между теллуридом вольфрама и иодом протекает уже при 250 °С, при этом образуется новая фаза $(TeI_3)_2[W_6I_{14}]$ с выходом 95% в виде черных кристаллов и δ - TeI_4 в качестве побочного продукта. На данный момент это пример самой низкотемпературной реакции образования октаэдрического иодидного кластерного ядра вольфрама $\{W_6I_8\}^{4+}$. Реакция WTe_2 с газообразным иодом проходит полностью в течение двух дней, однако остается не ясным механизм образования кластерного ядра из слоистого дителлурида вольфрама при такой низкой температуре. Известно только, что процесс проходит через интеркаляцию иода в слоистую структуру WTe_2 , то есть через образование промежуточного продукта WTe_2I (уравнения реакций 44 и 45) [92]. В кристаллической структуре $(TeI_3)_2[W_6I_{14}]$ прослеживаются слои из октаэдров $[W_6I_{14}]$ и атомов теллура в искаженном октаэдрическом окружении $[TeI_6]$ (рис. 1.15). При этом к теллуру координированы три концевых атома иода и три иода являются внешними лигандами кластерного фрагмента $[W_6I_{14}]$. К сожалению, нет данных о термической стабильности $(TeI_3)_2[W_6I_{14}]$, его растворимости и химических свойствах.

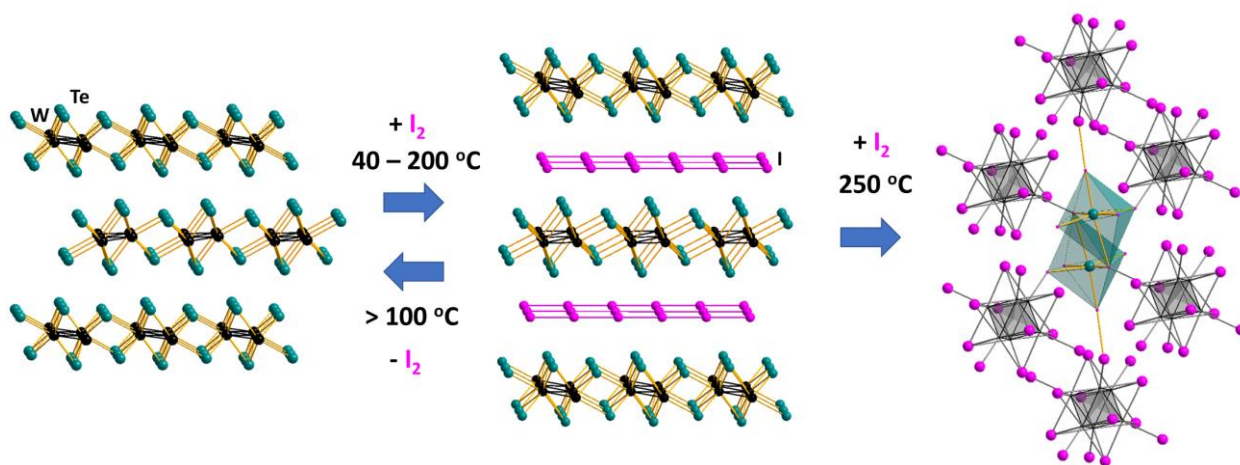
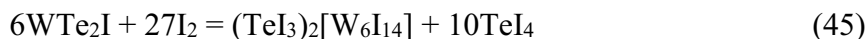


Рис. 1.15. Схема взаимодействия WTe_2 с иодом с последующим образованием октаэдрического кластерного комплекса $(\text{TeI}_3)_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$.

1.4.2. Влияние условий реакции на степень нуклеарности кластерного ядра

В методах синтеза октаэдрических кластерных комплексов, описанных Franolic J. D. через гексакарбонил вольфрама и Meyer H.-J через W_3I_{12} , полученный взаимодействием WCl_6 и SiI_4 , отмечается, что формирование ядра $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+}$ протекает через каскад реакций с образованием кластерных комплексов различной нуклеарности. При этом нуклеарность продуктов увеличивается с ростом температуры реакции. Подробнее рассмотрим системы $\text{W}(\text{CO})_6/\text{I}_2$ и $\text{WCl}_6/\text{SiI}_4$.

Система $\text{W}(\text{CO})_6/\text{I}_2$

Franolic J. D. и коллеги заинтересовались исследованием методов получения иодидов вольфрама в контексте разработки рентгеноконтрастных агентов для медицины. Поскольку напрямую из элементов иодиды вольфрама образуются с низким выходом, в чём авторы убедились лично, выбор пал на твердофазную реакцию гексакарбонила вольфрама с иодом. По результатам проделанной работы авторы предложили схему превращений кластерных комплексов, которая представлена на рисунке 1.16.

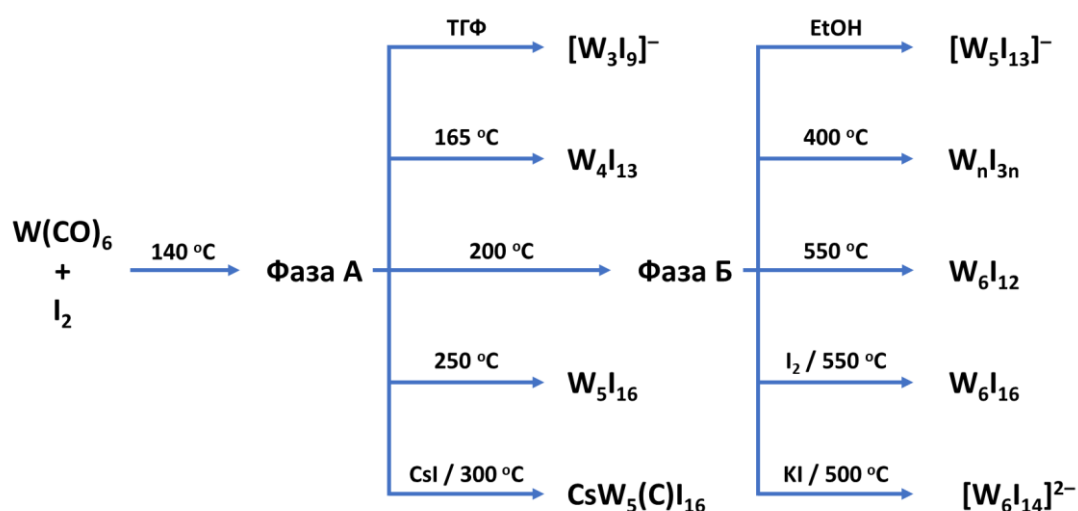


Рис. 1.16. Общая схема превращений в системе $W(CO)_6/I_2$.

Нагревание реагентов при 140 °С в течение 3 часов вызывает высвобождение угарного газа и образование черной аморфной фазы, которую авторы обозначили как фаза А. Перемешивание фазы А в тетрагидрофуране (ТГФ) в течение ночи приводит к окрашиванию растворителя в насыщенный красный цвет, добавление ТВАI к полученному раствору с последующей кристаллизацией позволило получить красно-коричневый порошок (ТВА) W_3I_9 с выходом 11% от $W(CO)_6$. Кристаллы пригодные для РСА получили медленным упариванием раствора кластерного комплекса в хлористом метиле. Поэтому авторы предполагают, что в аморфной фазе А присутствует трехъядерное кластерное ядро. Анион $[W_3I_9]^-$ представляет собой треугольник из атомов вольфрама, связанных связью металл – металл со средним значением длины связи 2,482 Å, к каждому ребру координировано два мостиковых иода, также есть три терминальных иода, координированных к вершинам (рис. 1.17).

Дальнейшее нагревание фазы А при 165 °С в течение 50 часов привело к образованию чёрных микрокристаллов нерастворимого четырёхъядерного кластерного комплекса W_4I_{13} с выходом 8,8% от $W(CO)_6$. Кластер содержит ядро $[W_4I_7]^{3+}$. Вольфрамы собраны в искаженный тетраэдр, одна связь W-W длинная и составляет 2,820 Å, одна средняя – 2,682 Å, а остальные короткие – 2,557 Å. Стабилизирован тетраэдр семью внутренними лигандами, два из которых координированы к граням по μ_3 -типу и пять координированы к ребрам по μ_2 -типу (рис. 1.17). В качестве внешних лигандов выступают два терминальных иода, а также два трииодидных мостика, которые связывают два тетраэдрических ядра в димеры.

В результате нагревания фазы А до 200 °С в течение 50 часов образуется аморфная фаза Б сине-чёрного цвета, в качестве побочного продукта, остается кристаллическая фаза W_4I_{13} . Фаза Б растворима в этаноле при комнатной температуре, добавление к полученному раствору Pt_4NI

привело к осаждению голубого порошка $(Pr_4N)[W_5I_{13}] \cdot THF$ с выходом 31%. Кристаллы пригодные для РСА получили перекристаллизацией ТГФ/гексан при $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом авторы предполагают, что фаза **Б** содержит пятиядерный кластерный комплекс. В анионе $[W_5I_{13}]^-$ атомы вольфрама собраны в квадратную пирамиду. Металлический остов стабилизирован четырьмя μ_3 и четырьмя μ_2 -иодидными лигандами. μ_3 -лиганд координирован к каждой треугольной грани, μ_2 -лиганды – к ребрам квадратного основания. Дополнительно ядро стабилизировано пятью терминальными иодидными лигандами. Таким образом пятиядерный кластерный комплекс можно представить как фрагмент $[W_6I_{14}]$, у которого удалили одну из вершин $[WI]$ (рис. 1.17). Еще одно соединение W_3I_{16} , содержащее пятиядерное ядро, было получено в виде нескольких кристаллов нагреванием фазы **А** до $250\text{ }^\circ\text{C}$. Это соединение представляет зигзагообразную цепочку из звеньев $[W_5I_{13}]^-$, связанных трииодидными мостиками.

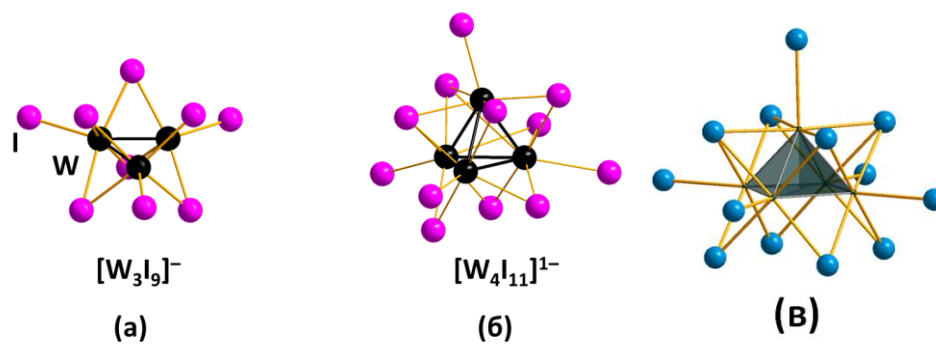


Рис. 1.17. Структуры анионов $[W_3I_9]^-$ (а), $[W_4I_{11}]^-$ (б) и $[W_5I_{13}]^-$ (в)

Реакция между гексакарбонилем вольфрама и иодом завершается образованием октаэдрического кластерного ядра. Выдерживание фазы **Б** при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 50 часов с последующим охлаждением дает оранжевые кристаллы известного полимера W_6I_{12} с выходом 25%. Если в этих условиях выдерживать неотмытую от иода фазу **Б**, то есть реакция проходит при более высоком давлении иода, то в результате образуется кластерное соединение W_6I_{16} в виде красно-коричневых кристаллов с выходом 44%. Строение W_6I_{16} такое же как у W_6I_{12} только дополнительно есть две молекулы иода. Если реакцию проводить в диапазоне температур $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$, то помимо W_6I_{12} и W_6I_{16} образуются чёрные кристаллы W_6I_{18} (WI_3), строение этого соединения подобно W_6I_{12} , но в качестве двух мостиковых лигандов выступает трииодид. Нагревание фазы **Б** проводили также в присутствии иодида калия, содержимое ампулы растворяется в этаноле, кластерный комплекс выделяли из раствора в виде $(TVA)_2W_6I_{14}$ высаживанием $TVAI$ (выход 30%).

Система WCl_6/SiI_4

Группа ученых из Тюбингенского университета под руководством Meyer H.-J предложила новый реактив тетраиодид кремния для замещения хлоридных лигандов в соединении WCl_6 на иод. Замещение сопровождается образованием трехъядерного кластерного комплекса W_3I_{12} (уравнение реакции 35). Как упоминалось выше, это соединение образуется с выходом выше 95% и является исходным соединением для получения целого ряда кластерных комплексов различной нуклеарности, в том числе были разработаны методы синтеза $(TBA)_2W_6I_{14}$ с высокими выходами, выше 75%. Тем самым они в значительной степени обогатили химию иодидов вольфрама и кластерную химию.

Кристаллическая структура W_3I_{12} ($W_3I_8 \cdot 2I_2$) содержит кластерные ядра $\{W_3I_6\}^{2+}$, аналогичные, описанным в работе Franolic J.D., только в данном соединении они связаны в зигзагообразные цепочки через два мостиковых лиганда. Кроме того, кластер содержит один терминальный атом иода. Цепочки направлены вдоль кристаллографической оси a и образуют слои в плоскости ab (рис. 1.18), между которыми локализованы две молекулы иода. Если реакцию между WCl_6 и SiI_4 (1:1.5 по молям) проводить при более высокой температуре 150 °С, вместо 120 °С, то образуется трёхъядерный кластерный комплекс W_3I_9 ($W_3I_8 \cdot 1/2I_2$) с меньшим содержанием сокристаллизованного иода (уравнение реакции 46). В этом соединении кластерные цепочки расположены в виде спиралей параллельно оси c . Молекулы иода располагаются между соседними спиральями [87,93]. Кластерный комплекс W_3I_8 без молекул иода в своей структуре получается термической конверсией W_3I_{12} в градиенте температур 25/265 °С (уравнение реакции 47). Синусоидальные цепочки W_3I_8 направлены вдоль оси c и располагаются так относительно друг друга, что образуют слоистую структуру. Все эти соединения достаточно стабильны на воздухе, но со временем выделяют иод.

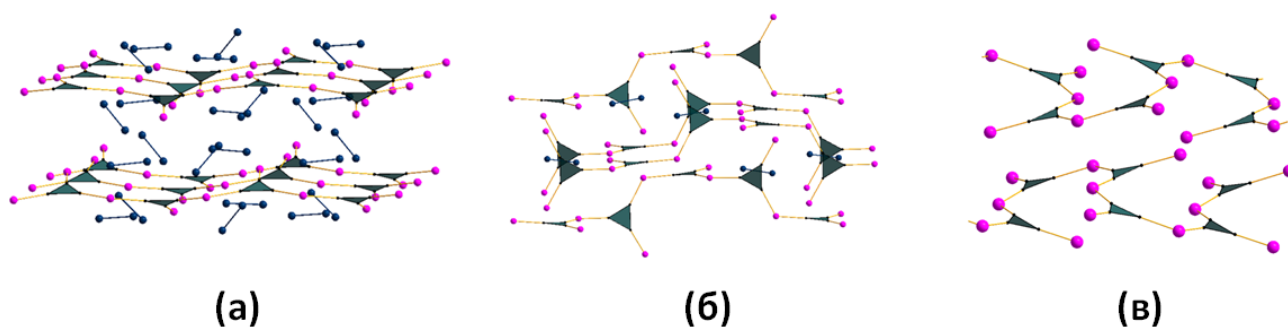
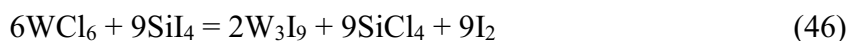


Рис. 1.18. Кристаллические структуры W_3I_{12} (а), W_3I_9 (б) и W_3I_8 (в). Атомы вольфрама обозначены черным, мостиковые иодидные лиганды – розовым, внутренние иодидные лиганды опущены для ясности.



С помощью использования комбинации методов ДСК и РФА показали, что при нагревании соединение $\text{W}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{I}_2$ претерпевает самовосстановление с образованием комплексов большей нуклеарности $\text{W}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{I}_2 \rightarrow \text{W}_3\text{I}_8 \cdot 1/2\text{I}_2 \rightarrow \text{W}_4\text{I}_{13} \rightarrow \text{W}_5\text{I}_{16}$ (уравнения реакций 48-50) [93]. Нагревание W_5I_{16} около 400 °С в закрытом сосуде или до 600 °С в открытой ампуле, из которой иод может свободно улетать, приводит к образованию $\beta\text{-W}_6\text{I}_{12}$ (уравнение реакции 51).



Таким образом, последний этап кластеризации вольфрамовых кластерных комплексов – это образование октаэдрического ядра. Известны следующие примеры бинарных иодидов вольфрама с ядром $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+}$ в своем составе: W_6I_{11} , $\alpha\text{-W}_6\text{I}_{12}$, $\beta\text{-W}_6\text{I}_{12}$, W_6I_{14} , $\text{W}_{18}\text{I}_{47}$, W_6I_{16} , W_6I_{18} и W_6I_{22} [84]. Термическая конверсия W_3I_{12} при 450 °С в течение 48 часов с последующим выдерживанием при 275 °С в течение 72 часов приводит к образованию W_6I_{16} с выходом 95% в виде стабильного на воздухе тёмно-красного кристаллического порошка (уравнение реакции 52) [42]. Нагревание этого иодида запускает каскад реакций $\text{W}_6\text{I}_{16} \rightarrow \text{W}_6\text{I}_{12+x}$ ($0 < x \leq 1$) $\rightarrow \alpha\text{-W}_6\text{I}_{12} \rightarrow \beta\text{-W}_6\text{I}_{12}$ (уравнения реакций 53-56). Также W_6I_{16} может быть получен взаимодействием $\beta\text{-W}_6\text{I}_{12}$ с иодом при 300 °С в течение 8 дней [37] (в данной работе ошибочно была присвоена формула W_5I_{15}); [42], таким образом цепочка превращений замыкается в цикл. Кристаллы трудно уловимого промежуточного соединения W_6I_{13} были получены нагреванием W_6I_{16} в градиенте температур 260/25 °С в качестве побочной фазы с выходом 5% (уравнение реакции 57).



Нагревание W_6I_{16} в градиенте температур 350/25 °С в течение 36 часов приводит к образованию тёмно-красного порошка $\alpha\text{-W}_6\text{I}_{12}$ с выходом 85% (не известная до 2017 года модификация W_6I_{12}). Низкотемпературная модификация $\alpha\text{-W}_6\text{I}_{12}$ кристаллизуется в моноклинной пространственной группе ($\text{P}2_1/\text{n}$, $Z = 2$) и может быть соотнесена с хорошо известной

ромбической фазой β - W_6I_{12} (Стса, $Z = 4$). С помощью метода ДСК показали, что α -модификация необратимо переходит в β - W_6I_{12} при 524 °С, что сопровождается экзотермическим эффектом. Полимер W_6I_{12} слоистое соединение, в котором кластеры связаны через иодидные мостиковые лиганды $[(W_6I_8)I_2(I^{a-a})_{4/2}]$. В случае β -модификации слои находятся в кристаллографической плоскости bc и сдвинуты относительно друг друга, а кластеры направлены чётко по оси a . В структуре α - W_6I_{12} слои находятся друг под другом, а кластеры не имеют общего направления вдоль какой-либо кристаллографической оси (рис. 1.19). Структуры W_6I_{13} и W_6I_{16} близки к α -модификации, только между двумя соседними слоями располагаются половина и две молекулы иода соответственно.

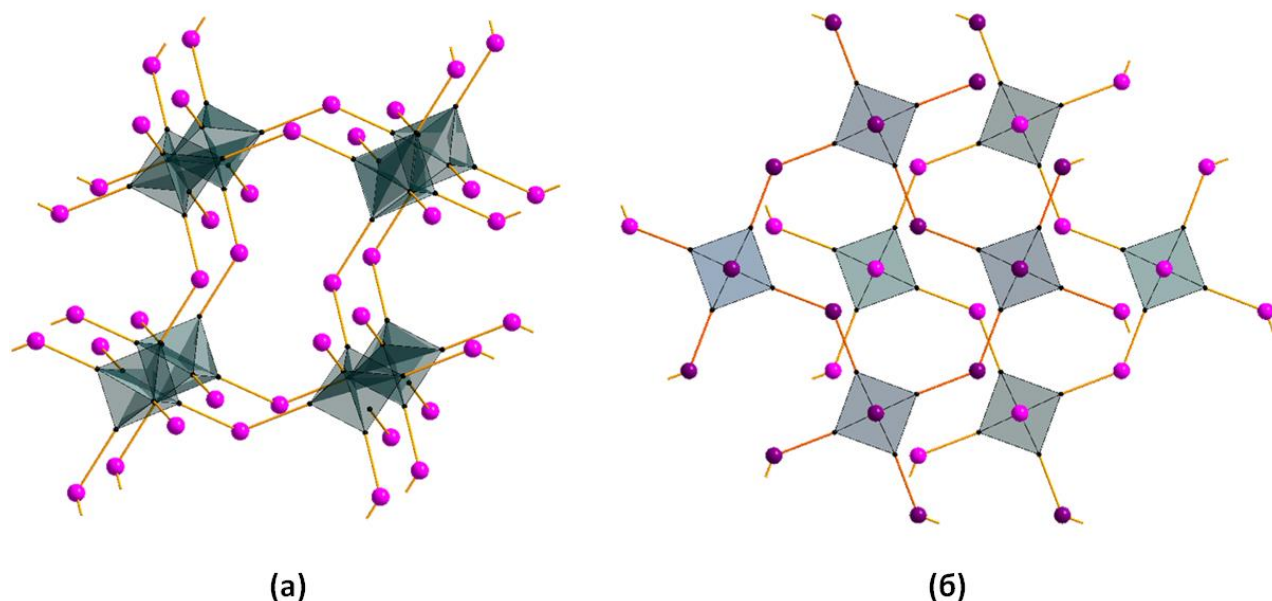


Рис. 1.19. Структуры кластерных комплексов α - W_6I_{12} (а) и β - W_6I_{12} (б). В структуре β - W_6I_{12} нижний слой обозначен более темными цветами.

Особенно ценны кластерные иодиды вольфрама, способные растворяться в воде или органических растворителях, поскольку это упрощает создание функциональных материалов на их основе [5]. Выше был описан метод синтеза растворимого иодида вольфрама W_6I_{22} реакцией β - W_6I_{12} в расплаве иода при 120 °С (уравнение реакции 40). Его структура основана на кластерах $[W_6I_8]$ с четырьмя трииодидными мостиковыми лигандами, двумя терминальными иодидными лигандами в *транс*-положении. Дополнительно каждый кластер окружен двумя молекулами иода, образуя комплекс описываемый формулой – $[(W_6I_8)I_2(I_3)^{a-a}_{4/2}] \cdot 2I_2 \cdot (I_2)_{2/2}$ (рис. 1.20).

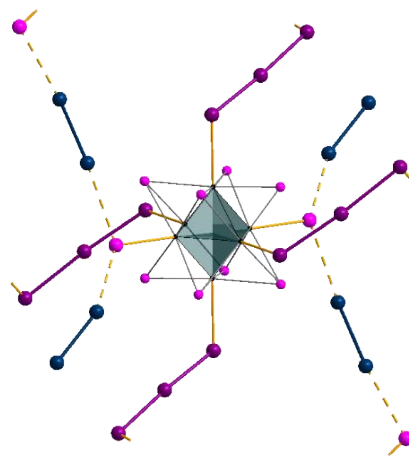
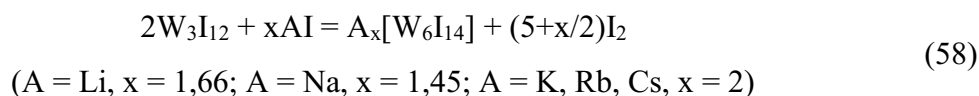


Рис. 1.20. Структура кластерного комплекса W_6I_{22} . Вольфрам – черный, иодидные лиганды – розовые, трииодидные – фиолетовые, молекулы иода – синие.

Также в органических растворителях растворимы соли щелочных металлов $A_x[W_6I_{14}]$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$) [94]. Их синтез осуществляют термоллизом W_3I_{12} в присутствии соответствующего иодида металла в запаянной кварцевой ампуле при $550/25$ °C в течение 24 часов с высоким выходом (уравнение реакции 58). Соли $Rb_2[W_6I_{14}]$ и $Cs_2[W_6I_{14}]$ кристаллизуются в тригональной пространственной группе и изоструктурны известному $Cs_2[Mo_6I_{14}]$. Калиевая соль $K_2[W_6I_{14}]$ в кубической пространственной группе и тесно связана с типом $Pb[Mo_6Cl_{14}]$. В ней тоже расположение атомов кластера, калиевые катионы занимают $4c$ позиции ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) свинца и дополнительно $\frac{2}{3} K^+$ занимают $6d$ позиции ($\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$). Натриевую и литиевую соль можно представить как $A_{2-x}[W_6I_{14}]$. С помощью твердотельного ЯМР на ядрах 7Li и ^{23}Na определили точную позицию катионов. Эти соли изотипичны соли $Cu_2[Mo_6I_{14}]$. При этом количество катиона в соли было определено как 1,66 для лития и 1,45 для натрия. Отличительной особенностью литиевой соли, полученной твердотельным способом, является её растворимость в воде.



1.4.3. Обобщение данных о методах синтеза $\{W_6I_8\}^{4+}$

В результате обзора методов формирования иодидного ядра $\{W_6I_8\}^m$ стоит отметить следующее: 1) для формирования иодидного кластерного ядра методы пригодные для хлоридного и бромидного ядер не подходят, поскольку не существует гексаиодида вольфрама, а реакция между простыми элементами практически не идёт; 2) в качестве источника вольфрама можно использовать W_6Cl_{12} , W_3I_{12} , WTe_2 , $W(CO)_6$ и WCl_6 ; 3) при использовании $W(CO)_6$, WCl_6 и W_3I_{12} образуются кластерные комплексы различной нуклеарности, при этом нуклеарность ядра увеличивается с ростом температуры синтеза; 4) на сегодняшний день разработано три основных подхода, которые позволяют получить кластерный комплекс $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ в граммовых

количествах. В них в качестве источника вольфрама выступает коммерчески доступный WCl_6 . Но поскольку есть свидетельства, что при использовании WCl_6 хлор всё-таки остаётся в конечном продукте, т. е. $[W_6I_{13.84}Cl_{0.16}]^{2-}$, в котором атомы хлора присутствуют в небольших количествах (1,1% хлора) [89], необходимо продолжать поиски методов синтеза комплексов с ядром $\{W_6I_8\}^{4+}$ из источников вольфрама, не содержащих хлор.

1.5. Химические свойства кластерных комплексов вольфрама

Развитие синтетических подходов к октаэдрическим кластерным комплексам вольфрама $Cat_2[W_6X^i_8L^a_6]$ (Cat^+ – катион; $X^i = Cl, Br, I$; L^a – внешний лиганд) продолжается чуть более 60 лет. За это время разработаны методы замены катионов, внутренних и внешних лигандов. Кроме того, октаэдрические комплексы используют в качестве исходных соединений для синтеза тригонально-призматических кластерных комплексов. Активно применяется высокотемпературный ампульный синтез. В этом случае в качестве исходного соединения выступают полимеры W_6X_{12} ($X = Cl, Br, I$). В растворных методах используются как полимеры W_6X_{12} , так и анионные кластерные комплексы (кислоты, тетрабутиламмониевые соли). Несомненно, прослеживаются общие закономерности для всех октаэдрических комплексов вольфрама. Например, для замещения шести внешних галогенидных лигандов существует три основных подхода: 1) реакция с солями серебра AgL ($L = RCOO^-, RS^-, RSO_3^-$ и др.); 2) реакция с избытком пролиганда; 3) получение комплекса с лабильными внешними лигандами (MeO^-, OTf^-, NO_3^-) и их последующая замена. В зависимости от внутреннего галогена (Cl, Br или I) в методах модификации кластерных комплексов есть свои нюансы. По этой причине химические свойства для комплексов с хлоридными, бромидными и иодидными кластерными ядрами будут рассмотрены отдельно.

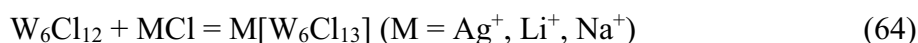
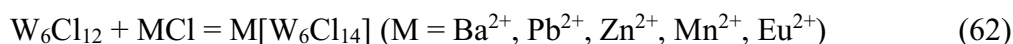
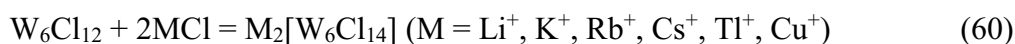
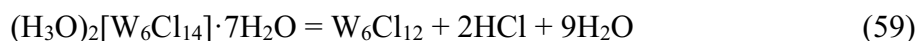
1.5.1. Химические свойства комплексов с ядром $\{W_6Cl_8\}^{4+}$

Реакции W_6Cl_{12} высокотемпературным ампульным методом

Метод высокотемпературного ампульного синтеза является ключевым для формирования октаэдрического кластерного ядра. Также он может быть использован для дальнейшей модификации кластерных комплексов.

Безводный полимер W_6Cl_{12} в виде аморфного ярко-желтого порошка получают нагреванием кислоты $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot 7H_2O$ в динамическом вакууме при $325^\circ C$ (уравнение реакции 59) [11,40,48]. Взаимодействие полимера W_6Cl_{12} со стехиометрическими количествами хлоридов металлов $M^I Cl$, $M^{II} Cl_2$ высокотемпературным ампульным методом в диапазоне температур $450-500^\circ C$ приводит к образованию солей кластерного комплекса соответствующих металлов в виде зеленых порошков $M^I_2[W_6Cl_{14}]$ ($M^I = Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Cu^+$), $M^{II}[W_6Cl_{14}]$ (M^{II}

= Ba²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺) и серых порошков M^I[W₆Cl₁₃] (Ag⁺, Li⁺, Na⁺). В случае калия и рубидия выдерживание реакционной смеси при более высоких температурах приводит к разрушению кластерного комплекса и образованию K₂WCl₆ и Rb₂WCl₆, соответственно [55]. При реакции W₆Cl₁₂ с двумя эквивалентами хлоридов редкоземельных металлов (EuCl₂, GdCl₃, TbCl₃) при 575 °С образуются бежевые кристаллические порошки Eu[W₆Cl₁₄], (GdCl)[W₆Cl₁₄], (TbCl)[W₆Cl₁₄] (уравнения реакций 60-64) [95].

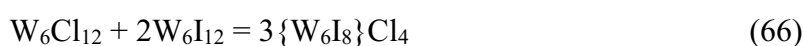


Соли M^{II}[W₆Cl₁₄] (M^{II} = Ba²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Eu²⁺) кристаллизуются по типу хлорида натрия и изоструктурны Pb[Mo₆Cl₁₄]. Таким образом атомы M^{II} находятся в октаэдрическом окружении галогенов [68]. Соединения M^I₂[W₆Cl₁₄] изоструктурны Cu₂[W₆Br₁₄] [55], атомы M^I имеют тригонально-плоскостную координацию с тремя терминальными хлоридными лигандами независимых кластерных фрагментов [W₆Cl₁₄]. Для больших катионов Rb⁺ и Cs⁺ также получены моноклинные и тригональные фазы [52]. В моноклинной фазе один M^I находится в центре неправильного октаэдра из галогенов, второй в сильно искривленном тетраэдре из галогенов, при этом два галогена являются общими. В тригональной фазе кластерные анионы образуют ГПУ, в которой катионы цезия занимают тригональные пустоты. При этом катионы цезия окружены как внутренними, так и внешними галогенидными лигандами кластерных комплексов [96].

Кристаллическая структура серии соединений M^I[W₆Cl₁₃] состоит из полимерных цепей [$\{W_6Cl_{14}\}Cl_4Cl_{2/2}^a$]_∞, в которых кластерные комплексы связаны через терминальные атомы хлора в *транс*-положении. Катионы M^I находятся в тетраэдрическом окружении оставшихся внешних галогенидных лигандов.

Соединения (GdCl)[W₆Cl₁₄], (TbCl)[W₆Cl₁₄] изотипичны соединению с висмутом (BiCl)[W₆Cl₁₄], относятся к моноклинной пространственной группе. В них катион окружен семью атомами хлора, шесть из которых являются внешними хлоридными лигандами кластерного комплекса, а один терминальным, который связана только с катионом [95]. Фрагменты (M^{III}Cl)²⁺ и [W₆Cl₁₄]²⁻ располагаются подобно Na⁺ и Cl⁻ в структуре натрия хлор. Из этих примеров видно, что на упаковку кластерных комплексов влияет размер и заряд катиона.

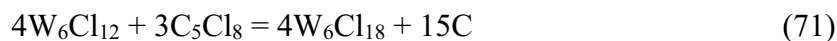
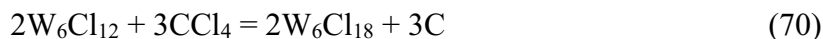
С помощью высокотемпературного ампульного синтеза проводят замещение внутренних хлоридных лигандов на бромидные [7] и иодидные [11,39,97]. Полимер W_6Cl_{12} вводят в реакцию с расплавом солей KX/LiX (70/30%; $X = Br, I$) (уравнения реакций 42 и 65). Для иодидных кластерных комплексов этот подход является одним из основных и позволяет получать единократно до 7 г целевого продукта $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ [11]. В результате реакции между W_6Cl_{12} и W_6I_{12} в соотношении 1 к 2 по молям при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов образуется смешанногалогенидный полимер $\{W_6I_8\}Cl_4$ в виде желто-оранжевого кристаллического порошка с выходом 60%. Авторы работы предполагают, что умеренный выход обусловлен тем, что протекает конкурирующая реакция разложения W_6Cl_{12} до вольфрама и хлора, однако в этих условиях W_6Cl_{12} диспропорционирует на вольфрам и WCl_6 (уравнение реакции 67). Кристаллическая структура $\{W_6I_8\}Cl_4$ уточняется в пространственной группе $Cmca$ и изоструктурна W_6X_{12} (Cl, Br, I). Это соединение стабильно в вакууме до $750\text{ }^\circ\text{C}$, на воздухе до $250\text{ }^\circ\text{C}$. Также оно химически инертно по отношению к кислотам (HCl, HF, HNO_3, H_2SO_4) и сильным щелочам [97].



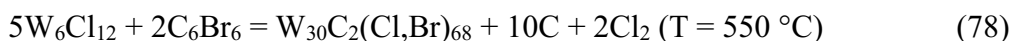
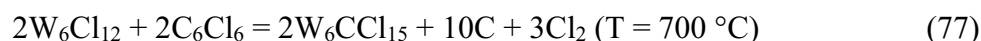
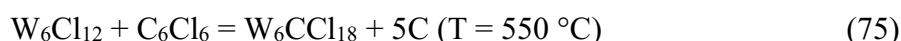
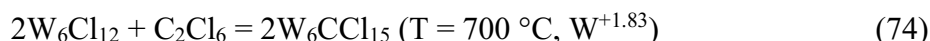
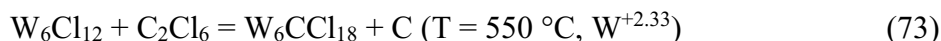
Еще один тип реакций, которые проводят с помощью высокотемпературного ампульного метода, – это окисление октаэдрических кластерных комплексов $\{W_6Cl_8\}^{4+}$ хлором или хлорсодержащими органическими соединениями с целью получить комплексы с ядром $\{W_6Cl_{12}\}^{6+}$, в которых внутренние хлоридные лиганды координированы к ребрам октаэдра W_6 . Обычно для металла свойственна реализация какого-нибудь одного типа атомного ядра, то, что для галогенидов вольфрама существует оба типа является исключительным явлением [98]. Впервые окисление W_6Cl_{12} жидким хлором описано Siermann R. и др. в 1967 году, реакцию проводили при $100\text{ }^\circ\text{C}$. В результате образовался чёрно-коричневый кристаллический порошок $\{W_6Cl_{12}\}Cl_6$ (W_6Cl_{18} или WCl_3 , поэтому в этой работе его еще называют трихлорид вольфрама) (уравнение реакции 68) [99]. Позже метод воспроизвели в 1998 году Zheng Y.-Q и соавторы, они детально описали эксперимент и показали, что выход продукта составляет около 70%. W_6Cl_{18} растворим в диметилсульфоксиде (**ДМСО** или **DMSO**) (уравнение реакции 69). Медленным упариванием раствора были получены чёрно-коричневые кристаллы $W_6Cl_{18}(DMSO)_4$ пригодные для ПСА [100]. Чтобы избежать работы с жидким хлором Nägele A. с коллегами провели окисление при $240\text{ }^\circ\text{C}$ в токе газообразного хлора в течение 5 часов. Выход W_6Cl_{18} составил 52% [101]. Умеренный выход обусловлен более глубоким окислением вольфрама, в результате чего в качестве побочного продукта наблюдали осаждение WCl_6 на холодной части реактора.



Получить трихлорид вольфрама можно окислением дихлорида вольфрама с помощью CCl_4 в автоклаве (уравнение реакции 70). Реакцию проводили при $240\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 часов. При этом желаемый продукт образуется даже без использования инертной атмосферы при заполнении автоклава [101]. Окисление W_6Cl_{12} до W_6Cl_{18} осуществили также с помощью октахлороциклопентена при $270\text{ }^\circ\text{C}$ за 6 часов в запаянной ампуле (уравнение реакции 71). W_6Cl_{18} парамагнитный и обладает двумя неспаренными электронами. Магнитный момент зависит от температуры и изменяется в пределах от $0,65\text{ }\mu\text{B}$ ($3,9\text{ K}$) до $1,41\text{ }\mu\text{B}$ ($308,4\text{ K}$). При пониженных температурах проявляются антиферромагнитные свойства, точка Нееля находится около 218 K , выше этого значения антиферромагнетик теряет свои специфические свойства [102].



В 2010 году Ströbele M. и Meyer H.-J. опубликовали работу, в которой реализуется подход окисления W_6Cl_{12} с помощью органических соединений C_2Cl_6 , C_6Cl_6 , C_6Br_6 в качестве источника галогена и углерода (уравнения реакций 72-78) [103]. Реакцию окисления гексахлорэтаном до W_6Cl_{18} проводили в течение суток при температуре $175\text{ }^\circ\text{C}$. Выше $184\text{-}185\text{ }^\circ\text{C}$ гексахлорэтан разлагается, при более высоких температурах образуются W_6CCl_{18} ($T = 550\text{ }^\circ\text{C}$, $W^{+2.33}$) и W_6CCl_{15} ($T = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $W^{+1.83}$). Вероятно, с повышением температуры вольфрам начинает восстанавливаться образовавшимся аморфным углеродом. Если использовать гексахлорбензол, то при $550\text{ }^\circ\text{C}$ можно получить W_6CCl_{18} с выходом 90%, при $650\text{ }^\circ\text{C}$ – W_6CCl_{16} с выходом более 60%, при $700\text{ }^\circ\text{C}$ – W_6CCl_{15} с выходом 95%. Все выходы оценили с помощью РФА. Реакция с гексабромбензолом при $550\text{ }^\circ\text{C}$ приводила к образованию $W_{30}C_2(Cl,Br)_{68}$ (рис. 1.21). Это соединение примечательно тем, что в нем одновременно сосуществуют два типа кластерных ядер октаэдрические и тригонально-призматические. Выдерживание W_6Cl_{12} в присутствии C_2Cl_6 , C_6Cl_6 , C_6Br_6 при более высоких температурах приводит к образованию карбида вольфрама.



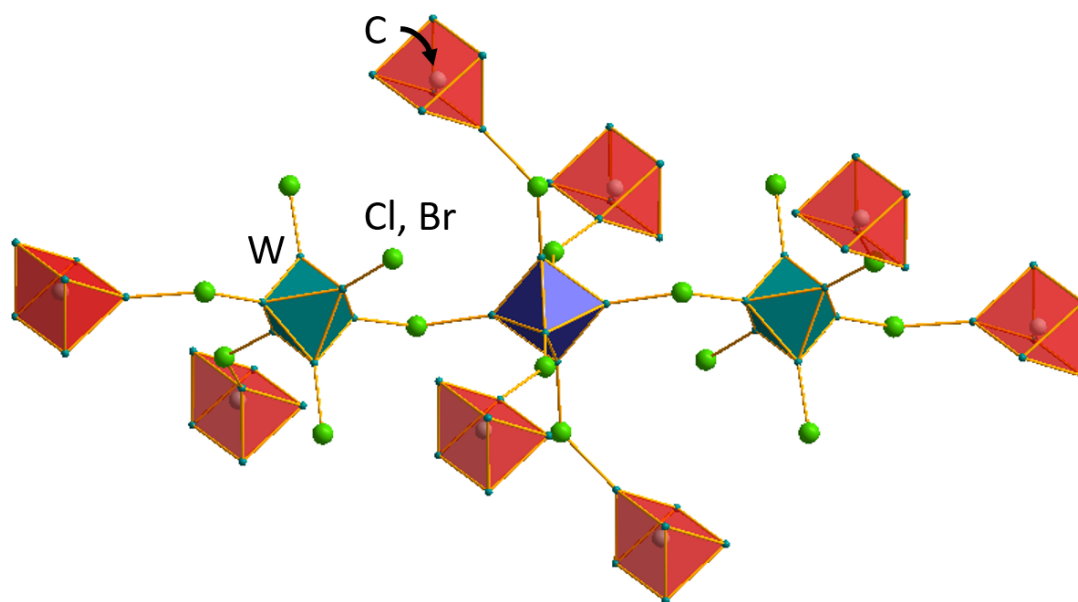


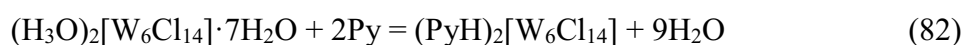
Рис. 1.21. Фрагмент структуры $W_{30}C_2(Cl,Br)_{68}$. Фиолетовый кластер – $[\{W_6X_8\}X^{a-a}_{6/2}]$, бирюзовый кластер – $[\{W_6X_8\}X^a_3X^{a-a}_{3/2}]$, красный – $[\{W_6CX_{12}\}X^a_2X^{a-a}_{4/2}]$. Вольфрам – бирюзовый, хлор и бром – зеленый, углерод – белый. Внутренние лиганды отсутствуют для ясности.

Стоит отметить, что с помощью высокотемпературного ампульного синтеза можно также понизить нуклеарность кластерного комплекса [104]. Например, взаимодействие W_6Cl_{12} , WCl_5 и $NaCl$ (500 °C, 1 день) проходит согласно реакции 79:



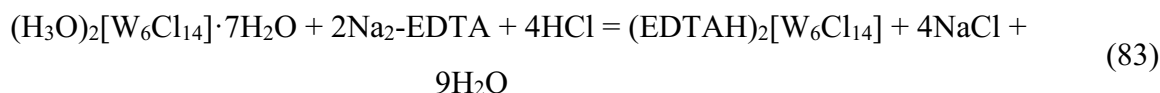
Реакции кластерных комплексов с участием растворителя

Проведение реакций с участием растворителей дает еще больше возможностей для модификации кластерных комплексов. Кипячение W_6Cl_{12} в горячей концентрированной соляной кислоте с последующим охлаждением раствора на водяной бане приводит к образованию $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot 7H_2O$ (уравнения реакций 8). Если к раствору кластерного комплекса в соляной кислоте добавить избыток $CsCl$, $TBABr$ или пиридина (**Py**), то мгновенно выпадает осадок соответствующей соли $Cat_2[W_6Cl_8Y_6]$ ($Cat^+ = Cs^+$, TBA^+ , PyH^+) (уравнения реакций 80-82) [77].



В литературе описаны другие примеры солей. В результате добавления Na_2 -ЭДТА к раствору $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}]$ в 1 М HCl с последующей перекристаллизацией в метаноле образуются

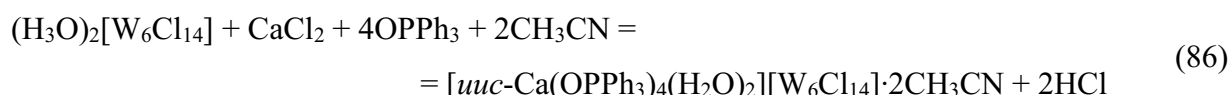
желтые кристаллы $(\text{EDTEH})_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$ (EDTEH^+ = протонированный тетраметилловый эфир этилендиаминтетрауксусной кислоты) [105].



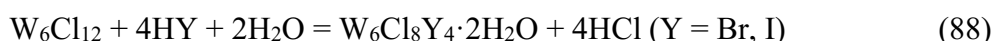
Соль $[(\text{DMF})_2\text{H}]_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$, в которой реализуется сильная водородная связь между атомами кислорода двух молекул диметилформамида (**ДМФА** или **DMF**), была получена с выходом 72%. Для этого кластерный комплекс высадили диэтиловым эфиром из раствора $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ в ДМФА, затем полученный осадок растворили в хлористом метиле и раствор упарили на воздухе (уравнение реакции 85) [106].



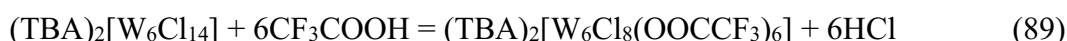
Упаривание водно-ацетонитрильного раствора кластерного комплекса $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$ в присутствии хлорида кальция и трифенилфосфиноксида при комнатной температуре приводит к образованию ионного соединения $[\text{цис-Ca}(\text{OPPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{W}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ с выходом 83% (уравнение реакции 86). Проведение этой же реакции при 60 °С приводит к образованию координационного полимера *транс*- $[\{\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\text{W}_6\text{Cl}_{14}\}]_\infty$ с количественным выходом (уравнение реакции 87) [107].



При кипячении W_6Cl_{12} в HY ($\text{Y} = \text{Br}, \text{I}$) происходит замещение внешних лигандов (уравнение реакции 88), однако для полной их замены требуется многократная перекристаллизация с новой порцией галогеноводородной кислоты [39].

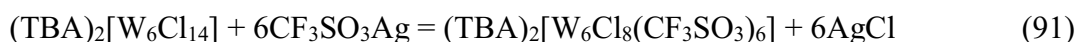


Поскольку реакция $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$ с HF или TBAF приводит к разрушению комплекса [39], чтобы получить комплекс с внешними фторидными лигандами требуется предварительное замещение Cl^a на лабильные лиганды (CF_3COO^- , CF_3SO_3^- (OTf^-)) [108,109]. Соединение $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8\text{F}_6]$ было получено с выходом 15% в результате кипячения $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$ в смеси трифторуксусной кислоты и трифторуксусного ангидрида в хлористом метиле в течение 100 часов, с последующим добавлением NH_4F (уравнения реакций 89 и 90) [109].





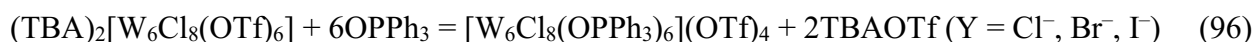
Если комплекс $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$ перевести в $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8(\text{OTf})_6]$ с помощью трифлата серебра (выход 81%, 4 часа, CH_2Cl_2), и далее провести реакцию с $\text{TBAF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (выход 26%, 2 минуты, CH_2Cl_2), то удастся значительно сократить время синтеза целевого продукта $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8\text{F}_6]$ и немного увеличить выход до 21% в пересчете на $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$ (уравнения реакций 91 и 92).



В более ранних работах упоминается, что использование солей серебра для замещения внешних лигандов $[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ приводит к окислению и разрушению комплекса [39,110]. Поэтому, например, замещение на тиоцианат $((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8(\text{NCS})_6]$ проводили через окисление внешних иодидных лигандов с помощью $(\text{SCN})_2$ (уравнение реакции 93) [110].

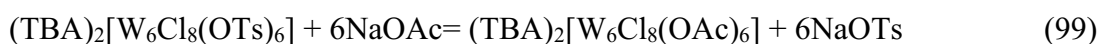
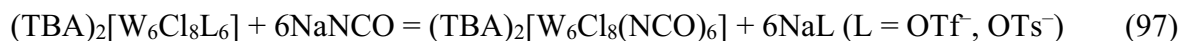


Однако позже удалось реализовать замещение, используя соли серебра, что позволило значительно расширить класс хлоридных октаэдрических комплексов вольфрама. В отсутствие света реакция между $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$ и трифлатом или тозилатом серебра приводила к образованию соответствующего замещенного комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8\text{L}_6]$ ($\text{L} = \text{OTf}^-$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ (OTs^-)) с выходом более 80% (уравнение реакции 94). В свою очередь лабильные трифлатные лиганды заместили на галогены с помощью TBAY ($\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) с выходами от 66 до 85% (уравнение реакции 95). Также синтезировали катионный кластерный комплекс $[\text{W}_6\text{Cl}_8(\text{OPPh}_3)_6](\text{OTf})_4$ реакцией с OPPh_3 (выход 53%) (уравнение реакции 96) [108,111]. Позже этот подход был использован для синтеза кластерных комплексов с мезогенными фосфиноксидными лигандами, что позволило получить жидкокристаллические материалы на основе кластерных комплексов [112].

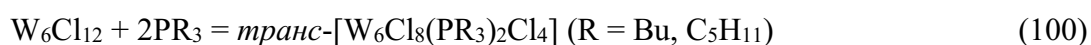


Взаимодействие $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8(\text{OTf})_6]$ с NaNCO , KSCN или KSeCN в метаноле приводит к образованию $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8(\text{NCZ})_6]$ ($\text{Z} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) с выходом не более 42% (уравнения реакций 97 и 98). Низкий выход обусловлен низкой стабильностью трифлатного комплекса в метаноле. Кроме того, авторы отмечают, что замена на более основные пролиганды (OAc^- , N_3^- , OMe^-) с $\text{pK}_a > 4,5$ осуществить не удалось, т.к. кластерный комплекс разрушался. Тозилатный комплекс

оказался стабильнее в метаноле, поэтому его использование для получения $(TBA)_2[W_6Cl_8(NCZ)_6]$ ($Z = O, S, Se$), что привело к увеличению выхода до 56%. Кроме того, для $(TBA)_2[W_6Cl_8(OTs)_6]$ в аналогичных условиях был получен $(TBA)_2[W_6Cl_8(OAc)_6]$ с выходом 46% (уравнение реакции 99). Но всё также кластерный комплекс разрушался при попытке заменить внешние лиганды на азид и цианид.



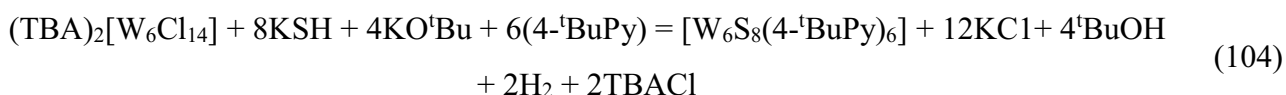
Для хлоридных кластерных комплексов есть примеры с фосфидными внешними лигандами. Нейтральный комплекс *транс*- $[W_6Cl_8(P^nBu_3)_2Cl_4]$ получили реакцией W_6Cl_{12} с 2,2 экв. P^nBu_3 в ТГФ в инертной атмосфере (уравнение реакции 100). Продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии, выход составили 13%. Реакция этого продукта с 8,5 экв. $AlEt_3$ в толуоле приводит к образованию *транс*- $[W_6Cl_8Cl_2Et_2(PBu_3)_2]$ (выход 12%), который в свою очередь при реакции с $AlEt_3$ дает *транс-ос*- $[W_6Cl_8ClEt_3(PBu_3)_2]$ (выход 22%) (уравнения реакций 101 и 102). Подобные реакции реализовали для фосфина $P(C_5H_{11})_3$, выходы всех продуктов составили около 35% [113].



Растворным методом возможно осуществить замещение внутренних хлоридные лигандов на серу, селен и теллур. Это может быть частичная замена, как было показано на примере реакции $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}]$ с $ZnSe$ в соляной кислоте (4 M) при 150 °C. В масс-спектрах продукта присутствовали монозамещенные формы [77], либо полное замещение всех восьми внутренних лигандов [114–117].

В начале замещение хлора на серу проводили ампульным методом: W_6Cl_{12} и элементарную серу выдерживали при 300 °C в течение 20 часов. После чего содержимое ампулы, а именно $W_3S_7Cl_4$, вводили в реакцию с PEt_3 . В результате методом колоночной хроматографии выделили $[W_6S_8(PEt_3)_6]$ с выходом 10% [118]. Позже перешли к растворному методу синтеза, когда W_6Cl_{12} кипятили в пиридине в присутствии $NaHS$ и NaO^nBu (уравнение реакции 103). Такой подход позволил получить комплекс $[W_6S_8Py_6]$ с выходом 43%. Пиридин был выбран, поскольку он обладает довольно высокой температурой кипения, а также способен выступать в качестве терминального лиганда и стабилизировать кластерное ядро $\{W_6S_8\}$ [115,116]. Значительно увеличить выход удалось, используя соль $(TBA)_2[W_6Cl_{14}]$ в качестве исходного

соединения вместо чувствительного к влаге W_6Cl_{12} . Комплекс $[W_6S_8(4\text{-}^t\text{BuPy})_6]$ ($4\text{-}^t\text{BuPy}$ = 4-*трет*-бутилпиридин) был синтезирован с выходом 71% (уравнение реакции 104) [119]. Позже данный подход модифицировали и апробировали на примере синтеза серного комплекса вольфрама с трис(2-цианоэтил)фосфином в качестве внешнего лиганда – $[W_6S_8(P(C_2H_4CN)_3)_6]$ (выход 54%). Авторы отмечают, что это соединения может быть перспективно для создания рентгеноконтрастных препаратов [117].



Селенидные кластерные комплексы вольфрама $[W_6S_8L_6]$ (L = пиперидин (Pip), Py) получили кипячением W_6Cl_{12} и Na_2Se в соответствующем растворителе-пролиганде в инертной атмосфере (уравнения реакций 105 и 106). Поскольку в отличие от NaHS селенид натрия не обладает окислительными свойствами, то авторы работы предполагают, что образование 20 электронного кластерного комплекса ($W^{3.3+}$) из 24 электронного (W^{2+}) происходит через диспропорционирование с образованием элементарного вольфрама (W^0) в качестве побочного продукта. Таким образом выход целевого продукта не может превышать 75%, что согласуется с практикой. Выходы $[W_6S_8L_6]$ составили 74% в случае пиперидина и 56 % для пиридина. В продуктах реакции методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был обнаружен металлический вольфрам [120].



Первые и единственные примеры теллуридных кластерных комплексов представлены в работах Xie X. и McCarley R. E [114,121]. Они осуществили замещение хлоридного лиганда W_6Cl_{12} на теллур с помощью Na_2Te или Na_2Te/Na_2Te_2 кипячением в течение 3 дней в пиридине или пиперидине (уравнения реакций 107 и 108). Были получены нейтральные комплексы $[W_6Te_8L_6]$ (L = Pip, Py), а также восстановленная соль $[Na(Py)_6][W_6Te_8(Py)_6]$.



Из вышеперечисленного видно, что химические свойства хлоридных октаэдрических кластерных комплексов очень многообразны.

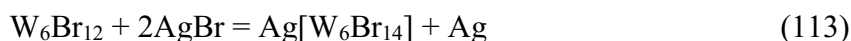
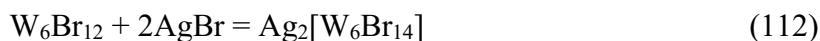
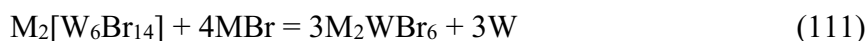
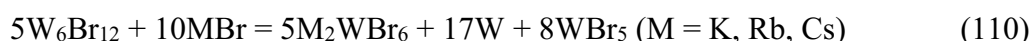
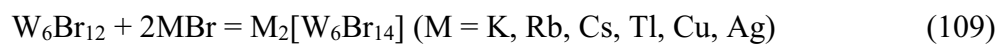
1.5.2. Химические свойства комплексов с ядром $\{W_6Br_8\}^{4+}$

Описание реакционной способности кластерных комплексов с бромидным ядром $\{W_6Br_8\}^{4+}$ представлено в литературе довольно скудно. Есть примеры получения солей различных металлов [69,122,123] и окисленных комплексов (23 \bar{e} , 22 \bar{e}) с помощью высокотемпературного ампульного синтеза [124–126]. При замещении внутренних и внешних лигандов W_6Br_{12} в расплаве солей KI/LiI происходит неполное замещение брома на иод [39]. В целом в растворе для бромидных октаэдрических кластерных комплексов протекают реакции характерные для этого типа соединений, например, замещение внешних лигандов кипячением в концентрированных кислотах [39,127], замещение с помощью солей серебра [74]. Однако есть уникальный пример синтеза окисленного 23-электронного комплекса вольфрама $[W_6Br_{14}]^-$ из 24-электронного $[W_6Br_{14}]^{2-}$, а также изучение его оптических и магнитных свойств [7].

Реакции W_6Br_{12} ампульным методом

В 1997 году Zheng Y.-Q. с коллегами подтвердили строение W_6Br_{12} рентгеноструктурным анализом на монокристалле [81]. Далее они исследовали реакционную способность W_6Br_{12} по отношению к различным бромидам металлов в условиях высокотемпературного ампульного синтеза (2 экв. MBr, 625/615 °C, 4 недели) (уравнения реакций 109-113). В результате проделанной ими работы были синтезированы соли $M_2[W_6Br_{14}]$ (M = K, Rb, Cs, Tl, Cu, Ag), которые содержат изолированный анион $[W_6Br_{14}]^{2-}$ [69,122–124]. В солях с калием, таллием и медью реализуется кубическая плотнейшая упаковка. Для солей рубидия и цезия – гексагональная плотнейшая упаковка. Было показано, что соль меди образуется в виде двух модификаций: ромбическая $\alpha-Cu_2[W_6Br_{14}]$ и кубическая $\beta-Cu_2[W_6Br_{14}]$ (основной продукт с выходом 95%). Авторы предполагают, что β -модификация является высокотемпературной, образуется первой при 652 °C и частично переходит в ромбическую на стадии очистки продукта от высших бромидов вольфрама, т.е. во время отжига реакционной смеси при температуре ниже 352 °C. Стоит отметить, что в случае щелочных металлов, соли кластерного комплекса $M_2[W_6Br_{14}]$ образуются в незначительных количествах. Основным продуктом реакции является зеленый порошок M_2WBr_6 (M = K, Rb, Cs) (уравнение реакции 110), который, вероятно, образуется в результате реакции диспропорционирования по реакции 111. Подобное разрушение солей наблюдалось для хлоридных аналогов $M_2[W_6Cl_{14}]$ (уравнение реакции 61) [55]. Кроме того, было изучено взаимодействие полимера W_6Br_{12} с двумя эквивалентами AgBr (уравнения реакций 112 и 113). Выдерживание реакционной смеси в течение 4 недель в градиенте температур 652/642 °C приводит к образованию чёрно-коричневых кристаллов $Ag[W_6Br_{14}]$, с окисленным 23-электронным анионом $[W_6Br_{14}]^-$, и жёлто-зелёных пластинок $Ag_2[W_6Br_{14}]$, с анионом $[W_6Br_{14}]^{2-}$. Окисленная соль $Ag[W_6Br_{14}]$ имеет кубическую структуру. В $Ag_2[W_6Br_{14}]$ ионы Ag^+ обладают

тригональной плоскостной координацией внешними лигандами Br^a. При этом структура отлична от обеих кристаллических модификаций Cu₂[W₆Br₁₄].



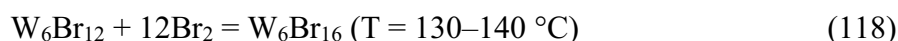
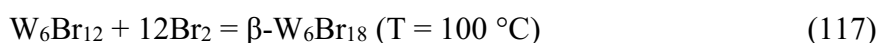
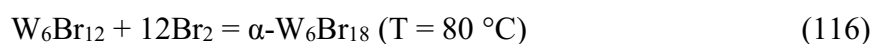
Окисление W₆Br₁₂ бромом впервые было описано McCarley R.E. и Brown T.M. Авторы показали, что в результате реакции W₆Br₁₂ с избытком жидкого брома при 50 °С в течение двух недель образуется трибромид вольфрама, который при нагревании в вакууме при 80 °С обратно переходит в W₆Br₁₂ с выделением брома (уравнение реакции 114) [125].



Более детальное изучение этой системы провели Siermann R. и Schäfer H. [36,128]. Варьируя температуру, при которой происходит окисление W₆Br₁₂ бромом, авторы получили целую серию бинарных соединений. Взаимодействие W₆Br₁₂ с бромом при 200 °С в течение полутора дней приводит к образованию чёрных игольчатых кристаллов WBr₆ (уравнение реакции 115). Ниже 150 °С гексабромид вольфрама образовывался лишь в качестве побочного продукта, его отделяли от основного продукта промыванием CCl₄.



Реакция W₆Br₁₂ с бромом в течение 1–2 дней при температуре 80 °С приводила к образованию α-W₆Br₁₈, при 100 °С образовывался β-W₆Br₁₈, в результате дальнейшего повышения температуры до 130–140 °С получался W₆Br₁₆ (уравнения реакций 116–118).



Вещества образуются в виде чёрных микрокристаллов, кристаллы W₆Br₁₆ пригодные для РСА получили, увеличив время реакции до месяца (рис. 1.22) [36,126]. Строение W₆Br₁₈ не было подтверждено методом РСА, поэтому до сих пор не ясно чем отличаются α и β модификации друг от друга. Соединение W₆Br₁₆ представляет собой зигзагообразные цепочки из кластерных комплексов W₆Br₁₄, у которых внешние Br^a находятся в *транс*-положении и связаны друг с другом через молекулу Br₂.

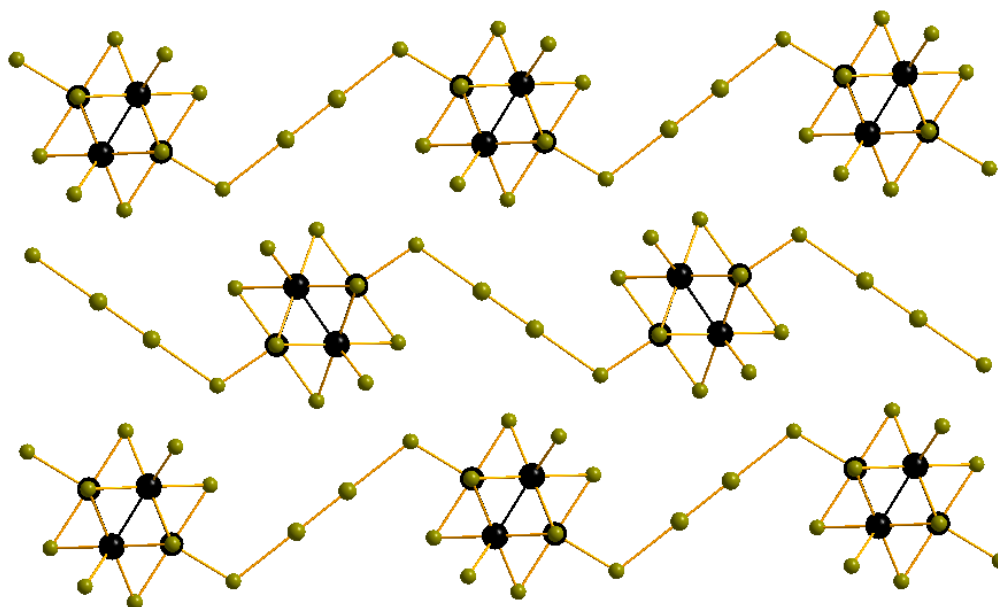
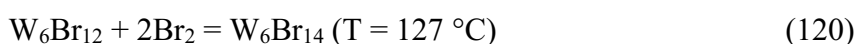
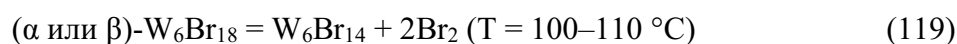
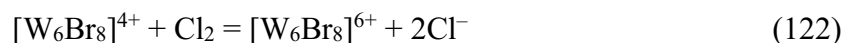
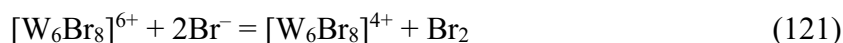


Рис. 1.22. Кристаллическая структура W_6Br_{16} в кристаллографической плоскости ab . Атомы вольфрама черные, атомы брома цвета хаки.

Поначалу считалось, что 22-электронный бромид вольфрама W_6Br_{14} не может быть получен прямым взаимодействием W_6Br_{12} с бромом. Его получали термическим разложением α - W_6Br_{18} или β - W_6Br_{18} при 100–110 °С в вакууме (уравнение реакции 119) [36]. Но позже Saßmannshausen J. и Schnering H.-G. осуществили синтез W_6Br_{14} в виде черных кристаллов, пригодных для РСА, выдерживанием W_6Br_{12} и избытка брома при 127 °С в течение 15 дней (уравнение реакции 120) [129]. Соединение W_6Br_{14} состоит из ядра $\{W_6Br_8\}^{6+}$ и шести внешних бромидных лигандов Br^a . Поскольку рентгенограммы для W_6Br_{14} отличаются для разных способов получения вещества, есть вероятность существования различных полиморфов.



Соединения W_6Br_{14} , W_6Br_{16} , W_6Br_{18} растворимы в полярных органических растворителях (метанол, этанол, ацетонитрил, ацетон, нитрометан, нитробензол) с образованием красных растворов. Причём в ацетонитриле их электронные спектры поглощения идентичны, а максимумы полос находятся на 460 и 560 нм. Окраска раствора меняется на жёлтый при стоянии, а также наблюдалось обесцвечивание при добавлении небольшого количества воды (около 5 об. % от исходного раствора). Авторы предполагают, что это связано с восстановлением кластерного комплекса $[W_6Br_8]^{6+}$ до $[W_6Br_8]^{4+}$ (уравнение реакции 121). При этом добавление хлора к жёлтому раствору вновь окрашивало раствор в красный цвет (уравнение реакции 122). При добавлении брома обратно окисления кластерного комплекса не наблюдалось.



Таким образом, бромиды вольфрама W_6Br_{12} , W_6Br_{14} , W_6Br_{16} , W_6Br_{18} имеют в своем составе ядро $\{\text{W}_6\text{Br}_8\}$ и отличаются внешним лигандным окружением (см. рис. 1.23). В W_6Br_{12} два внешних лиганда являются концевыми, четыре атома брома мостиковые $[\{\text{W}_6\text{Br}_8^i\}\text{Br}^a_2\text{Br}^{a-a}_{4/2}]$. Для кластерного комплекса W_6Br_{14} (или $[\{\text{W}_6\text{Br}_8^i\}\text{Br}^a_6]$) все внешние лиганды являются терминальными [129]. W_6Br_{16} (или $[\{\text{W}_6\text{Br}_8^i\}\text{Br}^a_4(\text{Br}^{a-a})_{2/2}]$) содержит четыре терминальных атома брома и два мостиковых лиганда $(\text{Br}_4)^{2-}$ [126]. В случае W_6Br_{18} (или $[\{\text{W}_6\text{Br}_8^i\}\text{Br}^a_2(\text{Br}^{a-a})_{4/2}]$) два брома являются терминальными, а оставшиеся четыре апикальные позиции занимают мостиковые лиганды $(\text{Br}_4)^{2-}$.

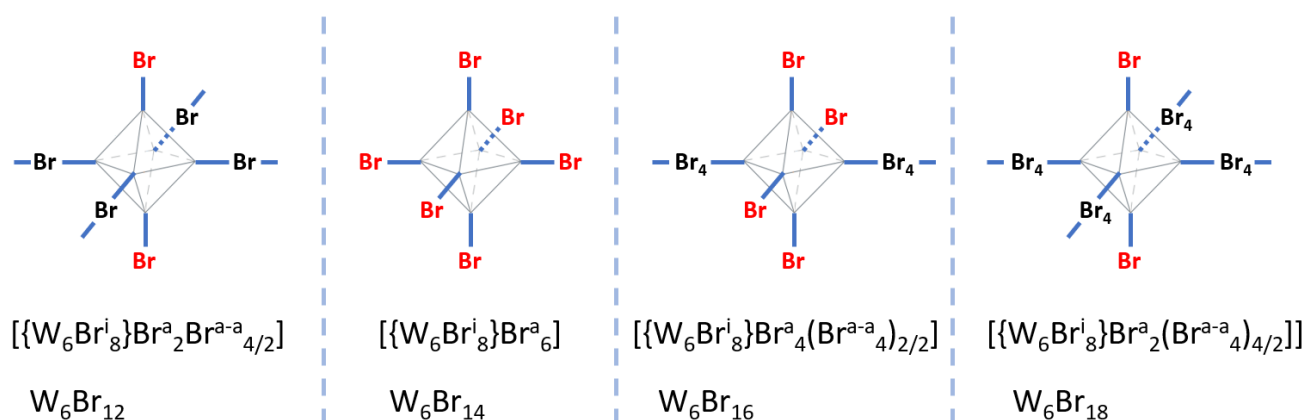
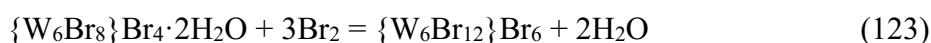


Рис. 1.23. Демонстрация строения бромидов вольфрама. Br^a – красные, внешние мостиковые лиганды – черные. Внутренние лиганды отсутствуют для ясности.

Можно заключить, что для бромидов в ходе реакции происходит лишь окисление кластерного ядра. В то время, как реакция W_6Cl_{12} с жидким хлором приводила не только к окислению, но и к трансформации ядра до $\{\text{W}_6\text{Cl}_{12}\}^{6+}$ (уравнение реакции 68). В литературе всё же представлен метод синтеза устойчивого на воздухе чёрного кристаллического порошка $\{\text{W}_6\text{Br}_{12}\}\text{Br}_6$ (W_6Br_{18}) с выходом 12%. Его получили взаимодействием $\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с бромом при 230 °C в течение 1 дня (уравнение реакции 123) [130]. Основным продуктом реакции WBr_6 . Строение было подтверждено сравнением рентгенограмм продукта и $\{\text{W}_6\text{Cl}_{12}\}\text{Cl}_6$. Однако дальнейшего развития данного направления химии бромидов вольфрама не последовало.



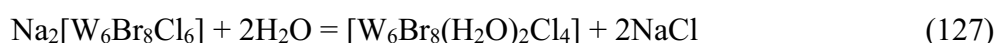
Реакции бромидных кластерных комплексов с участием растворителя

Кипячение W_6Br_{12} в соляной или иодистоводородной кислотах с добавлением этанола приводит к замене внешних бромидных лигандов на соответствующие галогенидные, однако для

полного замещения требуется многократная перекристаллизация в новой порции кислоты. При этом замещение внешних лигандов для кластеров с бромидным ядром протекает медленнее, чем для кластеров с хлоридным ядром [39]. Еще в 1950 году было описано, что W_6Br_{12} вступает в реакцию с парами HF, авторы предположили образование дифторида WF_2 [70]. Позже Hogue R.D. и коллеги осуществили синтез $W_6Br_8F_4$. Для этого они обработали раствор W_6Br_{12} в этаноле перхлоратом серебра, бромид серебра отфильтровали, а к полученному раствору добавили плавиковую кислоту (уравнения реакций 124 и 125). При упаривании раствора образовался осадок $W_6Br_8F_4(H_2O)_5$, термолиз которого дал целевой продукт. Хлоридный аналог W_6Cl_{12} в аналогичных условиях разлагался [39].



Добавление $TBABr$, $CsBr$ или $(PPN)Cl$ ($PPN = (Ph_3P)_2N$) к раствору кластерного комплекса в HBr приводит к высаживанию соответствующей соли $Cat_2[W_6Br_{14}]$ [7,39]. Натриевую соль $Na_2[W_6Br_8Cl_6]$ с выходом 90% получили реакцией $(TBA)_2[W_6Br_8Cl_6]$ и $NaBPh_4$ в хлористом метиле. Полученная соль растворима в воде, но в течение нескольких часов гидролизуется до $[W_6Br_8(H_2O)_2Cl_4]$ с выпадением осадка. Образование комплекса включения по типу «гость-хозяин» $Na_2[W_6Br_8Cl_6@2\gamma-CD]$ ($\gamma-CD = \gamma$ -циклодекстрин) стабилизировало кластерный комплекс в воде, выпадение нейтрального комплекса наблюдали только через несколько дней (уравнения реакций 126-128). Это позволило изучить биологические свойства для серии кластерных комплексов $Na_2[M_6X_8Cl_6@2\gamma-CD]$ ($M = Mo, W; X = Br, I$). Данная работа является первым примером изучения биологических свойств бромидных комплексов вольфрама [127].

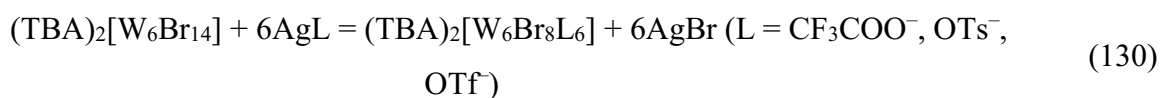


Добавление к ацетоновому раствору $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ раствора комплекса $[Fe(HC(pz)_3)_2]SO_4$ (pz - пиразолил), приводит к замене TBA^+ катиона и выпадению осадка $[Fe(HC(pz)_3)_2][W_6Br_{14}]$ с выходом 53% (уравнение реакции 129). Аналогично были синтезированы соли с другими кластерными комплексами вольфрама $[W_6X_{14}]^{2-}$ ($X = Cl, I$). Благодаря катиону для этих соединений проявляется высокотемпературный спин-кроссовер, которой сопровождается термохромизмом [131].



Синтез кластерных комплексов с лабильными внешними лигандами $(TBA)_2[W_6Br_8L_6]$ ($L = CF_3COO^-, OTs^-, OTf^-$) осуществлялся реакцией $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ с соответствующей солью

серебра и впервые был проведен только в 2017 году [74,132,133]. Реакции проводили в течение 16 часов в хлористом метиле без доступа света с 7 эквивалентами серебряной соли (уравнение реакции 130). Выходы продуктов варьируются в пределах 67 – 83%.



Исключительным примером среди вольфрамовых кластерных комплексов является работа по синтезу 23-электронного комплекса $(PPN)[W_6Br_{14}]$ из 24-электронного $(PPN)_2[W_6Br_{14}]$ окислением с помощью $NOPF_6$ в хлористом метиле (уравнение реакции 131). Выход продукт не указан, примесь исходного комплекса удалили аккуратным растворением в ацетонитриле.



Окисленный комплекс бордового цвета, кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$. Длины связей W–W длиннее в $[W_6Br_{14}]^-$, чем в $[W_6Br_{14}]^{2-}$. Связи W–Br наоборот короче в 23-электронном комплексе. Максимум поглощения в электронном спектре соответствует длине волны 551 нм. Этот переход отнесли к переносу заряда с лиганда на металл. Широкую полосу в ЭПР спектре окисленного комплекса удалось зафиксировать в матрице из хлористого метилена при 9 К, при повышении температуры наблюдалось уширение спектра, а выше 25 К спектр исчезает. Другие комплексы вольфрама $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ были также окислены с помощью $NOPF_6$ в хлористом метиле, однако выделить продукты реакции не удалось [7].

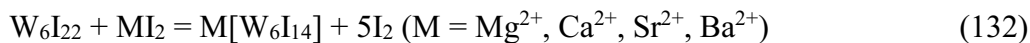
Из вышесказанного можно заключить, что химические свойства бромидных октаэдрических комплексов мало изучены в сравнении со свойствами хлоридных аналогов.

1.5.3. Химические свойства комплексов с ядром $\{W_6I_8\}^{4+}$

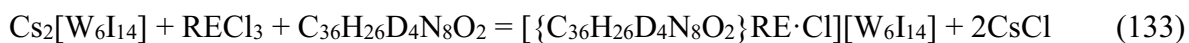
В своей работе 1970 года Hogue R.D. и McCarley R.E. продемонстрировали, что октаэдрические кластерные комплексы с иодидным ядром наиболее инертны к замещению внешних лигандов среди галогенидных [39]. Несмотря на то, что уже в 1986 году Zietlow C. с коллегами показали, что именно $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ обладает наилучшими фотофизическими показателями среди галогенидных кластерных комплексов вольфрама (квантовый выход $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ в ацетонитриле в инертной атмосфере равен 0.39) [134]. Активное изучение их химических свойств началось только с 2015 года, то есть спустя 35 лет [4,94,135]. Главным образом, развитие этой области тормозилось отсутствием методов синтеза кластерных комплексов $[W_6I_{14}]^{2-}$ в граммовых количествах с высокими выходами. Главным толчком стали методы синтеза $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ разработанные группами ученых под руководством Meyer H.-J. и Соколова М.Н. [4,11].

Аналогично другим галогенидам вольфрама для изучения их свойств используются метод высокотемпературного ампульного синтеза и реакции с участием растворителей. Ампульным методом были синтезированы семь октаэдрических иодидных комплексов вольфрама [37,42,90,136]. При этом существует цикл их взаимопревращений друг в друга: $W_6I_{16} \rightarrow W_6I_{13} \rightarrow \alpha-W_6I_{12} \rightarrow \beta-W_6I_{12} \rightarrow \alpha-W_6I_{22} \rightarrow \beta-W_6I_{22} \rightarrow W_6I_{18}$ (и снова $\rightarrow W_6I_{16}$). Поскольку все вышеперечисленные комплексы являются 24-электронными, реакция W_6I_{12} с иодом не приводит к окислению ядра или перегруппировки в $\{W_6I_{12}\}^{6+}$. Взаимодействие W_6I_{12} с иодидами металлов в литературе не описано. Соли щелочных и щелочноземельных металлов были получены ампульным методом в результате реакции соответствующих иодидов металлов с W_3I_{12} , так как при повышенной температуре (около 550 °C) образуется ядро $\{W_6I_8\}^{4+}$ [94,137,138].

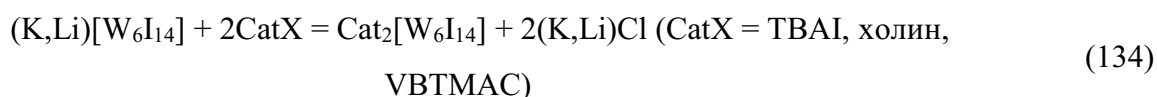
Соли $M[W_6I_{14}]$ также были получены взаимодействием W_6I_{22} с MI_2 в ацетоне ($M = Mg^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) (уравнение реакции 132) [137]. Растворимость иодида W_6I_{22} во многих растворителях (хлористый метилен, ацетон, ацетонитрил, метанол, этанол и др.) является отличительной чертой от других октаэдрических иодидов вольфрама. Вероятно, это связано с тем, что внешними мостиковыми лигандами являются только анионы I_3^- ($W_6I_{22} \equiv [(W_6I_8)I_2(I_3)^{a-a}_{4/2}] \cdot 2I_2 \cdot (I_2)_{2/2}$) [90]. Благодаря этому в результате реакции W_6I_{22} с 2 экв. ТВАI образуется $(TVA)_2[W_6I_{14}]$ с выходом 95% (уравнение реакции 41) [22].



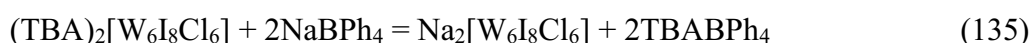
Получение солей с различными катионами можно осуществить с помощью метатезиса цезиевого катиона. Таким образом были получены соли $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE \cdot Cl][W_6I_{14}]$ ($RE = Nd^{3+}$, Lu^{3+} , Yb^{3+} ;) для исследования каналов дезактивации возбужденных триплетных состояний аниона $[W_6I_{14}]^{2-}$ (уравнение реакции 133) [139], а также синтезированы $Cat_2[W_6I_{14}]$ ($Cat = PPh_4^+$, PPN^+). При этом значение квантового выхода для порошка $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ достигает 40% [89].



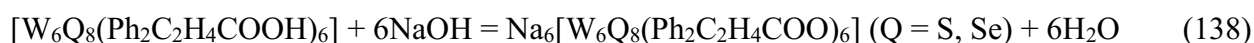
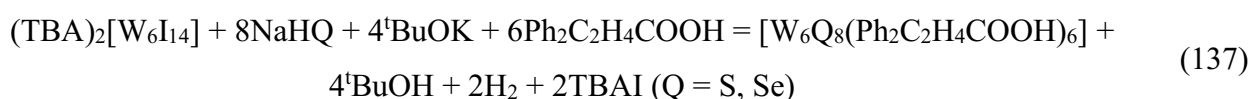
Если октаэдрическое ядро $\{W_6I_8\}^{4+}$ получено расплавом W_6Cl_{12} в смеси LiI/KI, то после растворения содержимого ампулы в этиловом спирте, из полученного оранжевого раствора можно высадить соль кластерного комплекса $Cat_2[W_6I_{14}]$ с необходимым катионом четвертичного аммониевого основания добавлением соответствующей соли (ТВАI [11], холин [140], 4-винилбензилтриметиламмоний хлорид (**ВВТМАС**) [135]) (уравнение реакции 134). На основе соли с холином были получены полиуретановые наночастицы диаметром 30-40 нм, способные сенсibilизировать генерацию синглетного кислорода и люминесцировать под действие рентгена. Эти свойства позволяют рассматривать полученный материал в качестве сенсibilизаторов для глубоинной ФДТ [140].



Замена катиона TBA^+ на натрий в $(TBA)_2[W_6I_8Cl_6]$ была выполнена аналогично комплексу с бромидным ядром взаимодействием с $NaBPh_4$ (уравнение реакции 135). Полученное соединение может быть стабилизировано в воде в виде комплекса типа «гость-хозяин» $Na_2[W_6I_8Cl_6@2\gamma\text{-CD}]$ ($\gamma\text{-CD}$ = γ -циклодекстрин) (уравнение реакции 136). Исследование биологических свойств полученного соединения включения показало, что подобные комплексы являются перспективными при их рассмотрении в ключе создания рентгеноконтрастных агентов [127].

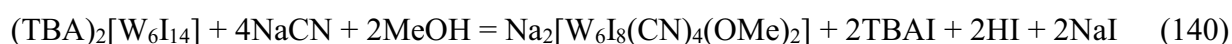


Замещение внутренних иодидных лигандов $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ было осуществлено на серу с помощью $NaHS$ в присутствии tBuOK и пролиганда $Ph_2C_2H_4COOH$ в ДМФА (уравнение реакции 137). В результате реакции образуется комплекс $[W_6S_8(Ph_2C_2H_4COOH)_6]$ с выходом 69%. В случае замены на селен, потребовалось сначала восстановить селен в ДМФА с помощью $NaBH_4$, а уже потом вводить в реакцию $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ и пролиганд (уравнение реакции 138). Выход соединения $[W_6Se_8(Ph_2C_2H_4COOH)_6]$ составляет 75% [141]. На сегодняшний день это единственный пример использования иодидных комплексов вольфрама для синтеза халькогенидных комплексов. Ранее использовали комплексы с хлоридным ядром. Полученные соединения легко растворяются в воде при добавлении щёлочи с образованием натриевых солей $Na_6[W_6Q_8(Ph_2C_2H_4COO)_6]$ ($Q = S, Se$). Высокая устойчивость к гидролизу позволила исследовать цитотоксичность на клеточной линии рака гортани человека **Нер-2**. Комплекс $Na_6[W_6S_8(Ph_2C_2H_4COO)_6]$ является одним из наименее цитотоксичных соединений среди изученных октаэдрических кластерных комплексов, поэтому, как отмечают авторы, для него оправданы дальнейшие исследования на лабораторных животных с целью создания рентгеноконтрастных препаратов.

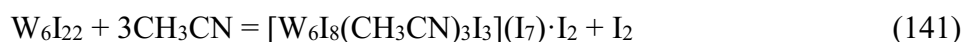


Замещение внешних иодидных и полииодидных лигандов осуществляют либо реакцией с большим избытком пролиганда, либо реакцией с солями серебра. При этом движущей силой реакции является выпадение осадка AgI .

Гомолептический комплекс $\text{Na}_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{OMe})_6]$ был получен реакцией $\text{Na}_x[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ или W_6I_{12} с NaOMe в течение 3-6 недель при 65°C с выходом 71% (уравнение реакции 139) [94]. В свою очередь гетеролептический комплекс $\text{Na}_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{CN})_4(\text{OMe})_2]$ с выходом 60% получали взаимодействием $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ с избытком цианида натрия в метаноле при 100°C (уравнение реакции 140). Этот свежеприготовленный комплекс хорошо растворяется в воде. При этом его электронный спектр поглощения не изменяется в течение месяца, что свидетельствует о его устойчивости к гидролизу. Кроме того, он интересен с точки зрения синтеза других гетеролигандных комплексов, путем замещения метилатных лигандов [142].



Довольно плодотворной оказалась реакция между W_6I_{22} и ацетонитрилом. Авторы описывают, что при нагревании W_6I_{22} до 140°C в присутствии молекулярного иода в ацетонитриле образуется катионный комплекс $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{I}_3](\text{I}_7)\cdot\text{I}_2$ с высокими выходами (уравнение реакции 141). К сожалению точное значение выхода реакции не указано [143]. Кроме того, могут быть получены другие катионные комплексы $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{4+}$ и $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{CN})_5\text{I}]^{3+}$ [144]. Эти соединения являются редкими примерами катионный октаэдрических комплексов вольфрама.



Замещение терминальных лигандов с помощью солей серебра является наиболее распространённым подходом для синтеза анионных комплексов $[\text{W}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; L – внешний лиганд) (уравнение реакции 142). Впервые на иодидных комплексах этот метод реализовали Franolic J.D. с коллегами при синтезе $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{OTf})_6]$. На сегодняшний день получена целая серия комплексов $[\text{W}_6\text{I}_8\text{L}_6]^{2-}$, где в качестве внешнего лиганда выступают карбоновые [4,5,11] и сульфоновые кислоты [5,133], тиолы [21], изоцианаты [132], ацетилениды [145]. Автором данной диссертационной работы были также получены комплексы с нитратными и тозилатными внешними лигандами. Параметры методов синтеза $[\text{W}_6\text{I}_8\text{L}_6]^{2-}$, полученных с помощью солей серебра, представлены в таблице 1.1.

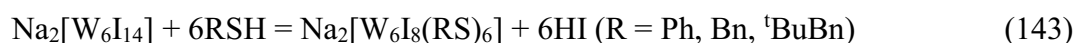


Параметры методов синтеза $[W_6I_8L_6]^{2-}$, полученных с помощью солей серебра

L	Растворитель	Экв. AgL	Время синтеза, ч	Выход, %	Ссылка
CF ₃ COO ⁻	CH ₂ Cl ₂	7	72	69	[4]
CH ₃ COO ⁻	CH ₂ Cl ₂	10	72	40	[11]
C ₆ H ₅ COO ⁻	CH ₂ Cl ₂	10	72	51	[11]
C ₂ F ₃ COO ⁻	CH ₂ Cl ₂	10	72	52	[11]
C ₃ F ₇ COO ⁻	CH ₂ Cl ₂	10	72	67	[11]
C ₆ F ₅ COO ⁻	CH ₂ Cl ₂	10	72	43	[11]
CH ₃ OOCC≡C ⁻	CH ₂ Cl ₂	10	48	10	[145]
C ₆ F ₄ (Cl)S ⁻	CH ₂ Cl ₂	12	96	40	[21]
C ₆ F ₄ (CF ₃)S ⁻	CH ₂ Cl ₂	12	48	50	[21]
C ₆ F ₄ (C ₆ F ₅)S ⁻	CH ₂ Cl ₂	12	96	40	[21]
OTf ⁻	CH ₂ Cl ₂	7	18	81	[86]
			16	78	[133]
OTs ⁻	CH ₂ Cl ₂	7	16	78	[146]
			10	48	[147]
OCN ⁻	Ацетон, Ag	6	16	44	[132]

Замещение проводят без доступа света из-за фоточувствительности солей серебра, в качестве растворителя выступают ацетон или хлористый метилен. При необходимости используется инертная атмосфера. Чаще всего соответствующую соль серебра используют в избытке 7-10 эквивалентов. Выходы варьируются от 10 до 81%. Низкие выходы, вероятно, связаны с образованием малорастворимого побочного продукта. Основные ограничения указанного метода связаны со сложностью получения соответствующей соли серебра и её стабильностью.

В своей диссертационной работе Пронина Е.В. описывает синтез тиолатных кластерных комплексов вольфрама $Na_2[W_6I_8(RS)_6]$ (R = Ph, Bn (бензил), t-BuBn) через замещение лабильных метилатных лигандов с помощью соответствующих тиолов в абсолютном метаноле при 100 °C (уравнение реакции 143). Выходы реакций были от 21 до 53%. Из натриевых солей высаживанием с помощью ТВАI были получены соли $(TVA)_2[W_6I_8(RS)_6]$ с выходами от 15 до 45% [148].



Выдерживанием комплекса с лабильными нитратными лигандами $(TVA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$ в ДМСО при 100 °C в течение 48 часов приводит к образованию катионного комплекса

$[W_6I_8(DMSO)_6](NO_3)_4$ с выходом 94% (уравнение реакции 144). Это соединение растворимо в воде, однако со временем координированный ДМСО замещается на молекулы воды. Исследование биологических свойств показало, что свежеприготовленный водный раствор кластерного комплекса вольфрама проявляет фотоиндуцированную цитотоксичность, в то время как выдерживание комплекса в растворе приводит к увеличению его темновой цитотоксичности [148,149].



В свою очередь, Позмогова Т.Н. с соавторами использовала соединение $[W_6I_8(DMSO)_6](NO_3)_4$ для получения материалов на основе вольфрамовых комплексов и двухцепочечной ДНК (90 °С, 1 час). По результатам исследований авторы заключают, что полученные материалы будут эффективны в качестве агентов для фотодинамической терапии против раковых стволовых клеток под действием рентгеновского излучения [1].

Таким образом несмотря на то, что долгие годы не происходило развития химии иодидных октаэдрических кластерных комплексов, в настоящее время эта область активно развивается. В основном проводят реакции метатезиса катионов и замещения внешних лигандов с целью исследования влияния строения на люминесцентные свойства, получения водорастворимых комплексов, а также создания материалов перспективных как рентгеноконтрастные агенты [127], агенты ФДТ [1,140] и компоненты антибактериальных покрытий [5,150]. Среди вольфрамовых кластерных комплексов именно иодидные обладают наиболее выдающимися люминесцентными свойствами, поэтому не удивительно, что именно для них есть примеры создания таких материалов [1,5]. Кластерные комплексы способны сенсibilизировать генерацию синглетного кислорода не только под действием УФ, но и под действием рентгеновского излучения [1,21], а также в результате двухфотонного поглощения высокоэнергетического видимого света [151]. Поэтому всё чаще обсуждается их применение в качестве агентов глубоинной ФДТ, как многообещающем неинвазивном методе лечения злокачественных опухолей [23,152].

1.6. Заключение

Октаэдрические кластерные комплексы вольфрама благодаря высокой рентгеноконтрастности, своим оптическим свойствам и способности сенсibilизировать генерацию синглетного кислорода могут найти применение в биомедицинских и других областях. Несмотря на это, в литературе описано довольно мало материалов на их основе. При выборе действующего вещества для функционального материала обращают внимание не только на эффективность его оптических или рентгеноконтрастных свойств, но также на его стоимость, доступность, стабильность в течение эксплуатации материала, простоту химической

модификации. Именно, поэтому важно вести разработку новых методов синтеза октаэдрические кластерные комплексы вольфрама из доступных реагентов, проводить фундаментальные исследования касательно их реакционной способности, с целью получения новых кластерных комплексов с различным лигандным окружением, систематически изучать их люминесцентные свойства. Обзор литературы по синтезу и химическим свойствам кластерных комплексов вольфрама показал, что для бромидных и иодидных кластерных комплексов замещение внешних лигандов изучено в меньшей степени в сравнении с хлоридными аналогами. Для бромидных комплексов есть всего несколько примеров соединений с замещёнными внешними лигандами. Отчасти это связано с более трудоёмкими методами синтеза исходного соединения – $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$. Кроме того, практически не изучены 23-электронные кластерные комплексы и их окислительно-восстановительные свойства. Это направление может быть перспективным для создания электрохромных функциональных материалов. Таким образом, целью данной диссертационной работы является развитие химии иодидных и бромидных кластерных комплексов вольфрама, а именно разработка методов синтеза октаэдрических кластерных комплексов с замещёнными внешними лигандами, изучение их оптических и окислительно-восстановительных свойств.

2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные реагенты и измерительные приборы

Исходные реагенты. Кластерные комплексы вольфрама W_6Cl_{12} , $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ и молибдена $(TBA)_2[Mo_6I_8L_6]$ ($L = NO_3^-, OTs^-$), $[Mo_6I_8(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$ были получены по опубликованным методикам [2,3,11,40,153]. Все остальные реактивы и растворители были коммерчески доступны, относились к классу квалификации ч.д.а. и использовались без дополнительной очистки.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и $I\mu S$ 3.0 микрофокусным источником излучения ($MoK\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, коллимирующие зеркала Монтела), дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex 4 K CCD или дифрактометре Bruker DUO. Для решения и уточнения моделей кристаллических структур были использованы пакеты программного обеспечения: SHELXT [154], SHELXL [155], OLEX2 GUI [156]. Параметры атомных смещений для неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода располагались геометрически. Структуры **(1)-(3)**, **(6)-(12)** депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC) №№ 1539550, 1539551, 1549215, 1987098, 1987099, 2205252–2205256.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Порошковые дифрактограммы регистрировали на автоматическом дифрактометре Philips PW 1830/1710 ($CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор и внутренний кремниевый стандарт). Расчет теоретической дифрактограммы осуществлялся при помощи бесплатного программного обеспечения Mercury (CCDC).

Элементный анализ. Соотношение тяжелых элементов определяли методом энергодисперсионного элементного анализа (ЭДС) с помощью настольного сканирующего микроскопа Hitachi TM3000 TableTop SEM на оборудовании Bruker QUANTAX 70 EDS. Содержание легких элементов (C, H, N, S) определяли на приборе EuroVector EA3000.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Измерения проводились на рентгенофотоэлектронном спектрометре FLEXPS (Specs, Германия) с энергоанализатором электронов Phoibos 150 и DLD детектором электронов. Возбуждение спектров проводилось монохроматизированным излучением $Al K\alpha$. Энергия пропускания анализатора 25 эВ. Вакуум в системе $\sim 10^{-10}$ мбар. Для нейтрализации подзарядки образцов использовалась пушка медленных электронов с энергией 3 эВ. Калибровка энергии электронов проводилась относительно линии $C1s = 285,0 \text{ эВ}$ от атомов углерода в углеводородной группировке. Концентрация элементов рассчитывалась из площади пиков с учётом сечения фотоионизации электронов и длины

свободного пробега электронов. Разложение линий на компоненты проводилось в программе CasaXPS. В процессе подгонки фиксировалась величина спин-орбитального расщепления и отношение интенсивностей линий в дублете (для W4f, Br3d).

Инфракрасная спектроскопия (ИК). ИК-спектры были записаны для образцов в виде таблеток с бромидом калия в диапазоне 4000-400 см^{-1} на Фурье-спектрометре VERTEX 80. **НПВО** (нарушенное полное внутреннее отражение) ИК-спектры записаны на спектрометре Cary 660 FT-IR с приставкой GladiATR (алмаз) PIKE Technologies.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). ^1H ЯМР-спектр $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{OTs})_6]$ в ацетоне- d_6 регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 500. В качестве стандарта использовали тетраметилсилан. ^{183}W ЯМР-спектры кластерных комплексов $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{X}_8\text{Y}_6]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в ДМСО- d_6 регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Bruker Avance III 500 с рабочей частотой 20,83 МГц. В качестве внешнего стандарта использовали раствор K_2WO_4 в D_2O ($\text{pD} = 11$, $\delta = 0,0$ м.д.). Ширина спектра составляла 1 кГц, время сбора данных составляло 786 мс, и было накоплено 7,5 тыс. сканов с задержкой релаксации 5 с. Таким образом, общее время эксперимента составило 12 часов, для сигналов было получено хорошее отношение сигнал/шум.

Масс-спектрометрия (ЭС-МС). Электроспрей-ионизационную масс-спектрометрию проводили на масс-спектрометре сверхвысокого разрешения Maxis 4G (Bruker Daltonics, Germany) в отрицательной области в диапазоне 500–4000 m/z.

Термогравиметрический анализ (ТГА). Анализ был выполнен на приборе TG 209 F1 Iris (NETZSCH) в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 800°C .

Оптическая спектроскопия. Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали для растворов соединений в соответствующем растворителе на спектрометре Agilent Cary 60 UV/Vis. Спектры диффузного отражения образцов регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре Shimadzu UV-vis-near-IR 3101 PC, оснащенном интегрирующей сферой. Спектры были переведены в шкалу Кубелки–Мунка.

Изучение фотостабильности. Исследования были проведены с использованием прибора Hamamatsu Photonics со светодиодами (LED) L11921-400 (длина волны 365 ± 5 нм) и светодиодным контроллером C11924-211 (~ 13 мВт/ см^2).

Фотолюминесцентные измерения. Эмиссионные спектры регистрировали при комнатной температуре на фотолюминесцентном спектрометре Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, оборудованном безозоновой Хе-лампой мощностью 450 Вт, охлаждаемым модулем регистрации

фотонов PC177CE-010, системой определения времени жизни флуоресценции PMT, интегрирующей сферой Quanta-φ и монохроматорами возбуждения и излучения с двойной решеткой. Спектры излучения были скорректированы с учетом интенсивности источника (лампа и решетка) и спектральной характеристики излучения (детектор и решетка) с помощью стандартных корректирующих кривых. Для измерения фотолюминесценции порошкообразные образцы комплексов помещали между двумя не флуоресцентными кварцевыми пластинами. Скорректированные спектры излучения регистрировали при возбуждении на длине волны 355 нм.

Измерения рентген-индуцированной люминесценции. Спектры рентгенолюминесценции регистрировали для чистых порошков веществ в условиях окружающей среды на самодельном спектрометре, описанном в работе [157] по методике, разработанной специально для порошковых образцов.

Электрохимические измерения. Кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА) были получены на вольтамперометрическом анализаторе Elins P-20X8 по трехэлектродной схеме со стеклоуглеродным (СУ) рабочим электродом, вспомогательным Pt электродом и электродом сравнения Ag/AgCl/3,5 М KCl. Исследования проводились для 10^{-2} М растворов $(TVA)_2[W_6Br_{14}]$, **(10)**, **(11)** в 0,1 М Bu_4NBF_4 в ацетонитриле в атмосфере аргона для удаления растворенного кислорода. Зарегистрированное значение $E_{1/2}$ для пары $Fc_{0/+}$ составило 0,46 В в тех же условиях.

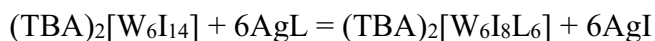
Измерение магнитных свойств. Исследования спектров ЭПР проводили при комнатной температуре на спектрометре E109 (Varian) на частоте 9,5 ГГц. Для калибровки поля в спектрометре ЭПР использовали 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил DPPH ($g = 2,0036$). Магнитную восприимчивость в зависимости от температуры измерялись методом Фарадея при 7,3 кЭ в интервале температур 80–300–80 К. При проведении измерений образец помещался в гелиевую атмосферу при давлении 10 Торр. Стабилизация температуры контролировалась ПИД-регулятором Delta DTB9696. Данные записывались с помощью кварцевых микровесов и прецизионного цифрового вольтметра Keysight 34465A.

Квантово-химические расчеты. Расчеты методом теории функционала плотности (DFT) проводились в пакете программ ADF2021 [158,159]. Оптимизация геометрии кластерных комплексов $[W_6X_8Y_6]^{2-}$ ($X = Br, I; Y = Cl, Br$ или I) и эталона WO_4^{2-} для ^{183}W ЯМР и точечные расчеты значений экранирования ядер для кластеров выполнены с использованием функционала плотности VWN+PBE [160–162] и полноэлектронного базиса TZ2P [163]. Рассчитанные колебательные спектры не содержат мнимых частот. Эффекты растворителя учитывали с помощью проводниковой модели скрининга (COSMO) [164] с использованием среды ДМСО. Для учета спин-орбитальной связи во всех расчетах использовалось регулярное приближение

нулевого порядка (ZORA) [165]. Значения химического сдвига ^{183}W δ рассчитывались как $\delta = \sigma(\text{кластер}) - \sigma(\text{WO}_4^{2-})$, где $\sigma(\text{WO}_4^{2-})$ – экранирование ядра для изолированного иона WO_4^{2-} в среде ДМСО. Величина $\sigma(\text{WO}_4^{2-})$ составила -2775 м.д.

2.2. Методы синтеза кластерных комплексов

Синтез $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8\text{L}_6]$ ($\text{L} = \text{NO}_3^-$ (1); OTs^- (2)):



Внимание! Нитратный кластерный комплекс нужно беречь от действия света, так как он склонен к фоторазложению. Раствор $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ (250 мг, 0,075 ммоль) в ацетоне (10 мл) перемешивали с 6 экв. AgNO_3 (для (1)) или AgOTs (для (2)) при 45°C в течение 4 ч в колбе, покрытой алюминиевой фольгой. Реакционную смесь центрифугировали, жёлтый раствор декантировали от образовавшегося осадка AgI , а затем концентрировали с помощью ротационного испарителя до объёма 2 мл. Из полученного раствора продукт высадили в виде масла добавлением диэтилового эфира (10 мл). Масло промыли тремя порциями диэтилового эфира (5 мл), в результате образовался жёлтый порошок, который сушили на воздухе. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили медленной диффузией диэтилового эфира в раствор комплекса в дихлорметане ($\text{L} = \text{NO}_3^-$) и в ацетоне ($\text{L} = \text{OTs}^-$).

(1): Выход составил 150 мг (68%). Для $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{I}_8\text{N}_8\text{O}_{18}\text{W}_6$ рассчитано: С 12,9; Н 2,4; N 3,8; найдено: С 12,9; Н, 2,4; N, 3,7. По данным ЭДС отношение W:I составило 6:8,3. ИК (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1499$, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1264$, $\nu(\text{NO}) = 975$. ЭСП: (CH_3CN): λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 233 ($5,9 \times 10^4$), 309 ($1,3 \times 10^4$).

(2): Выход составил 136 мг (50%). Для $\text{C}_{74}\text{H}_{114}\text{I}_8\text{N}_2\text{O}_{18}\text{S}_6\text{W}_6$ рассчитано: С 24,5; Н, 3,2; N, 0,8; S, 5,3; найдено: С 24,3; Н 3,1; N 0,8; S 5,0. По данным ЭДС отношение W:I:S составило 6:8,2:5,8. ИК (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) = 1270$, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) = 1157$, $\nu(\text{SO}) = 975$. ЭСП: λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 315 ($1,4 \times 10^4$), 363 ($6,7 \times 10^3$). ^1H ЯМР (ацетон- d_6) δ (м.д.): 7,66–7,55 (12H, m, $6 \times 2\text{H}^{\text{ortho}}$), 7,32–7,21 (12H, m, $6 \times 2\text{H}^{\text{meta}}$), 3,45–3,31 (16H, m, $2 \times 4\text{CH}_2$), 2,39 (18H, s, $6 \times \text{CH}_3$), 1,77 (16H, quin, $2 \times 4\text{CH}_2$, $J = 7,4$), 1,42 (16H, sex, $2 \times 4\text{CH}_2$, $J = 7,4$), 0,96 (24H, t, $2 \times 4\text{CH}_3$, $J = 7,4$).

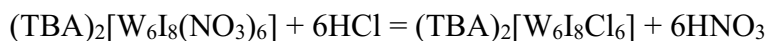
Синтез $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ((3)·6H₂O):



К 9 мл ацетонового раствора $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$ (100 мг, 0,034 ммоль) добавили 6 мл концентрированного аммиака. Реакционную смесь выдержали в течение 3 дней, в результате чего образовались оранжевые кристаллы. Полученные кристаллы центрифугировали, промыли двумя порциями ацетона (5 мл) и сушили на воздухе.

Выход: 53 мг (66%). По данным ЭДС отношение W:I составило 6:8,1. Кристаллы, пригодные для РСА, получили медленным упариванием реакционного раствора на воздухе. Было обнаружено, что (3) кристаллизуется в виде додекагидрата $[W_6I_8(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 12H_2O$. Данные РФА для высушенного кристаллического порошка соответствуют теоретической дифракционной картине (3)·12H₂O; однако данные ТГА показывают квази-двухступенчатую потерю массы, которая соответствует удалению 6 сольватных молекул воды и 2 апикальных лигандов H₂O.

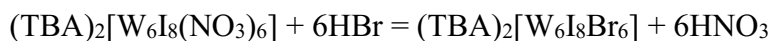
Синтез (TBA)₂[W₆I₈Cl₆] (4):



В конической колбе, завернутой в фольгу и оснащённой обратным холодильником, кипятили раствор комплекса (TBA)₂[W₆I₈(NO₃)₆] (1,0 г, 0,034 ммоль) в ацетоне (100 мл) с добавлением концентрированной соляной кислоты HCl (410 мкл) в течение 5 часов. Далее реакционную смесь перемешивали в течение 10 часов. В ходе реакции наблюдали выпадение осадка с последующим растворением и образованием оранжевого раствора. Раствор отфильтровали, сконцентрировали на ротационном испарителе, при достижении объёма около 1,5 мл практически мгновенно образовались оранжевые кристаллы. Важно сразу же прекратить упаривание, поскольку при дальнейшем концентрировании будет происходить окисление кластерного комплекса. Полученные кристаллы промыли холодной водой 3 раза по 10 мл, высушили на воздухе. Кристаллы, пригодные для РСА, получили медленной диффузией диэтилового эфира в раствор комплекса в ацетоне.

(4): Выход составил 500 мг (53%). Для C₃₂H₇₂Cl₆I₈W₆N₂ рассчитано: С 13,6; Н 2,6; N 1,0; найдено: С 13,7; Н 2,6; N 1,1. По данным ЭДС отношение W:I:Cl составило 6:8,0:5,9. ЭС-МС, m/z (-): 1165,376 ([W₆I₈Cl₆]²⁻); 2573,017 ((TBA)₂[W₆I₈Cl₆]⁻).

Синтез (TBA)₂[W₆I₈Br₆] (5):



В конической колбе, завернутой в фольгу и оснащённой обратным холодильником, кипятили раствор комплекса (TBA)₂[W₆I₈(NO₃)₆] (500 мг, 0,034 ммоль) в ацетоне (100 мл) с добавлением концентрированной бромистоводородной кислоты HBr (500 мкл) в течение 4 часов. Далее реакционную смесь перемешивали в течение 12 часов, при этом выпадал коричневый осадок, который не растворялся даже при увеличении времени кипячения до 2 суток. Для его растворения необходимо добавить TBAI (500 мг, 1,353 ммоль) и после последующего перемешивания смеси в течение 5 часов, образуется оранжево-коричневый раствор и небольшое количество осадка. Раствор отфильтровали, упарили на ротационном испарителе до 20 мл, комплекс высадили с помощью диэтилового эфира (60 мл). Полученный осадок промыли

диэтиловым эфиром 3 раза по 20 мл, высушили на воздухе. Кристаллы пригодные для РСА, получили медленной диффузией диэтилового эфира в раствор комплекса в ацетоне.

(5): Выход составил 0,373 г (72%). Для $C_{32}H_{72}Br_6I_8W_6N_2$ рассчитано: С 12,5; Н 2,4; N 0,9; найдено: С 12,7; Н 2,4; N 1,1. По данным ЭДС отношение W:I:Br составило 6:8,3:5,7. ЭС-МС, m/z (-): 1298,854 ($[W_6I_8Br_6]^{2-}$); 2840,173 ((ТВА) $[W_6I_8Br_6]^-$).

Синтез (ТВА)₂[W₆I₈L₆] (L = NCS⁻ (6); N₃⁻ (7)):



Комплекс (ТВА)₂[W₆I₁₄] (500 мг, 0,159 ммоль) и 500 мг соответствующей соли (KSCN, 5,15 ммоль; NaN₃, 7,69 ммоль) растворили в 20 мл 2-метоксиэтанола. Реакционную смесь поместили в стеклянную ампулу. Ампулу запаяли и грели при 100 °С в течение 96 часов. После охлаждения продукт реакции высадили из полученного раствора добавлением избытка диэтилового эфира. Осадок отфильтровали, промыли горячей водой, высушили и повторно растворили в ацетоне. Основной продукт высадили из ацетонового раствора добавлением избытка диэтилового эфира и высушили на воздухе. Кристаллы пригодные для РСА были получены медленной диффузией диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в ацетоне.

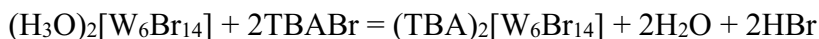
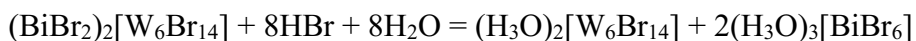
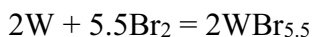
(6): Выход составил 300 мг (68,4%). Для $C_{38}H_{72}I_8N_8S_6W_6$ рассчитано С 15,5; Н 2,5; N 4,0; S 7,5; найдено С 15,4; Н 2,5; N 4,1; S 7,8; По данным ЭДС отношение W:I:S составило 6:8:5,8. ИК (KBr, cm^{-1}): $\nu_{as}(NCS) - 2048$. ЭС-МС, m/z (-): 1233,396 ($[W_6I_8(NCS)_6]^{2-}$); 2709,079 ((ТВА) $[W_6I_8(NCS)_6]^-$).

(7): Выход составил 290 мг (68,3%). Для $C_{32}H_{72}I_8N_{20}W_6$ рассчитано С 13,5; Н 2,5; N 9,8; найдено С 13,6; Н 2,4; N 10,0; По данным ЭДС отношение W:I составило 6:8. ИК (KBr, cm^{-1}): $\nu_{as}(N_3) - 2060$. ЭС-МС, m/z (-): 1185,4982 ($[W_6I_8(N_3)_6]^{2-}$); 2613,2824 ((ТВА) $[W_6I_8(N_3)_6]^-$).

Сенсибилизация генерации синглетного кислорода:

Изучение сенсибилизации генерации синглетного кислорода проводили для комплексов **(6)**, **(7)**, (ТВА)₂[W₆I₁₄] и (ТВА)₂[Mo₆I₈(OTs)₆]. В круглодонную колбу, обернутую фольгой, загрузили 50 мл ацетонитрильного раствора, содержащего кластерный комплекс ($C_{\text{кластера}} = 2 \times 10^{-5}$ М) и 1,5-дигидроксиафталин (ДГН, $C_{\text{ДГН}} = 10^{-4}$ М). Реакционную смесь облучали УФ светом (365 нм, 670 мВт) с помощью светодиода L11921-400 Hamamatsu (Япония) через горло колбы, накрытое кварцевой пластинкой. В течение 14 минут каждые 2 минуты отбирали 3 мл раствора и исследовали на спектрофотометре Agilent Cary 60 UV/Vis (США). Превращение ДГН смотрели на длине волны 330 нм.

Синтез $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ и $(TBA)[W_5Br_{13}]/(TBA)[W_5Br_{13}O]$ (8):



а) Взаимодействие вольфрама с бромом: *Внимание! Взрывоопасно.* В кварцевую ампулу (длина 15-18 см, диаметр ~23 мм, толщина стенка ~1.5 мм) загрузили отождённый в токе водорода вольфрам (1 г, 5,44 ммоль) [166]. Ампулу вакуумировали, заполнили аргоном, добавили бром (840 мкл, 16,3 ммоль, $\rho = 3,1$ г/мл (25 °C)). Ампулу охладили жидким азотом, вакуумировали и запаляли. Нагревали в муфельной печи 20 °C/час до 600 °C, выдержали в течение 72 часов и остудили до комнатной температуры. По окончании реакции образуются чёрные кристаллы. Избыток брома удаляли током аргона. Полученный продукт хранят в вакуумированной запаянной ампуле, либо под аргоном в эксикаторе над P_2O_5 не более недели. Масса чёрных кристаллов составила 3.5 г, рассчитанная формула продукта $WBr_{5.7}$, если принять, что прореагировал весь вольфрам. Кристаллы растворяются в ацетоне, давая красный раствор. В воде они не растворяются, но приобретают насыщенный синий цвет. Содержание брома определяли титрованием нитратом ртути (II), индикатор – дифенилкарбазон [167,168]. По результатам анализа выяснилось, что смесь неоднородна, экспериментальная формула $WBr_{5.5\pm 0.6}$. Реакцию проводили также с большими загрузками вольфрама (3 г), но иногда ампулы взрываются, и из-за разрушительной силы взрыва, мы были вынуждены снизить количество реакционной смеси.

б) Быстро на воздухе в кварцевую ампулу загрузили смесь $WBr_{5.7}$ (10 г, 15,64 ммоль W) и висмут (4,2 г, 20,1 ммоль). Ампулу вакуумировали и запаляли. Нагревали в муфельной печи 50 °C/час до 350 °C, затем выдерживали в течение 48 часов. После остывания содержимое ампулы переносят в колбу с $HBr_{конц.}$ (120 мл), нагревают 110 °C в течение 1 часа при перемешивании на магнитной мешалке. После окрашенный раствор декантируют. Процедуру повторяют ещё два раза, последний слив бесцветный, осадок серого цвета. К осадку добавляют смесь $HBr_{конц.}/EtOH$ (110/130 мл). Нагревают до 110 °C на магнитной мешалке при перемешивании до полного растворения. К полученному коричневому раствору добавляют $TBABr$ (2 г, 6,2 ммоль), при этом выпадает грязно-жёлтый осадок. Осадок промыли тёплой водой 5 раз по 15 мл, высушили в шкафу при 60 °C. Растворили в 15 мл ацетона, центрифугировали от коричневой примеси. Из ацетонового раствора высадили диэтиловым эфиром, серо-жёлтый осадок, при этом центрифугат остался фиолетового цвета. Далее полученный осадок очистили

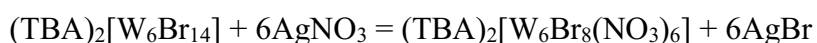
методом колоночной хроматографией на силикагеле (3,5 г), элюент CH_2Cl_2 . Синяя примесь задерживается на старте колонки. Выход $(\text{TBA})_2\text{W}_6\text{Br}_{14}$ (**2**) – 4,96 г, 70%.

Фиолетовый слив (ацетон/диэтиловый эфир) упарили на воздухе досуха. По данным масс-спектрометрии полученный осадок содержал комплексы с анионом $[\text{W}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$, $[\text{W}_5\text{Br}_{13}]^-$, $[\text{W}_5\text{Br}_{13}\text{O}]^-$, $[\text{FeW}_5\text{Br}_{13}]^-$. Вещества делили методом колоночной хроматографией на силикагеле (3 г), элюент CH_2Cl_2 с 1% об. EtOH. По данным ЭС-МС в первой фиолетовой фракции отделились $[\text{W}_5\text{Br}_{13}]^-$ и $[\text{W}_5\text{Br}_{13}\text{O}]^-$. Во второй зелёной фракции $[\text{W}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ и $[\text{H}_2\text{W}_5\text{Br}_{13}\text{Fe}]^-$. В третьей изумрудно-зелёной фракции $[\text{FeW}_5\text{Br}_{13}]^-$. Первую фракцию упарили, получили тёмно-фиолетовый осадок, который растворили в 500 мкл ацетона. Диффузией диэтилового эфира в ацетоновый раствор примеси при -18°C получили кристалл пригодный для РСА, в котором сокристаллизованы примесные соединения пятиядерных кластерных комплексов $(\text{TBA})[\text{W}_5\text{Br}_{13}]/(\text{TBA})[\text{W}_5\text{Br}_{13}\text{O}]$ (**8**).

(TBA)₂[W₆Br₁₄]: Выход составил 4,96 г, 70% от исходного W. Для $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{W}_6\text{Br}_{14}$ рассчитано: C 14,3; H 2,7; N 1,0; найдено: C 14,2; H 2,7; N 1,1. По данным РФЭС соотношение W:Br = 6 : 15. ИК (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C-H}) = 2965, 2932, 2871$, $\delta(\text{CH}_2) = 1467, 1374$, $\gamma(\text{CH}_3) = 1154, 1061, 1020, 887, 794$, $\gamma(\text{CH}_3) = 754, 727$. ЭСП (CH_3CN): λ_{max} , нм ($\epsilon, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 210 ($(9,8 \pm 0,1) \times 10^3$); 222 ($(1,3 \pm 0,5) \times 10^3$); 300 (870 ± 20). ^{183}W ЯМР (DMSO-d_6) δ (м.д.): 4950. ЭС-МС, m/z (-): 1111,2624 ($\text{W}_6\text{Br}_{14}^{2-}$), 2464,8028 ($(\text{TBA})\text{W}_6\text{Br}_{14}^-$).

(8): Выход составил 36 мг, ~0,2% от исходного W. ЭС-МС, m/z (-): 1957,6858 ($\text{W}_5\text{Br}_{13}^-$), 1973,6769 ($\text{W}_6\text{Br}_{14}\text{O}^-$).

Синтез $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ (9**):**

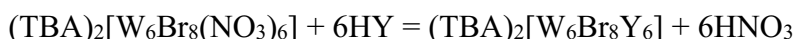


Важно! Продукт разлагается на свету, все манипуляции с веществом проводить без доступа света. В колбу Шленка, завернутую в фольгу, загрузили раствор комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ (1 г, 0,37 ммоль) в ацетоне (45 мл). Раствор продули аргоном, добавили AgNO_3 (380 мг, 2,24 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 5 дней. Образовавшийся осадок бромида серебра центрифугировали, жёлтый раствор упарили на ротационном испарителе. Образовавшееся масло растворили в 3 мл ацетона, из полученного раствора кластерный комплекс высадили в виде светло-жёлтого порошка с помощью Et_2O . От остатков эфира высушили на воздухе. Кристаллы пригодные для РСА получили медленной диффузией паров диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в хлористом метиле при $+5^\circ\text{C}$.

(9): Выход составил 749 мг, 78%. Для $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{W}_6\text{Br}_8$ рассчитано: C 14,8; H 2,8; N 4,3; найдено: C 14,8; H 2,9; N 4,1. ЭДС: W:Br отношение 6:7.5. ИК (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C-H}) = 2965, 2932, 2871$, $\delta(\text{CH}_2) = 1467, 1374$, $\gamma(\text{CH}_3) = 1154, 1061, 1032, 887, 794$, $\gamma(\text{CH}_3) = 733$, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-) = 1514$, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3^-) = 1270$,

$\pi(\text{NO}_3^-) = 967$, $\delta_{as}(\text{NO}_3^-) = 736$. ЭСП: (CH_3CN): λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 290 ($(9,9 \pm 0,2) \times 10^3$), 324 ($(5,8 \pm 0,1) \times 10^3$). ЭС-МС, m/z (-): 1057,4888 ($\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6^{2-}$), 2356,7736 ($(\text{TBA})\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6^-$).

Синтез $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}$ (10**), **I** (**11**)):**



В коническую колбу, обернутую в фольгу, загрузили раствор кластерного комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ (330 мг, 0,127 ммоль) в ацетоне (100 мл) и 300 мкл НУ ($\text{Y} = \text{Cl}$, **I**). Реакционную смесь кипятили при перемешивании на магнитной мешалке 4 часа, затем оставили перемешиваться ночь без нагревания. Полученный раствор концентрировали на ротационном испарителе до 5 мл и высаживали продукт из раствора добавлением 30 мл диэтилового эфира. В случае $\text{Y} = \text{I}$ дополнительно добавили ТВАИ (100 мг, 0,27 ммоль), чтобы высадить продукт. Продукт промыли 2 раза по 10 мл Et_2O , высушили на воздухе. Выход $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ (**10**) составил 276 мг, 89%; выход $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ (**11**) – 266 мг, 70%.

(10): Выход составил 276 мг, 89%. Для $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6$ рассчитано: С 15,8; Н 3,0; N 1,2. Найдено: С 15,7; Н 3,0; N 1,2 По данным ЭДС соотношение W:Br:Cl составило 6:8,1:6,2. По данным РФЭС соотношение W:Br:Cl – 6:8,3: 7,3. ИК (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C-H}) = 2958, 2935, 2871$, $\delta(\text{CH}_2) = 1473, 1459, 1381$, $\gamma(\text{CH}_3) = 1154, 1159, 1059, 1010, 923, 881$, $\gamma(\text{CH}_3) = 758, 737$. ЭСП (CH_3CN): λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 210 ($(1,17 \pm 0,07) \times 10^4$); 222 ($(4,2 \pm 0,2) \times 10^3$); 300 (930 ± 40). ^{183}W ЯМР (DMSO-d_6) δ (м.д.): 5197. ЭС-МС, m/z (-): 977,4976 ($\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6^{2-}$), 2197,4591 ($(\text{TBA})\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6^-$).

(11): Выход составил 266 мг, 70%. Для $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{W}_6\text{Br}_8\text{I}_6$ рассчитано: С 12,9; Н 2,4; N 0,9. Найдено: С 12,9; Н 2,5; N 0,9. По данным ЭДС соотношение W:Br:I равно 6:8:6. ИК (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C-H}) = 2958, 2935, 2871$, $\delta(\text{CH}_2) = 1473, 1459, 1377$, $\gamma(\text{CH}_3) = 1172, 1149, 1058, 1027, 886$, $\gamma(\text{CH}_3) = 736$. ЭСП (CH_3CN): λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 205 ($9,4 \times 10^3$); 225 ($9,6 \times 10^3$); 243 ($1,1 \times 10^4$); 320 ($1,2 \times 10^3$). ^{183}W ЯМР (DMSO-d_6) δ (м.д.): 4555. ЭС-МС, m/z (-): 1251,8534 ($\text{W}_6\text{Br}_8\text{I}_6^{2-}$), 2746,1706 ($(\text{TBA})\text{W}_6\text{Br}_8\text{I}_6^-$).

Реакция $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ с ДМСО:

В ампулу, обернутую фольгой, загрузили кластерный комплекс $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ в количестве 200 мг (0,077 ммоль) и 3 мл ДМСО. При растворении кластерного комплекса образовался жёлтый раствор, который практически сразу позеленел. Запаянную ампулу грели при 100 °С в течение 48 часов, в результате образовался жёлтый люминесцентный раствор. Наслоением этилацетата на полученный раствор получили смесь жёлтых люминесцентные кристаллов $(\text{TBA})_4[\text{W}_6\text{Br}_{14}][\text{W}_6\text{O}_{19}]$ (**12**), $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ и бесцветного порошка $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$. В рентгенограммах видно только рефлексы $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ и $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$.

Фотохимия (ТВА)₂[W₆X₈(NO₃)₆] (X = Br, I):

Изучение фотостабильности раствора кластерного комплекса (ТВА)₂[W₆X₈(NO₃)₆] в ацетонитриле (C = 1,7·10⁻⁵ М) проводили спектрофотометрически. Кювету облучали светом с длиной волны 365 нм (X = Br) или 450 нм (X = I) в закрытой картонной коробке с отверстием для светодиода. Место для кюветы было фиксировано и равно 1 см от источника света. В результате был получен набор электронных спектров от времени облучения. При масштабировании готовили раствор (ТВА)₂[W₆X₈(NO₃)₆] 0,019 ммоль (50 мг, X = Br; 57 мг, X = I) в 3 мл ацетонитрила и облучали светом с выбранной длиной волны. Через 3 мин раствор приобрел коричневый цвет, через 15 мин выпал осадок. Через 35 мин облучения образовавшийся осадок центрифугировали, промыли ацетонитрилом и толуолом. В случае X = Br масса осадка составила 25 мг, он не растворим в воде, этиловом спирте, ацетоне и ацетонитриле. По данным РФА осадок рентгеноаморфный. Для X = I в дифрактограмме наблюдаются только рефлексы, соответствующие (ТВА)₂[W₆O₁₉]. Масса осадка составила 23 мг (64%).

X = Br: по данным ЭДС отношение W:Br равно 15,2:1. ЭС-МС, m/z (-): 704,8397 (W₆O₁₉²⁻), 1650,2238 ((ТВА)W₆O₁₉⁻). ИК (KBr, см⁻¹): st (OH) = 3460, (OH) = 1627, 1378, 949, 790.

X = I: по данным ЭДС отношение W:O:I равно 6,0:20,7:0,7. ЭС-МС, m/z (-): 704,8397 (W₆O₁₉²⁻), 1650,2238 ((ТВА)W₆O₁₉⁻).

Синтез (ТВА)[W₆Br₈Cl₆] (13):



Кластерный комплекс (ТВА)₂[W₆Br₈Cl₆] (100 мг, 0,041 ммоль) растворили в 7 мл ацетонитрила. К полученному жёлтому раствору добавили 170 мкл концентрированной HNO₃ (70%), при этом цвет раствора мгновенно поменялся с бледно-жёлтого на коричневый. Реакционную смесь выдержали 15 часов. В результате образовались большие коричневые игольчатые кристаллы, раствор приобрел жёлтый цвет. Раствор декантировали, кристаллы промыли два раза по 1 мл ацетонитрила и сушили на воздухе.

(13): Выход продукта (ТВА)[W₆Br₈Cl₆] 79 мг, 88%. Для C₁₆H₃₆Br₈Cl₆NW₆ рассчитано: C 8,8; H 1,7; N 0,7. найдено: C 8,8; H 1,7; N 0,7. По данным ЭДС соотношение W:Br:Cl = 6:8,6:6,2. По данным РФЭС соотношение W:Br:Cl = 6:8,5:7,1. ЭСП (CH₃CN): λ_{max}, нм (ε, М⁻¹ см⁻¹): 222 ((5,90 ± 0,06)×10⁴); 303 ((7,3 ± 0,7)×10³); 465 (3600 ± 300); 562 (2000 ± 200). E_{1/2}(Ag/AgCl/3.5 М KCl; E_{Fc0/+} = 0,46 В) = 1,12 В.

Синтез (ТВА)[W₆Br₁₄] (14):



Метод 1. В стеклянной банке на 100 мл приготовили раствор кластерного комплекса (ТВА)₂[W₆Br₁₄] (500 мг, 0,185 ммоль) в 40 мл ацетонитрила. К полученному жёлтому раствору добавили 750 мкл концентрированной HNO₃ (70%), при этом раствор мгновенно меняет цвет с жёлтого на насыщенный фиолетовый. Примерно через 15 мин начинают выкристаллизовываться тёмно-фиолетовые кристаллы. Реакционную смесь выдержали 15 часов. Бледно-фиолетовый раствор декантировали. Кристаллы быстро промыли 2 раза по 5 мл ацетонитрила, чтобы удалить остатки кислоты и образовавшийся ТВАВr, при это частично кластерный комплекс растворяется. Кристаллы сушили на воздухе.

(14): Выход продукта (ТВА)[W₆Br₁₄] составил 420 мг, 92%. Для C₁₆H₃₆Br₁₄NW₆ рассчитано: С 7,8; Н 1,5; Н 0,6. найдено: С 7,8; Н 1,5; Н 0,6. По данным ЭДС соотношение W:Br = 6:14,4. По данным РФЭС соотношение W:Br = 6:15. ЭСП (CH₃CN): λ_{max}, нм (ε, М⁻¹ см⁻¹): 210 ((9,1 ± 0,5)×10⁴); 222 ((10,0 ± 0,1)×10³); 300 (1700 ± 200); (2300 ± 300). E_{1/2}(Ag/AgCl/3.5 М КCl; E_{Fc0/+} = 0,46 В) = 1,09 В.

Метод 2. (Электрохимическое окисление). Электроосаждение проводили с использованием вольтамперометрического прибора Elins P-20X8 в двухэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный стержень. Соединение (ТВА)₂[W₆Br₁₄] (100 мг, 0,037 ммоль) растворяли в ацетонитриле (10 мл) и помещали в электрохимическую ячейку. Затем тёмно-фиолетовые кристаллы соединения (ТВА)[W₆Br₁₄] выращивали в потенциостатическом режиме на аноде при значении потенциала +1,5 В в течение 12 ч при комнатной. Выращенные на электроде кристаллы осторожно собирали шпателем и сушили.

(14a): Выход: 60 мг, 65%. Для C₁₆H₃₆Br₁₄NW₆ рассчитано: С 7,8; Н 1,5; N 0,6. найдено: С 7,8; Н 1,5; N 0,6. По данным ЭДС соотношение W:Br = 6:14,3.

Синтез (ТВА)[W₆I₈Cl₆] (15):



Кластерный комплекс (ТВА)[W₆I₈Cl₆] получали в ацетоне аналогично бромидному аналогу (ТВА)[W₆Br₈Cl₆]. При добавлении концентрированной азотной кислоты цвет раствора менялся с оранжевого на тёмно-зелёный. В результате образовались игольчатые темно-зеленые кристаллы, также в реакционной смеси была бесцветная взвесь, которую удалили декантацией раствора и последующей промывкой холодной водой.

(15): Выход продукта $(TBA)[W_6I_8Cl_6]$ 43 мг, 47%. Для $C_{16}H_{36}I_8Cl_6NW_6$ рассчитано: С 7,5; Н 1,4; N 0,5. найдено: С 7,4; Н 1,4; N 0,6. По данным ЭДС соотношение W: I: Cl = 6: 8,3: 6,1.

Подготовка двухэлектродной ячейки

Двухэлектродная ячейка была собрана из стеклянного электрода (оксид индия-олова, ИТО) и тонкого слоя Pt, нанесенной на поверхность стекла ИТО. Электроды были соединены парафильмом. Платиновый электрод готовили путем нанесения раствора $H_2[PtCl_6]$ (2 мг/мл) в изопропанол на стекло ИТО. $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ (30 мг), Vu_4NBF_4 (32 мг) и 1,4-бензохинон (8 мг) растворяли в 1 мл раствора этиленкарбоната (ЭК)/пропиленкарбоната (ПК) (объемное соотношение 1:1). Раствор ЭК/ПК помещали между двумя электродами (площадь активной поверхности электродов составляла 1 см²).

3. Результаты и обсуждение

Вышеизложенный обзор литературы демонстрирует, что несмотря на огромный потенциал кластерных комплексов вольфрама в качестве сенсibilизаторов ФДТ или рентгеноконтрастеров, создание функциональных материалов на их основе всё ещё редкое явление. Причиной являются довольно трудоёмкие методы синтеза исходных соединений, а также недостаточные знания химических свойств октаэдрических кластерных комплексов вольфрама. Данная работа посвящена иодидным и бромидным октаэдрическим кластерным комплексам вольфрама с замещёнными внешними лигандами. В ходе выполнения диссертационной работы был разработан новый метод синтеза $(TVA)_2[W_6Br_{14}]$ из доступных реагентов (W, Br₂, Vi, TVABr) [169], получен ряд новых кластерных комплексов с замещёнными лигандами [157,170], изучено влияние внешнего лиганда на стабильность кластеров и их люминесцентные характеристики, а также осуществлен синтез 23-электронных комплексов. Все полученные комплексы были детально охарактеризованы набором современных физико-химических методов. В приложении в таблице П1 представлен список всех полученных кластерных комплексов. Далее более подробно рассмотрим полученные результаты.

3.1. Октаэдрические иодидные кластерные комплексы вольфрама: замещение внешних лигандов и изучение свойств

3.1.1. Синтез иодидных кластеров с лабильными лигандами с помощью серебряных солей

Замещение внешних лигандов октаэдрических кластерных комплексов приводит к изменению их фотофизических характеристик [171–173], растворимости и стабильности в водных растворах [6,149,174]. Так как кластерные комплексы рассматривают как потенциальные кандидаты для создания агентов для биовизуализации и ФДТ, всё больше внимания уделяются синтезу кластерных комплексов с замещёнными внешними лигандами с целью выявить основные закономерности влияния строения на свойства и научиться тонко регулировать необходимые показатели. Основной недостаток традиционных подходов биовизуализации и ФДТ – использование УФ и видимого света, которые сильно поглощаются биологическими тканями, даже с учётом так называемого «окна прозрачности биологических тканей», находящегося в диапазоне длин волн 750-1000 нм. По этой причине невозможно детектирование и лечение глубоко локализованных опухолей. Для решения этой проблемы в настоящее время разрабатываются методы биовизуализации и фотодинамической терапии на основе рентгеновских лучей [175]. Для октаэдрических кластерных комплексов впервые эту идею озвучили Kirakci K. и Lang K. на примере соединения $(TVA)_2[Mo_6I_8(OOC-1-adamantane)_6]$ [27]. Кластерные комплексы более тяжелых металлы должны эффективнее поглощать рентгеновское

излучение, что наблюдали при сравнении кластерных комплексов молибдена и рения. Из серии изученных соединений наибольшим рентгеновским поглощением обладает комплекс с ядром $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$ [176,177]. Другие кластерные комплексы с тяжелым ядром, а именно $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+}$, гораздо менее изучены, несмотря на то что они также могут проявлять сильную люминесценцию [4,94,112,178].

Распространенный подход для получения замещенных кластерных комплексов молибдена – это использование солей серебра. Данным подходом были синтезированы новые кластерные комплексы вольфрама с замещенными внешними лигандами $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$ (**1**) и $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{OTs})_6]$ (**2**). В качестве исходного соединения выступил комплекс $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, который синтезировали по методу, описанному ранее [11], через замещение внутренних и внешних хлоридных лигандов W_6Cl_{12} в расплаве солей LiI/KI (30/70%). Также был получен вольфрамовый аквагидроксо комплекс $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**) гидролизом нитратного вольфрамового кластера (**1**) раствором аммиака. Молибденовые аналоги $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$, $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OTs})_6]$, $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получили, чтобы провести сравнительный анализ комплексов молибдена и вольфрама.

Стоит отметить, что в сравнении с молибденом, для получения вольфрамовых кластерных комплексов требуется более длительное время реакции, дополнительный нагрев или увеличение концентрации реагентов. Оптимальные условия реакции подбираются экспериментально. Например, чтобы достичь выхода нитратного комплекса (**1**) около 70% при комнатной температуре требуется выдерживать реакционную смесь минимум 10 дней. Если реакционную смесь нагреть до 45 °С, время реакции сокращается до 4 часов, при этом выход реакции незначительно снижается до 68%. Нагревание выше 45 °С приводит к разрушению кластерного комплекса, т.е., требуется чёткий контроль температуры. В свою очередь, комплекс $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$ может быть получен выдерживанием реакционной смеси в течение 16 часов при комнатной температуре с выходом 88% [2]. Гидролиз нитратных комплексов водным раствором аммиака приводит к замещению лабильных нитратных лигандов на гидроксид ион и воду, однако в случае соединения $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**) требуется использовать концентрированный аммиак 25% (2300 экв. на кластер), при этом время реакции составляет три дня, а выход составляет 66%. Для молибдена достаточно 12 часов, концентрация аммиака всего 2,5% (3,8 экв. на кластер), выход 94% [153]. Как и нитратные лиганды в кластерных комплексах, тозилатные лиганды проявляют достаточную лабильность. Данный факт был продемонстрирован в 2017 году Михайловым М.А. с соавторами в работе [147]. Авторы исследовали методом ^1H ЯМР спектроскопии растворы кластерного комплекса, выдержанного в

ДМСО-d₆, и показали, что происходит замещение тозилатных лигандов на молекулы растворителя.

Строение кластерных комплексов **(1)**, **(2)**, **(3)** было подтверждено рентгеноструктурным анализом на монокристаллах соответствующих сольватов **(1)**·CH₂Cl₂, **(2)**·Me₂CO·1.5Et₂O и гидрата **(3)**·12H₂O (рис. 3.1, таблица П2). Все три соединения содержат октаэдрическое кластерное ядро {W₆I₈}⁴⁺, состоящее из практически идеального октаэдра W₆, вписанного в куб I₈. Длины связей W–W и W–I аналогичны таковым в исходном соединении (ТВА)₂[W₆I₁₄] и родственном комплексе (ТВА)₂[W₆I₈(CF₃COO)₆] [4,179]. Каждый атом вольфрама дополнительно координируется атомом кислорода нитрата **(1)**, тозилата **(2)** или ОН⁻/H₂O **(3)**. В ИК-спектрах **(1)**, **(2)** наблюдаются полосы ν_{as} и ν_s колебаний NO₂ и SO₂ групп, а также валентные колебания NO и SO групп соответственно (рис. П1.). Строение и чистота тозилатного комплекса **(2)** дополнительно было подтверждено ¹H ЯМР спектроскопией. В спектре присутствует только один набор сигналов, относящихся к тозилатным лигандам (рис. П2.).

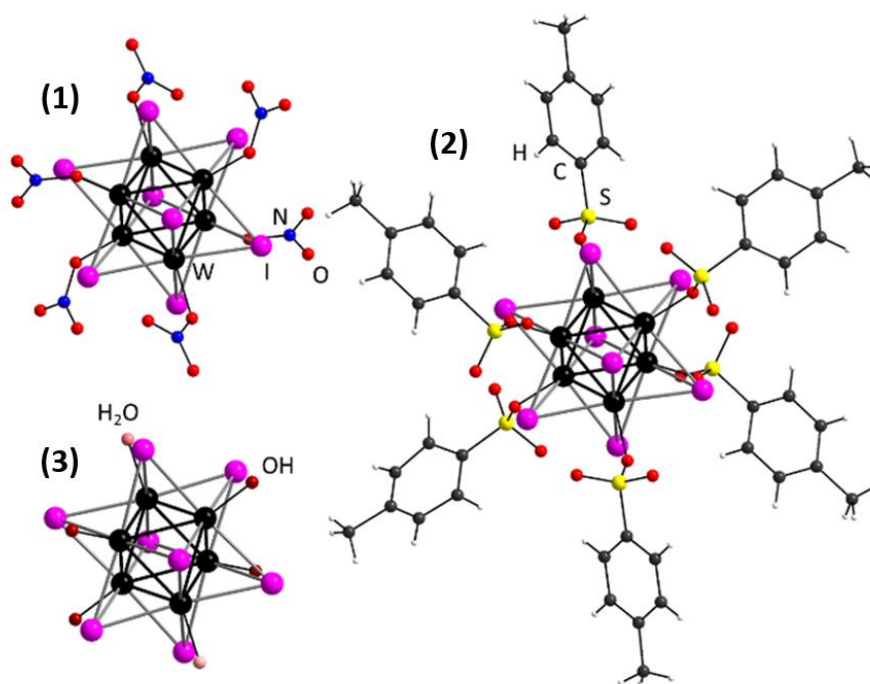


Рис. 3.1. Строение кластерных анионов в соединениях **(1)**, **(2)**, **(3)**.

В целом кристаллические структуры **(1)**·CH₂Cl₂, **(2)**·Me₂CO·1.5Et₂O, **(3)**·12H₂O изоструктурны соответствующим молибденовым аналогам [2,3,180].

Данные РФА соединения **(3)** показывают наличие кристаллической фазы **(3)**·12H₂O (рис. П3.), однако по данным ТГА регистрируется удаление только 6 сольватных молекул воды в диапазоне до 130 °С (рис. П4.). Это может свидетельствовать о наличии другой –

рентгеноаморфной – фазы аквагидроксикомплекса с меньшим числом сольватных молекул воды, например, аморфного $(3) \cdot 2H_2O$. Так, было продемонстрировано сосуществование аморфного $[Mo_6I_8(H_2O)_4(OH)_2] \cdot 6H_2O$ комплекса на ряду с кристаллической фазой для кластерного комплекса $[Mo_6I_8(H_2O)_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$ [153,181].

3.1.2. Оптические и рентгеноконтрастные свойства комплексов $(TBA)_2[W_6I_{14}]$, $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$, $(TBA)_2[W_6I_8(OTs)_6]$, $[W_6I_8(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$

Электронные спектры поглощения и фотолюминесценция

Для растворимых вольфрамовых кластерных комплексов $(TBA)_2[W_6I_{14}]$, **(1)**, **(2)** были записаны электронные спектры поглощения в ацетонитриле (рис. 3.2). Из спектров видно, что замена внешних иодидных лигандов на нитратные и тозилатные лиганды приводит к гипсохромному сдвигу максимумов полос поглощения. Подобное поведение ранее наблюдалось для молибденовых октаэдрических кластерных комплексов на примере карбоксилатных, нитратных, азидных, изотиоцианатных внешних лигандов [2,3,172,174,182]. Таким образом, в ВЗМО кластерных комплексов существенный вклад вносят апикальные лиганды, а спектры поглощения, вероятно, являются результатом переноса заряда с лиганда на металл. Сравнение спектров с молибденовыми аналогами показывает, что поглощение молибденовых кластерных комплексов заметно сдвинуто в красную область. Таким образом, энергетическая щель между основным состоянием и первым синглетным возбужденным состоянием обычно уже для кластерных комплексов молибдена.

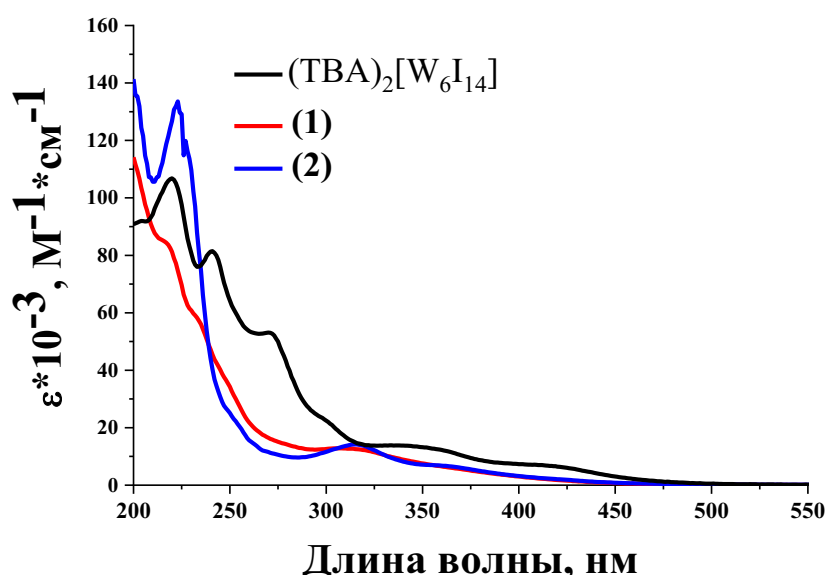


Рис. 3.2. Электронные спектры поглощения $(TBA)_2[W_6I_{14}]$, **(1)**, **(2)** в ацетонитриле.

Для полученных вольфрамовых соединений исследовали фотолюминесцентные свойства. Фотофизические характеристики для соединений $(TBA)_2[W_6I_{14}]$, **(1)**, **(2)**, **(3)** и молибденовых

аналогов приведены в таблице 3.1: длины волн максимумов эмиссии ($\lambda_{эм}$, нм), времена жизни ($\tau_{эм}$, μ с) и квантовые выходы ($\Phi_{эм}$) люминесценции для порошковых образцов, растворов кластерных комплексов в ацетонитриле (в том числе деаэрированных).

Таблица 3.1.

Фотофизические характеристики для кластерных комплексов (ТВА)₂[W₆I₁₄], (1), (2), (3) и молибденовых аналогов

		M = W			M = Mo ^a		
		$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, μ с	$\Phi_{эм}$	$\lambda_{эм}$, нм	$\tau_{эм}$, μ с	$\Phi_{эм}$
(ТВА) ₂ [M ₆ I ₁₄]	Порошок	685	12	0,29 (0,33) ^б	735	19	0,10
	CH ₃ CN (воздух)	685	–	<0,01	–	–	–
	CH ₃ CN (аргон)	685	35	0,23	730	90	0,12
(ТВА) ₂ [M ₆ I ₈ (NO ₃) ₆]	Порошок	660	–	0,04	666	$\tau_1 = 93$ (0,7) $\tau_2 = 26$ (0,3)	0,26
	CH ₃ CN (воздух)	660	11	<0,01	669	3,4	<0,01
	CH ₃ CN (аргон)	660	35	0,01	669	185	0,25
(ТВА) ₂ [M ₆ I ₈ (OTs) ₆]	Порошок	640	35	0,28	662	$\tau_1 = 135$ (0,6) $\tau_2 = 56$ (0,4)	0,44
	CH ₃ CN (воздух)	640	–	0,01	667	5,0	0,01
	CH ₃ CN (аргон)	640	48	0,29	667	305	0,65
[M ₆ I ₈ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄]	Порошок	700	5	<0,01	–	–	–

^a [2,135,153,171], ^б [135]

Фотофизические характеристики кластерных комплексов вольфрама и молибдена очень сильно зависят от природы терминального лиганда. Оба аквагидроксо комплекса не проявляют значительной фотолюминесценции. Вероятно, это связано с безызлучательной релаксацией через колебание ОН-групп. Этот эффект проявляется у многих фосфоресцентных комплексов [174,183,184]. Остальные соединения вольфрама (ТВА)₂[W₆I₁₄], (1), (2) демонстрируют люминесценцию в красной и ближней ИК областях подобно соединениям молибдена. Примечательно, что в сравнении с кластерными комплексами молибдена времена жизни фотолюминесценции соответствующих вольфрамовых аналогов несколько ниже, а максимумы эмиссии сдвинуты в синюю область. Фотолюминесценция октаэдрических кластерных комплексов (ТВА)₂[W₆I₁₄] и (2) эффективно тушится молекулярными кислородом, что подтверждается значительным снижением квантовых выходов фотолюминесценции, измеренных в растворе ацетонитрила на воздухе в сравнении с дегазированным раствором.

Способность кластерных комплексов поглощать рентгеновское излучение

Эффективность рентгеноконтрастных веществ зависит от их способности поглощать рентгеновское излучение. Рентгеновский пучок ослабляется при прохождении через вещество пропорционально толщине слоя x и интенсивности пучка I . Согласно закону Бугера-Ламбера $I_x = I_0 \cdot e^{-\mu x}$ ослабление интенсивности монохроматических рентгеновских лучей происходит тем быстрее, чем больше линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей μ , который является относительным изменением интенсивности на единицу пути x , его размерность см^{-1} . Коэффициент ослабления является характеристикой вещества, зависит от атомного номера Z вещества и длины волны излучения λ .

Поскольку ослабление пучка происходит в результате рассеяния и поглощения в атомах вещества, по-другому закон представляют через коэффициент, характеризующий относительное ослабление интенсивности пучка сечением 1 см^2 на 1 г вещества, то есть через массовый коэффициент ослабления μ/ρ [$\text{см}^2/\text{г}$], где ρ – плотность вещества. $I_x = I_0 \cdot e^{-(\mu/\rho)m}$, где $m = \rho x$ – масса вещества на единицу площади слоя. Массовый коэффициент удобен тем, что не зависит от агрегатного состояния вещества, то есть он имеет одинаковое значение для воды, водяного пара и льда. По этой причине в справочных данных обычно приводят значения массового коэффициента ослабления μ/ρ для различных длин волн рентгеновских лучей [185]. Коэффициенты ослабления для соединений $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, **(1)**, **(2)**, **(3)** и молибденовых аналогов приведены в таблице 3.2, длина волны излучения $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$.

Таблица 3.2.

Значения квантовых выходов для порошковых образцов; линейный коэффициент ослабления (μ); массовый коэффициент ослабления (μ/ρ); где ρ – плотность, определенная РСА на монокристалле; наклоны линейных аппроксимация радиоплотности образцов и относительный параметр χ_x

Соединение	$\Phi_{\text{эм}}$	$\mu, \text{см}^{-1}$	$\mu/\rho, \text{см}^2/\text{г}$	Наклон ^а , $\text{НУ} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	Наклон ^б , $\text{НУ} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	χ_x
$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$	0,29	179,96	52,16	$6,2 \times 10^4$	$6,4 \times 10^7$	$1,2 \times 10^4$
$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$ (1)	0,04	133,73	46,43	$5,2 \times 10^4$	$6,1 \times 10^7$	$1,2 \times 10^2$
$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{OTS})_6]$ (2)	0,28	84,11	37,79	–	–	$6,1 \times 10^3$
$[\text{W}_6\text{I}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ (3)	<0,01	282,20	57,80	–	–	20
$(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$	0,10	77,76	26,89	$4,4 \times 10^4$	$4,3 \times 10^7$	$7,8 \times 10^2$
$(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$	0,26	43,67	19,92	$3,2 \times 10^4$	$2,1 \times 10^7$	$4,2 \times 10^2$
$(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OTS})_6]$	0,44	30,06	17,68	–	–	$3,0 \times 10^3$
$[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$	0	99,47	25,35	–	–	1

^а Раствор ДМСО, ^б Таблетки из смеси вещества и моногидрата α -лактозы.

Из этих данных видно, что коэффициент ослабления для соединений $(TBA)_2[M_6I_{14}]$ ($M = W, Mo$), то есть соединений с тяжелыми внешними лигандами, близок к коэффициентам аквагидроксо комплексов. В то же время коэффициенты комплексов с органическими внешними лигандами заметно ниже.

Для дальнейшей оценки влияния молекулярной массы обоих кластерных ядер и апикальных внешних лигандов на рентгеновское затухание, были выполнены КТ-исследования (компьютерная томография, КТ) комплексов $(TBA)_2[M_6I_{14}]$, $(TBA)_2[M_6I_8(NO_3)_6]$ ($M = W, Mo$) в растворах ДМСО и твёрдом состоянии в смеси с моногидратом α -лактозы (рис. П5). На графике зависимости радиоплотности по шкале единиц Хаунсфилда (НУ) от концентрации (рис. 3.3, рис. П6) видно, что ослабление рентгеновского излучения имеет линейную зависимость для всех комплексов. Наклон прямой является характеристикой молярной радиоплотности (рентгеноконтрастностью) и может быть использован для сравнения рентгеновского ослабления различных веществ. Из экспериментальных данных видно, что оба кластерных комплекса вольфрама обладают большей радиоплотностью в сравнении соединениями молибдена, даже больше $(TBA)_2[Mo_6I_{14}]$, у которого шесть тяжёлых внешних лиганда. Сравнение этих данных с полученными ранее для ренийевых кластерных комплексов [177] показывает, что рентгеноконтрастность $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ сопоставима с рентгеноконтрастностью $K_4\{Re_6Te_8\}(CN)_6$. В свою очередь ренийевый комплекс в 4,8 раз контрастнее Йоксегола (Omnipaque®, GE Healthcare), который используют в настоящее время в качестве стандартного контрастного вещества.

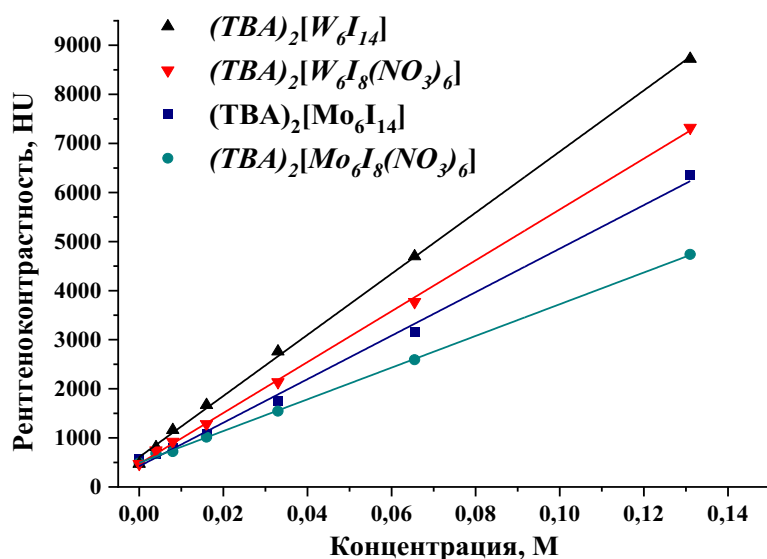


Рис. 3.3. Зависимость рентгеноконтрастности $(TBA)_2[M_6I_{14}]$, $(TBA)_2[M_6I_8(NO_3)_6]$ ($M = Mo, W$) в растворе ДМСО в единицах Хаунсфилда (НУ) от концентрации.

Рентген-индуцированная люминесценция

Октаэдрические кластерные комплексы способны люминесцировать под действием рентгеновского излучения. Спектры рентген-индуцированной люминесценции были записаны в условиях окружающей среды, используя порошок вещества, зафиксированный в виде тонких полосок с помощью клейкой ленты (скотча) (рис. П7). Вещество подвергали воздействию падающего рентгеновского излучения непосредственно, поскольку использование кювет может исказить результаты, так как такие материалы как кварц и полистирол также обладают довольно интенсивным излучением видимого/ближнего ИК света под действием рентгена. Также тонкий образец предпочтительнее из-за проникновения рентгеновских лучей в объем образца.

В итоге были получены спектры рентгеновской люминесценции, нормированные на число молей и с поправкой на спектральную чувствительность детектора (рис. 3.4).

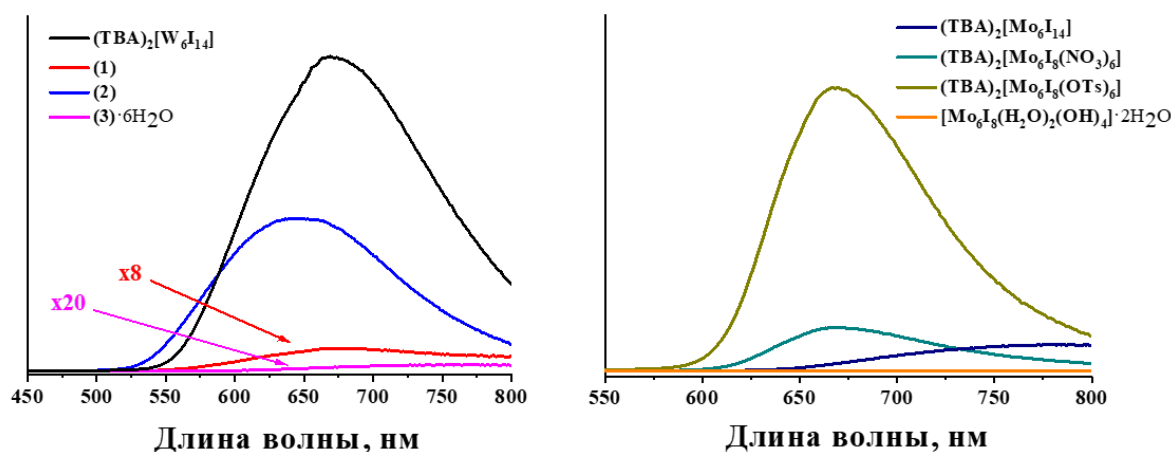


Рис. 3.4. Образцы $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, (1) - (3) и аналоги молибдена, которые подвергали облучению рентгеном для измерения люминесценции.

Каждый спектр содержит 512 точек длины волны и является средним из четырех независимых сканирований по длине волны в течение 15 мин каждое, за исключением обоих нитратных комплексов, которые фотодеградируют со скоростью $0,25 \text{ \%}\cdot\text{мин}^{-1}$ для (1) и $0,56 \text{ \%}\cdot\text{мин}^{-1}$ для $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$. Поэтому, чтобы уменьшить потери сигнала, для нитратных комплексов экспериментальные спектры были усреднены по двум сканированиям. Выше 800 нм спектры обрезались, так как выше этого предела чувствительность детектора слишком низкая для получения надежных результатов. Тем не менее, доступный спектральный диапазон достаточен для охвата максимумов полос эмиссии для всех исследованных кластерных комплексов.

Поскольку в случае рентген-индуцированной люминесценции используется немонахроматическое излучение большой энергии, лишь опосредованно приводящее к генерации люминесцирующих электронно-возбужденных состояний, нет возможности оценить количество возбуждающих квантов и рассчитать квантовый выход, и в качестве аналога квантового выхода в фотолюминесценции был предложен относительный параметр χ_x . Этот параметр получают следующим образом: левую половину спектра, нормированного на количество вещества, интегрируют до максимума полосы испускания и умножают на два, получая оценку полной площади под кривой эмиссии. Сравнение этого параметра позволяет оценить относительную эффективность вещества люминесцировать под действием рентгена, если эксперимент был проведен в одинаковых условиях (Таблица 3.2., выше).

Профиль спектров рентгенолюминесценции комплексов хорошо соотносится с профилем спектров фотолюминесценции. Это свидетельствует о том, что рентгеновское излучение протекает через те же возбужденные состояния, что и фотолюминесценция. Значения χ_x показывают, что кластерные комплексы вольфрама не всегда испускают свет эффективнее, чем аналогичные комплексы молибдена, несмотря на то что они эффективнее поглощают рентгеновское излучение. Это связано с тем, что эффективность рентгеновского излучения (χ_x), зависит как от способности вещества поглощать рентген, то есть от коэффициента ослабления (μ), так и от способности возбужденного состояния вещества релаксировать с испусканием света, что можно выразить через квантовый выход фотолюминесценции ($\Phi_{эм}$). Как видно из таблицы 3.2., параметр χ_x тем выше, чем выше μ и $\Phi_{эм}$. Этот факт означает, что при разработке эффективных агентов, способных люминесцировать под действием рентгена, необходимо подбирать соединения с высоким коэффициентом ослабления рентгена и высоким значением квантового выхода фотолюминесценции. При этом главную роль всё же имеет способность поглощать рентген. Например, из описанных кластерных комплексов под действием рентгена наиболее эффективно излучает $(TBA)_2[W_6I_{14}]$, хотя он обладает средним $\Phi_{эм}$. В то же время наиболее фотолюминесцентное соединение $(TBA)_2[Mo_6I_8(OTs)_6]$, имеет только среднее значение χ_x .

3.1.3. Фоторазложение $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$

Как описано выше, нитратные октаэдрические кластерные комплексы разлагаются под действием рентгеновского излучения. Оказалось, что нитратному вольфрамовому кластерному комплексу также свойственна фотодеградация под действием УФ и синего света. При облучении соединение **(1)** меняет цвет с жёлтого на тёмно-коричневый (рис. 3.5). Хотя обычно октаэдрические кластерные комплексы рассматривают как стабильные соединения к

воздействию света [186,187]. Примеры фоторазложения кластерных комплексов молибдена имеются, но очень редки [188,189].



Рис. 3.5. Изменение цвета $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$ под действием света длиной волны 450 нм.

Разложение октаэдрического комплекса $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$ (**1**) изучали с помощью электронных спектров поглощения в ацетонитриле (рис. 3.6). В инертной атмосфере при облучении длиной волны 450 нм около 8 мин происходит исчезновение полосы кластерного комплекса на 324 нм, при этом появляется интенсивная полоса с максимумом поглощения на 248 нм. После раствор выдержали в темноте в течение 25 мин, в результате чего проявились полосы на 291 нм и 363 нм, а через 18 часов интенсивность этих полос возросла. Возможно, это связано с постепенным просачиванием окружающего воздуха в кювету. Появление подобных полос наблюдалось при записи спектров на воздухе. Также исчезает характеристичная полоса кластерного комплекса, появляется полоса на 248 нм, но уже через 45 с она начинает уменьшаться, а полосы на 291 и 363 нм увеличиваются до окончания процесса. Обзор литературы показал, что полосы на 291 и 363 нм соответствуют образованию аниона I_3^- [190–192], а полоса 248 нм, вероятно, относится к аниону Γ^- [190]. Тогда получается, что изобестическая точка на 260 нм возникает из-за протекания процесса окисления $3I^- - 2e^- \rightarrow I_3^-$.

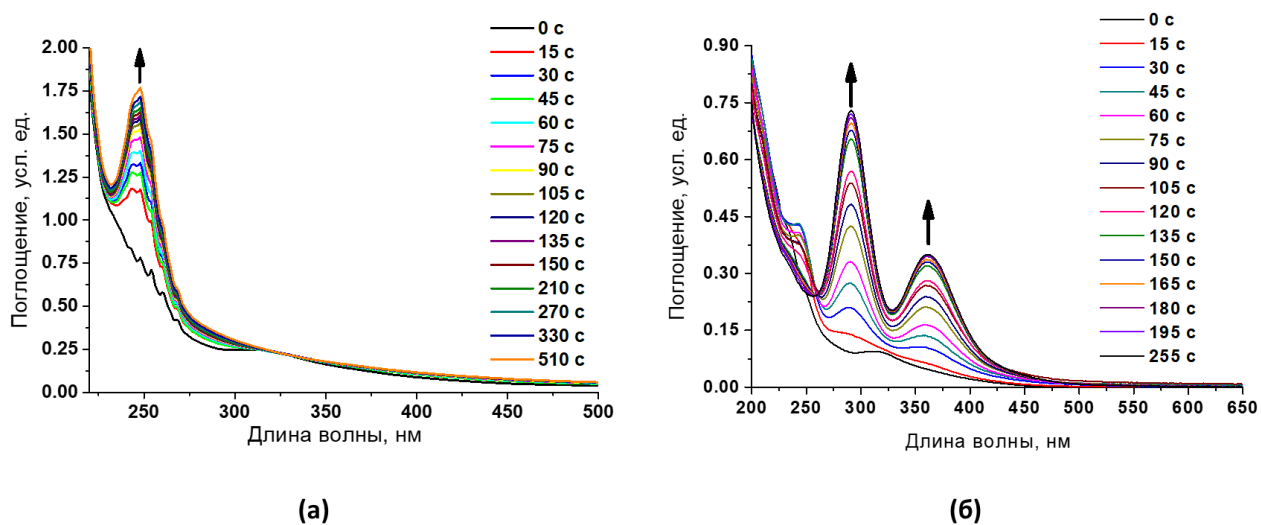


Рис. 3.6. Изменение электронных спектров поглощения $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$ в ацетонитриле от времени при облучении в инертной атмосфере (а) и в условиях окружающей среды (б).

Разложения соединения **(1)** действительно происходит за счет фотоактивации, так как длительное хранения соединения в растворе ацетонитрила в темноте в условиях окружающей среды не приводит к изменению спектров поглощения. Хотя роль нитратных лигандов не известна полностью, вероятно, фотовозбуждение приводит к внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции, при которой NO_3^- группы выступают в качестве окислителя. Анализ ЭС-МС для раствора **(1)** в ацетонитриле после облучения в течение 18 часов на воздухе показал отсутствие сигнала аниона $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ в отрицательной области (рис. 3.7). С другой стороны, присутствовали два интенсивных сигнала совпадающие с $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ и $(\text{TBA})[\text{W}_6\text{O}_{19}]^-$. Следует отметить, что электронный спектр поглощения $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ перекрывается с полосой поглощения триодид аниона на 291 нм [193,194]. Раствор после фотодеградации упарили, твердый остаток промыли толуолом для удаления иода. В дифрактограмме присутствуют рефлексы $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$. Энергодисперсионный анализ желтоватого твердого вещества дал соотношение $\text{W}:\text{O}:\text{I} = 6,0:20,7:0,7$, что также свидетельствует о том, что полиоксометаллатный комплекс вольфрама является основным продуктом фотодеградации соединения **(1)** на воздухе.

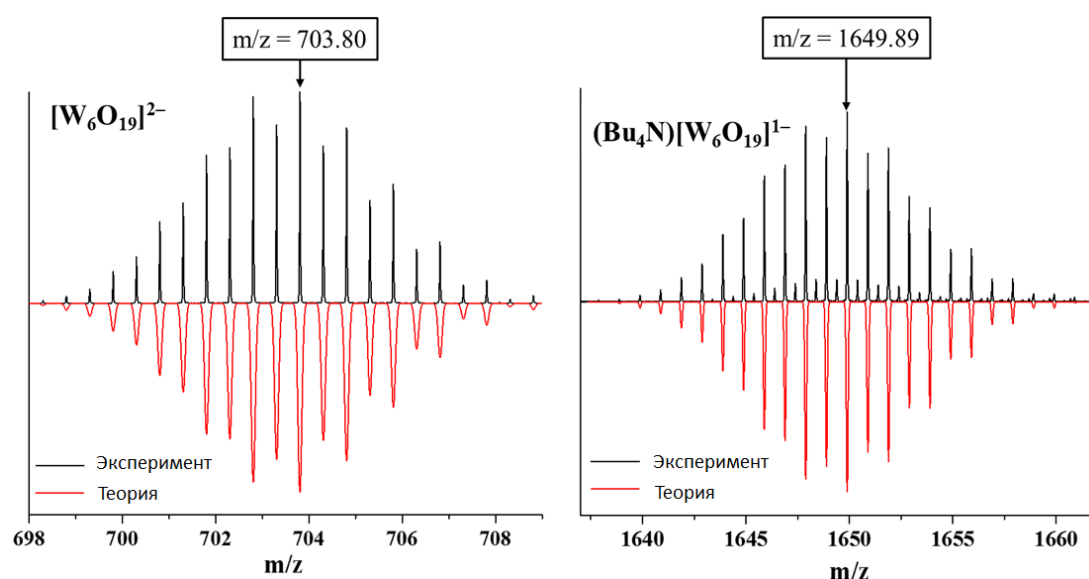


Рис. 3.7. Теоретические и экспериментальные сигналы для анионов $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ и $(\text{TBA})[\text{W}_6\text{O}_{19}]^-$ в масс-спектрах.

В свою очередь кластерный комплекс молибдена $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$ не подлежит фотодеградации в аналогичных условиях, о чём свидетельствует отсутствие изменения электронных спектров поглощения в ацетонитриле в результате облучения в течение 20 мин. Из литературных данных видно, что молибденовые кластерные комплексы обладают большим потенциалом окисления в сравнении с аналогичными соединениями вольфрама [10,11,172,195]. Именно данный факт может играть основную роль в большей стабильности кластеров

молибдена. Таким образом, фотодеградация соединения **(1)** приводит к распаду кластерного ядра с изменением формальной степени окисления металла с +2 до +6, что сопровождается выделением иодид ионов.

3.1.4. Синтез и свойства смешанногалогенидных комплексов

Помимо способа замещения внешних лигандов с помощью солей серебра, существуют альтернативные варианты. Например, замещение лабильных лигандов, как это было описано выше для синтеза аквагидрокси комплекса **(3)**. В литературе описаны примеры замещения лабильных нитратных лигандов на Cl^- [8], N_3^- [182], ДМСО [149], $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ [153,180]. Также лабильными внешними лигандами являются тозилатные [180] и метилатные [23,196].

Смешанногалогенидные комплексы $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8\text{Y}_6]$ (Cl^- **(4)**, Br^- **(5)**) были получены взаимодействием $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$ с соответствующими галогеноводородными кислотами с выходами 53% и 72% соответственно. Несмотря на то, что эти соединения известны с 1986 года, для них отсутствовали данные РСА и люминесценции для порошков. Кристаллы, пригодные для РСА, получили диффузией диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в ацетоне (таблица ПЗ). Соединения кристаллизуются в пространственной группе $P 2_1/n$. Изучение люминесценции на порошковых образцах при возбуждении светом 355 нм, выявило, что изменение внешнего лиганда в ряду Cl, Br, I практически не влияет на максимум полосы эмиссии, а значение квантового выхода увеличивается и равно 6, 18, 30% соответственно.

Для серии соединений $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8\text{Y}_6]$ (Cl^- **(4)**, Br^- **(5)**, I^-) были записаны ^{183}W ЯМР спектры в ДМСО- d_6 . Наблюдаемые закономерности описаны в главе 3.2.5. совместно с бромидными аналогами. Здесь стоит отметить, что в спектре соединения $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ ^{183}W ЯМР было зафиксировано три сигнала вместо одного, а именно 5135, 5136 и 5218 м.д. (рис. П9). Вероятнее всего, лишние сигналы меньшей интенсивностью соответствуют кластерным комплексам $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14-x}\text{Cl}_x]$, так как комплекс был получен заменой хлоридных лигандов W_6Cl_{12} в расплаве солей KI/LiI [11]. Чтобы проверить данное, предположение, был записан масс-спектр $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ в ацетонитриле (рис. 3.8). Действительно, кроме сигнала $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ (1440,1846) присутствовали формы $[\text{W}_6\text{I}_{13}\text{Cl}]^{2-}$ (1394,2168) и $[\text{W}_6\text{I}_{12}\text{Cl}_2]^{2-}$ (1348,2490), а по данным ЭДС содержание хлора составило 0,2 ($\text{W}_6\text{I}_{13,8}\text{Cl}_{0,2}$). Подобная ситуация с неполным замещением хлора на иод наблюдалось при синтезе $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ из WCl_6 и SiI_4 [22,89]. Вероятно, наличие примесей в исходном соединении $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ является одной из причин более низких выходов целевых продуктов в реакциях замещения внешних лигандов в сравнении с комплексом молибдена $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$. Таким образом, необходимо продолжать поиски новых

эффективных методов синтеза иодидных кластерных комплексов вольфрама без участия хлорсодержащих реагентов.

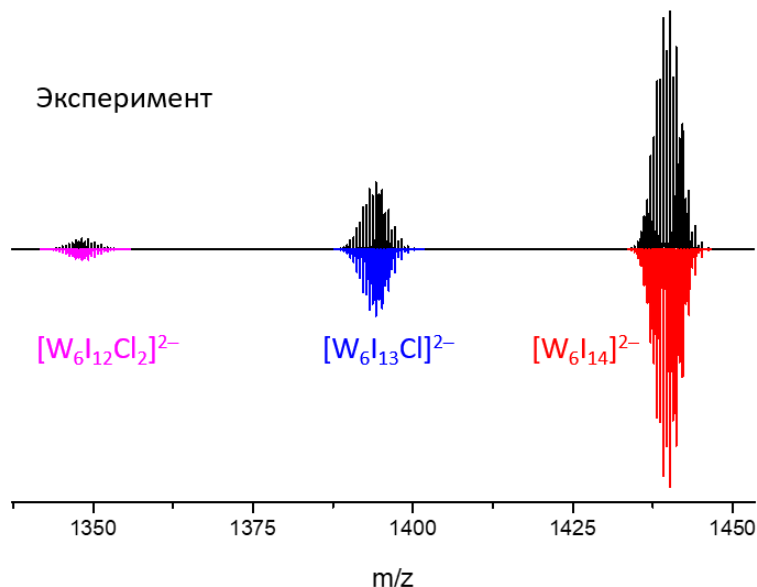


Рис. 3.8. Масс-спектр $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ в ацетонитриле.

3.1.5. Синтез псевдогалогенидных комплексов

Другой вариант замещения внешних галогенидных лигандов заключается в действии на кластерный комплекс с галогенидными внешними лигандами большим избытком соли пролиганда [174]. В ходе выполнения диссертационной работы подобный подход был реализован на примере соединения $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, что позволило получить два новых вольфрамовых кластерных комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$ (**6**) и $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ (**7**). Замещение проводили при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 суток в 2-метоксиэтаноле в присутствии 8-кратного избытка соответствующей соли (KSCN или NaN_3). Выход обоих продуктов составил 68%. Строение и чистота подтверждены методами ЭДС, CHNS, ИК-спектроскопией и масс-спектрометрией (рис. П10, П11). Также диффузией диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в ацетоне были получены кристаллы, пригодные для РСА (рис. 3.9, таблица П4).

В литературе описано несколько работ, посвященных гексаазидным и гексаизоцианатным кластерным комплексам молибдена [182,197–201]. Однако на момент нашей публикации [170] был описан только один пример для вольфрамового комплекса, а именно $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8(\text{NCS})_6]$ [111], позже был опубликован другой способ получения $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$ (**6**) и $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ (**7**) из $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{OOCCH}_3)_6]$ замещением ацетатных лигандов с помощью триметилсилил(изоцианата) и триметилсилил(азиды) соответственно [202].

Соединение **(6)** кристаллизуется в виде сольвата с двумя молекулами ацетона в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 2$) с химической формулой $(TBA)_2[W_6I_8(NCS)_6] \cdot 2Me_2CO$. Элементарная ячейка содержит три независимых атома вольфрама и четыре атома иода, принадлежащих одной кластерной единице. Все атомы структуры расположены в общих позициях, а центр кластерного комплекса совпадает с центром инверсии $(0, 0, 0)$ с симметрией узла C_i . Лиганды SCN^- координируются к вольфраму атомом азота, т.е. являются изотиоцианатными лигандами, как и ранее продемонстрировано на примере $(TBA)_2[W_6Cl_8(NCS)_6]$ [111] и молибденовых аналогах [174,182,197–201]. Интересно отметить, что расстояния W–N немного короче расстояний Mo–N, что говорит о более прочном связывании. В то же время для обоих металлов углы $\angle MNC$ находятся в том же диапазоне: 125–132°. Основные значения углов и длин связей кластерного комплекса хорошо согласуются с литературными данными [174,182,197,199].

Соединение **(7)** кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 2$) без сольватных молекул. Элементарная ячейка содержит три независимых атома вольфрама и четыре атома иода, принадлежащих одной кластерной единице. Все атомы находятся в общих положениях, а центр кластерного комплекса совпадает с особым положением $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ с симметрией узла C_i . Основные углы и расстояния хорошо согласуются с литературными данными [174,182,197,199]. В случае азидов также связи M–N короче для вольфрама, в сравнении с молибденом. Более прочные связи металл-внешний лиганд обеспечивают более высокую устойчивость вольфрамовых кластерных комплексов к гидролизу и сольволизу [147,149].

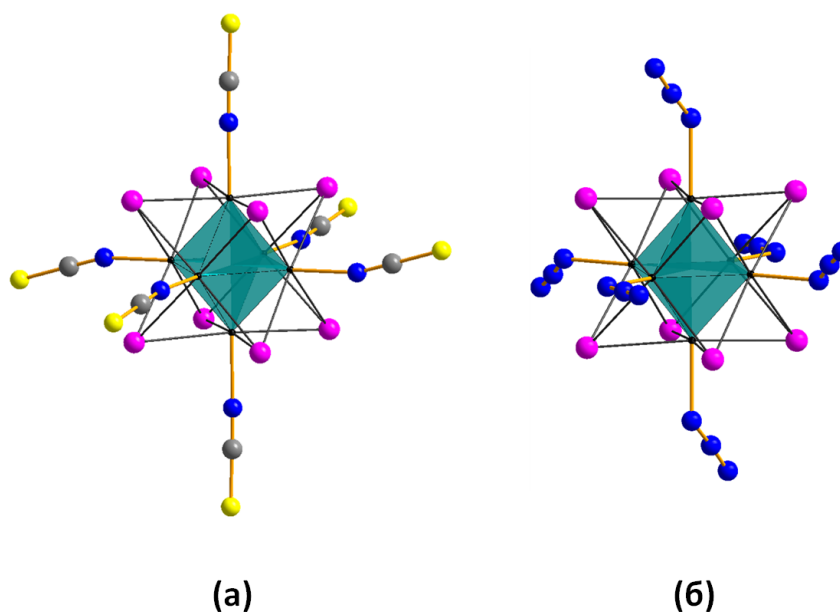
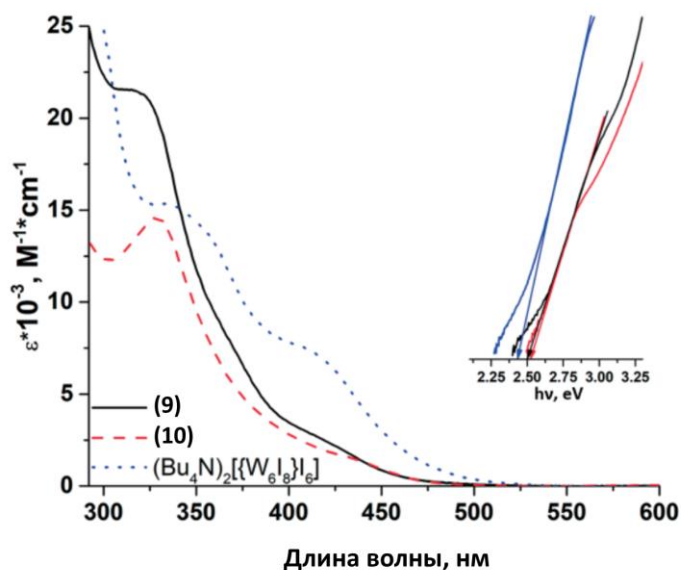


Рис. 3.9. Строение анионов $[W_6I_8(NCS)_6]^{2-}$ **(6)** (a) и $[W_6I_8(N_3)_6]^{2-}$ **(7)** (б).

3.1.6. Оптические свойства псевдогалогенидных комплексов

Для исходного $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ и полученных соединений **(6)** и **(7)** и были записаны электронные спектры поглощения в ацетонитриле (рис. 3.10). Замена апикальных иодидных лигандов приводит к гипсохромному сдвигу максимумом полос поглощения и значительному изменению формы спектров. Этот эффект демонстрирует значительный вклад внешних лигандов в ВЗМО [3,11,172]. В целом из полученных спектров можно сделать вывод, что исходный комплекс имеет более высокое поглощение в видимой области. Изоцианатный и азидный комплексы имеют схожие профили поглощения, но коэффициент экстинкции азидного немного ниже. Значения оптической энергетической щели (E_g), отнесенной к спин-разрешенному переходу (синглет – синглет), были рассчитаны по закону Тауца. В результате значения для **(6)** и **(7)** близки и равны $\approx 2,5$ эВ. Для исходного кластерного комплекса эта величина составила $\approx 2,4$ эВ, что коррелирует с его более высоким поглощением в видимой области. В то же время, иодидные комплексы молибдена демонстрируют значения E_g от 2,1 до 2,3 эВ [3,203], что коррелирует с их поглощением в более красной области в сравнении с вольфрамом.



Рису. 3.10. Электронные спектры поглощения для **(6)**, **(7)** и $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ в ацетонитриле. Вставка – график Тауца, используемый для оценки оптической энергетической щели.

Спектры возбуждения и люминесценции для соединений **(6)**, **(7)** были записаны для порошков (рис. П12), в аэрированном и диаэрированном ацетоновых растворах (рис. 3.11). Наблюдаются широкие полосы испускания, характерные кластерным комплексам от 525 до 850 нм с максимумом длины волны 640 нм. Эмиссионные профили кластерных комплексов слабо зависят от апикальных лигандов, а в большей степени определяются типом кластерного ядра [3,172].

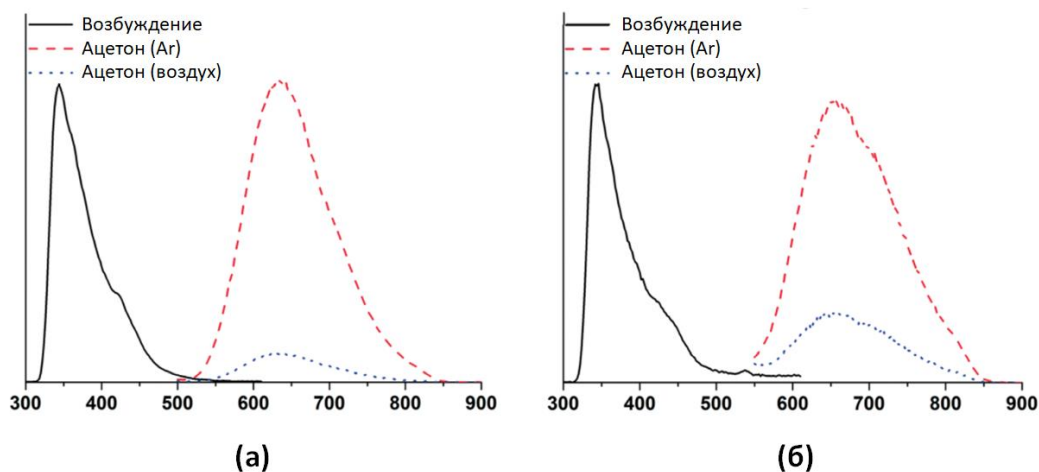


Рис. 3.11. Спектры возбуждения и люминесценции для **(6)** (а), **(7)** (б) в ацетоне.

3.1.7. Фотосенсибилизация генерации синглетного кислорода

Как упоминалось ранее, галогенидные октаэдрические кластерные комплексы могут выступать в качестве фотосенсибилизаторов в процессах генерации синглетного кислорода, что позволяет рассматривать эти соединения в различных областях применения: от очистки сточных вод до фотодинамической терапии [24,186,204,205]. Передача энергии с возбужденного кластерного комплекса на кислород приводит к сильному тушению люминесценции и снижению фотофизических параметров. Это хорошо видно на примере спектров, записанных в деаэрированных растворах и на воздухе. Удаление кислорода из растворов приводит к значительному увеличению интенсивности испускания. Эффективность тушения (Q) рассчитывали по интегральным интенсивностям спектров деаэрированных и аэрированных растворов (если условия одинаковые, то эти интенсивности прямо пропорциональны квантовым выходам) (таблица 3.3). Согласно полученным данным эмиссия **(6)**, $(TVA)_2[W_6I_{14}]$ и $(TVA)_2[Mo_6I_8(OTs)_6]$ тушится на 91, 98 и 81% соответственно. Низкая эффективность тушения **(7)** ($Q = 38\%$), вероятно, связана с тем, что азидный кластерный комплекс претерпевает какие-то превращения при облучении. Однако эта информация говорит только о снижении интенсивности люминесценции, а не об эффективности образования синглетного кислорода. Поэтому были проведены эксперименты с использованием 1,5-дигидроксинафталина (ДГН), который селективно реагирует с 1O_2 с образованием 5-окси-1,4-нафтохинона (юглон) (рис. 3.12.). Ход реакции можно контролировать с помощью изменения электронных спектров поглощения [186]. Из полученных спектров можно рассчитать константу скорости конверсии ДГН, которая соответствует скорости образования синглетного кислорода (рис. 3.13., рис. П13).

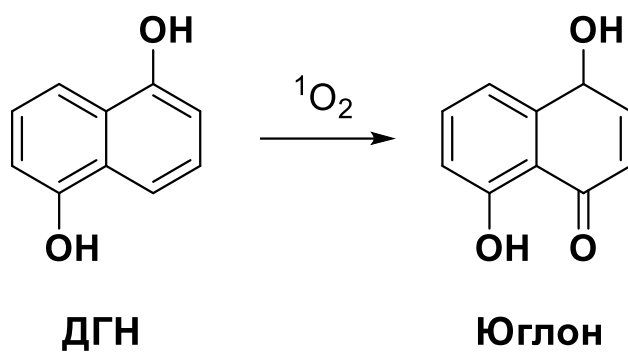


Рис. 3.12. Схема превращения ДГН в юглон.

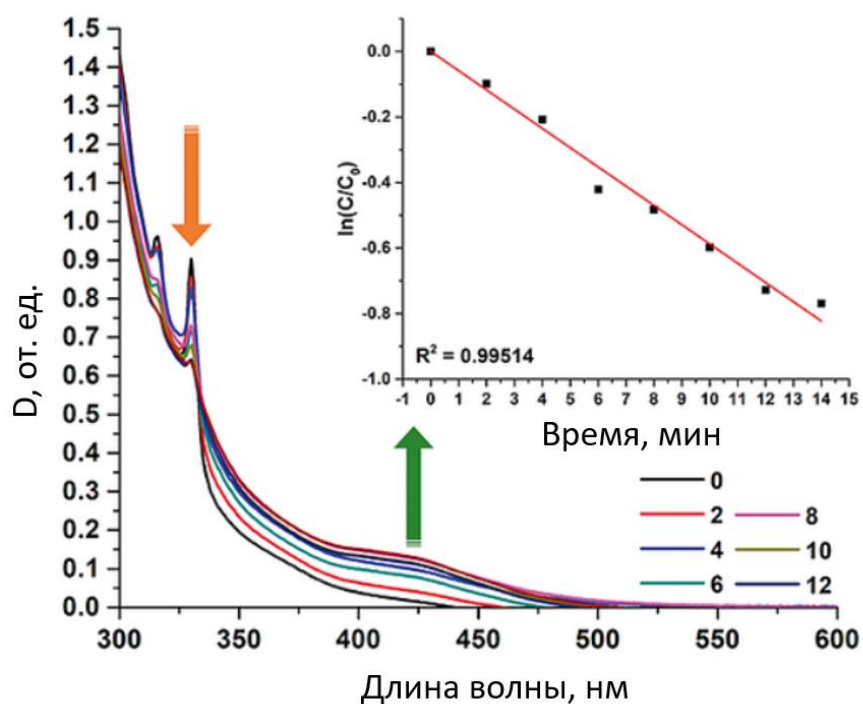


Рис. 3.13. Электронные спектры поглощения превращения ДГН в присутствии **(6)** под действием света 365 нм. Вставка – линейная зависимость $\ln(C/C_0)$ от времени.

Таблица 3.3.

Эффективность тушения люминесценции комплексов и константа скорости конверсии ДГН

Соединение	$k_{\text{наб.}}, \text{мин}^{-1}$	Q, %
(6)	0,059	91
(7)	— ^a	38
(TBA) ₂ [W ₆ I ₁₄]	0,049	98
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (OTs) ₆]	0,088	81

^aПретерпевает превращения при облучении

Согласно полученным данным, несмотря на относительно невысокую эффективность тушения, молибденовый кластерный комплекс демонстрирует наибольшую константу скорости реакции $0,088 \text{ мин}^{-1}$. Среди вольфрамовых кластерных комплексов наибольшую эффективность проявляет соединение **(6)**, хотя значение Q для $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ самое большое. Вероятнее всего, это расхождение связано с тем, что не каждое столкновение кластерного комплекса с кислородом приводит к эффективному переносу энергии с образованием $^1\text{O}_2$. Из этих данных можно предположить, что перенос энергии с изотиоцианатного кластерного комплекса происходит эффективнее, чем с $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$. Если принять, что перенос энергии происходит непосредственно с кластерного ядра, то большая эффективность в случае изотиоцианатных лигандов, вероятно, обусловлена их меньшим размером в сравнении с иодидными лигандами и меньшим экранированием кластерного ядра.

3.2. Октаэдрические бромидные кластерные комплексы вольфрама: замещение внешних лигандов и изучение свойств

Октаэдрические кластерные комплексы вольфрама с бромидным ядром $\{\text{W}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ являются, пожалуй, наименее изученными представителями среди аналогов. Имеется лишь несколько примеров соединений с разными кластерными анионами: $[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ [127], $[\text{W}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ [77,131,179], $[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]^{2-}$ [133], $[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{OCOCF}_3)_6]^{2-}$ и $[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]^{2-}$ [74]. Также имеется только один пример изучения биологических свойств для $[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6@2\gamma\text{-CD}]^{2-}$ [127]. То есть, эта область выступает неким «скрытым пятном» на карте свойств галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама. Вероятно, это связано с более трудоёмкими и дорогими методами получения исходных соединений $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ или W_6Br_{12} в граммовых количествах в сравнении с молибденовыми аналогами [30,206], а также хлоридными и иодидными кластерными комплексами вольфрама [11,40,94].

Из обзора литературы видно, что самыми перспективными методами синтеза бромидных комплексов являются формирование ядра из простых веществ, однако это требует использования двухзонных печей, и восстановления WBr_6 висмутом или сурьмой, как это делают для хлоридных аналогов. Но если WCl_6 является коммерчески доступным реактивом, то WBr_6 приходится синтезировать самостоятельно из $\text{W}(\text{CO})_6$, что значительно удорожает процесс. Поэтому в рамках выполнения диссертационной работы был разработан новый подход синтеза кластерного комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ из простых веществ (W , Br , Bi), который позволяет получать до 5 г целевого продукта.

3.2.1. Синтез исходного соединения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$

Адаптация литературного метода [7] для получения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ из W_6Cl_{12} заменой внешних и внутренних лигандов в расплаве солей 20 кратного мольного избытка LiBr/KBr (40/60) при 360 °С в течение 24 часов не привела к полному замещению. По данным масс-спектрометрии в результате реакции образовалась смесь продуктов $(TBA)_2[W_6Br_{14-x}Cl_x]$ ($x = 0, \dots, 14$), содержание хлора по данным ЭДС составило около 8 атомных %, что в среднем соответствует примерно одному атому хлора на каждый кластерный комплекс $(TBA)_2[W_6Br_{13}Cl]$ (рис. П14). Выход описанной реакции составил 56%. Стоит отметить, что увеличение температуры реакции до 540 °С приводило к существенному снижению выхода реакции до 4%. По данным ЭДС в продукте осталось около 5% незамещенного хлора. Обзор литературы по методам формирования октаэдрического бромидного кластерного ядра вольфрама натолкнул на мысль объединить известные подходы и разработать метод синтеза из простых веществ. Вольфрам способен реагировать с бромом при повышенной температуре с образованием смеси высших галогенидов (WBr_5, WBr_6) [41], которые в свою очередь могут быть восстановлены до кластерных соединений с вольфрамом в промежуточных степенях окисления, например, $W^{II}_6Br_{12}$ [59,75].

Взаимодействие вольфрама с бромом в соотношении 1:3 по молям проводили в запаянной кварцевой ампуле при температуре 600 °С в течение 72 часов. Вольфрам реагировал количественно и в результате реакции образовалась смесь высших галогенидов в виде черных кристаллов с расчетной формулой $WBr_{5.5}$. Поскольку высшие галогениды вольфрама склонны к гидролизу, то долгосрочно хранили их в запаянной ампуле, либо в эксикаторе над P_2O_5 не более недели (рис. П15).

Далее ампульным методом при 350 °С полученную смесь восстанавливали с помощью небольшого избытка висмута подобно работе Ströbele M., в которой описано восстановление WBr_6 висмутом [73]. По окончании реакции аналогично образовывались ромбические красно-коричневые и кубические черные кристаллы $Bi_2W_6Br_{18}$, что подтвердили определением кристаллографических параметров для монокристаллов. Полученную реакционную смесь грели при 110 °С в концентрированной бромистоводородной кислоте в течение часа, при этом наблюдали окрашивание раствора в коричневый цвет, а осадок приобрёл серый цвет. Осадок прогревали ещё несколько раз с новыми порциями кислоты до обесцвечивания раствора. Серый осадок даже при длительном нагревании и кипячении в течение 24 часов не растворяется в концентрированной бромистоводородной кислоте. Однако, он растворяется в смеси этанол: НВг в соотношении 1:1 при нагревании с образованием тёмно-коричневого раствора. При этом для растворения осадка требовалось больше времени и более высокие температуры нагревания смеси, если реакция восстановления высших галогенидов висмутом проводилась при более

высоких температурах 380 или 400 вместо 350 °С. Из полученного раствора октаэдрический бромидный кластерный комплекс вольфрама высадили с помощью избытка ТВАВг в виде $(TVA)_2[W_6Br_{14}]$. Эффективным способом очистки от примесей оказалась колоночная хроматография на силикагеле с использованием хлористого метилена в качестве элюента. Из 2,88 г вольфрама было получено 4,96 г очищенного целевого продукта $(TVA)_2[W_6Br_{14}]$, выход реакции составил 70%. По результатам СНН анализа продукт получается высокой чистоты. Экспериментальная дифрактограмма хорошо согласуется с теоретической (рис. П16). В масс-спектрах основной сигнал соответствует форме $[W_6Br_{14}]^{2-}$ (1111,2624, интенсивность приняли за 100%) (рис. 3.14), также есть формы $[W_6Br_{13}Cl]^{2-}$ (1088,6223, 0.3%) и $[W_6Br_{12}Cl_2]^{2-}$ (1071,9846, 0.4%) (их не видно на рисунке 3.14 из-за низкой интенсивности). Методом ЭДС следов хлора не обнаружили. Вероятнее всего, хлорсодержащие продукты образуются из-за наличия хлорсодержащих примесей в бrome (чистота выше 99%), поскольку бром получают окислением концентрированных растворов бромидов газообразным хлором. Выдерживание $(TVA)_2[W_6Br_{14}]$ в хлористом метилена в течении 3 месяцев не приводит к замещению на хлор по данным ЭДС анализа (точность количества хлора $\pm 0,1$). Кроме того, чтобы исключить CH_2Cl_2 в качестве источника хлора, соединение $(TVA)_2[W_6Br_{14}]$ получили без использования хлорсодержащих растворителей, однако в его масс-спектре также присутствовали формы $[W_6Br_{13}Cl]^{2-}$ и $[W_6Br_{12}Cl_2]^{2-}$. Также в спектре присутствовал сигнал $[W_6Br_{13}]^-$ (2141.7965, 5,6%), что, вероятно, связано с ионизацией кластерного комплекса. Подобная форма $[W_6I_{13}]^-$ встречалась в масс-спектрах для литиевой и натриевой соли иодидного кластерного комплекса $A_{2-x}[W_6I_{14}]$ [94].

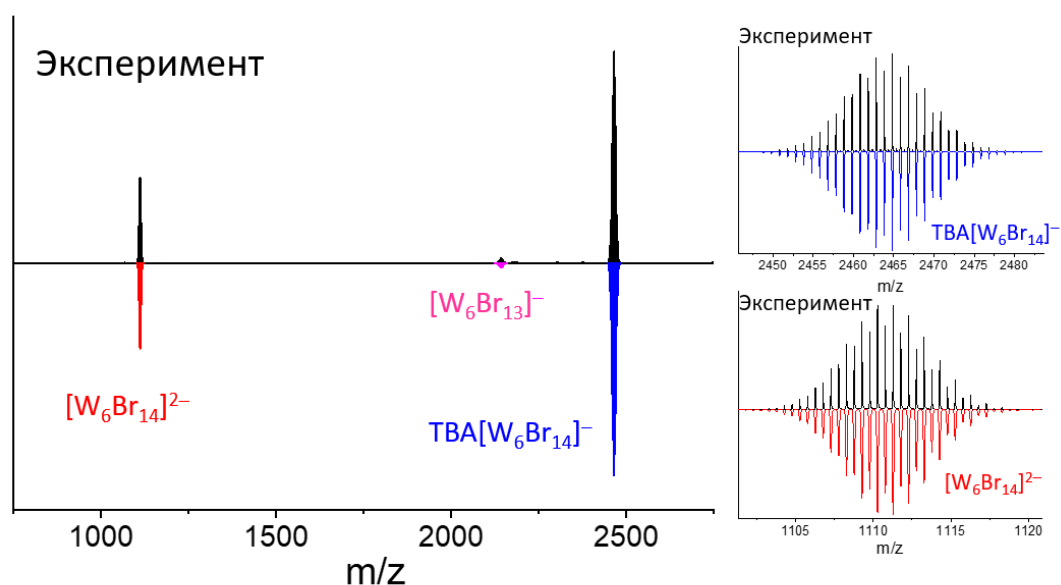


Рис. 3.14. Масс-спектр $(TVA)_2[W_6Br_{14}]$ в ацетонитриле.

В ходе оптимизации метода очистки $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ обнаружили, что одна из фракций ацетон/диэтиловый эфир имела необычный тёмно-фиолетовый цвет. Данную фракцию отделили и упарили до образования тёмного осадка. В масс-спектрах ацетонитрильного раствора полученного вещества обнаружили сигналы соответствующие пятиядерным кластерным комплексам, а именно, $[W_5Br_{13}]^-$ (1957,9553) и $[W_5Br_{13}O]^-$ (1973,9547) (рис. 3.15). Также был обнаружен сигнал на 2013,8005, который, вероятно, можно отнести к гетерометаллическому комплексу $[FeW_5Br_{13}]^-$ (рис. П17). Смесь разделили методом колоночной хроматографии и первую фракцию пятикратно перекристаллизовали диффузией диэтилового эфира в ацетоновый раствор при $-18\text{ }^\circ\text{C}$, каждый раз отбирая только окрашенные в фиолетовый цвет кристаллы (рис. П18). В результате получили кристаллы пригодные для PCA (таблица П5). По данным структурного анализа в кристалле сокристаллизованы примесные соединения пятиядерных кластерных комплексов $(TBA)[W_5Br_{13}]/(TBA)[W_5Br_{13}O]$ (**8**). Выход кристаллов равен 36 мг, $\sim 0,2\%$ от исходного W. Ранее в своих работа Ströbele M. и Meyer H. J. показали, что при восстановлении WBr_6 сурьмой при $250\text{ }^\circ\text{C}$ образуются кристаллы пятиядерных кластерных комплексов $W_5Br_{12}\cdot SbBr_3$ с выходом 15%, основным продуктом реакции является W_4Br_{10} [59,80].

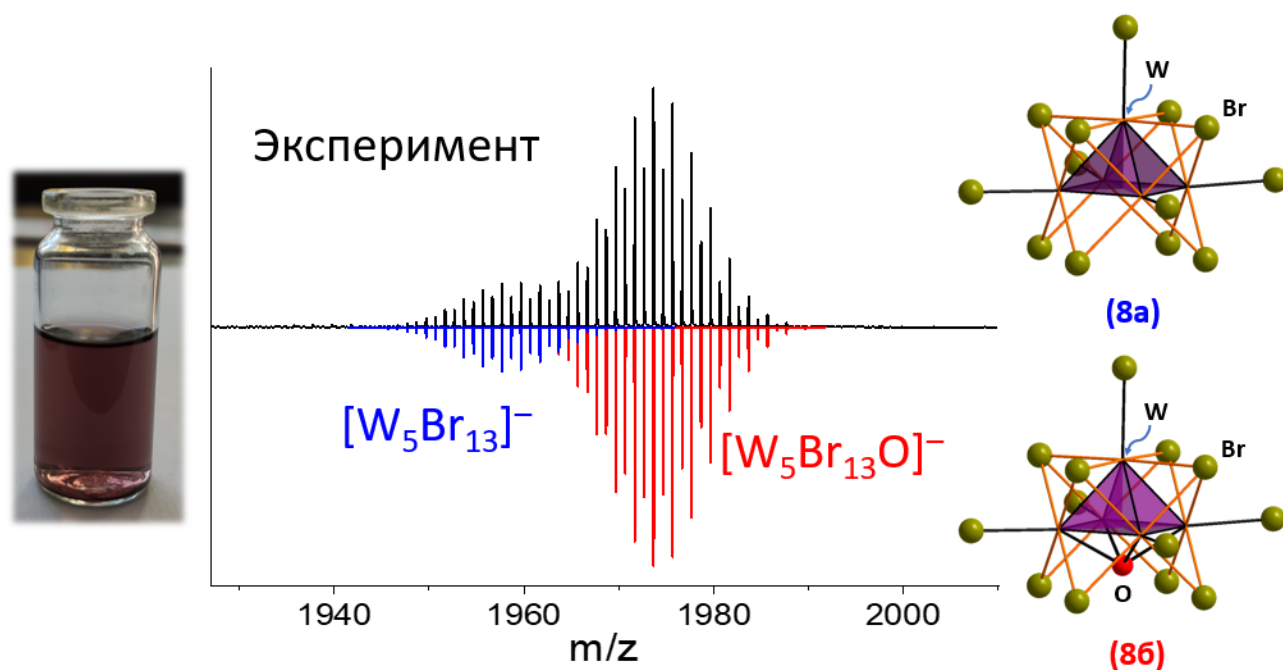


Рис. 3.15. Раствор примеси в ацетонитриле (слева); Масс-спектр примеси в ацетонитриле обнаружил сигналы, соответствующие смеси $(TBA)[W_5Br_{13}]/(TBA)[W_5Br_{13}O]$ (центр), строение анионов $(TBA)[W_5Br_{13}]$ (**8a**) и $(TBA)[W_5Br_{13}O]$ (**8b**) (справа).

Соединение (**8**) кристаллизуется моноклинной сингонии, пространственная группа Cs . Элементарная ячейка содержит три сокристаллизованных аниона: пятиядерный комплекс с

квадратной пирамидой в качестве металлического ядра $[\text{W}_5\text{Br}_{13}]^-$ (**8a**) (58%), пятиядерный комплекс с координированным кислородом к основанию квадратной пирамиды $[\text{W}_5\text{Br}_{13}\text{O}]^-$ (**8б**) (40%), октаэдрический кластерный комплекс $[\text{W}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ (**8в**) (2%) (рис. 3.16). Анион $[\text{W}_5\text{Br}_{13}]^-$ наглядно можно представить, как анион (**8в**), у которого удалили одну вершину октаэдра $\text{W}-\text{Br}^a$. Длины связей $\text{W}-\text{W}$ (2,6075(4)–2,6482(4) Å), $\text{W}-\text{Br}$ (2,5318(8)–2,6222(8) Å) хорошо согласуются с соответствующими длинами для известного соединения $\text{W}_5\text{Br}_{12}\cdot\text{SbBr}_3$, $\text{W}-\text{W}$ (2,6081(9)–2,674(1) Å), $\text{W}-\text{Br}$ (2,509(1)–2,692(1) Å) [80]. В структуре (**8**) катионы TBA^+ образуют сетку в плоскости ab , при этом каналы вдоль оси c заполнены кластерными комплексами (рис. П19).

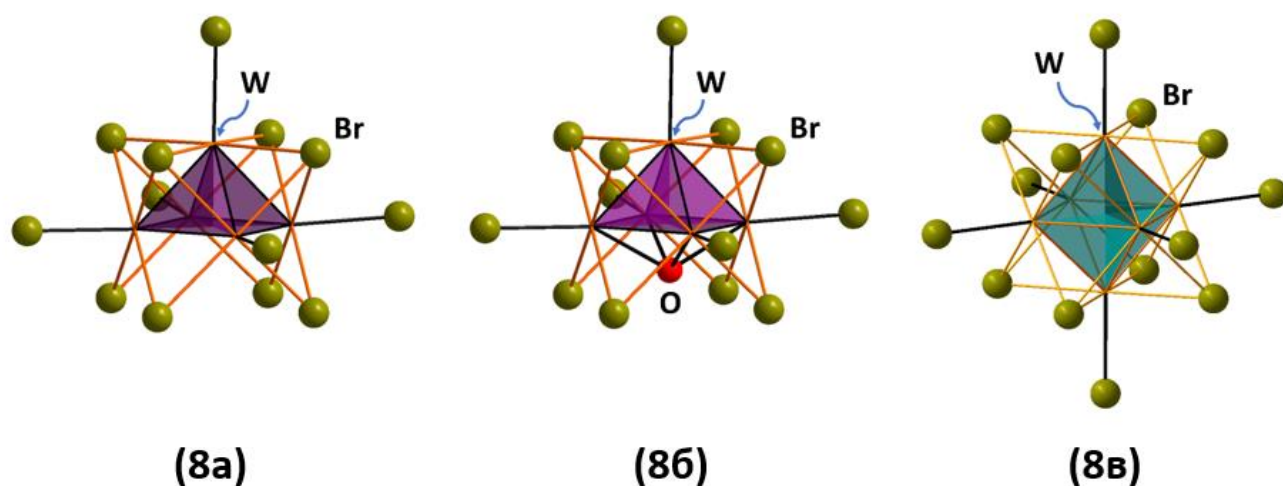


Рис. 3.16. Строение анионов $[\text{W}_5\text{Br}_{13}]^-$ (**8a**), $[\text{W}_5\text{Br}_{13}\text{O}]^-$ (**8б**), $[\text{W}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ (**8в**).

3.2.2. Синтез $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{L}_6]$ ($\text{L} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-$)

Для получения $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ (**9**) замещение внешних бромидных лигандов кластерного комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ проводили вовлечением в реакцию с шестью эквивалентами нитрата серебра в колбе Шленка в атмосфере аргона без доступа света, в качестве растворителя использовали осушенные ацетон или хлористый метилен. Стоит отметить, что реакция протекает через мгновенное выпадение жёлтого осадка и практически полное обесцвечивания раствора. ЭДС анализ осадка показал, что соотношение тяжелых элементов соответствует формуле $\text{Ag}_{1.36}\text{W}_6\text{Br}_{13.6}$. Поскольку в ИК-спектре осадка присутствовали колебания TBA катиона, было сделано предположение, что образуется соль со смешанным катионом $(\text{TBA})_{2-x}\text{Ag}_x[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ ($x \approx 1,4$) (рис. П20). Через три дня протекания реакции образовались бледно-жёлтый раствор $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ и бромид серебра. В реакции возможно использование небольшого избытка AgNO_3 вплоть до 6,5 экв., однако сильное увеличение избытка до 7 и выше экв. приводило к получению частично замещённого кластерного комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Br}_x(\text{NO}_3)_{6-x}]$ (рис. П21). Вероятно, это связано с возможностью серебра

реагировать с внутренними лигандами и приводить к разрушению кластерного комплекса с высвобождением бромид ионов, которые в дальнейшем замещают лабильные нитратные лиганды. Разрушение кластерных комплексов в присутствии солей серебра упоминалось для хлоридных аналогов в статье [110]. При выделении продукта реакцию смесь также защищают от света фольгой, поскольку продукт $(TBA)_2[W_6Br_8(NO_3)_6]$ разлагается под действием света. Кристаллы, пригодные для РСА, получили медленной диффузией паров диэтилового эфира в раствор кластерного комплекса в хлористом метиле при 5 °С, выход реакции составил 78%. В масс-спектре найдены ожидаемые сигналы 1057,4888 ($[W_6Br_8(NO_3)_6]^{2-}$), 2356,7736 ($(TBA)[W_6Br_8(NO_3)_6]^-$). В ИК-спектре присутствует характерный набор интенсивных полос, соответствующий валентным колебаниям координированной NO_3^- -группы: $\nu_{as}(NO_3^-) = 1514$, $\nu_s(NO_3^-) = 1270$, $\pi(NO_3^-) = 967$, $\delta_{as}(NO_3^-) = 736$ cm^{-1} (рис. П22), что наблюдается для нитратных кластерных комплексов молибдена и вольфрама [2,157,207].

Смешанногалогенидные кластерные комплексы $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl$ (**10**), I (**11**)) получили замещением внешних лабильных нитратных лигандов с помощью соответствующих галогеноводородных кислот HY в ацетоне при кипячении с обратным холодильником без доступа света. Подобным образом ранее был получен комплекс $(TBA)_2[Mo_6I_8Cl_6]$ [8]. По окончании реакции раствор концентрировали на ротационном испарителе, при этом оставляли около 5 мл растворителя, так как при большем концентрировании протекает частичное окисление кластерного комплекса азотной кислотой, выделяющейся в ходе реакции. Из полученного раствора кластерный комплекс высаживали в виде порошка диэтиловым эфиром. Выход $(TBA)_2[W_6Br_8Cl_6] - 89\%$, $(TBA)_2[W_6Br_8I_6] - 70\%$, при этом для более эффективного высаживания в случае иодидного комплекса добавили примерно 2 экв. $TBAI$. Поскольку, оказалось, что в литературе нет рентгеноструктурных данных этих соединений, кристаллы пригодные для РСА получили диффузией диэтилового эфира в ацетоновый раствор кластерного комплекса. В масс-спектрах фиксируются сигналы, соответствующие только шести-замещенному кластерному комплексу 977,4976 ($[W_6Br_8Cl_6]^{2-}$), 2197,4591 ($(TBA)[W_6Br_8Cl_6]^-$) (рис. П23) и 1251,8534 ($[W_6Br_8I_6]^{2-}$), 2746,1706 ($(TBA)[W_6Br_8I_6]^-$) (рис. П24). ИК-спектры и дифрактограммы приведены на рисунках П25, П26, П27. Стоит отдельно отметить, что необходимо тщательно следить за качеством и условиями синтеза исходного нитратного бромидного кластерного комплекса из-за его светочувствительности, в противном случае будут образовываться соединения со смешанными внешними лигандами $(TBA)_2[W_6Br_8Y_{6-x}Br_x]$ ($Y = Cl, I$). Этот факт сильно усложняет процесс синтеза чистых соединений и делает описанный метод синтеза довольно трудоемким, несмотря на хорошие выходы реакций.

Строение соединений **(9)** - **(11)** было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа на монокристалле. Все соединения кристаллизуются в пространственной группе $P 2_1/n$. Кристаллическая структура нитратного кластерного комплекса **(9)**·CH₂Cl₂ содержит одну молекулу растворителя CH₂Cl₂ на кластерную единицу и изоструктурна иодидному аналогу (ТВА)₂[W₆I₈(NO₃)₆] [157]. В соединениях **(9)** – **(11)** все атомы занимают общие позиции, а центр кластерного ядра совпадает с центром инверсии (рис. 3.17). Остальные параметры и детали эксперимента приведены в таблице П5.

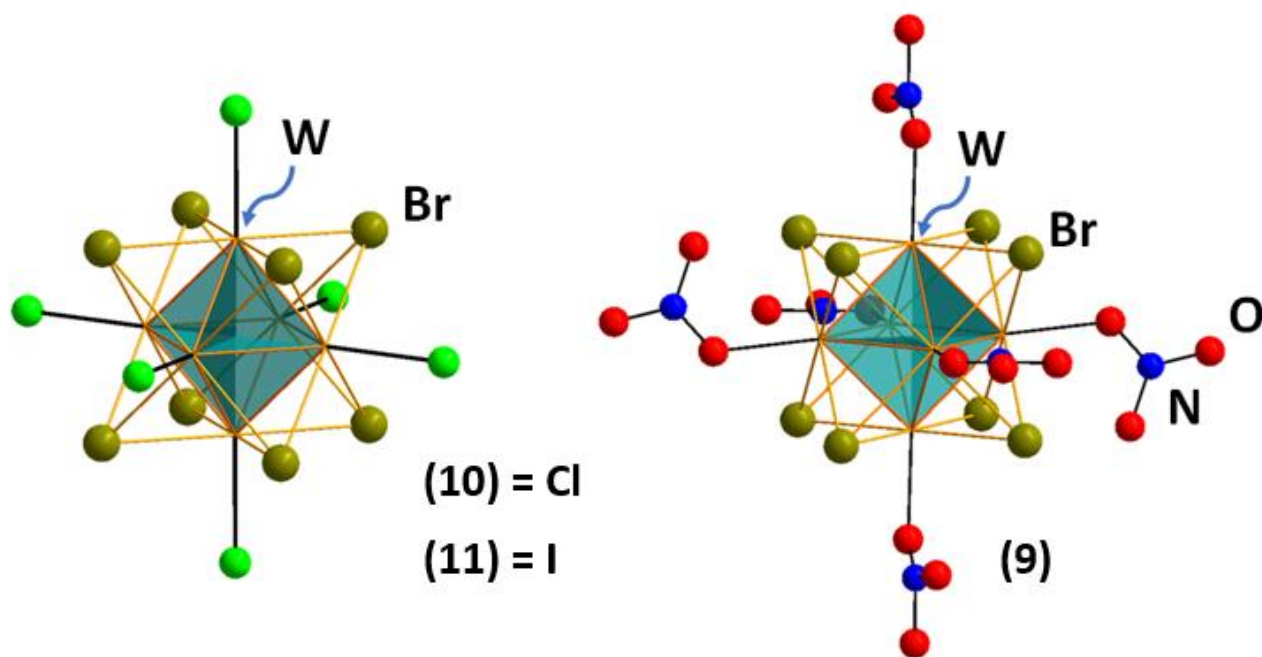


Рис. 3.17. Строение кластерных анионов $[W_6Br_8Y_6]^{2-}$ ($Y = Cl, I$; *слева*) и $[W_6Br_8(NO_3)_6]^{2-}$ (*справа*).

3.2.3. Фоторазложение нитратного кластерного комплекса (ТВА)₂[W₆Br₈(NO₃)₆]

Ранее обсуждалось, что соединения (ТВА)₂[W₆I₈(NO₃)₆] разрушаются под действием УФ и синего света [157]. Аналогичная ситуация наблюдается в случае нитратного бромидного кластерного комплекса (ТВА)₂[W₆Br₈(NO₃)₆]. При облучении кристаллов **(9)** светом длиной волны 365 нм в течение 2 мин их окраска меняется с жёлтого на коричневый в результате выделения брома (рис. П28). Фотодеградацию кластерного комплекса в ацетонитриле ($C = 1,7 \cdot 10^{-5}$ М) под действием света 365 нм изучили с помощью электронной спектроскопии. На графике представлено изменение профиля спектра от времени облучения, реакция протекает полностью за 7 минут (рис. 3.18). На первом этапе облучения исчезает плечо на 290 нм, которое соответствует исходному кластерному комплексу, и появляется полоса Br^- на 218 нм. Максимум полосы 218 нм достигается через 44 с облучения. На втором этапе полоса на 218 нм начинает

убывать, при этом появляется новая полоса на 269 нм, соответствующая образованию Br_3^- [208]. Далее она увеличивается со временем облучения до окончания реакции (рис. П29). О том, что Br_3^- образуется в результате окисления Br^- , свидетельствует наличие изобестической точки на 249 нм. По окончании реакции полоса Br^- полностью исчезает.

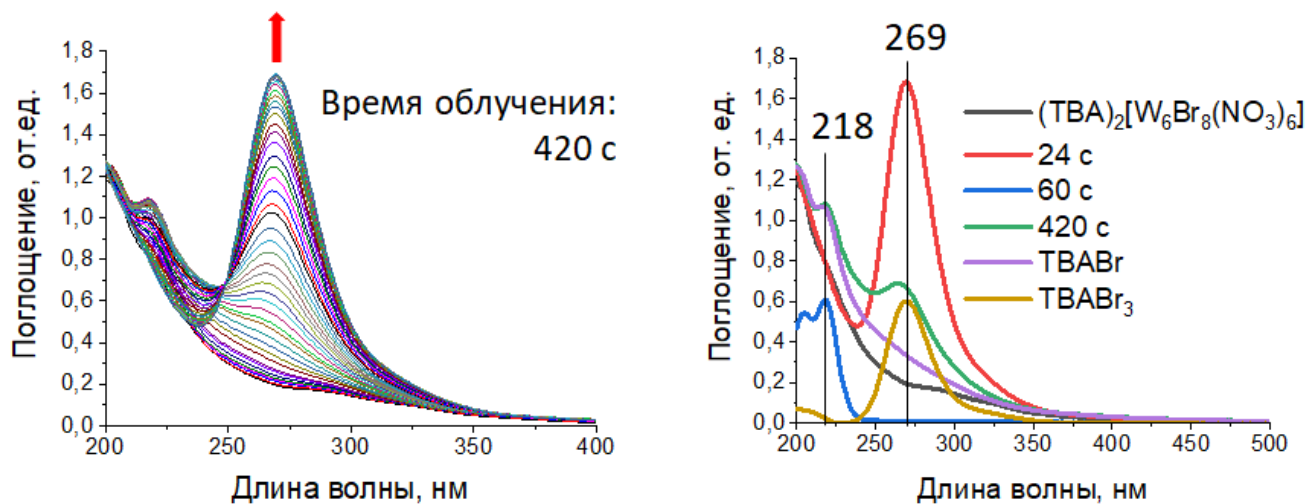


Рис. 3.18. Спектры поглощения от времени облучения кластерного комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ в ацетонитриле светом 365 нм. Общий профиль (слева), выделены ключевые моменты фоторазложения (справа).

Облучение раствора $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ большей концентрации ($C = 3,9 \cdot 10^{-4}$ М) в течение 35 мин приводит к выпадению бледно-коричневого аморфного осадка. Элементный анализ показал соотношение элементов $\text{W}:\text{Br} = 15,2:1$, по данным ИК-спектроскопии отсутствовали полосы колебаний катиона $(\text{TBA})^+$. В масс-спектре раствора обнаружены сигналы 704,8397 ($\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$) и 1650,2238 ($(\text{TBA})\text{W}_6\text{O}_{19}^-$) (рис. П30). Таким образом, в результате фоторазложения $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ протекает окисление вольфрама с 6W^{2+} до 6W^{6+} (24 ē) и бромидных внутренних лигандов 8Br^- до $2,7\text{Br}_3^-$ (5,3 ē), при этом шести внешних нитратных лигандов достаточно для окисления, если предположить, что 6NO_3^- восстанавливаются до 3N_2 (30 ē).

3.2.4. Оптические свойства $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

На рисунке 3.19 изображены электронные спектры поглощения для соединений $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$, (10), (11) записанные в ацетонитриле. Наблюдается bathochromic shift максимума длины волны низкоэнергетической полосы в ряду $\text{Y} = \text{Cl}$ (335 нм) < Br (342 нм) < I (352 нм). Подобное поведение наблюдалось также для молибденовых аналогов $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). При этом аналогичным соединениям молибдена свойственен более широкий спектр поглощения вплоть до 500 нм в случае $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ против 450 нм для $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ [173].

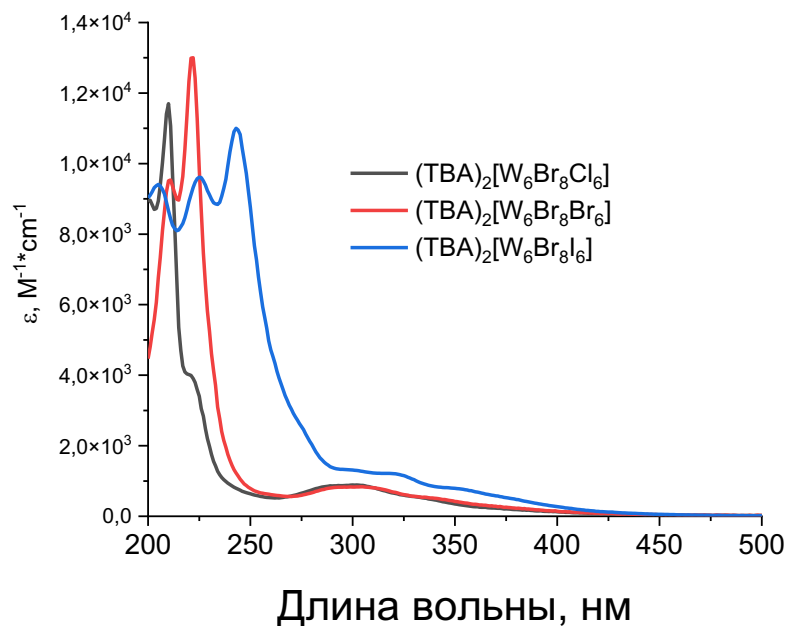


Рисунок 3.19. Электронные спектры поглощения для $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в ацетонитриле.

Эти соединения проявляют характерную для кластерных комплексов люминесценцию в оранжево-красной области спектра под действием УФ и видимого света. Несмотря на то, что фотофизические характеристики для $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) изучались ещё в конце прошлого века, исследования проводили только для растворов кластерных комплексов в ацетонитриле [134]. По этой причине были изучены их люминесцентные свойства на порошках под действием света $\lambda = 355$ нм, а также под действием нефильтрованного рентгеновского тормозного излучения с максимальной энергией 40 кэВ.

Нормированные спектры испускания соединений $\text{TBA}_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$, **(10)**, **(11)** приведены на рис. 3.20. Максимумы широких полос эмиссии находятся на длине волны около 700 нм. Изменение внешних лигандов в ряду $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ приводит к незначительному гипсохромному сдвигу максимума полосы испускания на 1 – 3 нм. Таким образом наблюдается уменьшение Стоксова сдвига от хлора к иоду. Значение квантового выхода люминесценции увеличивается для соединений с более тяжелыми атомами галогена в качестве внешних лигандов $0,05 (\text{Cl}) < 0,07 (\text{Br}) < 0,12 (\text{I})$ (таблица 3.4.). Для молибденовых аналогов наблюдается противоположная зависимость положения максимума испускания и значений квантовых выходов, а именно значения квантовых выходов для твердых образцов уменьшаются в ряду $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ и равны 0,21 (Cl), 0,15 (Br), 0,10 (I). Для максимумов люминесценции наблюдается bathochromic shift 742 (Cl), 773 (Br), 812 (I) [173]. Также нами были записаны спектры люминесценции при облучении светом длиной волны 355 нм для кластерных комплексов $(\text{TBA})_2[\{\text{W}_6\text{Br}_{8-x}\text{Cl}_x\}\text{Y}_6]$ (Y

= Cl, Br, I; $x < 1$), в этих соединениях остались внутренние хлоридные лиганды, так как исходное соединение $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ получили из W_6Cl_{12} в расплаве солей LiBr/KBr. Значения квантовых выходов не отличались от показателей чистых соединений, однако в каждом случае максимум полосы испускания сдвигается в более красную область. Это согласуется с тем, что комплексы с хлоридным ядром $\{W_6Cl_8\}^{4+}$ люминесцируют в более красной области [134]. Спектры люминесценции чистого соединения и содержащего хлор в ядре попарно приведены в приложении (рис. П31).

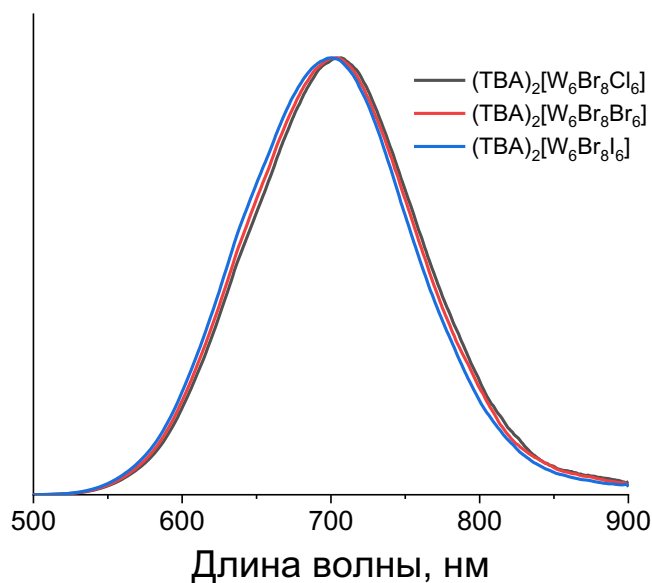


Рис. 3.20. Нормированные спектры люминесценции для порошков $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl, Br, I$).

Ранее изучение рентген-индуцированной люминесценции вольфрамовых кластерных комплексов проводили для соединений с ядром $\{W_6I_8\}^{4+}$ в сравнении с молибденовыми аналогами [21,157]. В настоящей диссертационной работе впервые показана рентгенолюминесценция для комплексов с ядром $\{W_6Br_8\}^{4+}$ на примере $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl, Br, I$). Вещества подготовили в виде тонких полосок кристаллического порошка, нанесенных на скотч, одинаковой площади и толщины. Далее их облучали рентгеновским тормозным излучением энергией 40 кэВ. При облучении в течение 18 мин, за время записи спектра, происходит частичное выгорание кластерного комплекса, интенсивность спектра падает примерно на 4%, при этом форма полосы испускания не изменяется (рис. П32). Нормированные спектры на количество вещества приведены на рисунке 3.21. Максимумы испускания сдвигаются в более синюю область при переходе от внешних лигандов $Cl (740 \text{ нм}) > Br (735 \text{ нм}) > I (725 \text{ нм})$. Для количественной оценки эффективности рентгеновского излучения комплексов использовался относительный параметр χ_x , то есть численный интеграл половины (до максимума полосы поглощения), нормированного количество вещества и скорректированного спектра, этот

же параметр был использован ранее для иодидных кластерных комплексов. В нашем случае способность вещества люминесцировать под действием рентгена уменьшается в ряду $Y = I > Br > Cl$, что, вероятно, связано с большим количеством электронов у иода в сравнении с другими галогенами, то есть атомы иода эффективнее поглощают рентген, а также $(TBA)_2[W_6Br_8I_6]$ обладает большим значением квантового выхода фотолюминесценции в этой серии.

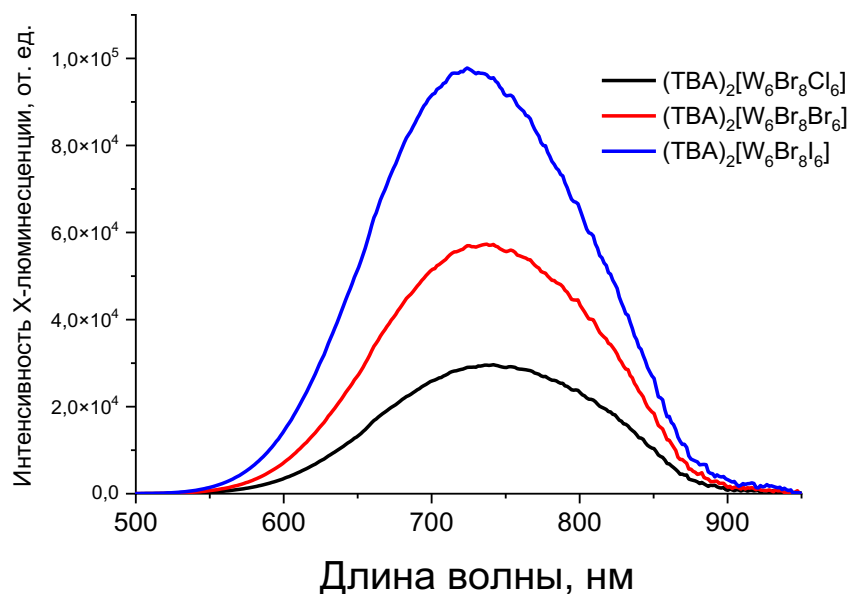


Рис. 3.21. Нормированные на количество вещества спектры рентген-индуцированной люминесценции для порошков $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl, Br, I$).

Таблица 3.4.

Значения показателей люминесценции для порошков $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl, Br, I$)

$(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$	Фотолюминесценция 355 нм		Рентгенолюминесценция 40 кэВ	
	$\lambda_{эм}$	$\Phi_{эм}$	$\lambda_{эм}$	χ_x
Cl	703	0,05	740	$5,2 \times 10^6$
Br	701	0,07	735	$9,8 \times 10^6$
I	700	0,12	725	$8,6 \times 10^7$

Интересно отметить, что максимум полосы испускания при возбуждении рентгеном сдвинут в более красную область в сравнении со спектрами фотолюминесценции минимум на 25 нм. На данный момент нельзя с уверенностью сказать, чем обусловлен этот эффект. Мало вероятно влияние температуры, поскольку по оценкам при имеющейся мощности дозы в месте размещения образца (85 крад/ч на воздухе, скорость нагрева не выше $0,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ для водного или органического образца без учета охлаждения) [209] его температура в ходе эксперимента не изменяется выше нескольких градусов. Хотя плотность поглощения энергии в слое содержащего

тяжелые атомы чистого вещества значительно выше, чем в воде, для используемых образцов толщиной порядка 100 микрон на металлическом держателе никаких признаков нагрева при манипуляциях с образцом не замечено. То же касается и эффекта внутреннего фильтра, описанного ранее для молибденовых аквагидроксикомплексов, когда вещество поглощает рентген всем объемом, а при люминесценции само же поглощает часть испускаемого света, что приводит к уменьшению интенсивности левой части спектра испускания и, как следствие, к сдвигу максимума поглощения в красную область [180]. В данном случае есть небольшое перекрытие на 500-600 нм спектров поглощения для твердого тела (отражение, переведенное по формуле Кубелка-Мунка) и спектра люминесценции при облучении светом 355 нм для $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl, Br$) (рис. П33). Кластерный комплекс с хлоридными внешними лигандами имеет минимальное поглощение в области 500-600 нм, поэтому следовало бы ожидать для него минимальный сдвиг в красную область в сравнении с фотолюминесценцией. Однако, это не так, сдвиг для $(TBA)_2[W_6Br_8Cl_6]$ максимальный (на ~ 35 нм) среди изученных в этой серии соединений. Спектры фотолюминесценции и рентген-индуцированной люминесценции попарно приведены в дополнительных материалах (рис. П34).

3.2.5. ^{183}W ЯМР спектры $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X, Y = Cl, Br, I$)

Для серии соединений $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X = Br, I; Y = Cl, Br, I$) были записаны ^{183}W ЯМР спектры в ДМСО- d_6 . Наблюдается смещение химического сдвига в сильное поле при изменении внешнего лиганда в ряду Cl (5197 м.д.), Br (4950 м.д.), I (4555 м.д.) для бромидного ядра (рис. 3.22., слева) и Cl (5929 м.д.), Br (5627 м.д.), I (5136 м.д.) для иодидного ядра (рис. П35, слева) (таблица 3.5.). Подобное поведение наблюдалось для соединений с хлоридными внутренними лигандами $(TBA)_2[W_6Cl_8Y_6]$ ($Y = Cl, Br, I$) в ацетоне- d_6 [108]. Данный сдвиг связывают с уменьшением электроотрицательности (EN) внешних лигандов, которое приводит к более сильному экранированию ядер вольфрама. Действительно для молибденовых аналогов наблюдается линейная зависимость $\delta(^{95}Mo)$ от электроотрицательности внешнего лиганда [210,211]. В случае $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl, Br, I$) наблюдается линейная зависимость $[\{W_6Br_8^i\}Y_6^a]^{2-}$: $\delta(^{183}W) = 1135 \times EN(Y^a) + 1286$ (рис. 3.22., справа), а для иодидного ядра $[\{W_6I_8^i\}Y_6^a]^{2-}$: $\delta(^{183}W) = 1590 \times EN(Y^a) + 911$ (рис. П35, справа).

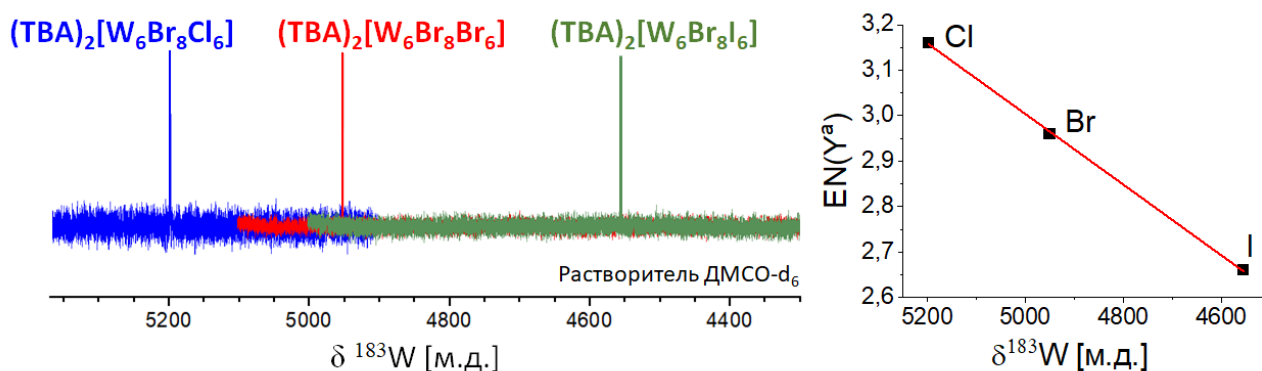


Рис. 3.22. Спектры ЯМР ^{183}W для $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в DMCO-d_6 (слева), зависимость $\delta(^{183}\text{W})$ от электроотрицательности внешнего лиганда $\text{EN}(\text{Y}^a)$ (справа).

В случае замены внутреннего лиганда наблюдается противоположная ситуация, а именно в ряду $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ происходит смещение сигнала в слабое поле (таблица 3.5.). Это свидетельствует об увеличении эффективности экранирования ядер вольфрама в ряду $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+} < \{\text{W}_6\text{Br}_8\}^{4+} < \{\text{W}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$.

Таблица 3.5.

Значения химических сдвигов ^{183}W ЯМР в DMCO-d_6 для $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{X}_8\text{Y}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

X	$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{X}_8\text{Cl}_6]$	$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{X}_8\text{Br}_6]$	$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{X}_8\text{I}_6]$
Cl ^a	4410	4211	3473
Br	5197	4950	4555
I	5929	5627	5136

^a растворитель ацетон-d₆ [108].

Для лучшего понимания наблюдаемых зависимостей были рассчитаны химические сдвиги ^{183}W для кластерных анионов $[\text{W}_6\text{X}_8\text{Y}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}; \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I). В более ранних работах было показано, что на качество расчетов ЯМР спектров критически влияет используемая геометрия [212–214]. По этой причине и для лучшей сопоставимости результатов для разных кластерных комплексов геометрию оптимизировали с использованием базисного набора TZ2P и функционала PBE. Показано, что такое сочетание базиса и функционала приводит к результатам, наиболее согласующимся с экспериментальными наблюдениями при количественном анализе ^{95}Mo ЯМР спектров кластеров $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) [215]. Оптимизированные расстояния $\text{W}-\text{W}$, $\text{W}-\text{Br}^i$ и $\text{W}-\text{Y}^a$ представлены в таблице Пб. Видно, что расчётные расстояния довольно близки к экспериментальным. Значения δ , рассчитанные с использованием функционала PBE, составляют 4096, 3892 и 3591 м.д. для анионов $[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]^{2-}$, $[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\text{W}_6\text{Br}_8\text{I}_6]^{2-}$ соответственно (рис. П36) и 4853, 4590, 4218 для $[\text{W}_6\text{I}_8\text{Cl}_6]^{2-}$, $[\text{W}_6\text{I}_8\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\text{W}_6\text{I}_8\text{I}_6]^{2-}$

соответственно (рис. ПЗ7). По сравнению с экспериментальными данными расчетные значения систематически смещены в сторону более сильного поля. Эта неточность может быть связана с небольшими отличиями расчетных длин связей от таковых для кластерных комплексов в растворе. Однако линейная зависимость, связанная со снижением электроотрицательности терминальных лигандов, наблюдается и в расчётных значениях химических сдвигов, $\delta(^{183}\text{W}) = 1009 \times \text{EN}(\text{Y}^a) + 905$ для $\{\text{W}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ и $\delta(^{183}\text{W}) = 1276 \times \text{EN}(\text{Y}^a) + 819$ для $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+}$ (рис. ПЗ6, ПЗ7).

Спектр ^{183}W ЯМР для нитратного кластерного комплекса $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ не получили в виду того, что соединение при комнатной температуре реагирует с ДМСО-d₆. При растворении сразу же наблюдается изменение цвета с жёлтого на зелёный. Вероятно, это связано с разрушением кластерного комплекса. В результате образуются соединения вольфрама синего цвета, а в результате смешения синего с желтым цветом исходного кластера виден зелёный. Известно, что реакция ДМСО с более стабильными $(\text{TBA})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) при 100 °С приводит к образованию катионного комплекса $[\text{M}_6\text{I}_8(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_4$ [149]. Мы отдельно изучили поведение $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ по отношению к ДМСО при 100 °С, в результате чего получили жёлтый люминесцентный раствор, из которого наслаиванием этилацетата получили смесь из жёлтых кристаллов $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$, бесцветного мелкокристаллического порошка $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ (ПОМ) и жёлтых кристаллов сокристаллизата $(\text{TBA})_4[\text{W}_6\text{Br}_{14}][\text{W}_6\text{O}_{19}]$ (**12**), что подтвердили с помощью рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов (рис. ПЗ8, ПЗ9). Это свидетельствует о частичном разложении кластерного комплекса с высвобождением бромидов, которые замещают внешние нитратные лиганды с образованием кластерного аниона $[\text{W}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$.

3.3. Синтез и свойства 23-электронных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама

3.3.1. Синтез $(\text{TBA})[\text{W}_6\text{X}_8\text{Y}_6]$ ($\text{X} = \text{Br}^-$, $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- ; $\text{X} = \text{I}^-$, $\text{Y} = \text{Cl}^-$)

Как описано выше, в данной работе смешанногалогенидные комплексы $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}^-$, I^-) были получены из $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8(\text{NO}_3)_6]$ заменой нитратных лигандов с помощью НУ. При выделении продукта нельзя допускать чрезмерного концентрирования реакционной смеси, поскольку протекает реакция окисления комплекса азотной кислотой, выделившейся в ходе реакции. Таким образом, азотная кислота может выступать в качестве окислителя для синтеза 23-электронных кластерных комплексов, как это было продемонстрировано на примере молибденового комплекса $(\text{TBA})[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{Cl}_6]$ [8]. Кроме того, в литературе описан пример существования 23-электронного комплекса $(\text{PPN})[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$, который получили окислением $(\text{PPN})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ в хлористом метиле с помощью NOPF_6 [7].

Изучение окислительно-восстановительных свойств комплексов $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl^-, Br^-, I^-$) в ацетонитриле, показало, что для $Y = Cl^-, Br^-$ наблюдаются обратимые переходы, соответствующие $E_{1/2}$ равны 1,12 В и 1,09 В относительно $Ag/AgCl/3,5$ М KCl ($F_{c0/+} = 0,46$ В). Комплекс с $Y = I^-$ окисляется необратимо ($E_a = 1,21$ В) (таблица 3.6).

Таблица 3.6.

Окислительные потенциалы для $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$

$(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$	$E_{1/2}$ в текущей работе		Данные $E_{1/2}$ из [134]	
	$Ag/AgCl/3,5$ М KCl , В	$F_{c0/+}$, В	$Ag/AgCl/3,5$ М KCl , В	SCE, В
Cl	1,12	0,66	0,97	0,93
Br	1,09	0,63	1,01	0,97
I	1,21 (E_a)	0,75 (E_a)	-	-

Получить окисленные $23\bar{e}$ комплексы $(TBA)[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl^-$ (**13**), Br^- (**14**)) удалось окислением концентрированной азотной кислотой соответствующих 24-электронных комплексов в ацетонитриле. При добавлении кислоты наблюдалось мгновенное изменение цвета реакционной смеси с жёлтого на коричневый для $Y = Cl^-$ и малиновый для $Y = Br^-$. Через несколько часов из полученного раствора образовался целевой продукт в виде тёмных кристаллов пригодных для PCA с выходом около 90%. Бромидный комплекс также был получен электроосаждением в виде темных кристаллов пригодных для PCA (**14a**) с выходом 65%. Окисление комплекса с иодидным ядром с помощью азотной кислоты удалось осуществить на примере $(TBA)_2[W_6I_8Cl_6]$ (**15**) в ацетоне, цвет раствора меняется с оранжевого на зелёный, выход целевого продукта в виде тёмно-зелёных кристаллов составил всего 47%, поскольку частично кластерный комплекс разрушился.

Все комплексы кристаллизуются в пространственной группе $P\bar{1}$, при этом они не являются изоструктурными (рис. 3.23, таблица П7). В кристаллических структурах отсутствуют кристаллизационные молекулы растворителя, кроме соединения $(TBA)[W_6Br_{14}] \cdot CH_3CN$. Однако для по данным CHN анализа и ТГА полученным на массе пороша сольваты не были обнаружены. Вероятнее всего, сольватные молекулы быстро теряются при удалении жидкой фазы растворителя (рис. П41). Для всех комплексов при окислении наблюдается удлинение связи $W-W$ и укорочение связи $W-Y^a$ примерно на 0,02 Å. Наибольшее укорочение связи наблюдалось для аниона $[W_6Br_{14}]^-$ и составило примерно 0,04 Å. Изменение длин связей $W-X^i$ не имеет четкой закономерности (таблица П8.).

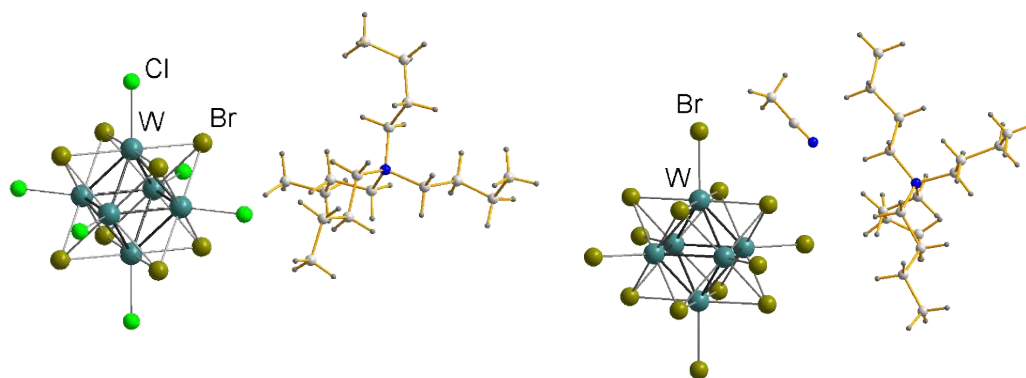


Рис. 3.23. Фрагмент структуры $(TBA)[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl^-, Br^-$).

3.3.2. Свойства окисленных комплексов

Стабильность и оптические свойства

Окисленные комплексы $(TBA)[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl^-, Br^-$), $(TBA)[W_6I_8Cl_6]$ стабильны на воздухе в виде кристаллов, что позволило охарактеризовать их рядом физико-химических методов анализов. ИК-спектры были записаны на приставке НПВО (нарушенное полное внутреннее отражение), поскольку при прессовании таблетки, используемый KBr окислялся кластерным комплексом (рис. П42). По данным ТГА видно, что комплекс $(TBA)[W_6Br_{14}]$ стабилен до $240\text{ }^\circ\text{C}$ в токе гелия, в то время как $(TBA)[W_6Br_8Cl_6]$ начинает разлагаться уже при $140\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. П41). Экспериментальная рентгенограмма $(TBA)[W_6Br_8Cl_6]$ согласуется с теоретической (рис. П43). Для бромидного аналога (**14**) наблюдается несовпадение рефлексов. Возможно, при перетирании комплекс претерпевает какие-то превращения, однако окисленное состояние сохраняется, поскольку не происходит изменение цвета на жёлтый, и по данным измерений магнитной восприимчивости перетёртое вещество остается парамагнитным.

Окисленные комплексы $(TBA)[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl^-, Br^-$) растворимы в таких растворителях как ацетонитрил, ацетон, хлористый метилен, ДМФА, в смеси этиленкарбоната и пропиленкарбоната 1:1 с образованием коричневого ($Y = Cl^-$) или малинового раствора ($Y = Br^-$). Их растворимость значительно ниже в сравнении с 24-электронными кластерными комплексами. Со временем протекает восстановление комплексов, цвет растворов становится жёлтым. Вероятно, происходит восстановление водой, как это наблюдалось для окисленных комплексов рения [216]. В случае ацетонитрила это довольно длительный процесс, полное восстановление $(TBA)[W_6Br_{14}]$ в ацетонитриле происходило примерно через месяц выдерживания раствора (рис. 3.24). Добавление азотной кислоты привело вновь к малиновому окрашиванию раствора с образованием окисленного кластера, но при более длительной выдержке почти весь комплекс

разрушился, перейдя в белый аморфный осадок. Также из реакционной смеси удалось выделить несколько жёлтых кристаллов нейтрального комплекса *транс*-[W₆Br₈(CH₃CN)₂Br₄] (**16**), что подтвердили с помощью РСА.

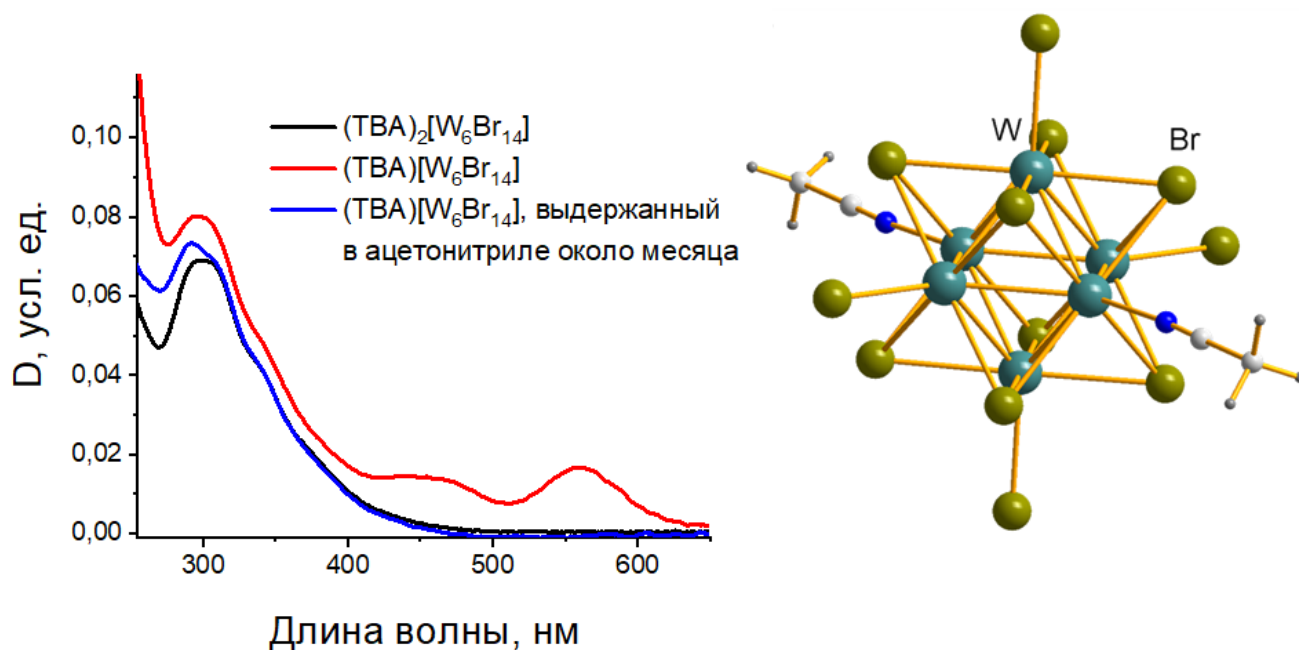


Рис. 3.24. Электронные спектры поглощения в ацетонитриле комплексов (ТВА)₂[W₆Br₁₄] (черный), свежего (ТВА)[W₆Br₁₄] (красный) и выдержанного месяц (синий), *слева*. Структура [W₆Br₈(CH₃CN)₂Br₄] (**16**), *справа*.

ЭСП для (ТВА)[W₆Br₈Y₆] (Y = Cl⁻, Br⁻) были записаны в ацетонитриле. В сравнении с 24-электронными комплексами в спектрах 23-электронных появляются дополнительные полосы поглощения в более длинноволновой области, 372 и 458 нм (Y = Cl⁻), 456 и 561 нм (Y = Br⁻). Полосы на 458 и 561 нм, вероятно, соответствуют переходам с переносом заряда с орбитали лиганда на частично занятую e_g орбиталь металла [7] (рис. 3.25). В спектрах поглощения для твердого тела (отражение, переведенное по формуле Кубелки-Мунка) для окисленных комплексов также присутствуют полосы в длинноволновой области 460 и 537 нм для (ТВА)[W₆Br₈Cl₆], 469 и 560 нм для (ТВА)[W₆Br₁₄] (рис. П45).

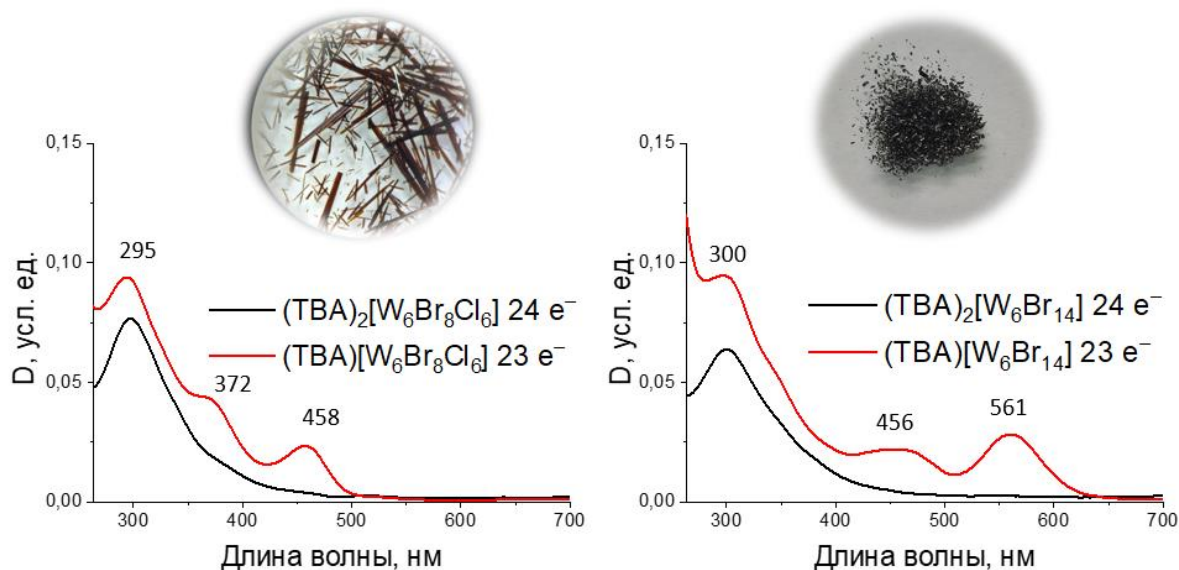


Рис. 3.25. Электронные спектры поглощения в ацетонитриле для окисленных комплексов $(TBA)[W_6Br_8Cl_6]$ (красный) в сравнении с $(TBA)_2[W_6Br_8Cl_6]$ (черный), $Y = Cl$ (слева), $Y = Br$ (справа).

Магнитные свойства

Для демонстрации наличия неспаренного электрона, были изучены магнитные свойства окисленных комплексов. В спектре ЭПР для кристаллического образца $(TBA)[W_6Br_8Cl_6]$ наблюдался очень слабый сигнал с $g = 2,31$, в качестве стандарта для расчета g-фактора использовали DPPH ($g = 2,0036$) (рис. 3.26.).

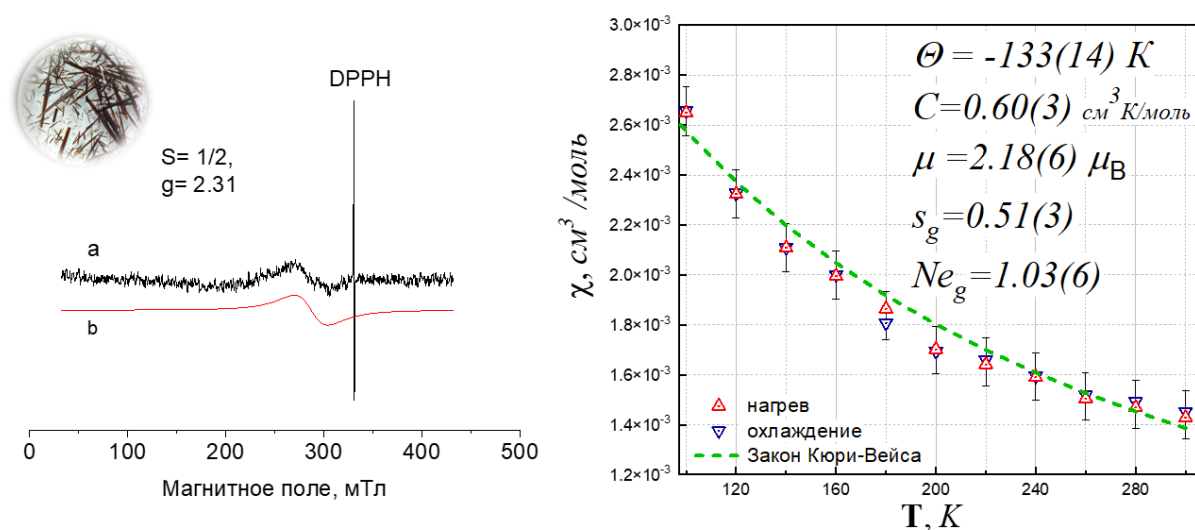


Рис. 3.26. ЭПР спектр для $(TBA)[W_6Br_8Cl_6]$ в виде кристаллов (слева). Магнитная восприимчивость комплекса в интервале температур 80-300К (справа).

Магнитная восприимчивость комплекса в интервале температур 80-300К подчиняется закону Кюри-Вейса. Отрицательный знак Θ свидетельствует об антиферромагнитном характере

взаимодействия между парамагнитными центрами. Из данных ЭПР (экспериментальная величина g -фактора) и магнитной восприимчивости, для комплексов было определено количество неспаренных электронов, приходящихся на кластер, $N_{e_g} = 1,03$ и спин $s_g = 0,51$.

Для комплекса (ТВА)[W₆Br₁₄] наблюдается более сложная картина. Так как ЭПР спектры оказались чувствительны к кислороду воздуха, специально был синтезирован образец с использованием аргоновой атмосферы. В ЭПР спектре данного образца в атмосфере аргона проявились две линии с очень низкой интенсивностью (рис. 3.27., красный). Широкая линия с g -фактором равным 2,654 и полушириной $\Delta H = 35,0$ мТл и слабая линия с $g = 2,533$ и $\Delta H = 16,0$ мТл. Сначала выдерживание образца на воздухе привело к увеличению интенсивности обеих линий (рис. 3.27., черный), в дальнейшем интенсивность этих линий упала, а затем спектр ЭПР перестал наблюдаться. Вероятнее всего, полученные ЭПР спектры относятся к процессам, протекающим на поверхности кристаллов, в то время как в самом кристалле 23-электронные комплексы образуют слабо связанные пары ((ТВА)[W₆Br₁₄])₂, не проявляющиеся в спектрах ЭПР. Молекула кислорода способна взаимодействовать с 23-электронным комплексом (рис. 3.27., схема сверху), при этом происходит разрушение пары и образование двух частиц: парамагнитное состояние (ТВА)[W₆Br₁₄][•] ($g = 2,654$) и комплекс с переносом заряда ((ТВА)[W₆Br₁₄])⁺O₂^{•-} ($g = 2,533$), в котором парамагнетизм обусловлен переносом электрона на молекулу кислорода. Поэтому в присутствии кислорода интенсивность спектров увеличивается. Со временем профиль сигнала ((ТВА)[W₆Br₁₄])⁺O₂^{•-} ($g = 2,533$) менялся, что свидетельствует о изменении ориентации кислорода в магнитном поле [217,218]. В спектре, полученном в инертной атмосфере, эти линии также присутствуют. По-видимому, не удалось полностью избежать контакта с кислородом во время синтеза комплекса. Стоит отметить, что ранее ЭПР спектр для соединения с анионом [W₆Br₁₄]⁻ удалось зафиксировать только при гелиевых температурах (9 К) [7].

При длительной выдержке образца (больше суток) сигнал ЭПР пропадает, поэтому остается открытым вопрос, что далее происходит с парамагнитными комплексами (ТВА)[W₆Br₁₄][•], ((ТВА)[W₆Br₁₄])⁺O₂^{•-}. Есть два предположения: первый вариант – это восстановление магнитных частиц водой из окружающей среды, в результате на поверхности образуется тонкая пленка из 24 электронного комплекса (ТВА)(H₃O)[W₆Br₁₄]; второй вариант – это взаимодействие между комплексом с переносом заряда ((ТВА)[W₆Br₁₄])⁺O₂^{•-} и (ТВА)[W₆Br₁₄][•], при этом образуется перекисный мостик (O₂²⁻) между двумя фрагментами (ТВА)[W₆Br₁₄]⁺ (22 e⁻). Образующие соединения диамагнитны, поэтому сигнал ЭПР пропадает.

В виде кристаллов окисленный комплекс не теряет своих магнитных свойств даже по истечению года, кривые магнитной восприимчивости хорошо воспроизводятся (рис. 3.27).

Количество неспаренных электронов, приходящихся на кластер, N_{e_g} равно 1.03, спин $s_g = 0.51$, что хорошо согласуется с теорией.

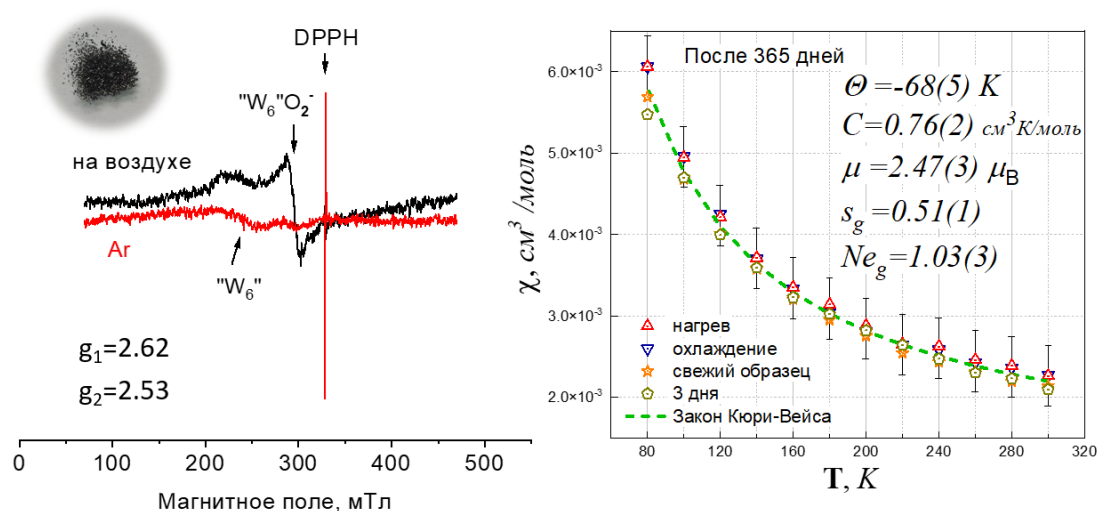
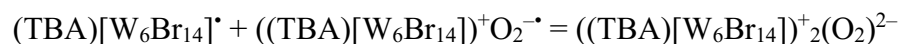
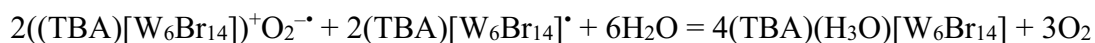
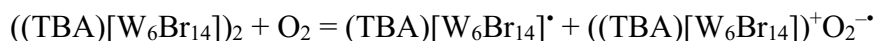


Рис. 3.27. ЭПР спектр для $(TBA)[W_6Br_8Cl_6]$ в виде кристаллов (слева). Магнитная восприимчивость комплекса в интервале температур 80-300К (справа).

Для комплекса $(TBA)[W_6I_8Cl_6]$ в виде кристаллов также удалось записать ЭПР спектр. В полученном спектре наблюдается одна широкая линия с g -фактором 2,100 и $\Delta H = 25,0$ мТл (рис. 3.28, слева).

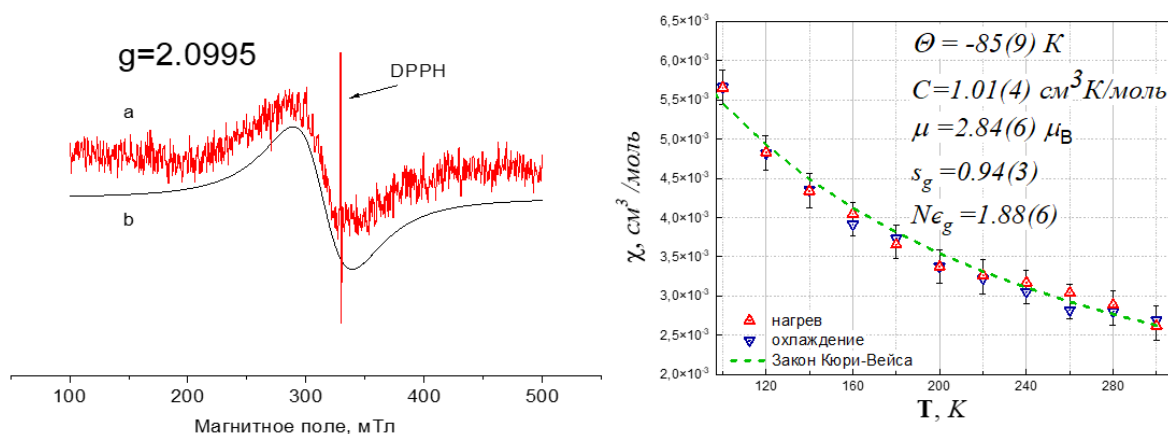


Рис. 3.28. ЭПР спектр для $(TBA)[W_6I_8Cl_6]$ в виде кристаллов (слева). Магнитная восприимчивость комплекса в интервале температур 80-300К (справа).

По данным магнитной восприимчивости вещество является парамагнитным, но количество электронов больше одного (рис. 3.28, справа).

Электрохромные свойства

Материалы, обладающие электрохромными свойствами, способны обратимо изменять свои оптические свойства при небольшом внешнем напряжении или токе благодаря протекающим в них окислительно-восстановительным реакциям. В настоящее время электрохромные материалы активно исследуются [219], например, на их основе разрабатывают «умные» стекла с целью снижения потребления электроэнергии зданий [220].

При окислении кластерных комплексов происходит значительное изменение цвета, поэтому их можно рассматривать как активный компонент для создания электрохромных материалов. Наиболее интересны бромидные кластерные комплексы, поскольку они слабо поглощают в видимой области. Было решено собрать двухэлектронную ячейку с бензохиноном в качестве заряд-балансирующего медиатора. Как обсуждалось выше, обратимое окисление комплексов наблюдается в ацетонитриле, однако из-за недостаточной растворимости пришлось использовать смесь этиленкарбоната и пропиленкарбоната в мольном соотношении 1:1. В этих условиях обратимый переход сохраняется для $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ (рис. П46), поэтому ячейку собрали на его основе (рис. 3.29.). Раствор кластерного комплекса $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ помещали между двумя электродами – стеклянным электродом ИТО и стеклянным электродом Pt-ИТО в качестве противоэлектрода. Само по себе стекло ИТО демонстрирует сильное поглощение в УФ- и ближнем ИК-диапазонах с шириной запрещенной зоны около 4 эВ. Тонкий слой платины также вносит вклад в видимый спектр, Pt@ИТО имеет дополнительный пик поглощения при 460 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны около 2,5 эВ. Спектры пропускания стеклянной ячейки Pt@ИТО-ИТО, а также пропускание электродов по отдельности показано на рисунке П47.

Электронные спектры поглощения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ при 0 В содержат характеристическую полосу поглощения при 300 нм, окисленный кластер имеет три характерных полосы поглощения при 300, 456 и 561 нм. Изменение цвета с жёлтого на малиновый происходит практически мгновенно в течение 5 секунд (рис. 3.30.) при подаче напряжения 1,8 В. Это изменение окраски сопровождается появлением в спектре пропускания дополнительных полос при 561, 450 и 423 нм, соответствующих характерным полосам для окисленной формы кластерного комплекса (рис. 3.29.). Этот процесс обратим и воспроизводится как минимум 15 циклов переключения напряжения (рис. П48).

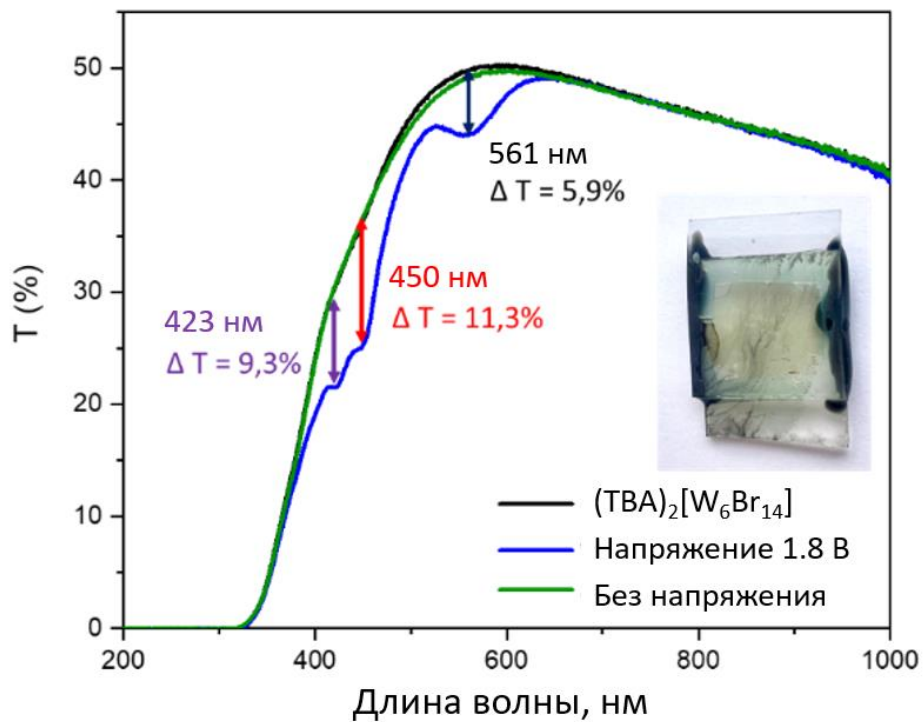


Рис. 3.29. Спектры пропускания для ячейки в покое и под напряжением 1,8 В. Вставка – двухэлектродная ячейка.

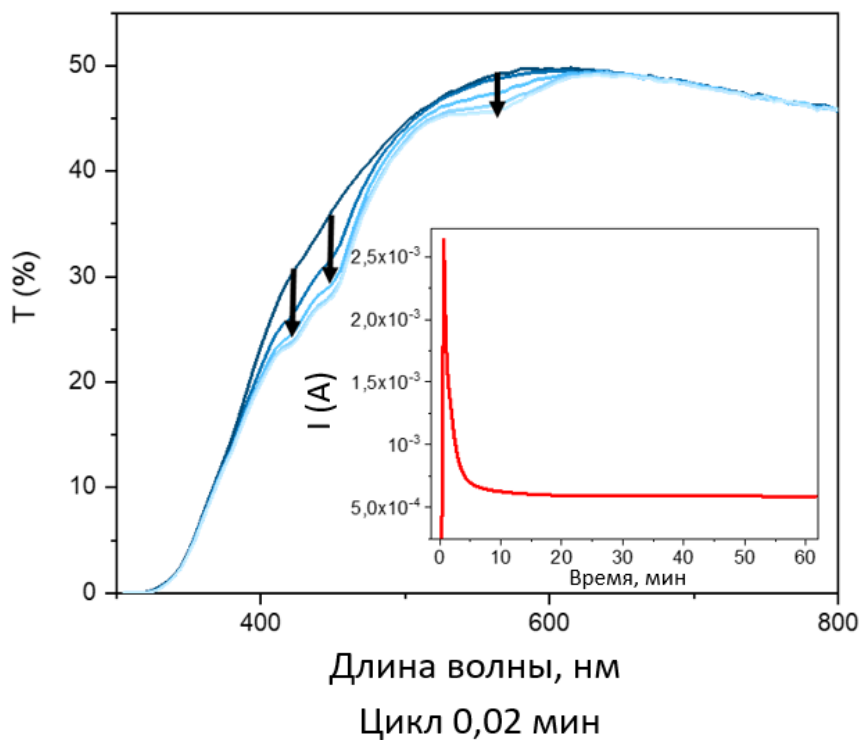


Рис. 3.30. Спектры пропускания для ячейки в покое и под напряжением 1,8 В. Вставка – изменение силы тока от времени при подаче напряжения 1,8 В.

В таблице 3.7. приведены эффективности окрашивания для $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$. Эффективность окраски рассчитывали по формуле $\eta = \Delta D / \Delta Q$, где ΔD – изменение поглощения,

ΔQ – расход заряда на единицу площади электрода между окислительно-восстановительной и окислительной формами.

Таблица 3.7.

Параметры электрохромной ячейки

Соединение	Потенциал	$\Delta\%T$	$\Delta D (\lambda_{abs})$	ΔQ мКл/см ²	η см ² /Кл	Стабильность (циклы)
		5,9 % (561 нм)	0,07 (561 нм)		1,97	
(TBA) ₂ [W ₆ Br ₁₄]	1,8 В	11,3 % (450 нм)	0,12 (450 нм)	35,41	3,38	15
		9,3 % (423 нм)	0,09 (423 нм)		2,54	

Несомненно, кластер (TBA)₂[W₆Br₁₄] обладает электрохромными свойствами, однако эффективность окрашивания невысока. Тем не менее, он интересен, поскольку дает окрашивание в малиновый цвет. Обычно неорганические электрохромные материалы разрабатывают на основе оксидов металлов, которые дают синее (WO₃, MoO₃), голубое (TiO₂, Nb₂O₅) или коричневое (MnO₂, V₂O₅) окрашивание. В дальнейшем для увеличения эффективности окрашивания можно попробовать нанести наночастицы кластера непосредственно на электрод ИТО, подобрав оптимальный размер частиц [221].

Заключение

В результате проделанной работы была получена и охарактеризована серия бромидных и иодидных кластерных комплексов вольфрама с замещёнными внешними лигандами. Изучены особенности их строения, фотофизические характеристики и окислительно-восстановительные свойства. В литературном обзоре комплексно описаны методы синтеза октаэдрических кластеров вольфрама с галогенидными μ_3 -лигандами и их реакционная способность.

Предложен новый подход к синтезу исходного соединения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ из доступных реагентов с выходом около 70%, который позволяет получать одновременно до 5 г целевого продукта. Кроме того, зафиксировано, что в качестве побочного продукта образуется пятиядерные кластерные комплексы $(TBA)[W_5Br_{13}]$ и $(TBA)[W_5Br_{13}O]$. Благодаря тому, что $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ стал доступнее, появилась возможность более детально изучить его реакционную способность и наработать замещенные производные в достаточных количествах для записи ^{183}W ЯМР спектров. В итоге, ^{183}W ЯМР спектры были записаны для серии соединений $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X = Br, I; Y = Cl, Br, I$) в $DMSO-d_6$, при этом изменение внешнего лиганда в ряду Cl, Br, I приводит к смещению δ в сильное поле, а в случае внутреннего лиганда наоборот к смещению в слабое поле. Что касается нитратных вольфрамовых кластерных комплексов $(TBA)_2[W_6X_8(NO_3)_6]$ ($X = Br, I$), обнаружено, что, в отличие от молибденовых аналогов, они нестабильны под действием света и претерпевают разложение, в ходе которого происходит окисление вольфрама до W^{+6} и высвобождение X_3^- .

Продемонстрировано, что октаэдрические вольфрамовые кластерные комплексы способны сенсibilизировать генерацию синглетного кислорода под действием света и обладают люминесценцией под действием рентгеновского излучения, что делает их перспективными кандидатами для разработки различных материалов, например, агентов для ФДТ или антибактериальных покрытий. Помимо этого, комплексы эффективно поглощают рентгеновское излучение, в связи с чем могут быть использованы для создания рентгеноконтрастных препаратов на их основе.

Получены окисленные 23-электронные кластерные комплексы, изучены их оптические и магнитные свойства. На примере обратимого окисления $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ продемонстрированы электрохромные свойства кластерных комплексов.

Полученные данные не только дополнительно подтверждают существующие концепции о закономерностях изменения свойств кластерных комплексов в зависимости от природы ядра и внешних лигандов, но также выявляют новые свойства и возможности для кластерных комплексов вольфрама.

Основные результаты и выводы

1. Разработаны методы синтеза и оптимизированы условия получения 24-электронных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама $(TBA)_2[W_6X_8L_6]$ (TBA^+ – тетрабутиламмоний катион; $X = Br^-, L = Cl^-, I^-, NO_3^-$; $X = I^-, L = Cl^-, Br^-, NO_3^-, OTs^-, NCS^-, N_3^-$), $[W_6I_8(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$ и окисленных 23-электронных кластерных комплексов $(TBA)[W_6Br_{14}]$, $(TBA)[W_6X_8Cl_6]$ ($X = Br^-, I^-$). Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа установлено строение 16 соединений.
2. Впервые продемонстрировано, что бромидные и иодидные кластерные комплексы вольфрама люминесцируют под действием рентгеновского излучения. Интенсивность рентген-индуцированной люминесценции в серии соединений $(TBA)_2[M_6I_{14}]$, $(TBA)_2[\{M_6I_8\}(NO_3)_6]$, $(TBA)_2[\{M_6I_8\}(OTs)_6]$, $[\{M_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$ ($M = W, Mo$) прямо пропорциональна значению квантового выхода фотолюминесценции и коэффициенту ослабления рентгеновского излучения.
3. Экспериментально показано, что комплексы вольфрама $(TBA)_2[W_6X_8(NO_3)_6]$ ($X = Br, I$), в отличие от молибденовых аналогов, разрушаются при облучении светом длиной волны меньше 400 нм с образованием полиоксометаллата $(TBA)_2[W_6O_{19}]$.
4. Установлено, что гексаизотиоцианатный кластерный комплекс обладает наибольшей эффективностью к сенсбилизации генерации синглетного кислорода среди соединений $(TBA)_2[W_6I_8L_6]$ ($L = I^-, NCS^-, N_3^-$), при этом максимальное тушение кислородом воздуха наблюдалось для комплекса с иодидными терминальными лигандами.
5. Разработан эффективный метод синтеза соединения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ из доступных реагентов ($W, Br_2, Bi, TBABr$) с выходом 70%, что позволило исследовать дальнейшее замещение терминальных лигандов. Зафиксировано, что в качестве побочных продуктов образуются пятиядерные кластерные комплексы $(TBA)[W_5Br_{13}]$ и $(TBA)[W_5Br_{13}O]$.
6. Для серии соединений $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X = Br^-, I^-; Y = Cl^-, Br^-, I^-$) зарегистрированы ^{183}W ЯМР спектры в $DMSO-d_6$, и показано, что изменение терминальных лигандов в ряду Cl, Br, I приводит к смещению химического сдвига в сильное поле, для μ_3 -мостиковых лигандов наблюдается обратная зависимость.
7. Изучены магнитные и оптические свойства окисленных 23-электронных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама. На примере кластера $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ продемонстрировано, что сильное изменение окраски кластерных комплексов при обратимом окислении позволяет рассматривать их в качестве электрохромов.

Список литературы

1. Pozmogova T.N., Sitnikova N.A., Pronina E.V., Miroshnichenko S.M., Kushnarenko A.O., Solovieva A.O., Bogachev S.S., Vavilov G.D., Efremova O.A., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A. Hybrid system $\{W_6I_8\}$ -cluster/dsDNA as an agent for targeted X-ray induced photodynamic therapy of cancer stem cells // *Mater. Chem. Front.* – 2021. – V. 5, No. 20. – P. 7499-7507.
2. Efremova O.A., Shestopalov M.A., Chirtsova N.A., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Kitamura N., Brylev K.A., Sutherland A.J. A highly emissive inorganic hexamolybdenum cluster complex as a handy precursor for the preparation of new luminescent materials // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43, No. 16. – P. 6021-6025.
3. Efremova O.A., Vorotnikov Y.A., Brylev K.A., Vorotnikova N.A., Novozhilov I.N., Kuratieva N.V., Edeleva M.V., Benoit D.M., Kitamura N., Mironov Y.V., Shestopalov M.A., Sutherland A.J. Octahedral molybdenum cluster complexes with aromatic sulfonate ligands // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45, No. 39. – P. 15427-15435.
4. 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 Trans.* – 2016. – V. 45, No. 39. – P. 15500-15506.
5. Hummel T., Dutczak D., Alekseev A.Y., Adamenko L.S., Shestopalov M.A., Mironov Y.V., Enseling D., Justel T., Meyer H.J. Photodynamic properties of tungsten iodide clusters incorporated into silicone: $A_2[M_6I_8L_6]@silicone$ // *RSC Adv.* – 2020. – V. 10, No. 37. – P. 22257-22263..
6. Kirakci K., Zelenka J., Křížová I., Ruml T., Lang K.. Octahedral Molybdenum Cluster Complexes with Optimized Properties for Photodynamic Applications // *Inorg Chem.* – 2020. – V. 59, No. 13. – P. 9287–9293.
7. Zietlow T. C., Schaefer W. P., Sadeghi B., Nocera D. G., Gray H. B. Preparation and properties of bis(triphenylphosphine)iminium tetradecabromohexatungstate // *Inorg Chem.* – 1986. – V. 25, No. 13. – P. 2198–2201.
8. Vorotnikova N. A., Vorotnikov Y. A., Novozhilov I. N., Syrokvashin M. M., Nadoliny V. A., Kuratieva N. V., Benoit D. M., Mironov Y. V., Walton R. I., Clarkson G. J., Kitamura N., Sutherland A. J., Shestopalov M. A., Efremova O. A.. 23-Electron Octahedral Molybdenum Cluster Complex $[\{Mo_6I_8\}Cl_6]^-$ // *Inorg Chem.* – 2017. – V. 57, No. 2. – P. 811–820.
9. Cotton F. A. Metal Atom Clusters in Oxide Systems // *Inorg Chem.* – 1964. – V. 3, No. 9. – P. 1217–1220.
10. Jackson J. A., Turro C., Newsham M. D., Nocera D. G. Oxygen quenching of electronically excited hexanuclear molybdenum and tungsten halide clusters // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94, No. 11. – P. 4500–4507.
11. Sokolov M. N., Brylev K. A., Abramov P. A., Gallyamov M. R., Novozhilov I. N., Kitamura N., Mikhaylov M. A.. Complexes of $\{W_6I_8\}^{4+}$ clusters with carboxylates: preparation, electrochemistry, and luminescence // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – V. 2017, No. 35. – P. 4131–4137.
12. Scheele C.W. Tungstens beständs-delar // *Svenska Vet. Akad. Handl.* – 1781. – V. 2. – P. 89–95.

13. Weeks M.E. Discovery of the elements: монография. – J. Chem. Educ. 1960. – 909 p. (253–258 p.).
14. Goya P., Román P. Wolfram vs. Tungsten // Chem. Int. – Newsmagazine for IUPAC. – 2005. – V. 27, No. 4. – P. 26–27.
15. Schäfer H., Schnering H.-G. V., Tillack J., Kuhnen F., Wöhrle H., Baumann H. Neue untersuchungen über die chloride des molybdäns // Z. anorg. allg. Chem. – 1967. – V. 353, No. 5–6. – P. 281–310.
16. Blomstrand W. Ueber unorganische Haloidverbindungen, die sich wie Radicale verhalten // J. Prakt. Chem. – 1859. – V. 77, No. 1. – P. 88–119.
17. Vaughan P.A. The Structure of the Mo₆Cl₁₄--complex in the crystal (NH₄)₂(Mo₆Cl₈)Cl₆·H₂O // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. – 1950. – V. 36, No. 9. – P. 461–464.
18. Renaud A., Jouan P.-Y., Dumait N., Ababou-Girard S., Barreau N., Uchikoshi T., Grasset F., Jobic S., Cordier S. Evidence of the ambipolar behavior of Mo₆ cluster iodides in all-inorganic solar cells: a new example of nanoarchitectonic concept // ACS Appl. Mater. Interfaces. –2022. – V. 14, No. 1. – P. 1347–1354.
19. Pronina, E.V., Pozmogova, T.N., Vorotnikov, Y.A., Ivanov A.A., Shestopalov M. A. The role of hydrolysis in biological effects of molybdenum cluster with DMSO ligands // J. Biol. Inorg. Chem. – 2022. – V. 27, No. 1. – P. 111–119.
20. Sciortino F., Cretu O., Karanikolas V., Grasset F., Cordier S., Ariga K., Kuroda T., Kimoto K. Surface plasmon tunability of core–shell Au@Mo₆ nanoparticles by shell thickness modification // J. Phys. Chem. Lett. – 2022. – V. 13, No. 9. – P. 2150–2157.
21. Mironova A. D., Mikhaylov M. A., Maksimov A. M., Brylev K. A., Gushchin A. L., Stass D. V., Novikov A. S., Eltsov I. V., Abramov P. A., Sokolov M. N. Phosphorescent complexes of Mo₆I₈⁴⁺ and W₆I₈⁴⁺ with perfluorinated aryl thiolates featuring unusual molecular structures // Eur. J. Inorg. Chem. – 2022. V. 2022, No. 7. – P. e202100890.
22. Hummel T. Kationeneinfluss auf die photophysikalischen eigenschaften von kristallinen verbindungen mit dem [W₆I₁₄]²⁻ - anion: дис. – Universität Tübingen, 2021. – 187 p.
23. Kirakci K., Pozmogova T. N., Protasevich A. Y., Vavilov G. D., Stass D. V., Shestopalov M. A., Lang K. A water-soluble octahedral molybdenum cluster complex as a potential agent for X-ray induced photodynamic therapy // Biomater. Sci. – 2021. – V. 9, No. 8. – P. 2893–2902.
24. Kirakci K., Demel J., Hynek J., Zelenka J., Rumlová M., Ruml T., Lang K. Phosphinate apical ligands: a route to a water-stable octahedral molybdenum cluster complex // Inorg Chem. – 2019. – V. 58, No. 24. – P. 16546–16552.
25. Vorotnikova N. A., Bardin V. A., Vorotnikov Y. A., Kirakci K., Adamenko L. S., Alekseev A. Y., Meyer H., Kubát P., Mironov Y. V., Lang K., Shestopalov M. A. Heterogeneous photoactive antimicrobial coatings based on a fluoroplastic doped with an octahedral molybdenum cluster compound // Dalton Trans. – 2021. – V. 50, No. 24. – P. 8467–8475.
26. López-López N., Resta I. M., de Llanos R., Miravet J. F., Mikhaylov M., Sokolov M. N., Ballesta S., García-Luque I., Galindo F. Photodynamic inactivation of staphylococcus aureus biofilms using a hexanuclear molybdenum complex embedded in transparent polyHEMA hydrogels // ACS Biomater. Sci. Eng. – 2020. – V. 6, No. 12. – P. 6995–7003.

27. Kirakci K., Kubát P., Fejfarová K., Martinčík J., Nikl M., Lang K. X-ray inducible luminescence and singlet oxygen sensitization by an octahedral molybdenum cluster compound: a new class of nanoscintillators // *Inorg Chem.* – 2015. – V. 55, No. 2. – P. 803–809.
28. Koncošová M., Rumlová M., Mikyšková R., Reiniš M., Zelenka J., Ruml T., Kirakci K., Lang K. Avenue to X-ray-induced photodynamic therapy of prostatic carcinoma with octahedral molybdenum cluster nanoparticles // *J. Mater. Chem. B.* – 2022. – V. 10, Np. 17. – P. 3303–3310.
29. Schäfer H., Schnering H.G. Metall-metall-bindungen bei niederen halogeniden, oxyden und oxydhalogeniden schwerer übergangsmetalle thermochemische und strukturelle prinzipien // *Angew. Chem.* – 1964. – V. 76, No. 20. – P. 833–849.
30. Kirakci K., Cordier S., Perrin C. Synthesis and characterization of Cs₂Mo₆X₁₄ (X = Br or I) hexamolybdenum cluster halides: efficient Mo₆ cluster precursors for solution chemistry syntheses // *Z. anorg. allg. Chem.* – 2005. – V. 631, No. 2–3. P. 411–416.
31. Schäfer H. Der thermische abbau von MoBr₃ → Mo₆Br₁₂ → Mo // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1986. – V. 534, No. 3. – P. 206–208.
32. Nannelli P., Block B.P. Molybdenum (II) cluster compounds involving alkoxy groups // *Inorg. Chem.* – 1968. – V. 7, No. 11. – P. 2423–2426.
33. Larson M.L., Nannelli P., Block B.P., Edwards D.A., Mallock A.K. II. Preparation of some metal halides anhydrous molybdenum halides and oxide halides—a summary: molybdenum (II) halides // *In Inorganic Syntheses*, R.W. Parry (Ed.). – 1970. P. 165–178.
34. Roscoe H.E. Ueber einige wolframverbindungen // *Liebigs Ann. Chem.* – 1872. – V. 162., No. 2–3. – P. 349–368.
35. Yarovoi S. S., Tarasenko M. S., Brylev K. A., Virovets A. V., Mironov Y. V., Wang C. C., Fedorov V. E. Synthesis, crystal structure, and photophysical properties of acid (H₃O)₂[{W₆Br₈}Br₆]·4H₂O // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2012. – V. 38, No. 6. – P. 402–408.
36. Schäfer H., Siepmann R. Die Wolframbromide W₆Br₁₂, W₆Br₁₄, W₆Br₁₆ und W₆Br₁₈ // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1968. – V. 357, No. 4–6. – P. 273–288.
37. Schäfer H., Schulz H.-G. Das System Wolfram/Iod // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1984. – V. 516, No. 9. – P. 196–200.
38. Schäfer H., Trenkel M., Brendel C. Clⁱ/Br-Substitution in der wolframchlorosäure (H₃O)₂[W₆Cl₈ⁱ]Cl₆^a·6H₂O // *Monatsh. Chem. / Chemical Monthly.* – 1971. – V. 102, No. 5. – P. 1293–1304.
39. Hogue R.D., McCarley R.E. Chemistry of polynuclear metal halides. V. Reactions and characterization of compounds containing tungsten halide cluster species // *Inorg Chem.* – 1970. – V. 9, No. 6. – P. 1354–1360.
40. Kolesnichenko V., Messerle L. Facile reduction of tungsten halides with nonconventional, mild reductants. 2. Four convenient, high-yield solid-state syntheses of the hexatungsten dodecachloride cluster W₆Cl₁₂ and Cluster Acid (H₃O)₂[W₆(μ₃-Cl)₈Cl₆](OH₂)_x, including new cation-assisted ternary routes // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37, No. 15. – P. 3660–3663.
41. McCarley R.E., Brown T.M. The preparation and reactions of some tungsten (II) and tungsten (IV) halides // *Inorg. Chem.* – 1964. – V. 3, No. 9. – P. 1232–1236.

42. Ströbele M., Meyer H.-J. A reaction cycle for octahedral tungsten iodide clusters // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, No. 10. – P. 5880–5884.
43. Lindner K., Köhler A. Über die chloride des zweiwertigen molybdän, wolframs und tantals. IV Mitteilung. Die Derivate des 3- wolfram-6-chlorides // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1924. – V. 140, No. 1. – P. 357–367.
44. Biltz W., Fendius C. Über molekular- und atomvolumina. 19. Über die dichten von chloriden des urans, wolframs und molybdäns // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1928. – V. 172, No. 1. – P. 385–394.
45. Hill J.B. New derivatives of tungsten // *J. Am. Chem. Soc.* – 1916. – V. 38, No. 11. – P. 2383–2391.
46. Ehrlich G.M., Rauch P.E., Disalvo F.J., Mccarley R.E. Tungsten dichloride // In *Inorganic Syntheses* (eds D.W. Murphy and L.V. Interrante). – 1995. – P. 1–6.
47. Dorman W.C., McCarley R.E. Chemistry of the polynuclear metal halides. XII. Preparation of molybdenum and tungsten $M_6X_8^{4+}$ clusters by reduction of higher halides in molten sodium halide-aluminum halide mixtures // *Inorg. Chem.* – 1974. – V. 13, No. 2. – P. 491–493.
48. Ströbele M., Jüstel T., Bettentrup H., Meyer H.-J. The synthesis and luminescence of W_6Cl_{12} and Mo_6Cl_{12} revisited // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – V. 635, No. 6–7. – P. 822–827.
49. Ströbele M., Meyer H.-J. Constitutional isomerism of BiW_6Cl_{15} : $(BiCl)[W_6Cl_{14}]$ and $(BiCl_2)[W_6Cl_{13}]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – V. 635, No. 11. – P. 1517–1519.
50. Beck J., Hengstmann M. Das addukt von $BiCl_3$ mit Mo_6Cl_{12} : $[BiCl]$ -Hanteln in der Struktur von $[BiCl][Mo_6Cl_{14}]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – V. 624, No. 3. – P. 433–437.
51. Keller H.-L., Böschen S. $NaMo_6Cl_{13}$: Ein beitrag zur kristallchemie ternärer molybdän (II)-halogenide. – 1991. – V. 196, No. 1–4. – P. 159–168.
52. Potel, M., Perrin, C., Perrin, A., Sergent, M. New families of ternary molybdenum (II) chlorides with octahedral Mo_6 clusters // *Mater. Res. Bull.* – 1986. – V. 21, No. 10. – P. 1239–1245.
53. Ströbele M., Meyer H.-J. Über das lithiumchloromolybdat $Li[Mo_6Cl_{13}]$ // *Z. anorg. allg. Chem.* – 2000. – V. 626, No. 12. – P. 2432–2434.
54. Wang P., Xu W., Zheng Y.Q. New catenary octahedro-hexamolybdenum cluster bromides: crystal structures of AMo_6Br_{13} with $A=Na, Ag$ // *Solid State Sci.* – 2003. – V. 5, No. 4. – P. 573–578.
55. Ihmaine S., Perrin C., Sergent M., El Ghadraoui E. H. Crystallochemistry of new halides based on $(W_6X_{14})^{2-}$ units with $X = Cl, OR, Br$ // *Ann. Chim.: Sci. Mater.* – 1998. – V. 23, No 1. – P. 187–190.
56. Инженерный справочник: [Электронный ресурс]. URL: <https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/Length/IonicRadius/> (Дата обращения 21.03.2023).
57. Ströbele M., Eichele K., Meyer H.-J. Phosphorus-centered and phosphinidene-capped tungsten chloride clusters // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – V. 2011, No. 26. – P. 4063–4068.
58. Ströbele M., Meyer H.-J. New tungsten chloride cluster compounds containing iron or cobalt: MW_2Cl_{10} and MW_6Cl_{14} ($M = Fe, Co$) // *Z. anorg. allg. Chem.* – 2011. – V. 637, No. 7–8. – P. 1024–1029.

59. Ströbele M., Mos A., Meyer H.-J. Cluster harvesting by successive reduction of a metal halide with a nonconventional reduction agent: a benefit for the exploration of metal-rich halide systems // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, No. 12. – P. 6951–6956.
60. Mos A., Castro C., Indris S., Ströbele M., Fink R. F., Meyer H.-J.. From WCl_6 to WCl_2 : properties of intermediate Fe–W–Cl phases // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, No. 20. – P. 9826–9832.
61. Mos A., Ströbele M., Meyer H.-J. Thermal detection, synthesis, and structural characterization of compounds in the Co–W–Cl system // *J. Clust. Sci.* – 2015. – V. 26, No. 1. – P. 187–198.
62. Mos A., Ströbele M., Meyer H.-J. Detection and characterization of compounds in the Mn–W–Cl system through a combined thermal scanning - XRD approach // *Z. anorg. allg. Chem.* – 2015. – V. 641, No. 10. – P. 1722–1727.
63. Moś-Hummel M. S. A. Reduction studies on tungsten hexachloride reduktions studien von wolfram (VI)-chlorid: дис. – Universität Tübingen, 2016.– 88 p.
64. Mos-Hummel A., Ströbele M., Meyer H.-J. Snap-shots of a reduction pathway: the reaction of WCl_6 with copper powder // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 2016, No. 26. – P. 4234–4240.
65. Mos-Hummel A., Ströbele M., Meyer H.-J. A journey through ternary lead chlorido tungstates by thermal scanning // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46, No. 24. – P. 7743–7749.
66. Taylor J.C., Wilson P.W. The structure of β -tungsten hexachloride by powder neutron and X-ray diffraction // *Acta. Crystallogr. B.* – 1974. – V. 30, No. 5. – P. 1216–1220.
67. Ketelaar J.A.A., van Oosterhout G.W. Die kristallstruktur des wolframhexachlorids // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1943. – V. 62, No. 3. – P. 197–200.
68. Böschen S., Keller H. L. Darstellung und kristallstruktur der homologen reihe $PbMo_6X_{14}$, X = Cl, Br, I // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* – 1992. – V. 200, No. 3–4. – P. 305–315.
69. Zheng Y.-Q., Grin Y., Peters K., von Schnering H.G. Two modifications of copper(I) octahydrohexatungsten (II) tetradecabromide, $Cu_2[W_6Br_{14}]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – V. 624, No. 6. – P. 959–964.
70. Emeléus H.J., Gutmann V. The fluorides of niobium, tantalum, tungsten, and rhenium // *J. Chem. Soc. (Resumed).* – 1950. – V. 435. – P. 2115–2118.
71. Ihmaine S., Perrin C., Sergent M. Octahedral cluster compounds in the tungsten bromide chemistry: MW_6Br_{14} and $M_2W_6Br_{14}$. The crystal structure of CdW_6Br_{14} // *Croat. Chem. Acta.* – 1995. – V. 68, No. 4. – P. 877–884.
72. Hogue R.D. Reactions and characterization of compounds containing tungsten halide cluster species: дис. – Iowa, 1968. – 80 p.
73. Ströbele M., Meyer H.-J. The crystal structure of $Bi_2W_6Br_{18}$ and a new synthesis of W_6Br_{12} // *Z. anorg. allg. Chem.* – 2010. – V. 636, No. 9–10. – P. 1817–1820.
74. Fuhrmann A.-D., Seyboldt A., Ensling D., Jüstel T., Meyer H.-J. Preparation and luminescence of cluster compounds $[W_6Br_8L_6]^{2-}$ with L = CF_3COO and $C_7H_7SO_3$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2017. – V. 643, No. 21. – P. 1451–1455.
75. Ströbele M., Eichele K., Meyer H.-J. Cluster harvesting in the WBr_6 –P system // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, No. 3. – P. 989–992.

76. A. Schaffer H., F. Smith E. Tungsten hexabromide. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 18, No. 12. – P. 1098–1100.
77. Abramov P. A., Rogachev A. V., Mikhailov M. A., Virovets A. V., Peresyphkina E. V., Sokolov M. N., Fedin V. P. Hexanuclear chloride and bromide tungsten clusters and their derivatives // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2014. – V. 40, No. 5. – P. 259–267.
78. Brown T. M. Preparation and reactions of some lower tungsten halides and halide complexes: дис. – Iowa, 1963. – 123 p.
79. Ströbele M., Meyer H.-J. W_4Br_{10} cluster intermediates in the solid-state nucleation of W_6Br_{12} // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – V. 638, No. 6. – P. 945–949.
80. Ströbele M., Meyer H.-J. Low-temperature preparation of tungsten halide clusters: crystal structure of the adduct $W_5Br_{12} \cdot SbBr_3$ // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2012. – V. 38, No. 3. – P. 178–182.
81. Zheng Y. Q., Peters K., Höhle W., Grin, Y., von Schnering H. G. The crystal structure of tungsten (II) bromide, W_6Br_{12} // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* – 1997. – V. 212, No. 6. – P. 453–457.
82. Yarovoi S. S., Smolentsev A. I., Ermolaev A. V., Mironov Y. V. Crystal structure of WI_4 // *J. Struct. Chem.* – 2016. – V. 57, No. 1. – P. 199–201.
83. Schneiderhan P., Schmidt P., Ströbele M., Romao C. P., Meyer H. J. A new modification of TeI_4 possessing the crystal structure proposed for WI_4 // *Cryst. Growth Des.* – 2020. – V. 20, No. 6. – P. 3780–3784.
84. Ströbele M., Meyer H.-J. Pandora's box of binary tungsten iodides // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48, No. 5. – P. 1547–1561.
85. Djordjević C., Nyholm R. S., Pande C. S., Stiddard M. H. B. Reaction of iodine with group VI hexacarbonyls: tri-iodides of molybdenum and tungsten and their derivatives // *J. Chem. Soc. A.* – 1966. – P. 16–17.
86. Franolic J. D., Long J. R., Holm R. H. Comprehensive tungsten-iodine cluster chemistry: isolated intermediates in the solid-state nucleation of $[W_6I_{14}]^{2-}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 117, No. 31. – P. 8139–8153.
87. Ströbele M., Meyer H.-J. The Archetype Tungsten Iodide Cluster Compound W_3I_8 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2016. – V. 642, No. 9–10. – P. 631–634.
88. Ströbele M., Meyer H.-J. The missing binary tungsten iodide archetype cluster W_4I_{10} // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2016. – V. 642, No. 24. – P. 1409–1411.
89. Hummel T., Ströbele M., Fuhrmann A. D., Ensling D., Jüstel T., Meyer H. J. solid-state phosphorescence of $A_2[W_6I_{14}]$ with $A = PPN, PPh_4$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 2019, No. 37. – P. 4014–4019.
90. Ströbele M., Meyer H.-J. Origins of iodine-rich W_6I_{12} cluster compounds and the soluble compound W_6I_{22} // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, No. 19. – P. 12867–12872.
91. Schmidt P., Siai A., Schneiderhan P., Ströbele M., Meyer H. J. Synthesis of $(TeI_3)_2[W_6I_{14}]$ via iodination of WTe_2 // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2020. – V. 2020, No. 8. – P. 716–719.

92. Schmidt P., Schneiderhan P., Ströbele M., Romao C. P., Meyer H. J. Reversible iodine intercalation into tungsten ditelluride // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60, No. 3. – P. 1411–1418.
93. Ströbele M., Castro C., Fink R. F., Meyer H. J. A facile method for the synthesis of binary tungsten iodides // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2016. – V. 55, No. 15. – P. 4814–4817.
94. Hummel T., Ströbele M., Schmid D., Enseling D., Jüstel T., Meyer H. J. Characterization of $A_x[W_6I_{14}]$ as key compounds for ligand-substituted $A_2[W_6I_8L_6]$ clusters // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 2016, No. 31. – P. 5063–5067
95. Pachel F., Ströbele M., Enseling D., Jüstel T., Meyer H. J. Crystal structure, magnetic and photoluminescence properties of GdW_6Cl_{15} , TbW_6Cl_{15} , and EuW_6Cl_{14} // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2021. – V. 647, No. 13. – P. 1392–1396.
96. Healy P. C., Kepert D. L., Taylor D., White A. H. Crystal structure of dicaesium octa- μ_3 -chloro-hexachloro-octahydro-hexa-tungstate (II) and -molybdate (II) complexes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1973. – No 6. – P. 646–650.
97. Ströbele M., Enseling D., Jüstel T., Meyer H. J. $(W_6I_8)Cl_4$ – a basic model compound for photophysically active $[(W_6I_8)L_6]^{2-}$ Clusters? // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2016. – V. 642, No 24. –P. 1435–1438.
98. Weisser M., Tragl S., Meyer H.-J. From cluster to cluster: structural transformation reactions among tungsten chloride clusters // *J. Clust. Sci.* – 2009. – V. 20, No. 1. – P. 249–258.
99. Siepmann R., v. Schnering H.-G., Schäfer H. Tungsten trichloride $[W_6Cl_{12}]Cl_6$ // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1967. – V. 6, No. 7. – P. 637.
100. Zheng Y. Q., Jonas E., Nuss J., Schnering H. G. V. The DMSO solvated octahydro- $[W_6Cl_{12}]Cl_6$ cluster molecule // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – V. 624, No. 9. – P. 1400–1404.
101. Nägele A., Glaser J., Meyer H.-J. W_6Cl_{18} : neue synthesen, neue strukturverfeinerung, elektronische struktur und magnetismus // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2001. – V. 627, No. 2. – P. 244–249.
102. Kepert D.L., Marshall R.E., Taylor D. Oxidation of diamagnetic octa- μ_3 -chloro-octahydro-hexamolybdenum (II) and -tungsten (II) clusters to paramagnetic dodeca- μ_2 -chloro-octahydro-hexamolybdenum (3+) and -tungsten (III) clusters // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1974. – No. 5. – P. 506–509.
103. Ströbele M., Meyer H.-J. The trigonal prismatic cluster compound W_6CCl_{15} and a carambolage of tungsten clusters in the structure of the heteroleptic cluster compound $W_{30}C_2(Cl,Br)_{68}$ // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, No. 13. – P. 5986–5991.
104. Weisser M., Tragl S., Meyer H.-J. Synthese und kristallstruktur von $Na_3[W_3Cl_{13}]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2006. – V. 632, No. 10–11. – P. 1885–1889.
105. Adams R.D., Chen G., Huang J. Preparation and structural characterization of the hexatungsten cluster complex $(EDTEH)_2[W_6(\mu_3-Cl)_8Cl_6]$, (EDTEH = $(MeO_2CCH_2)_2N(H)CH_2CH_2N(CH_2CO_2Me)^{2+}$) // *J. Clust. Sci.* – 1993. – V. 4, No. 3. – P. 271–277.
106. Kolesov B. A., Chupina A. V., Berezin A. S., Kompankov N. B., Abramov P. A., Sokolov M. N.. Proton motion inside $[(DMF)_2H]_2[W_6Cl_{14}]$: structural, Raman and luminescence studies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – V. 22, No. 43. – P. 25344–25352.

107. Evtushok D. V., Vorotnikova N. A., Logvinenko V. A., Smolentsev A. I., Brylev K. A., Plyusnin P. E., Pishchur D. P., Kitamura N., Mironov Y. V., Solovieva A. O., Efremova O. A., Shestopalov M. A. Luminescent coordination polymers based on Ca^{2+} and octahedral cluster anions $[\text{M}_6\text{Cl}_8\text{Cl}^{\text{a}}_6]^{2-}$ (M = Mo, W): synthesis and thermal stability studies // *New J. Chem.* – 2017. – V. 41, No. 24. – P. 14855–14861.
108. Weinert C.S., Stern C.L., Shriver D.F. Preparation of $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{W}_6\text{Cl}_8\text{F}_6]$ and characterization of the clusters $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{W}_6\text{Cl}_8\text{X}_6]$ (X=F, Cl, Br, I, NCO, NCS, NCSe, or OSO_2CF_3) by ^{183}W NMR spectroscopy // *Inorg. Chim Acta.* – 2000. – V. 307, No. 1. – P. 139–143.
109. Stallmann M., Preetz W. Darstellung, schwingungsspektrum und kristallstruktur von $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[(\text{W}_6\text{Cl}_8)\text{F}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und ^{19}F -NMR-spektroskopischer nachweis der gemischten clusteranionen $[(\text{W}_6\text{Cl}_8)\text{F}_n\text{Cl}_{(6-n)}]^{2-}$, $n=1\text{--}6$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2000. – V. 626, No. 1. – P. 258–263.
110. Stallmann M., Preetz W. Darstellung, schwingungsspektren und kristallstrukturen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{W}_6\text{Cl}_8\text{I}^{\text{a}}_6] \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[(\text{W}_6\text{Cl}_8)(\text{NCS})^{\text{a}}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – V. 625, No. 4. – P. 567–571.
111. S. Weinert C., L. Stern C., F. Shriver D. Synthesis, characterization, and substitution chemistry of $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{W}_6\text{Cl}_8(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$. A versatile precursor for axially substituted clusters containing the $\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$ core // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 39, No. 2. – P. 240–246.
112. Cîrcu V., Molard Y., Amela-Cortes M., Bentaleb A., Barois P., Dorcet V., Cordier S. From mesomorphic phosphine oxide to clustomesogens containing molybdenum and tungsten octahedral cluster cores // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2015. – V. 54, No. 37. – P. 11071–11075.
113. Saito T., Manabe H., Yamagata T., Imoto H. First synthesis of octahedral tungsten cluster chloro complexes with trialkylphosphines and their conversion to η^1 -Ethyl derivatives // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26, No. 9. – P. 1362–1365.
114. Xie X., McCarley R.E. Synthesis, Characterization, and structure of neutral and anionic complexes containing octahedral W_6Te_8 cluster units // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36, No. 21. – P. 4665–4675.
115. Ehrlich G. M., Warren C. J., Vennos D. A., Ho D. M., Haushalter R. C., DiSalvo F. J. Synthesis, structure, and characterization of N-ligated $\text{W}_6\text{S}_8\text{L}_6$ cluster complexes // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, No. 17. – P. 4454–4459.
116. Zhang X., McCarley R.E. High-yield synthesis of the W_6S_8 cluster unit as the pyridine complex $(\text{W}_6\text{S}_8)(\text{Py})_6$ and attempts to prepare tungsten analogs of the chevrel phases // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, No. 10. – P. 2678–2683.
117. Gassan A. D., Ivanov A. A., Eltsov I. V., Kuratieva N. V., Shestopalov M. A.. Neutral chalcogenide tungsten cluster with Tris(2-Cyanoethyl)phosphine // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2020. – V. 2020, No. 30. – P. 2896–2899.
118. Saito T., Yoshikawa A., Yamagata T., Imoto H., Unoura K.. Synthesis, structure and electronic properties of octakis(μ_3 -sulfido)hexakis(triethylphosphine)hexatungsten as a tungsten analog of the molecular model for superconducting Chevrel phases // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28, No. 18. – P. 3588–3592.

119. Venkataraman D., Rayburn L. L., Hill L. I., Jin S., Malik A. S., Turneau K. J., DiSalvo F. J. An improved high yield synthesis procedure and reactivity of $W_6S_8(4\text{-tert-butylpyridine})_6$ // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38, No. 4. – P. 828–830.
120. Xie X., McCarley R.E. Synthesis, structure, and characterization of N-ligated tungsten selenide cluster complexes $W_6Se_8L_6$ // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34, No. 24. – P. 6124–6129.
121. Xie X., McCarley R.E. The first hexanuclear tungsten telluride clusters $[W_6Te_8L_6]^{n-}$ as amine complexes with L = Piperidine (n = 0) and L = Pyridine (n = 1) // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35, No. 10. – P. 2713–2714.
122. Zheng Y. Q., Peters K., Grin Y., von Schnering H. G.. Syntheses and crystal structures of the cluster compounds $A_2[(W_6Br_8)Br_6]$ with A=K, Rb, Cs // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – V. 624, No. 3. – P. 506–512.
123. Zheng Y.-Q., Peters K., Schnering H.G. Crystal structure of dithallium(I)octa- μ_3 -bromohexabromo-octahedro-hexatungstate(2-), $Tl_2[(W_6Br_8^i)Br_6^a]$ // *Z. für Krist. - New Cryst. Struct.* – 1998. – V. 213, No. 1–4. – P. 721–722.
124. Zheng Y. Q., Borrmann H., Grin Y., Peters K., Schnering H. G. The cluster compounds $Ag[W_6Br_{14}]$ and $Ag_2[W_6Br_{14}]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – V. 625, No. 12. – P. 2115–2119.
125. McCarley R.E., Brown T.M. Tungsten tribromide and tungsten tetrabromide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V. 84, No. 16. P. – 3216-3216.
126. Siepmann R., von Schnering H.G. Die kristallstruktur von W_6Br_{16} . Eine Verbindung mit polykationen $[W_6Br_8]^{6+}$ und polyanionen $[Br_4]^{2-}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1968. – V. 357, No. 4–6. – P. 289–298.
127. Ivanov A. A., Haouas M., Evtushok D. V., Pozmogova T. N., Golubeva T. S., Molard Y., Cordier S., Falaise C., Cadot E., Shestopalov M. A. Stabilization of octahedral metal halide clusters by host-guest complexation with γ -cyclodextrin: toward nontoxic luminescent compounds // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61, No. 36. – P. 14462–14469.
128. Siepmann R., Schäfer H. Neue wolframbromide // *Naturwissenschaften.* – 1965. – V. 52, No. 12. – P. 344–345.
129. Saßmannshausen J., von Schnering H.-G. Synthese und kristallstruktur der molekularen clusterverbindung W_6Br_{14} // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1994. – V. 620, No. 7. – P. 1312–1320.
130. Lange U., Schäfer H. Wolframtribromid $[W_6Br_{12}]Br_6$ // *J. less-common met.* – 1970. – V. 21, No. 4. – P. 472–473.
131. Shakirova O. G., Korotaev E. V., Evtushok D. V., Kuratieva N. V., Sheludyakova L. A., Shestopalov M. A., Lavrenova L. G. Spin-crossover in iron (II) complexes with tris(pyrazol-1-yl)methane and cluster anions $[\{W_6X_8\}X_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) // *J. Mol. Struct.* – 2019. – V. 1193. – P. 1–6.
132. Fuhrmann A.-D., Pachel F., Ströbele M., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.-J.. Synthesis, crystal structure, and luminescence of metal iodide cluster compounds $(nBu_4N)_2[M_6I_8(NCO)_6]$ with M = Mo, W // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2020. – V. 646, No. 19. – P. 1650–1654.
133. Fuhrmann A.-D., Seyboldt A., Schank A., Zitzer G., Speiser B., Enseling D., Jüstel T., Meyer H.-J.. Luminescence quenching of ligand-substituted molybdenum and tungsten halide clusters by

- oxygen and their oxidation electrochemistry // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – V. 2017, No. 37. – P. 4259–4266.
134. C. Zietlow T., G. Nocera D., B. Gray H. Photophysics and electrochemistry of hexanuclear tungsten halide clusters // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25, No. 9. – P. 1351–1353.
 135. Воротников Ю. А., Михайлов М. А., Брылев К. А., Пирязев Д. А., Куратьева Н. В., Соколов М. Н., Миронов Ю.В., Шестопалов М. А.. Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства комплексов $(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{M}_6(\mu_3\text{-I})_8\}\text{I}_6]$ (M= Mo, W; $(4\text{-ViBnNMe}_3)^+$ – 4-винилбензилтриметиламмоний) // *Изв. АН. Серия химическая.* – 2015. – No. 11. – С. 2591–2596.
 136. Schulz H.G., Siepmann R., Schäfer H. W_6I_{12} und W_6I_{15} // *J. less-common met.* – 1970. – V. 22, No. 1. – P. 137–138.
 137. Hummel T., Moś-Hummel A., Ströbele M., Meyer H. J.. Alkaline earth cluster compounds $\text{AE}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ and the solvate $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_6][\text{W}_6\text{I}_{14}]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2019. – V. 645, No. 12. – P. 831–834.
 138. 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.
 139. Hummel T., Leis W., Eckhardt A., Ströbele M., Enseling D., Jüstel T., Meyer H. J. Energy transfer in supramolecular [Crypt-RE]- $[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ solids // *Dalton Trans.* – 2020. – V. 49, No. 28. – P. 9795–9803.
 140. Bardin V. A., Vorotnikov Y. A., Stass D. V., Vorotnikova N. A., Shestopalov M. A. Oxygen-sensitive photo- and radioluminescent polyurethane nanoparticles modified with octahedral iodide tungsten clusters // *Nanomater.* – 2022. – V. 12, No. 20. – P. 3580.
 141. Gassan A. D., Ivanov A. A., Pozmogova T. N., Eltsov I. V., Kuratieva N. V., Mironov Y. V., Shestopalov M. A. Water-soluble chalcogenide W_6 -clusters: on the way to biomedical applications // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. V. 23, No. 15. P. 8734.
 142. Pronin A.S., Yarovoy S.S., Gayfulin Y.M., Ryadun A.A., Brylev K.A., Samsonenko D.G., Eltsov I.V., Mironov Y.V. Cyanide complexes based on $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ and $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+}$ cluster cores // *Molecules.* – 2020. – V. 25, No. 24. – P. 5796.
 143. Pachel F., Händel J., Ströbele M., Meyer H. J. The heteroleptic cluster cation $[(\text{W}_6\text{I}_8)\text{I}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2020. – V. 2020, No. 42. – P. 3987–3990.
 144. Pachel F., Frech P., Ströbele M., Enseling D., Romao C. P., Jüstel T., Scheele M., Meyer H. Preparation, photoluminescence and excited state properties of the homoleptic cluster cation $[(\text{W}_6\text{I}_8)(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{4+}$ // *Dalton Trans.* – 2023. – V. 52. – P. 3777–3785.
 145. Mikhailov M. A., Abramov P. A., Mironova A. D., Gallyamov M. R., Sheven' D. G., Pervukhin V. V., Sokolov M. N. Methyl propiolate cluster complex $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_6]$ // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2019. – V. 45, No. 1. – P. 56–61.
 146. Seyboldt A., Enseling D., Jüstel T., Ivanović M., Peisert H., Chassé T., Meyer H. J. Ligand influence on the photophysical properties and electronic structures of tungsten iodide clusters // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – V. 2017, No. 45. – P. 5387–5394.

147. Mikhailov M. A., Gushchin A. L., Gallyamov M. R., Virovets A. V., Sokolov M. N., Sheven' D. G., Pervukhin V. V. Tosylate cluster complexes $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2017. – V. 43, No. 3. – P. 172–180.
148. Пронина Е. В. Водорастворимые октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама и их стабилизация функционализированными декстранами: дис. ... канд.хим.наук.: 1.4.1 / Пронина Екатерина Валерьевна. – Новосибирск, 2022. – 186 с.
149. Svezhentseva E. V., Vorotnikov Y. A., Solovieva A. O., Pozmogova T. N., Eltsov I. V., Ivanov A. A., Evtushok D. V., Miroshnichenko S. M., Yanshole V. V., Eling C. J., Adawi A. M., Bouillard J.-S. G., Kuratieva N. V., Fufaeva M. S., Shestopalova L. V., Mironov Y. V., Efremova O. A., Shestopalov M. A. From photoinduced to dark cytotoxicity through an octahedral cluster hydrolysis // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24, No. 68. – P. 17915–17920.
150. Шестопалов М. А., Воротникова Н. А., Евтушок Д. В. Способ получения материала, обладающего фотоиндуцированной антибактериальной активностью, на основе фторопласта и люминесцентного кластерного комплекса. / Свидетельство о государственной регистрации ПрЭВМ, рег. № 2018130169 от 20.08.2018. — М.: Роспатент, 2019.
151. Molard Y., Taupier G., Paofai S., Cordier S. Evidencing $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ red–NIR emission and singlet oxygen generation by two photon absorption // *Chem. Commun.* – 2021. – V. 57, No. 33. – P. 4003–4006.
152. Zhao J., Duan L., Wang A., Fei J., Li J. Insight into the efficiency of oxygen introduced photodynamic therapy (PDT) and deep PDT against cancers with various assembled nanocarriers // *WIREs Nanomed Nanobiotechnol.* – 2020. – V. 12, No. 1. – P. e1583.
153. Vorotnikov Y. A., Efremova O. A., Vorotnikova N. A., Brylev K. A., Edeleva M. V., Tsygankova A. R., Smolentsev A. I., Kitamura N., Mironov Y. V., Shestopalov M. A. On the synthesis and characterisation of luminescent hybrid particles: Mo_6 metal cluster complex/ SiO_2 // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6, No. 49. – P. 43367–43375.
154. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst. S. A.* – 2015. – V. 71, No. 1. – P. 3–8.
155. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. S. C.* – 2015. – V. 71, No.1. – P. 3–8.
156. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* – 2009. – V. 42, No. 2. – P. 339–341.
157. Evtushok D. V., Melnikov A. R., Vorotnikova N. A., Vorotnikov Y. A., Ryadun A. A., Kuratieva N. V., Kozyr K. V., Obedinskaya N. R., Kretov E. I., Novozhilov I. N., Mironov Y. V., Stass D. V., Efremova O. A., Shestopalov M. A. A comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46, No. 35. – P. 11738–11747.
158. Fonseca Guerra C., Snijders J. G., Te Velde G. T., Baerends E. J. Towards an order-N DFT method // *Theor. Chem. Acc.* – 1998. – V. 99, No. 6. – P. 391–403.

159. Te Velde G. T., Bickelhaupt F. M., Baerends E. J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S. J., Snijders J. G., Ziegler, T. Chemistry with ADF // *J. Comput. Chem.* – 2001. – V. 22, No. 9. – P. 931–967.
160. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Can. J. Phys.* – 1980. – V. 58. – P. 1200–1211.
161. Perdew J.P., Wang Y. Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [*Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992)] // *Phys Rev B.* – 2018. – V. 98, No. 7. – P. 79904.
162. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, No. 18. – P. 3865–3868.
163. Van Lenthe E., Baerends E.J. Optimized slater-type basis sets for the elements 1–118 // *J. Comput. Chem.* – 2003. – V. 24, No. 9. – P. 1142–1156.
164. Pye C.C., Ziegler T. An implementation of the conductor-like screening model of solvation within the Amsterdam density functional package // *Theor. Chem. Acc.* – 1999. – V. 101, No. 6. – P. 396–408.
165. Van Lenthe E., Ehlers A., Baerends E.-J. Geometry optimizations in the zero-order regular approximation for relativistic effects // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110, No. 18. – P. 8943–8953.
166. Brauer G. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie.* – UK: London, 1975. Vol. 3. – 2113 p.
167. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М: Химия. 1975. – 224 с.
168. Коршун М.О., Чумаченко М.Н.//*ДАН СССР.* – 1954. – Т. 19, No. 7. – С. 769-771.
169. Evtushok D. V., Sukhikh T. S., Ivanov A. A., Gayfulin Y. M., Eltsov I. V., Stass D. V., Ryadun A. A., Zubareva A. P., Shestopalov M. A. Improved synthesis of (TBA)₂[W₆Br₁₄] paving the way to further study of bromide cluster complexes // *Inorg. Chem.* – 2023. – V. 62, No. 12. – P. 4934–4946.
170. 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.
171. Kirakci K., Kubát P., Dušek M., Fejfarová K., Šícha V., Mosinger J., Lang K. A highly luminescent hexanuclear molybdenum cluster – a promising candidate toward photoactive materials // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V. 2012, No. 19. – P. 3107–3111.
172. 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 {Mo₆I₈}⁴⁺ core cluster complexes by terminal carboxylate ligands // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, No. 17. – P. 8437–8445.
173. Akagi S., Fujii S., Kitamura N. A study on the redox, spectroscopic, and photophysical characteristics of a series of octahedral hexamolybdenum (II) clusters: [Mo₆X₈Y₆]²⁻ (X, Y = Cl, Br, or I) // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47, No. 4. – P. 1131–1139.

174. Kirakci K., Kubát P., Kučeráková M., Šícha V., Gbelcová H., Lovecká P., Grznárová P., Ruml T., Lang K. Water-soluble octahedral molybdenum cluster compounds $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ and $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$: Syntheses, luminescence, and in vitro studies // *Inorg. Chim. Acta.* – 2016. – V. 441. – P. 42–49.
175. Sun W., Zhou Z., Pratz G., Chen X., Chen H. Nanoscintillator-mediated X-ray induced photodynamic therapy for deep-seated tumors: from concept to biomedical applications // *Theranostics.* – 2020. – V. 10, No. 3. – P. 1296–1318.
176. Krasilnikova A. A., Shestopalov M. A., Brylev K. A., Kirilova I. A., Khripko O. P., Zubareva K. E., Khripko Y. I., Podorognaya V. T., Shestopalova L. V., Fedorov V. E., Mironov Y. V. Prospects of molybdenum and rhenium octahedral cluster complexes as X-ray contrast agents // *J. Inorg. Biochem.* – 2015. – V. 144. – P. 13–17.
177. Krasilnikova A. A., Solovieva A. O., Ivanov A. A., Trifonova K. E., Pozmogova T. N., Tsygankova A. R., Smolentsev A. I., Kretov E. I., Sergeevichev D. S., Shestopalov M. A., Mironov Y. V., Shestopalov A. M., Poveshchenko A. F., Shestopalova L. V. Comprehensive study of hexarhenium cluster complex $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ – In terms of a new promising luminescent and X-ray contrast agent // *Nanomedicine.* – 2017. – V. 13, № 2. P. 755–763.
178. Molard Y. Clustomesogens: Liquid Crystalline Hybrid Nanomaterials Containing Functional Metal Nanoclusters // *Acc. Chem. Res.* – 2016. – V. 49, No. 8. – P. 1514–1523.
179. Zietlow T. C., Schaefer W. P., Sadeghi B., Hua N., Gray H. B. Hexanuclear tungsten cluster structures: tetradecachlorohexatungstate (2–), tetradecabromohexatungstate (2–), and tetradecaiodohexatungstate (2–) relevance to unusual emissive behavior // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25, No. 13. – P. 2195–2198.
180. Marchuk M. V., Vorotnikova N. A., Vorotnikov Y. A., Kuratieva N. V., Stass D. V., Shestopalov M. A. Optical property trends in a family of Mo_6I_8 aquahydroxo complexes // *Dalton Trans.* – 2021. – V. 50, No. 25. – P. 8794–8802.
181. Mikhaylov M. A., Abramov P. A., Komarov V. Y., Sokolov M. N. Cluster aqua/hydroxocomplexes supporting extended hydrogen bonding networks. Preparation and structure of a unique series of cluster hydrates $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2, 12, 14$) // *Polyhedron.* – 2017. – V. 122. – P. 241–246.
182. 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.
183. Kropp J.L., Windsor M.W. Enhancement of fluorescence yield of rare-earth ions by heavy water // *J. Chem. Phys.* – 1963. – V. 39, No. 10. – P. 2769–2770.
184. Kropp J.L., Windsor M.W. Luminescence and energy transfer in solutions of rare-earth complexes. I. Enhancement of fluorescence by deuterium substitution // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 42, No. 5. – P. 1599–1608.
185. Русаков А.А. Рентгенография металлов / Русаков А.А. – Атомиздат: Москва, 1977. 17–20 с.
186. Beltrán A., Mikhailov M., Sokolov M. N., Pérez-Laguna V., Rezusta A., Revillo M. J., Galindo F. A photobleaching resistant polymer supported hexanuclear molybdenum iodide cluster for

- photocatalytic oxygenations and photodynamic inactivation of *Staphylococcus aureus* // *J. Mater. Chem. B.* – 2016. – V. 4, No. 36. – P. 5975–5979.
187. Ghosh R. N., Askeland P. A., Kramer S., Loloee R.. Optical dissolved oxygen sensor utilizing molybdenum chloride cluster phosphorescence // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98, No. 22. – P. 221103.
 188. Grasset F., Dorson F., Cordier S., Molard Y., Perrin C., Marie A.-M., Sasaki T., Haneda H., Bando Y., Mortier M.. Water-in-oil microemulsion preparation and characterization of $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]\text{@SiO}_2$ phosphor nanoparticles based on transition metal clusters (X = Cl, Br, and I) // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20, No. 1. – P. 143–148.
 189. Kirakci K., Kubát P., Langmaier J., Polívka T., Fuciman M., Fejfarová K., Lang K. A comparative study of the redox and excited state properties of $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ and $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (X = Cl, Br, or I) // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, No. 19. – P. 7224–7232.
 190. Gardner J. M., Abrahamsson M., Farnum B. H., Meyer, G. J. Visible light generation of iodine atoms and I–I bonds: sensitized I^- oxidation and I_3^- photodissociation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, No. 44. – P. 16206–16214.
 191. Li N., Shi L., Wang X., Guo F., Yan C.. Experimental study of closed system in the chlorine dioxide-iodide-sulfuric acid reaction by UV-Vis spectrophotometric method // *Int. J. Anal. Chem.* – 2011. – V. 2011. – P. 130102.
 192. Awtrey A. D., Connick R. E. The absorption spectra of I_2 , I_3^- , I^- , IO_3^- , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Heat of the reaction $\text{I}_3^- = \text{I}_2 + \text{I}^-$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 73, No. 4. – P. 1842–1843.
 193. Takashima T., Nakamura R., Hashimoto K. Visible-light-absorbing lindqvist-type polyoxometalates as building blocks for all-inorganic photosynthetic assemblies // *Electrochem.* – 2011. – V. 79, No. 10. – P. 783–786.
 194. Ravelli D., Dondi D., Fagnoni M., Albin A., Bagno A.. Predicting the UV spectrum of polyoxometalates by TD-DFT // *J. Comput. Chem.* – 2011. – V. 32, No. 14. – P. 2983–2987.
 195. 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.* – 2002. – V. 105, No. 7. – P. 1878–1882.
 196. Kirakci K., Šícha V., Holub J., Kubát P., Lang, K. Luminescent hydrogel particles prepared by self-assembly of β -cyclodextrin polymer and octahedral molybdenum cluster complexes // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, No. 24. – P. 13012–13018.
 197. Riehl L., Stroebele M., Enseling D., Juestel 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.
 198. Guirauden A., Johannsen I., Batail P., Coulon C. Triplet exciton activation in moderately coupled (0.21 eV), discrete tetrakis(methylthio)-TTF⁺⁺ dimers: a manifestation of the weakening of the intradimer interaction upon binding of the outer methylthio and thiocyanate functionalities in $[(\text{MeS})_4\text{TTF}^{++}]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{NCS})_6]^{2-}$, completed by the synthesis and structure of the tetrabutylammonium salt of the cluster dianion, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{NCS})_6]$ // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 32, No. 11. – P. 2446–2452.

199. Höhling M., Simsek M.K., Preetz W. Darstellung, kristallstruktur und schwingungsspektren von $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[(\text{Mo}_6\text{I}_8)(\text{NCS})_6]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – V. 624, No. 7. – P. 1171–1174.
200. Simsek M.K., Bublitz D., Preetz W. Darstellung, kristallstrukturen, schwingungsspektren und normalkoordinatenanalyse von $[(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Y}_6]^{2-}$; $\text{Y}^a = \text{CN}, \text{NCS}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – V. 623, No. 12. – P. 1885–1891.
201. Bublitz D., Preetz W., Simsek M.K. Darstellung, kristallstrukturen und spektroskopische eigenschaften der clusteranionen $[(\text{Mo}_6\text{X}_8)(\text{N}_3)]^{2-}$; $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – V. 623, No. 1–6. – P. 1–7.
202. Миронова А.Д. Новые методы синтеза октаэдрических кластеров молибдена, вольфрама и рения с C-, N-, S-донорными лигандами: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Миронова Алина Дмитриевна. – Новосибирск, 2021. – 145 с.
203. Mikhaylov M.A., Sokolov M.N. Molybdenum iodides – from obscurity to bright luminescence // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 2019, No. 39–40. – P. 4181–4197.
204. Solovieva A. O., Vorotnikov Y. A., Trifonova K. E., Efremova O. A., Krasilnikova A. A., Brylev K. A., Vorontsova E. V., Avrorov P. A., Shestopalova L. V., Poveshchenko A. F., Mironov Y. V., Shestopalov M. A. Cellular internalisation, bioimaging and dark and photodynamic cytotoxicity of silica nanoparticles doped by $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ metal clusters // *J. Mater. Chem. B.* – 2016. – V. 4, No. 28. – P. 4839–4846.
205. Barras A., Cordier S., Boukherroub R. Fast photocatalytic degradation of rhodamine B over $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)_6]^{2-}$ cluster units under sun light irradiation // *Appl. Catal. B.* – 2012. – V. 123–124. – P. 1–8.
206. Hay D.N.T., Adams J. A., Carpenter J., DeVries S. L., Domyancich J., Dumser B., Goldsmith S., Kruse M. A., Leone A., Moussavi-Harami F., O'Brien J. A., Pfaffly J. R., Sylves M., Taravati P., Thomas J. L., Tiernan B., Messerle L. Facile reduction of early transition metal halides with nonconventional, mild reductants. 6. A new, lower-temperature, solid-state synthesis of the cluster hexamolybdenum dodecachloride $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ from MoCl_5 , via chloromolybdic acid, $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chim Acta.* – 2004. – V. 357, No. 3. – P. 644–648.
207. Braack P., Simsek M.K., Preetz W. Darstellung, kristallstrukturen und schwingungsspektren von $[(\text{Mo}_6\text{X}_8)\text{Y}_6]^{2-}$; $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y}^a = \text{NO}_3, \text{NO}_2$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – V. 624, No. 3. – P. 375–380.
208. Bora U., Chaudhuri M. K., Dey D., Dhar S. S. Peroxometal-mediated environmentally favorable route to brominating agents and protocols for bromination of organics. // *Pure Appl. Chem.* – 2001. – V. 73, No. 1. – P. 93–102.
209. Kobzeva T. V., Melnikov A. R., Karogodina T. Y., Zikirin S. B., Stass D. V., Molin Y. N., Rodicheva E. K., Medvedeva S. E., Puzyr A. P., Burov A. A., Bondar V. S., Gitelson J. I. Stimulation of luminescence of mycelium of luminous fungus *Neonothopanus nambi* by ionizing radiation // *Luminescence.* – 2014. – V. 29, No. 7. – P. 703–710.
210. Brückner P., Preetz W., Pünjer M. Darstellung, kristallstrukturen, nmr-, schwingungsspektren und normalkoordinatenanalyse der clusteranionen $[(\text{Mo}_6\text{I}_8)\text{Y}_6]^{2-}$, $\text{Y}^a = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – V. 623, No. 1–6. – P. 8–17.
211. Preetz W., Peters G., Bublitz D. Preparation and spectroscopic investigations of mixed octahedral complexes and clusters // *Chem Rev.* – 1996. – V. 96, No. 3. – P. 977–1026.

212. Le Guennic B., Matsumoto K., Autschbach J. NMR properties of platinum-thallium bonded complexes: analysis of relativistic density functional theory results // *Magn. Reson. Chem.* – 2004. – V. 42, No. S1. – P. S99–S116.
213. Bühl M., Mauschick F. T., Terstegen F., Wrackmeyer B. remarkably large geometry dependence of ^{57}Fe NMR chemical shifts // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – V. 41, No. 13. – P. 2312–2315.
214. Bühl M., Grigoleit S., Kabrede H., Mauschick F. T.. Simulation of ^{59}Co NMR chemical shifts in aqueous solution // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12, No. 2. – P. 477–488.
215. Nguyen T. T., Jung J., Trivelli X., Trébosc J., Cordier S., Molard Y., Le Pollès L., Pickard C. J., Cuny J., Gautier R.. Evaluation of ^{95}Mo nuclear shielding and chemical shift of $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$ clusters in the liquid phase // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, No. 16. – P. 7673–7683.
216. Bennett M. V., Beauvais L. G., Shores M. P., Long J. R. Expanded prussian blue analogues incorporating $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ clusters: adjusting porosity via charge balance // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123, No. 33. – P. 8022–8032.
217. Anpo M., Costentin G., Giamello E., Lauron-Pernot H., Sojka Z. Characterisation and reactivity of oxygen species at the surface of metal oxides // *J. Catal. Academic Press.* – 2021. – V. 393. – P. 259–280.
218. Sobańska K., Krasowska A., Mazur T., Podolska-Serafin K., Pietrzyk P., Sojka, Z. Diagnostic features of EPR spectra of superoxide intermediates on catalytic surfaces and molecular interpretation of their g and a tensors // *Top. Catal.* – 2015. – V. 58, No. 12. – P. 796–810.
219. Yang G., Zhang Y. M., Cai Y., Yang B., Gu C., Zhang S. X. A. Advances in nanomaterials for electrochromic devices // *Chem. Soc. Rev.* – 2020. – V. 49, No. 23. – P. 8687–8720.
220. Baldassarri C., Shehabi A., Asdrubali F., Masanet E. Energy and emissions analysis of next generation electrochromic devices // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2016. – V. 156. – P. 170–181.
221. Babu M.B., Madhuri K. V. Synthesis and electrochromic properties of nanocrystalline WO_3 thin films // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* – 2020. – V. 584. – P. 412068.

Благодарности

Автор очень признателен и выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Шестопалову Михаилу Александровичу за предоставленную возможность свободно действовать и реализовывать свой потенциал, а также за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов. Автор благодарен Центру коллективного пользования ИХХ СО РАН за проведение экспериментов по характеристике кластерных комплексов. Коллегам из ИХХ СО РАН: коллективу лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений за возможность использовать перчаточный бокс с инертной атмосферой, к.х.н. Троицкой Ирине Баязитовне за проведение CHNS анализа, к.х.н. Зубаревой Анне Петровне за проведение CHNS анализа и определение брома титрованием, к.х.н. Куратьевой Наталье Владимировне, к.х.н. Сухих Таисии Сергеевне, к.х.н. Иванову Антону Андреевичу за проведение рентгеноструктурного анализа, к.х.н. Гайфулину Якову Максумовичу за проведение квантово-химических расчетов, к.ф.-м.н. Рядуну Алексею Андреевичу за измерение люминесцентных свойств, д.ф.-м.н. Надолинному Владимиру Акимовичу за запись ЭПР спектров и обсуждение результатов, к.ф.-м.н. Сыроквашину Михаилу Михайловичу за запись спектров магнитной восприимчивости, Улантикову Антону Александровичу за получение кривых ЦВА, Лаппи Татьяне Игоревне и к.х.н. Муравьевой Виктории Константиновне за изготовление двухэлектродной ячейки и демонстрацию электрохромных свойств, а также к.ф.-м.н. Яньшолу Вадиму Владимировичу (МТЦ СО РАН) за проведение масс-спектрометрических исследований, к.ф.-м.н. Стасю Дмитрию Владимировичу (ИХКиГ СО РАН) за запись рентген-индуцированных спектров люминесценции, поддержку и ценные советы при написании статьи по бромидным комплексам вольфрама, к.х.н. Ельцову Илье Владимировичу (НГУ) за запись ЯМР-спектров. Отдельная благодарность выражается к.х.н. Евтушку Василию Юрьевичу (ИК СО РАН) за неоценимую поддержку и за заряд оптимизмом на положительный результат в ходе выполнения данной работы. Автор безмерно благодарен доброжелательным коллективам, в которых удалось поработать, а именно, коллективам лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов (лаб. 338) и лаборатории биоактивных неорганических соединений (лаб. 339).

Приложение

Таблица П1.

Список полученных кластерных комплексов

№	Формула	Методы характеристики
(1)	$(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$	РСА, СНNS, ЭДС, ИК, ЭСП
(2)	$(TBA)_2[W_6I_8(OTs)_6]$	РСА, СНNS, ЭДС, ИК, ЭСП, ЯМР
(3)	$[W_6I_8(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$	РСА, ТГА, ЭДС, РФА
(4)	$(TBA)_2[W_6I_8Cl_6]$	РСА, СНNS, ЭДС, ЯМР, ЭС-МС
(5)	$(TBA)_2[W_6I_8Br_6]$	РСА, СНNS, ЭДС, ЯМР, ЭС-МС
(6)	$(TBA)_2[W_6I_8(NCS)_6]$	РСА, СНNS, ЭДС, ИК, ЭСП, ЭС-МС
(7)	$(TBA)_2[W_6I_8(N_3)_6]$	РСА, СНNS, ЭДС, ИК, ЭСП, ЭС-МС
(8)	$(TBA)[W_5Br_{13}]/(TBA)[W_5Br_{13}O]$	РСА, ЭС-МС, ЭСП
(9)	$(TBA)_2[W_6Br_8(NO_3)_6]$	РСА, СНNS, ЭДС, ИК, ЭСП, ЭС-МС
(10)	$(TBA)_2[W_6Br_8Cl_6]$	РСА, СНNS, ЭДС, РФЭС, ИК, ЭСП, ЯМР, РФА, ЭС-МС
(11)	$(TBA)_2[W_6Br_8I_6]$	РСА, СНNS, ЭДС, ИК, ЭСП, ЯМР, РФА, ЭС-МС
(12)	$(TBA)_4[W_6Br_{14}][W_6O_{19}]$	РСА
(13)	$(TBA)[W_6Br_8Cl_6]$	РСА, СНNS, ЭДС, РФЭС, ИК, ЭСП, РФА
(14)	$(TBA)[W_6Br_{14}]$	РСА, СНNS, ЭДС, РФЭС, ИК, ЭСП, ЭС- МС, РФА
(14a)	$(TBA)[W_6Br_{14}]$	РСА, СНNS, ЭДС, ЭСП, РФА
(15)	$(TBA)[W_6I_8Cl_6]$	РСА, СНNS, ЭДС
(16)	$[W_6Br_8(CH_3CN)_2Br_{12}]$	РСА

Кластерные комплексы (1)-(3)

Таблица П2.

Основные кристаллографические характеристики для (1)-(3) и детали рентгеноструктурного эксперимента

	(1)·CH ₂ Cl ₂	(2)·(CH ₃) ₂ CO·1.5(C ₂ H ₅) ₂ O	(3)·12H ₂ O
Эмпирическая формула	C ₃₃ H ₇₄ Cl ₂ I ₈ N ₈ O ₁₈ W ₆	C ₈₃ H ₁₃₅ I ₈ N ₂ O _{20.5} S ₆ W ₆	H ₃₂ I ₈ O ₁₈ W ₆
Молекулярная масса	3060,20	3799,59	2438,56
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр,гр.	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	14,4535(6)	13,412(2)	9,5082(2)
<i>b</i> , Å	11,3287(4)	16,210(2)	9,8579(2)
<i>c</i> , Å	21,6572(7)	27,147(3)	9,9671(2)
<i>α</i> , °		89,271(3)	74,110(1)
<i>β</i> , °	95,633(1)	79,227(3)	67,878(1)
<i>γ</i> , °		77,959(3)	88,438(1)
<i>V</i> , Å ³	3529,0(2)	5668(1)	829,36(3)
<i>Z</i>	2	2	1
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,880	2,226	4,882
μ , мм ⁻¹	13,373	8,411	28,220
Размер кристалла, мм ³	0,30 × 0,25 × 0,25	0,28 × 0,10 × 0,06	0,20 × 0,10 × 0,08
Диапазон θ , °	2,29 – 26,37	0,76 – 26,37	2,30 – 30,67
	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 8
Диапазон индексов	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14
	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Измеренных отражений/ независимых (<i>R</i> _{int})	27204 / 6889 (0,0352)	44791 / 23089 (0,0221)	10599 / 5093 (0,0302)
Полнота, %	96,4	99,6	99,4
Данные/ограничения/параметры	6889 / 35 / 396	23089 / 31 / 1113	5093 / 0 / 165
Значение S-фактора по F ²	1,029	1,0073	1,080
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0310, 0,0756	0,0487, 0,1224	0,0229, 0,0575
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0,0399, 0,0797	0,0612, 0,1290	0,0245, 0,0582
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$, eÅ ⁻³	1,803, -1,240	7,982, -4,091	1,724, -2,470

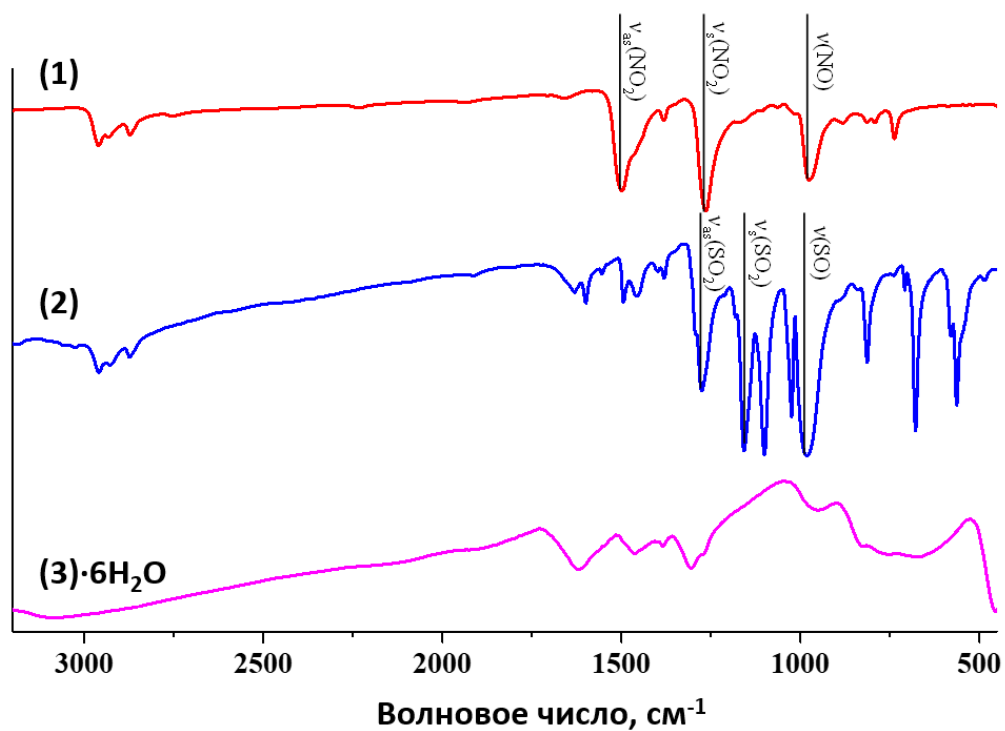


Рис. П1. ИК-спектры соединений (1), (2), (3).

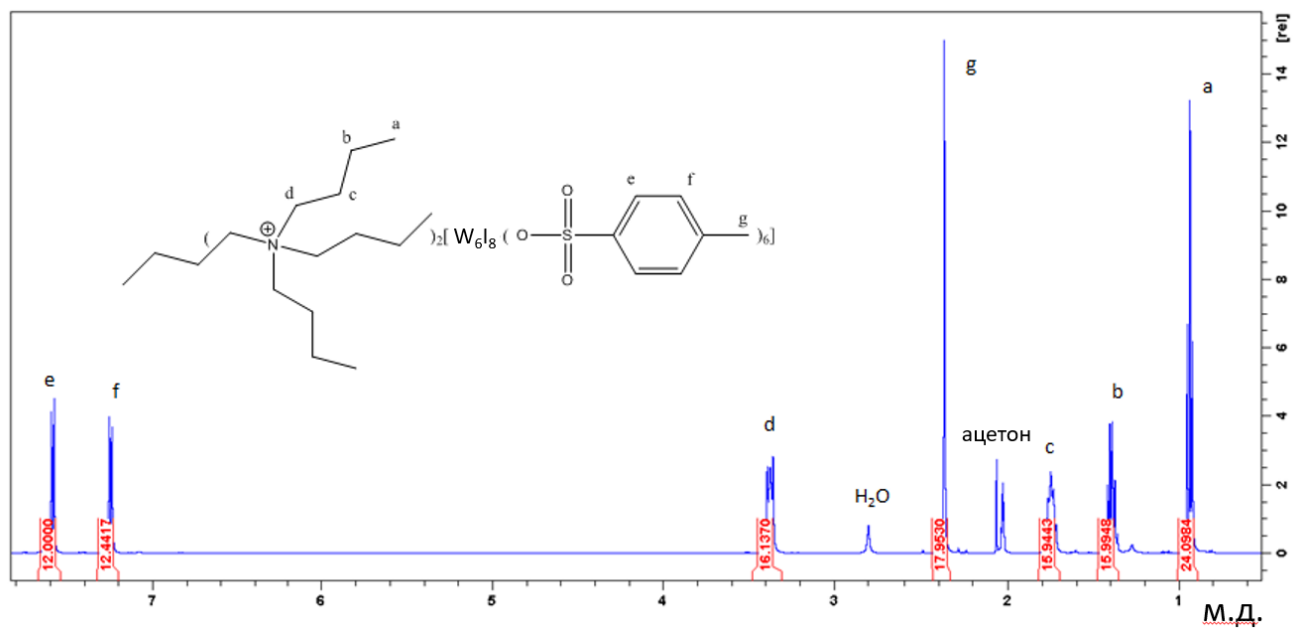


Рис. П2. ¹H ЯМР-спектр соединения (2) в ацетоне-d₆.

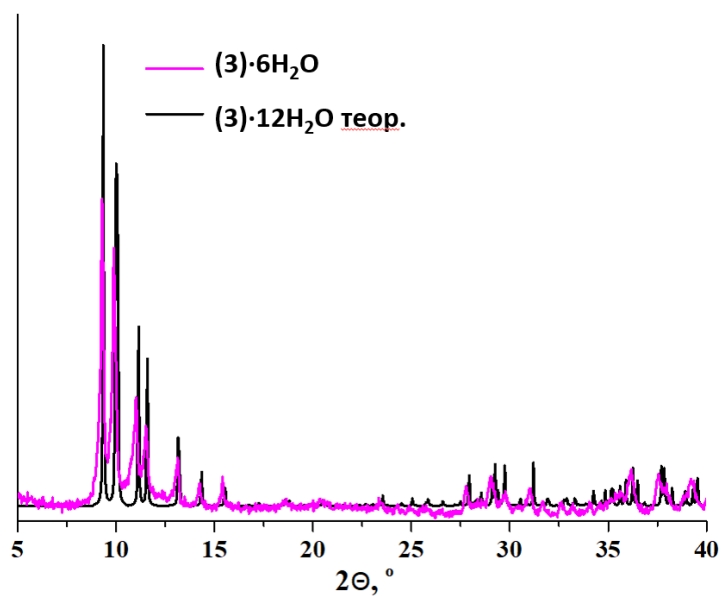


Рис. ПЗ. РФА для (5)·6H₂O и теоретическая дифрактограмма для (5)·12H₂O.

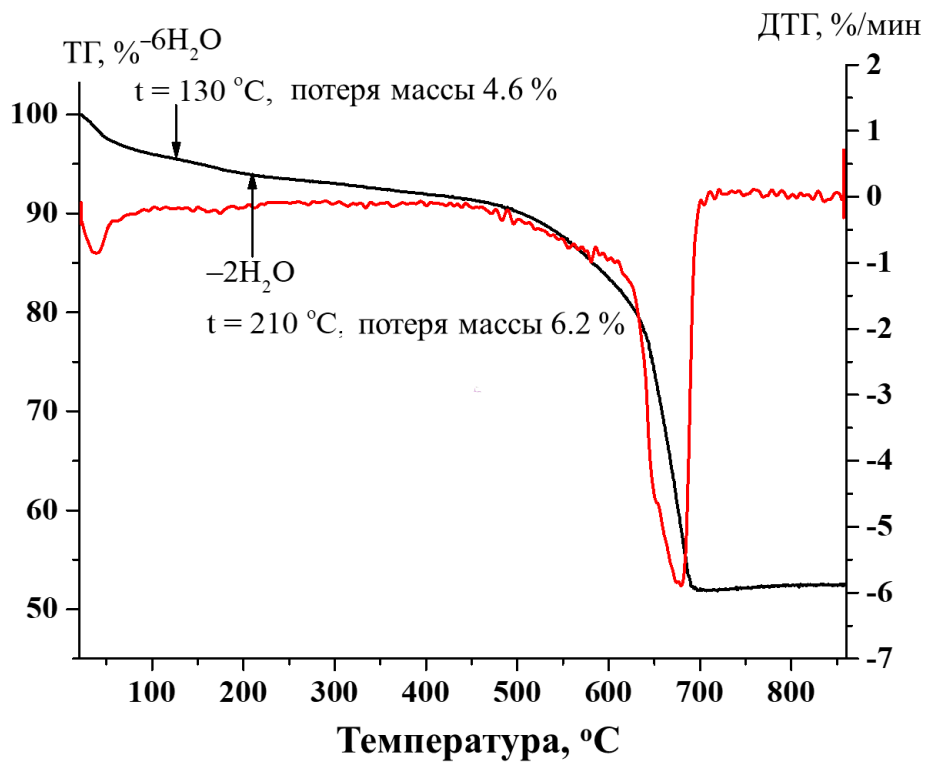


Рис. П4. Кривые ТГА и ДТГ для (3)·6H₂O.

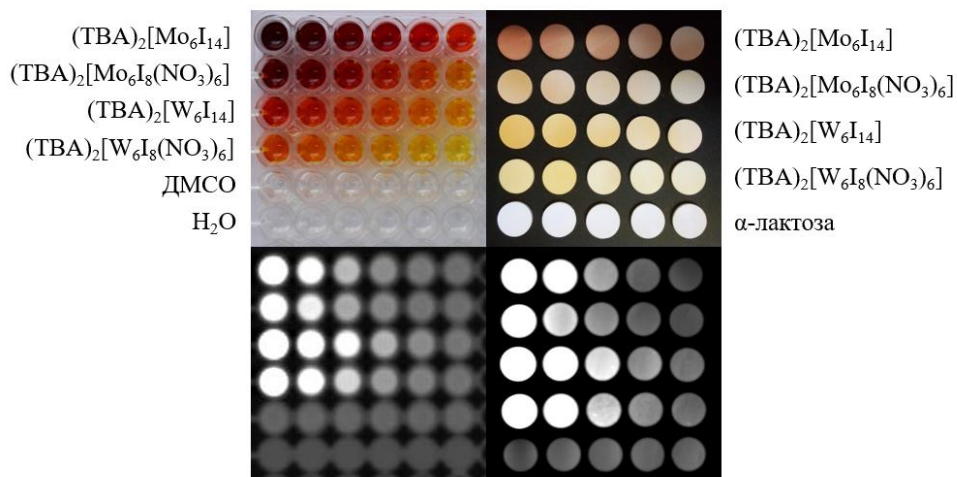


Рис. П5. Соединения $(TBA)_2[M_6I_{14}]$ ($M = Mo, W$), **(1)**, $(TBA)_2[M_6I_8(NO_3)_6]$ в ДМСО (слева) и в виде таблеток с моногидратом α -лактозы (справа).

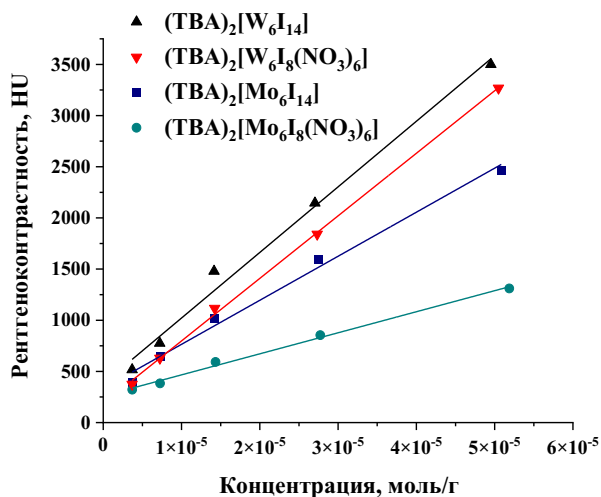


Рис. П6. Зависимость рентгеноконтрастности $(TBA)_2[M_6I_{14}]$, $(TBA)_2[M_6I_8(NO_3)_6]$ ($M = Mo, W$) в таблетках α -лактозы в единицах Хаунсфилда (HU) от концентрации.

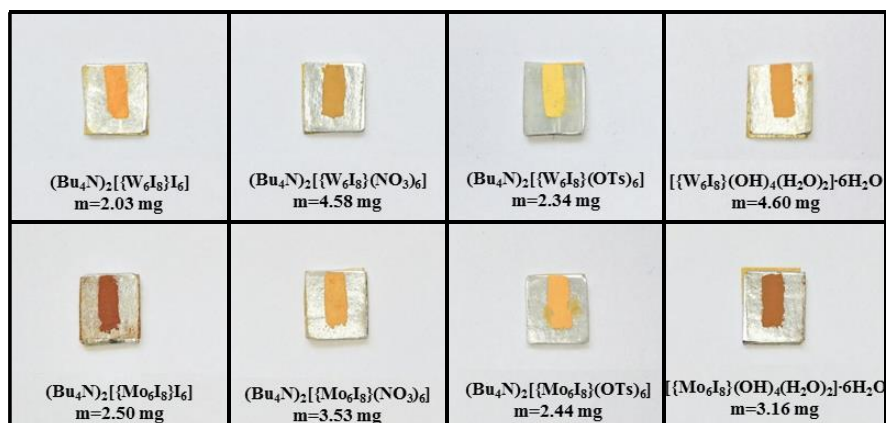


Рис. П7. Образцы $(TBA)_2[M_6I_{14}]$, $(TBA)_2[M_6I_8(NO_3)_6]$, $(TBA)_2[M_6I_8(OTs)_6]$, $[M_6I_8(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$ ($M = Mo, W$), которые подвергали облучению рентгеном для измерения люминесценции.

Кластерные комплексы (4), (5)

Таблица ПЗ.

Основные кристаллографические характеристики для (4), (5) и детали рентгеноструктурного эксперимента

	(4)	(5)
Эмпирическая формула	$C_{32}H_{72}Cl_6I_8N_2W_6$	$C_{32}H_{72}Br_6I_8N_2W_6$
Молекулярная масса	2815,91	3082,67
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр,гр.	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$
$a, \text{Å}$	12,3270(7)	12,6800(3)
$b, \text{Å}$	13,1248(7)	12,2667(3)
$c, \text{Å}$	18,7531(11)	19,4212(4)
$\beta, ^\circ$	93,649(3)	90,053(3)
$V, \text{Å}^3$	3027,9(3)	3020,8(1)
Z	2	2
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3,089	3,389
$\mu, \text{мм}^{-1}$	15,718	19,458
Размер кристалла, мм^3	$0,10 \times 0,08 \times 0,06$	$0,16 \times 0,09 \times 0,06$
Диапазон $\theta, ^\circ$	3,79 – 57,362	3,928 – 52,778
	$-15 \leq h \leq 16$	$-15 \leq h \leq 15$
Диапазон индексов	$-17 \leq k \leq 17$	$-15 \leq k \leq 15$
	$-25 \leq l \leq 24$	$-24 \leq l \leq 22$
Измеренных отражений/ независимых (R_{int})	17411 / 7743 (0,0900)	31305 / 6107 (0,0582)
Данные/ограничения/параметры	7743 / 24 / 238	6107 / 0 / 249
Значение S-фактора по F^2	1,019	0,955
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0,0539, 0,1084	0,0311, 0,0632
R_1, wR_2 (все данные)	0,1499, 0,1534	0,0418, 0,0666
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, e\text{Å}^{-3}$	1,61, -1,63	1,11, -1,98

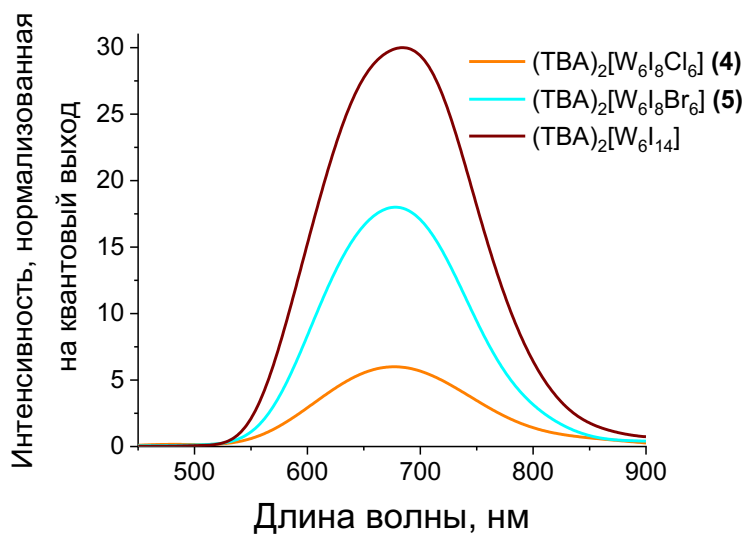


Рис. П8. Спектры люминесценции для порошков соединений (ТВА)₂[W₆I₈Y₆] (Cl⁻ (4), Br⁻ (5), I⁻), нормированные на квантовый выход, возбуждение 355 нм.

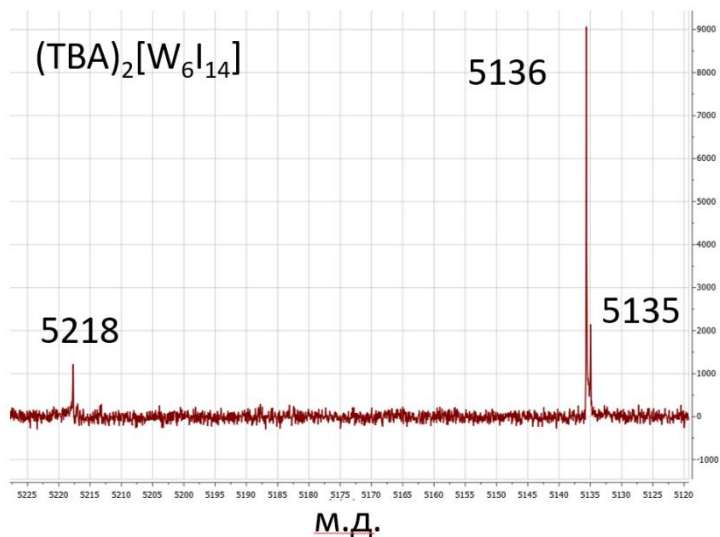


Рис. П9. ¹⁸³W ЯМР спектр для (ТВА)₂[W₆I₁₄] в ДМСО-d₆.

Кластерные комплексы (6), (7)

Таблица П4.

Основные кристаллографические характеристики для (6), (7) и детали рентгеноструктурного эксперимента

	(6)·2Me ₂ CO	(7)
Эмпирическая формула	C ₄₄ H ₈₄ I ₈ N ₈ O ₂ S ₆ W ₆	C ₃₂ H ₇₂ I ₈ N ₂₀ W ₆
Молекулярная масса	3067,85	2855,39
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Температура, К	150 (2)	150 (2)
Пр,гр.	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> 2 ₁ /n
<i>a</i> , Å	13,1925(4)	14,4747(9)
<i>b</i> , Å	11,9124(3)	12,5166(8)
<i>c</i> , Å	24,5309(6)	17,3636(11)
β , °	105,0730(10)	97,482(2)
<i>V</i> , Å ³	3722,5(2)	3119,0(3)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,737	3,040
μ , мм ⁻¹	12,756	15,020
Размер кристалла, мм ³	0,16 × 0,14 × 0,06	0,12 × 0,10 × 0,08
Диапазон θ , °	2,021 – 27,540	1,725 – 28,314
	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 18
Диапазон индексов	–10 ≤ <i>k</i> ≤ 15	–14 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	–31 ≤ <i>l</i> ≤ 27	–22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Измеренных отражений/ независимых (<i>R</i> _{int})	24824 / 8572 (0,0286)	29011 / 7748 (0,0271)
Данные/ограничения/параметры	8572 / 0 / 340	7748 / 0 / 303
Значение S-фактора по F ²	1,037	1,090
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0240, 0,0471	0,0204, 0,0404
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0,0342, 0,0492	0,0248, 0,0413
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$, eÅ ⁻³	1,745, –1,121	0,871, –0,787

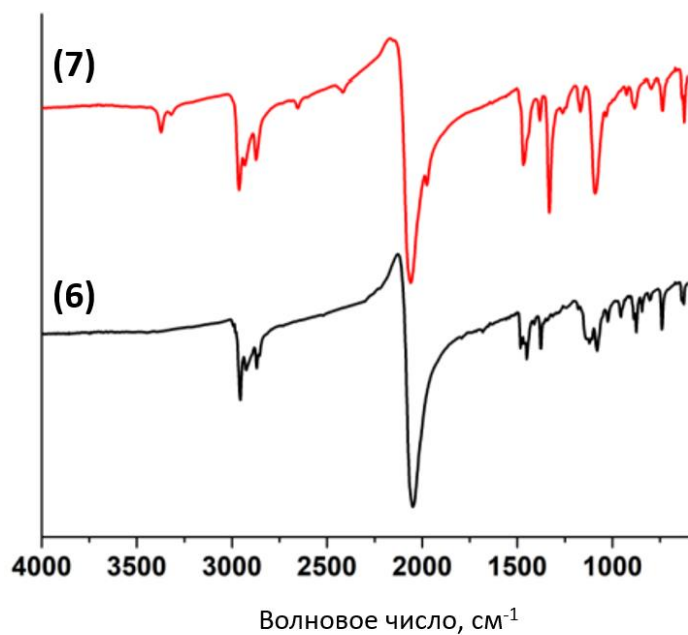


Рис. П10. ИК-спектры для соединений (6) и (7).

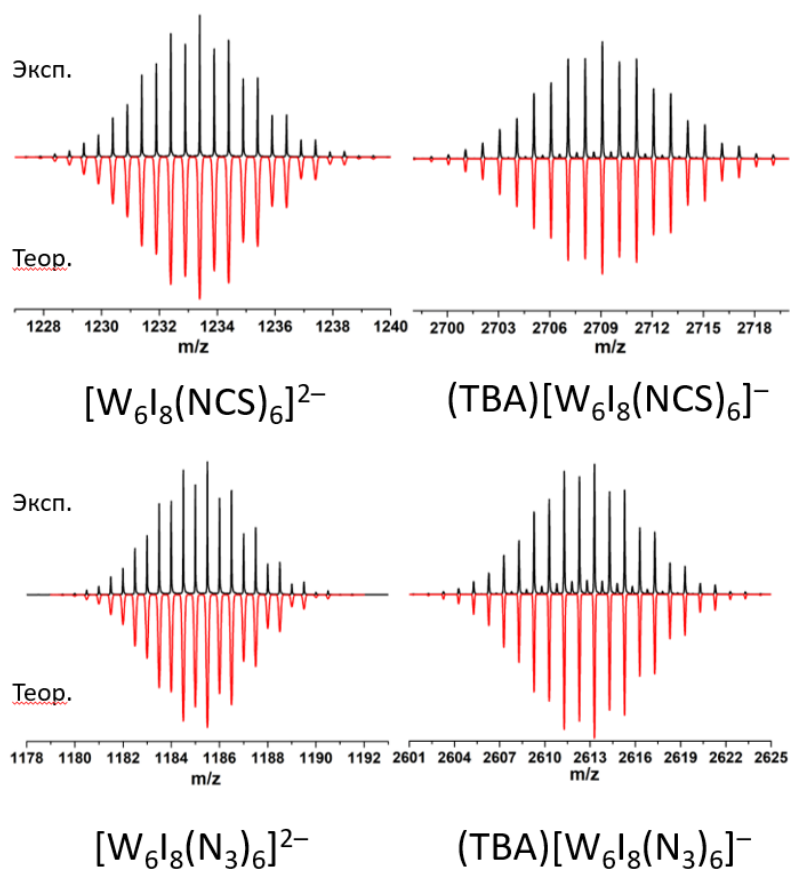


Рис. П11. Масс-спектры для соединений (6) и (7) в ацетонитриле.

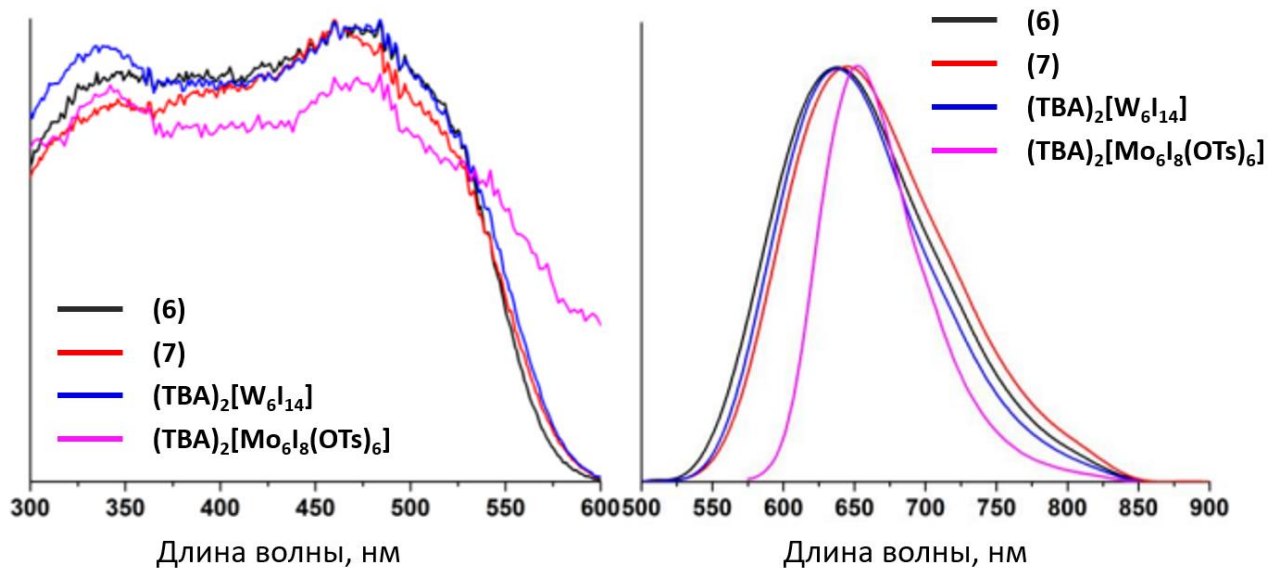


Рис. П12. Спектры возбуждения и люминесценции для (6), (7), $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OTs})_6]$ для порошков.

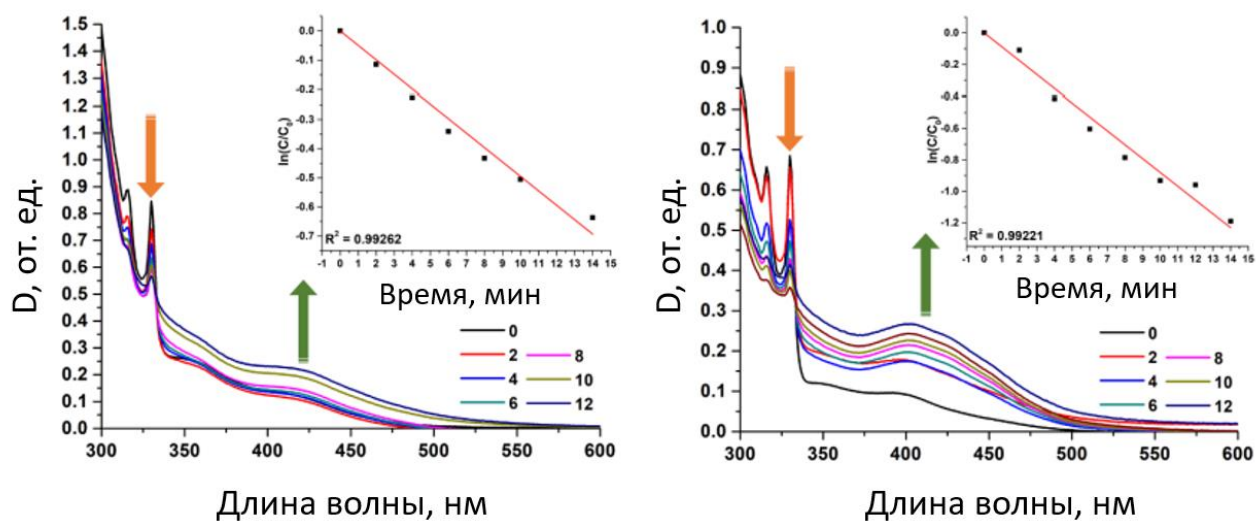


Рис. П13. Электронные спектры поглощения превращения ДГН в присутствии $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ (слева) и $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OTs})_6]$ (справа) под действием света 365 нм. Вставка – линейная зависимость $\ln(C/C_0)$ от времени.

Кластерные комплексы (8) - (12)

Таблица П5.

Основные кристаллографические характеристики для (8) - (12) и детали рентгеноструктурного эксперимента

	(8)	(9)·CH ₂ Cl ₂	(10)	(11)	(12)
Эмпирическая формула	C ₁₆ H ₃₆ Br _{13.02} NO _{0.40} W _{5.02}	C ₃₃ H ₇₄ Br ₈ Cl ₂ N ₈ O ₁₈ W ₆	C ₃₂ H ₇₂ Br ₈ Cl ₆ N ₂ W ₆	C ₃₂ H ₇₂ Br ₈ I ₆ N ₂ W ₆	C ₆₄ H ₁₄₄ Br ₁₄ N ₄ O ₁₉ W ₁₂
Молекулярная масса	2211,47	2684,28	2439,99	2988,69	4598,76
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая
Пр,гр.	<i>Cc</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> , Å	14,1998(2)	14,2752(6)	13,0314(4)	11,4386(5)	13,8126(8)
<i>b</i> , Å	15,8510(2)	11,1455(5)	11,4517(3)	11,5111(5)	19,6176(12)
<i>c</i> , Å	16,9397(3)	21,4026(9)	18,7456(5)	23,3273(10)	39,708(2)
β , °	96,926(0)	96,8356(15)	90,040(6)	96,075(4)	
<i>V</i> , Å ³	3784,9(8)	3381,0(3)	2797,4(4)	3054,3(2)	10759,7(11)
<i>Z</i>	4	2	2	2	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3,881	2,637	2,897	3,250	2,839
μ , мм ⁻¹	28,947	15,032	18,311	19,542	18,020
Размер кристалла, мм ³	0,07 x 0,07 x 0,04	0,2 x 0,1 x 0,1	0,25 x 0,1 x 0,1	0,08 x 0,08 x 0,03	0,08 x 0,06 x 0,05
Диапазон θ , °	2,19 – 30,51	1,63 – 20,82	2,37 – 25,03	2,08 – 25,68	1,80 – 25,03
Диапазон индексов	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -47 ≤ <i>l</i> ≤ 47
Измеренных отражений/независимых (<i>R</i> _{int})	37089 / 11444 (0,0318)	40046 / 3536 (0,0514)	31461 / 4951 (0,0651)	87385 / 5787 (0,0591)	160742 / 9512 (0,1024)
Полнота, %	99,8	99,9	99,9	99,9	99,9
Данные/ограничения/параметры	11444 / 2 / 340	3536 / 112 / 341	4951 / 73 / 280	5787 / 0 / 248	9512 / 0 / 519
Значение <i>S</i> -фактора по <i>F</i> ²	1,023	1,161	1,149	1,068	1,047
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0201, 0,0368	0,0581, 0,1306	0,0368, 0,0837	0,0310, 0,0749	0,0267, 0,0533
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0,0227, 0,0377	0,0970, 0,1706	0,0636, 0,1018	0,0396, 0,0796	0,0369, 0,0567
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$, eÅ ⁻³	0,933, -1,126	2,601, -1,536	1,681, -1,258	2,054, -2,092	0,720, -0,953

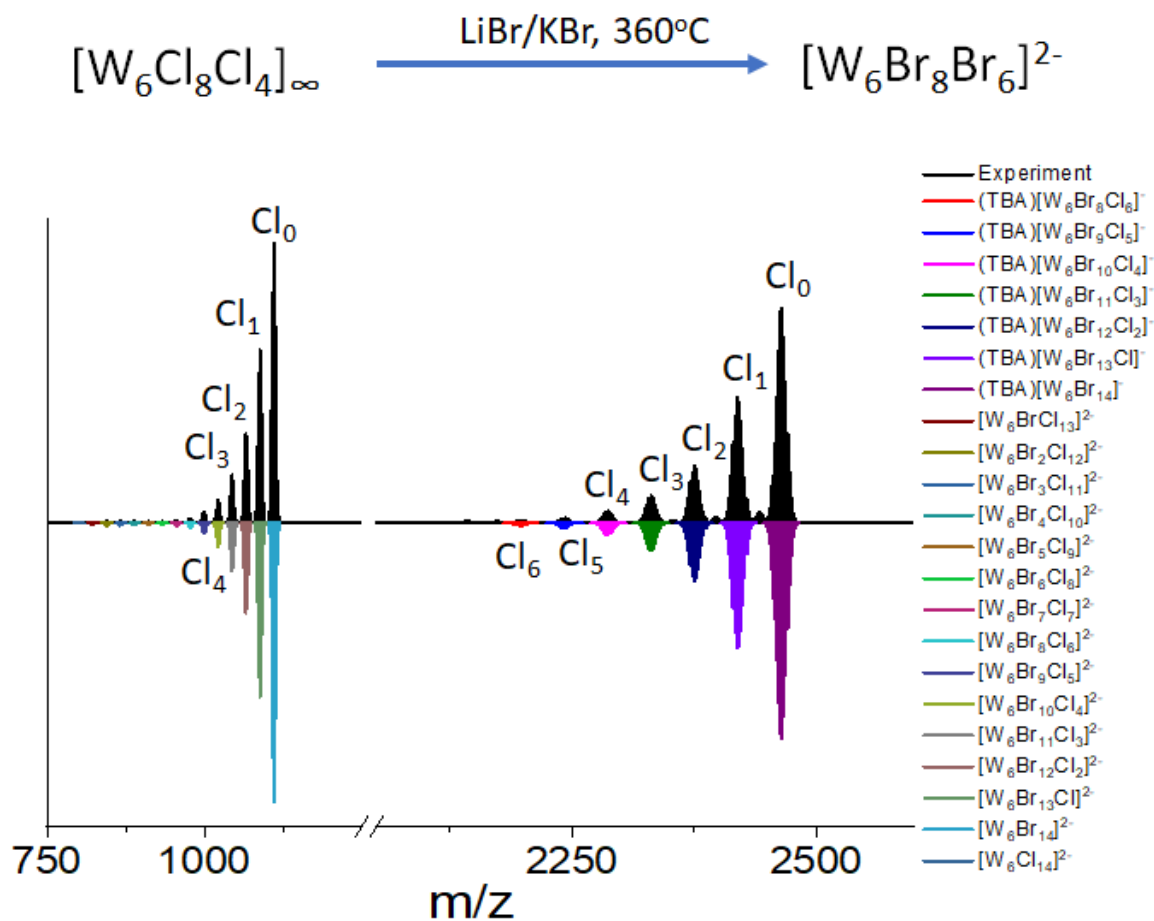


Рис. П14. Схема замещения хлоридных лигандов в расплаве избытка LiBr/KBr (*вверху*); Масс-спектр в ацетонитриле для продукта реакции замещения.



Рис. П15. Ампула со смесью WBr₅/WBr₆ после реакции.

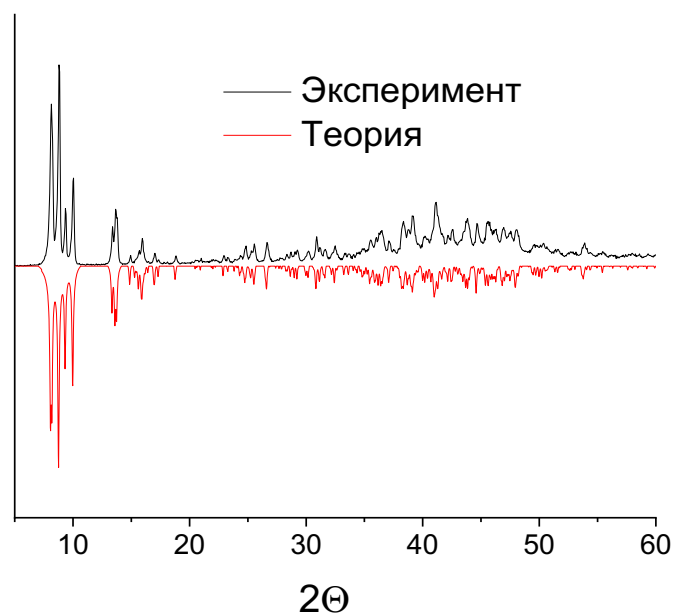


Рис. П16. Дифрактограмма для $\text{TBA}_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$.

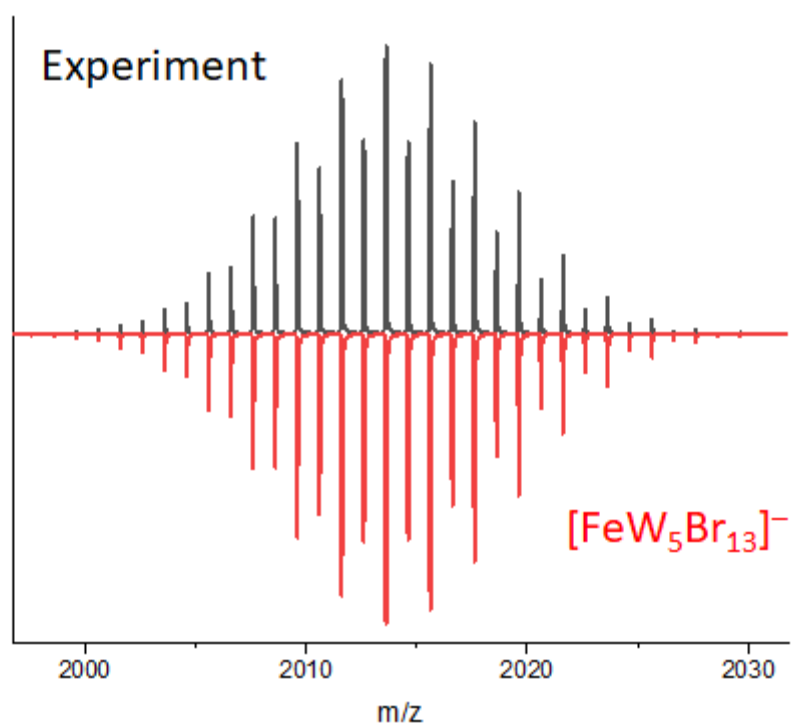


Рис. П17. Масс-спектр примеси в ацетонитриле, полученной при выделении из третьей фракции после колоночной хроматографии с хлористым метиленом, основной пик хорошо описывается формулой $[\text{FeW}_5\text{Br}_{13}]^-$.

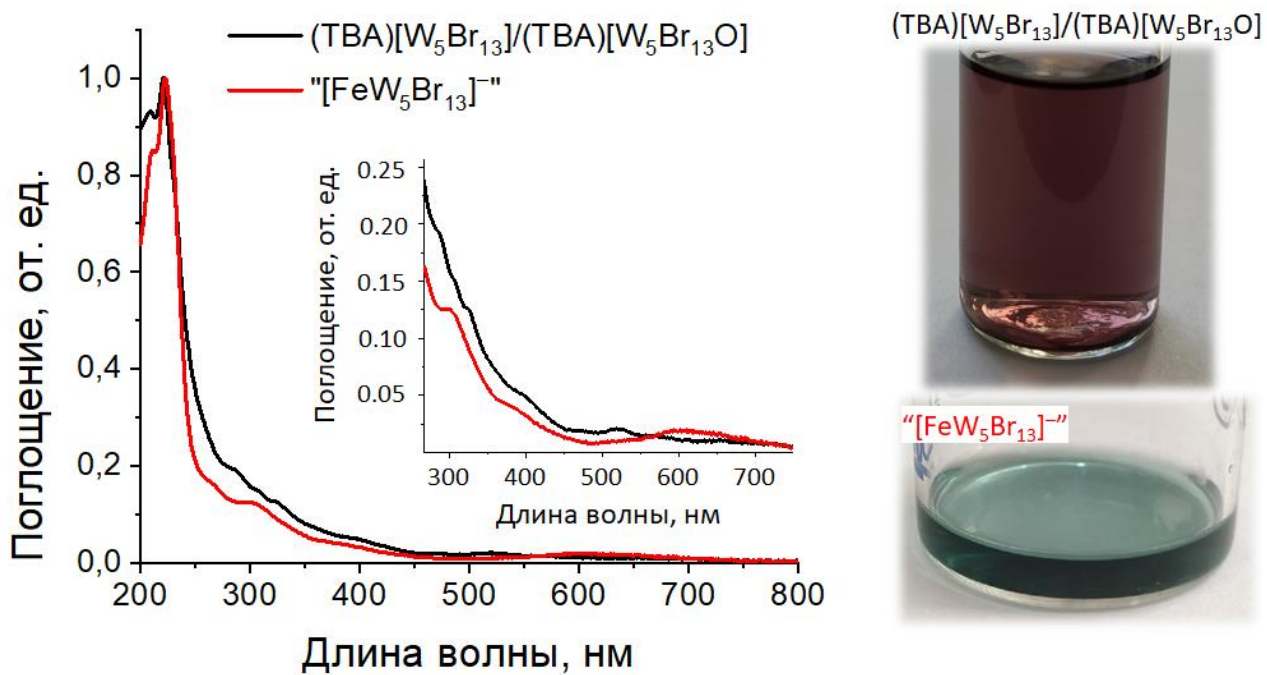


Рис. П18. Электронные спектры поглощения для веществ из второй и третьей фракций из реакционной смеси после колоночной хроматографии. (TBA)[W₅Br₁₃]/(TBA)[W₅Br₁₃O] (черный), "[FeW₅Br₁₃]"⁻ (красный).

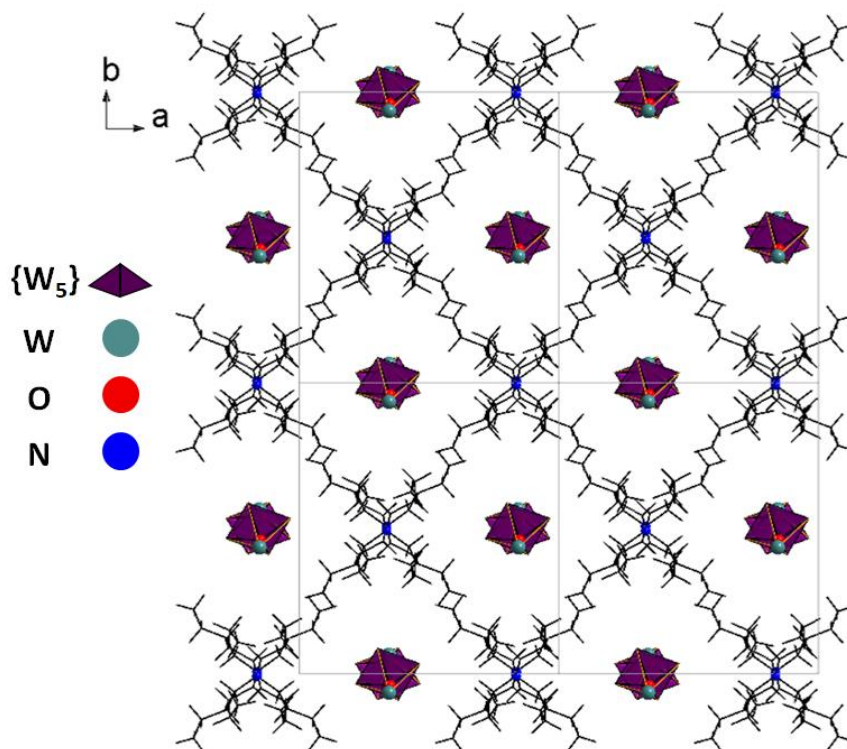


Рис. П19. Фрагмент структуры (8) в плоскости *ab*, бромидные лиганды опущены для ясности.

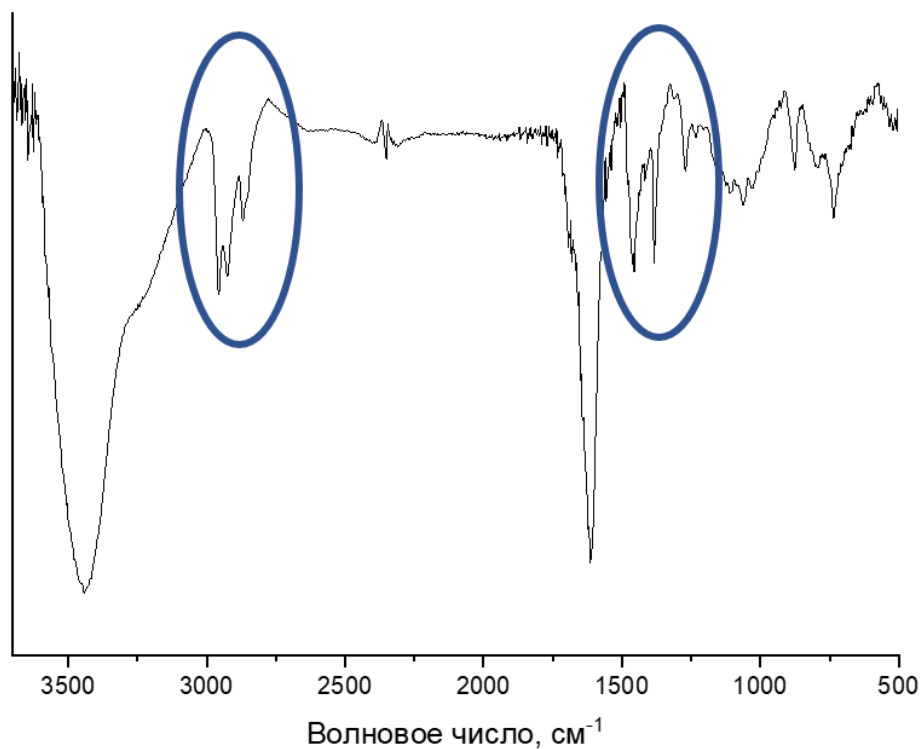


Рис. П20. ИК-спектр желтого порошка, который образуется в результате реакции $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ и нитрата серебра, предположительно $(TBA)_{2-x}Ag_x[W_6Br_{14}]$ ($x \approx 1,4$). Овалами выделены валентные и деформационные колебания связей C–H.

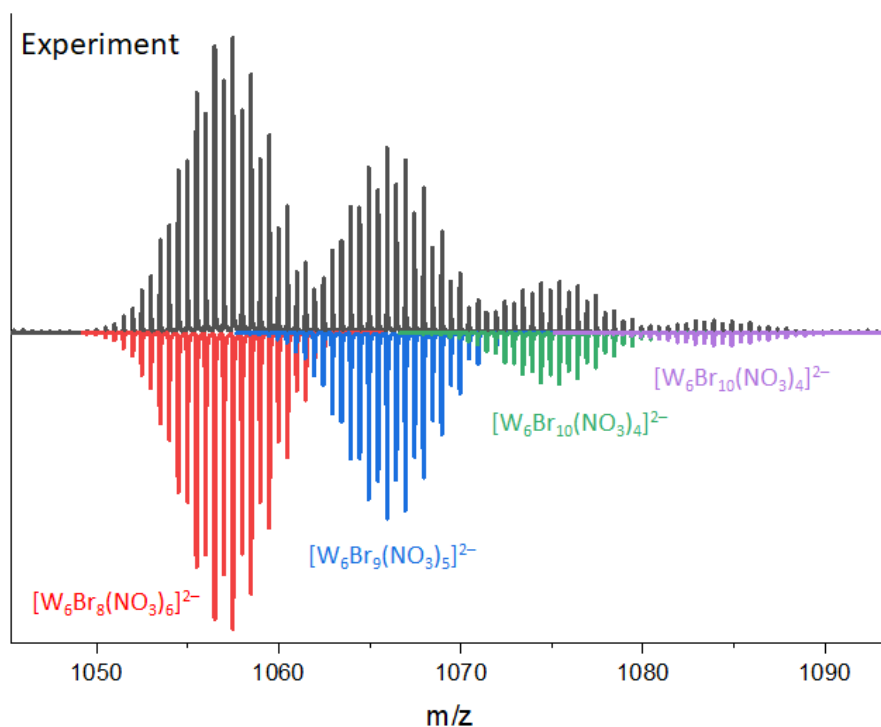


Рис. П21. Масс-спектр в ацетонитриле для продукта, полученного в результате реакции $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ с 7 экв. нитрата серебра. Видны формы $(TBA)_2[W_6Br_{14-x}(NO_3)_x]$ ($x = 4 - 6$).

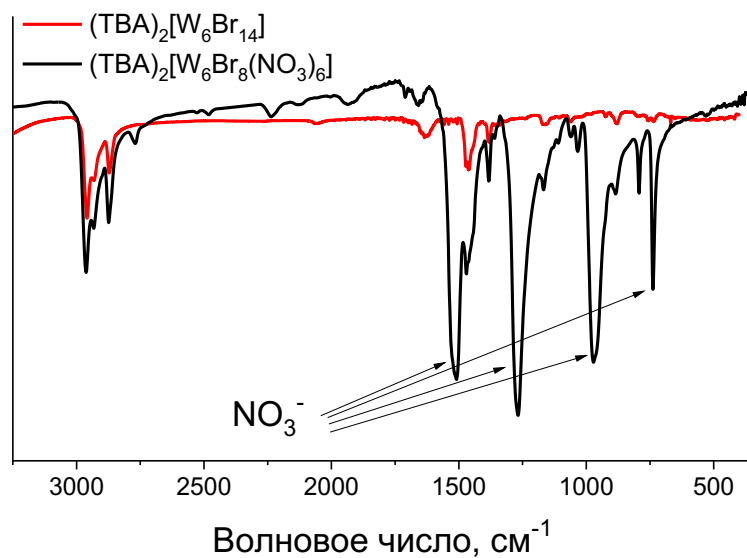


Рис. П22. ИК-спектры (TBA)₂[W₆Br₁₄] (красный) и (TBA)₂[W₆Br₈(NO₃)₆] (черный) в KBr.

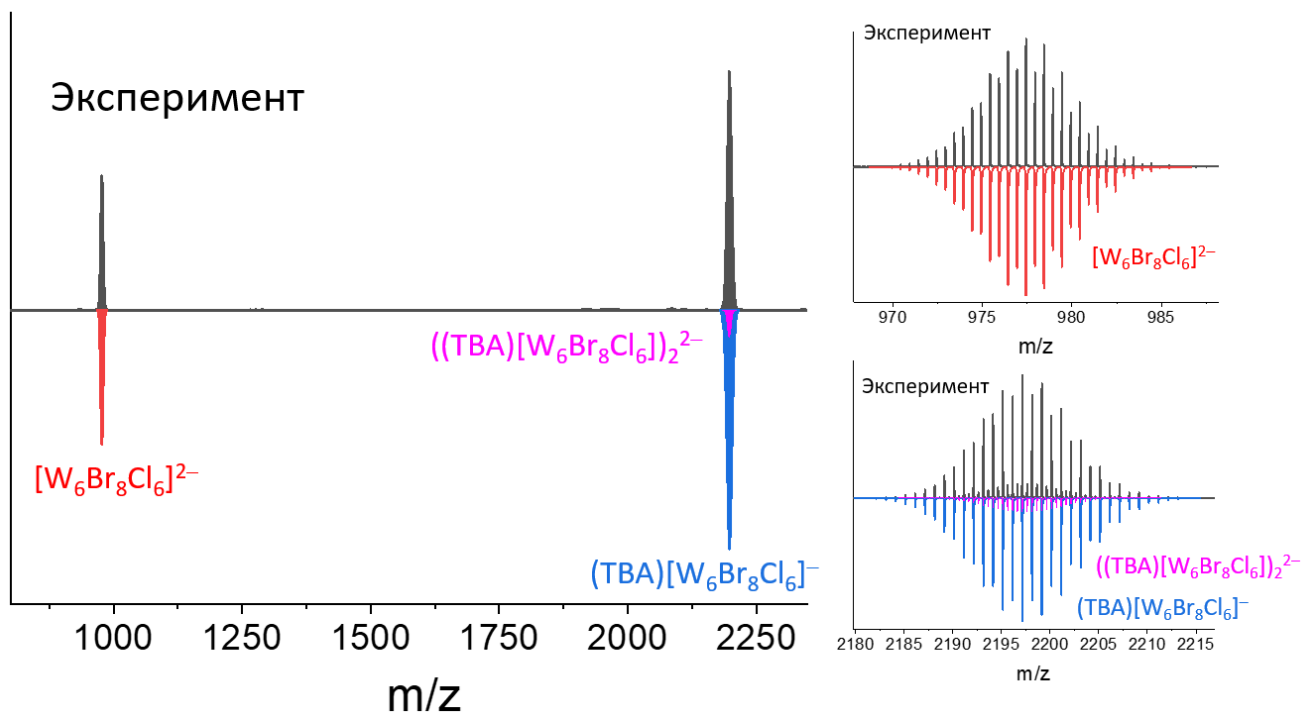


Рис. П23. Масс-спектр (TBA)₂[W₆Br₈Cl₆] в ацетонитриле.

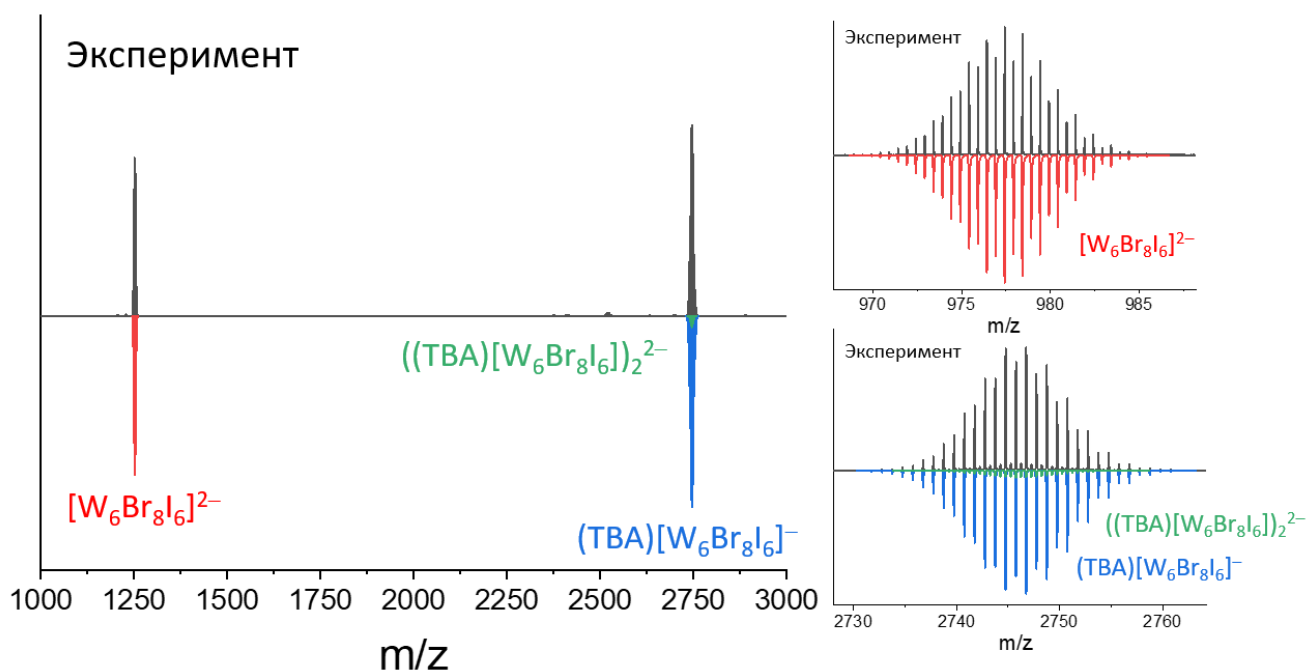


Рис. П24. Масс-спектр $(TBA)_2[W_6Br_8I_6]$ в ацетонитриле.

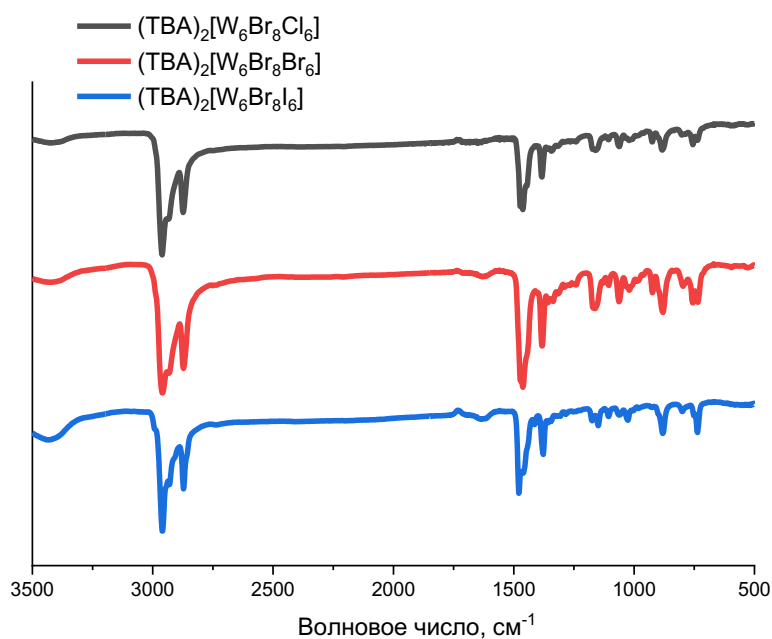


Рис. П25. ИК-спектры в КВг для $(TBA)_2[W_6Br_8Cl_6]$ (черный), $(TBA)_2[W_6Br_8Br_6]$ (красный) и $(TBA)_2[W_6Br_8I_6]$ (синий).

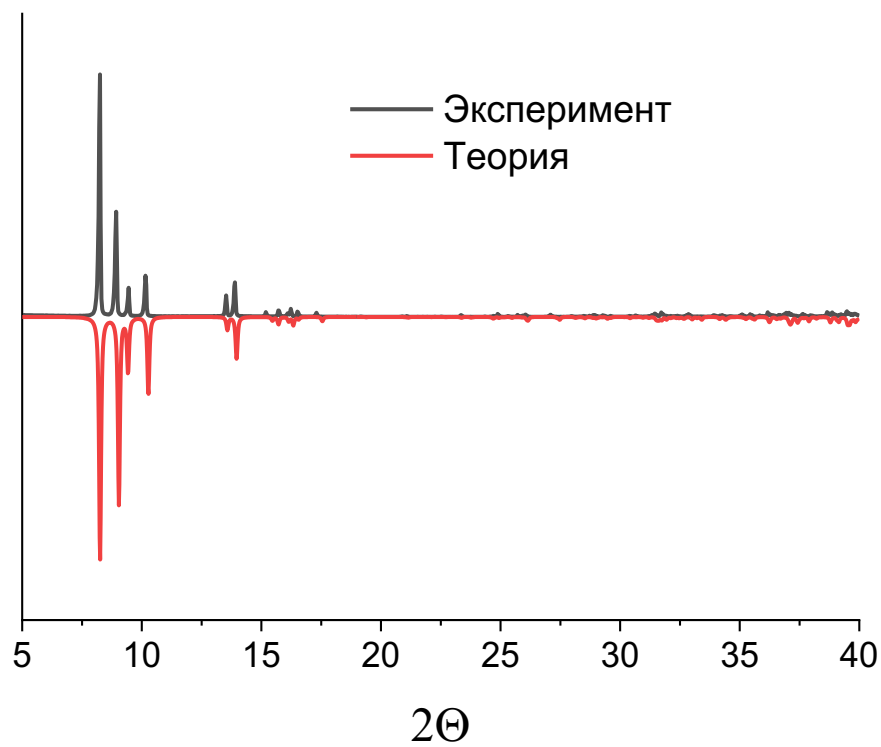


Рис. П26. Экспериментальная дифрактограмма для $\text{TBA}_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ в сравнении с теоретической.

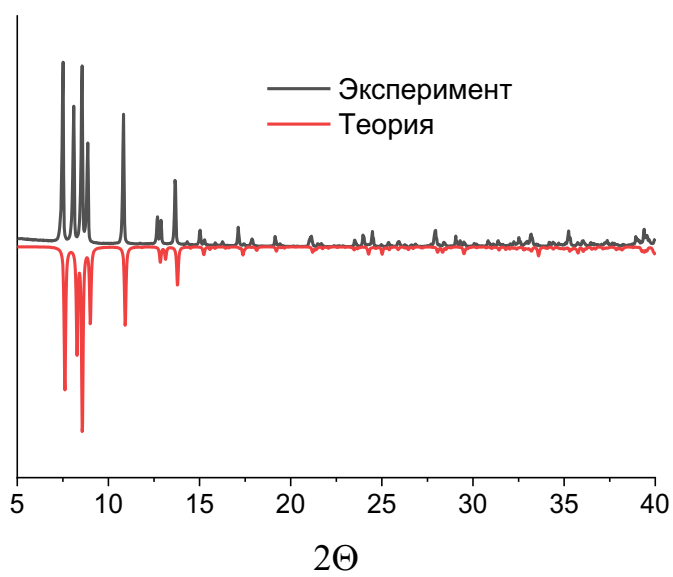


Рис. П27. Экспериментальная дифрактограмма для $\text{TBA}_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ в сравнении с теоретической.

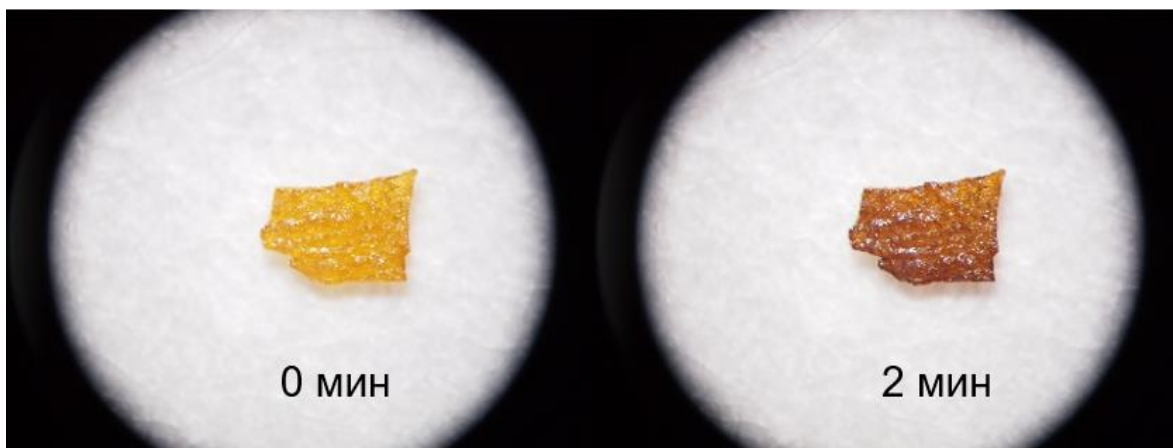


Рис. П28. Изменение цвета $(TBA)_2[W_6Br_8(NO_3)_6]$ при облучении светом длиной волны 365 нм.

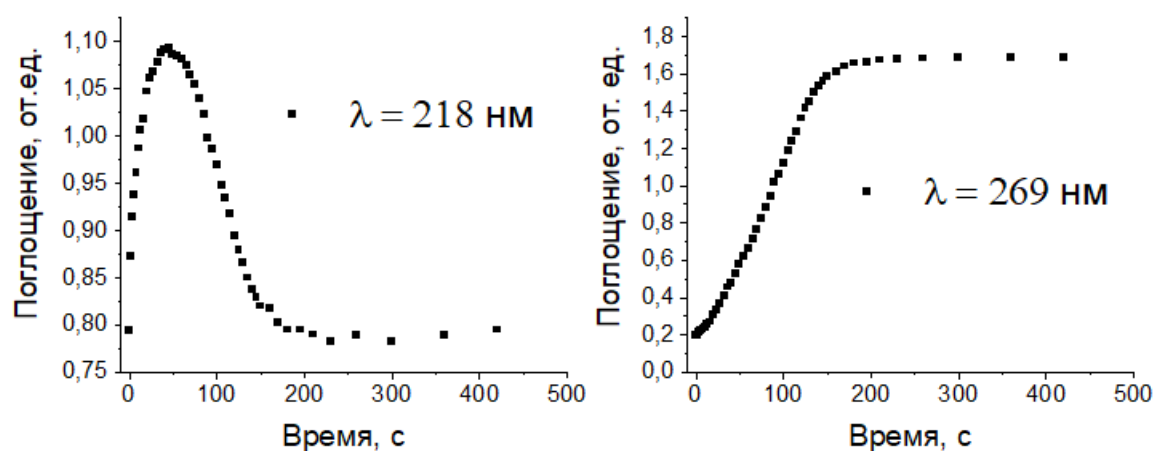


Рис. П29. Изменение поглощения на 218 нм (слева) и на 269 нм (справа) в течение облучения светом 365 нм ацетонитрильного раствора $(TBA)_2[W_6Br_8(NO_3)_6]$.

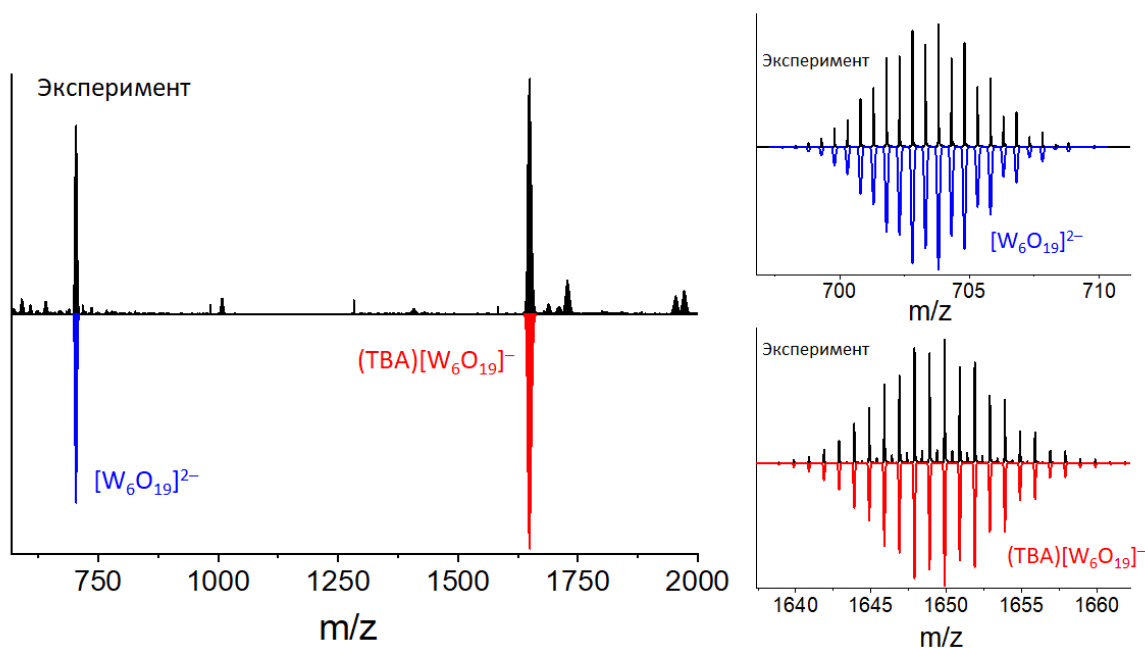


Рис. П30. Масс-спектр ацетонитрильного раствора $(TBA)_2[W_6Br_8(NO_3)_6]$ после облучения светом 365 нм в течение 35 минут.

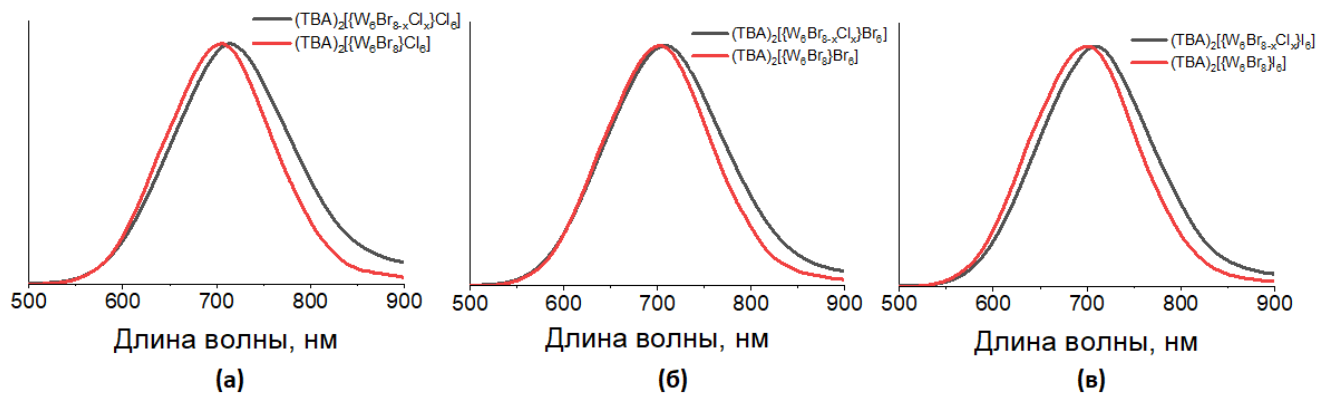


Рис. П31. Спектры люминесценции чистых соединений $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ (красный) и их аналогов, содержащих хлор в ядре $(TBA)_2\{W_6Br_{8-x}Cl_x\}Y_6$ ($x < 1$) (черный) для $Y = Cl$ (а), Br (б), I (в).

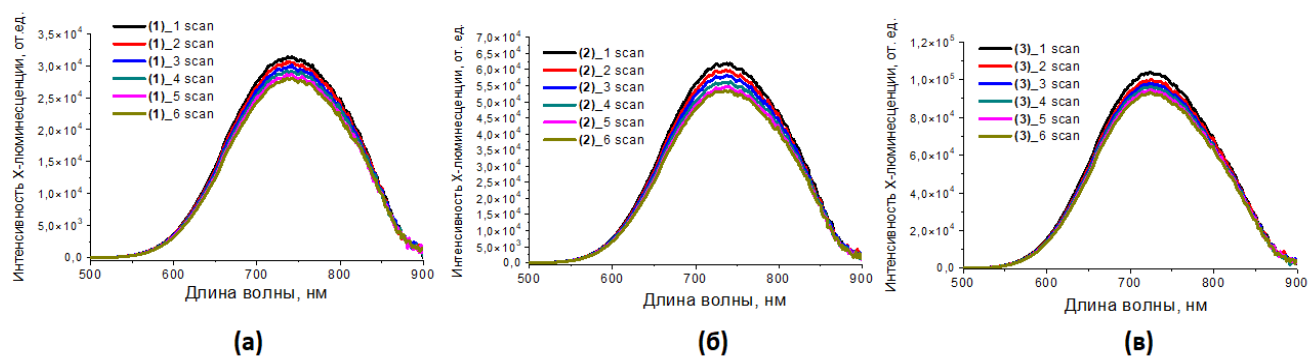


Рис. П32. Спектры рентген-индуцированной люминесценции $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ для $Y = Cl$ (а), Br (б), I (в), шесть сканов по 18 минут каждый.

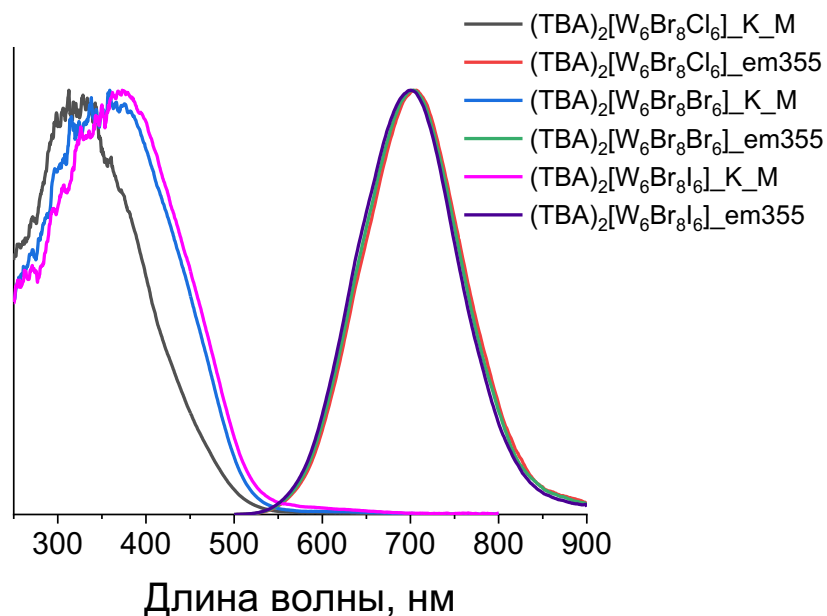


Рис. П33. Нормализованные спектры поглощения (отражение, преобразованное по функции Кубелки-Мунку) для порошков $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ $Y = Cl$ (черный), Br (синий), I (розовый), нормализованные спектры люминесценции для $Y = Cl$ (красный), Br (зеленый), I (фиолетовый).

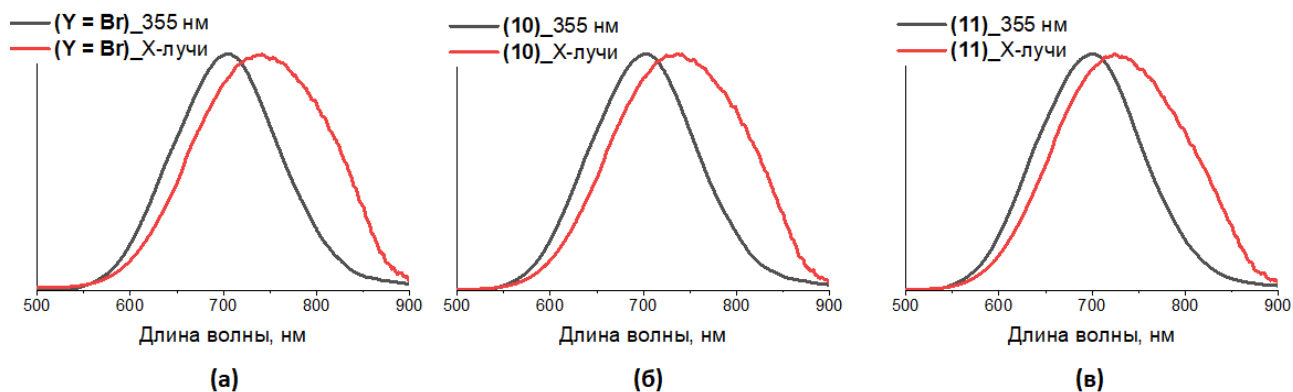


Рис. ПЗ4. Спектры фотолюминесценции (черный) и рентген-индуцированной люминесценции (красный) для $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$, где $Y = Cl$ (а), Br (б), I (в).

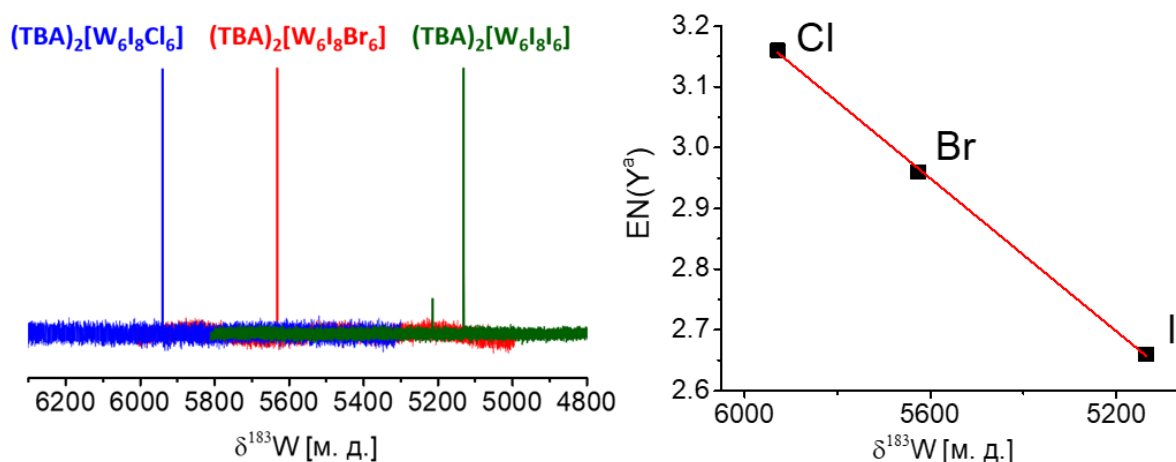


Рис. ПЗ5. Экспериментальные спектры ЯМР ^{183}W для $(TBA)_2[W_6I_8X_6]$ ($X = Cl, Br, I$) в $DMCO-d_6$ (слева), зависимость $\delta(^{183}W)$ от электроотрицательности внешнего лиганда $EN(Y^a)$ (справа).

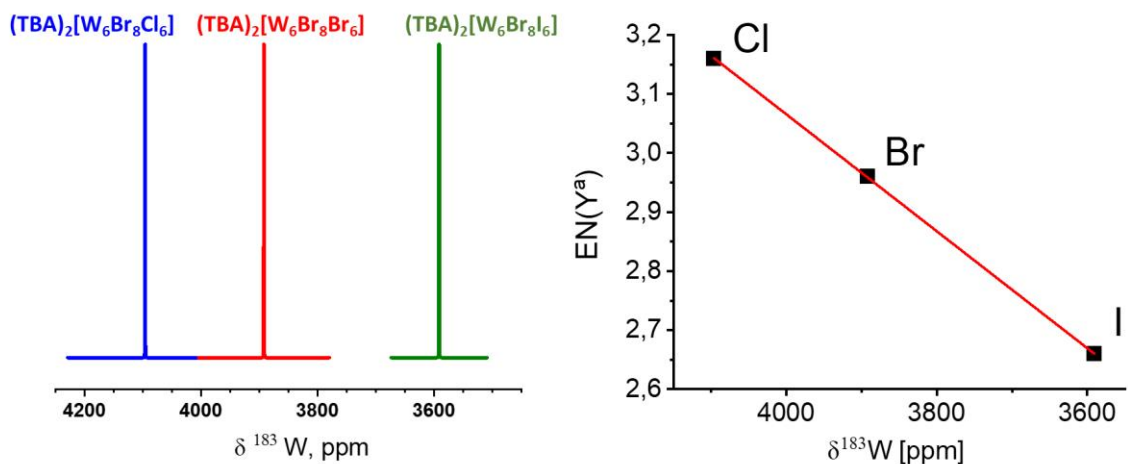


Рис. ПЗ6. Рассчитанные ^{183}W ЯМР спектры в $DMCO-d_6$ для $(TBA)_2[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl, Br, I$) (слева), график $\delta(^{183}W)$ от значения электроотрицательности для терминального лиганда $EN(Y^a)$ (справа).

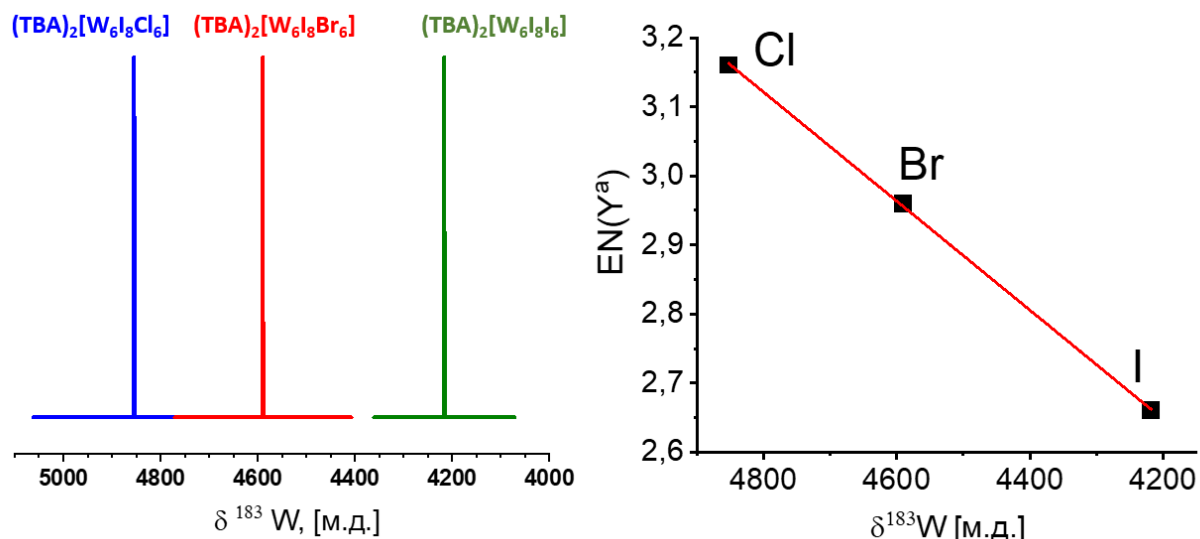


Рис. П37. Расчетные спектры ЯМР ^{183}W для $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в DMCO-d_6 (слева), зависимость $\delta(^{183}\text{W})$ от электроотрицательности внешнего лиганда $\text{EN}(\text{Y}^a)$ (справа).

Таблица Пб.

Расчитанные оптимизированные расстояния $\text{W}-\text{W}$, $\text{W}-\text{Br}^i$ и $\text{W}-\text{Br}^a$ (Å) для $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) vs средние длины связей (Å) из данных PCA

		$[\text{W}_6\text{X}_8\text{Cl}_6]^{2-}$		$[\text{W}_6\text{X}_8\text{Br}_6]^{2-}$		$[\text{W}_6\text{X}_8\text{I}_6]^{2-}$	
		эксперимент	расчёт	эксперимент ^a	расчёт	эксперимент	расчёт
X = Br	W-W	2,633(5)	2,649	2,635(7)	2,650	2,637(5)	2,654
	W-Br ⁱ	2,624(5)	2,612	2,628(9)	2,657	2,615(1)	2,652
	W-Y ^a	2,443(6)	2,476 2,443(6)	2,587(1)	2,632	2,785(7)	2,849 2,785(7)
X = I	W-W	2,6655	2,6725	2,6662	2,6737	2,6710	2,6769
	W-I ⁱ	2,8071	2,8462	2,8057	2,8395	2,7935	2,8351
	W-Y ^a	2,452	2,5082	2,6119	2,6712	2,8379	2,8976

^aZietlow T. C., Schaefer W. P., Sadeghi B., Hua N., Gray H. B.. Hexanuclear tungsten cluster structures: tetradecachlorohexatungstate (2-), tetradecabromohexatungstate (2-), and tetradecaiodohexatungstate (2-) relevance to unusual emissive behavior // Inorg. Chem. – 1986. – V. 25, No. 13. – P. 2195–2198.

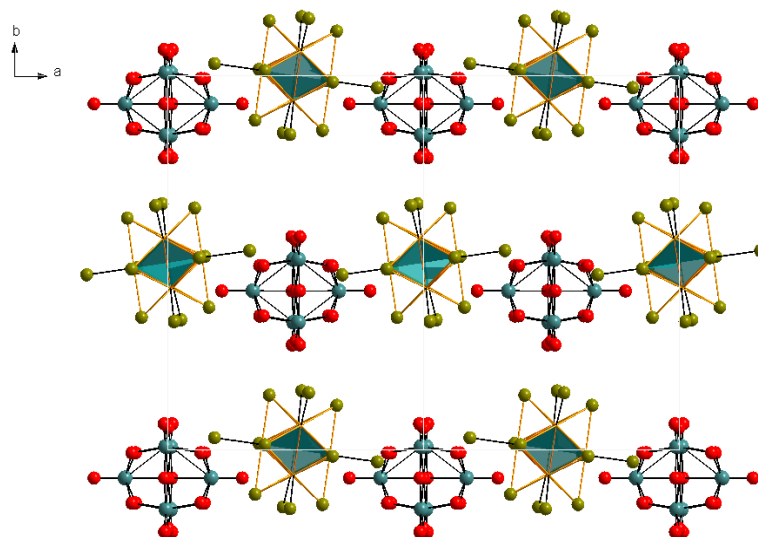


Рис. П38. Фрагмент структуры $(TBA)_4[W_6Br_{14}][W_6O_{19}]$ в плоскости ab , тетрабутиламмониевые катионы опущены для ясности.

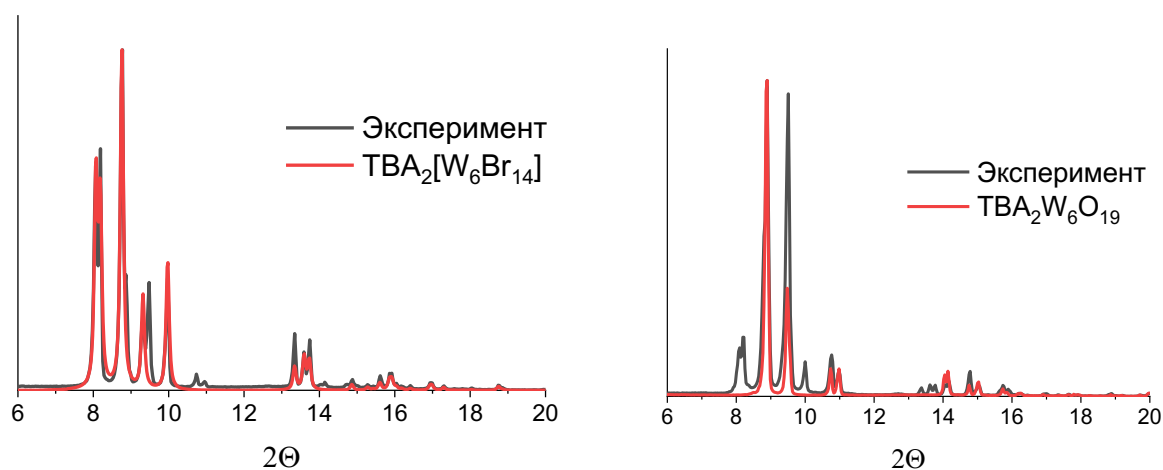


Рис. П39. Дифрактограммы для желтых кристаллов (*слева*) и бесцветного порошка (*справа*), полученных в результате нагревания $(TBA)_2[W_6Br_8(NO_3)_6]$ в ДМСО, в сравнении с теоретическими дифрактограммами $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ и $(TBA)_2[W_6O_{19}]$, соответственно.

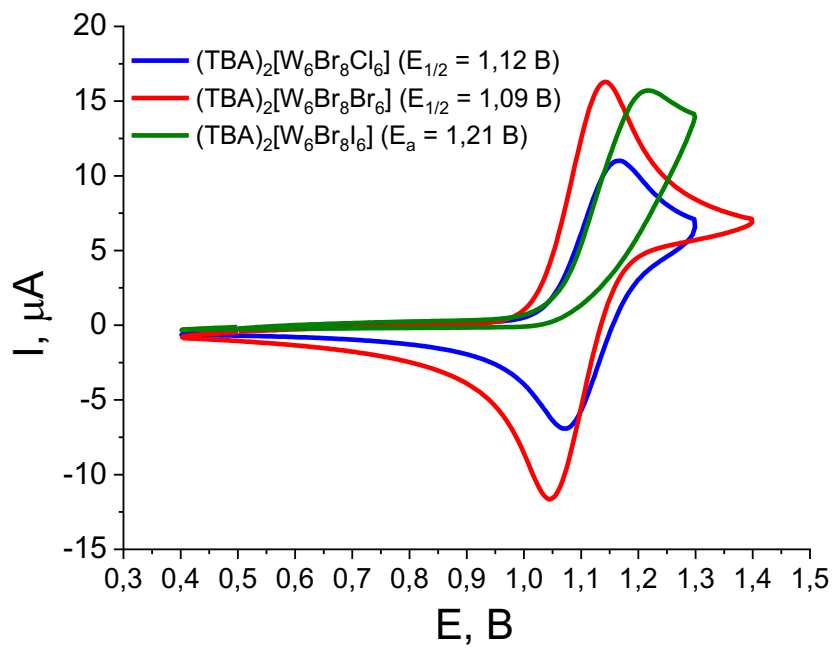


Рис. П40. Кривые ЦВА для комплексов (ТВА)[W₆Br₈Y₆] (Y = Cl⁻, Br⁻, I⁻) в ацетонитриле, ТВАВF₄ 0,1 М (в этих условиях $E_{1/2}(\text{Fc}_{0/+}) = 0,46$ В).

Кластерные комплексы (13) - (16)

Таблица П7.

Основные кристаллографические характеристики для (13) - (16) и детали рентгеноструктурного эксперимента

	(13)	(14)·CH ₃ CN	(14a)	(15)	(16)·2CH ₃ CN
Эмпирическая формула	C ₁₆ H ₃₆ Br ₈ Cl ₆ NW ₆	C ₁₈ H ₃₉ Br ₁₄ N ₂ W ₆	C ₁₆ H ₃₆ Br ₁₄ NW ₆	C ₁₆ H ₃₆ Cl ₆ I ₈ NW ₆	C ₈ H ₁₂ Br ₁₂ N ₄ W ₆
Молекулярная масса	2197,54	2505,35	2464,30	2573,46	2226,24
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр,гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>m</i>
Температура, К	150 (2)	150 (2)	150(2)	150 (2)	150 (2)
<i>a</i> , Å	13,9217(12)	10,3006(8)	10.4322(6)	10,6701(11)	11,6356(12)
<i>b</i> , Å	19,1718(14)	11,5800(10)	11.3052(7)	10,8006(13)	14,5311(13)
<i>c</i> , Å	32,034(3)	18,1886(18)	17.7394(10)	18,311(2)	9,2906(9)
α , °	105,274(3)	81,454(3)	88.713(2)	85,577(3)	
β , °	90,625(3)	85,727(3)	77.140(2)	81,500(3)	100,319(4)
γ , °	108,862(3)	83,254(3)	80.667(2)	81,549(3)	
<i>V</i> , Å ³	7761,7(11)	2127,0(3)	2012.5(2)	2061,0(4)	1545,4(3)
<i>Z</i>	8	2	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3,761	3,912	4,067	4,147	4,784
μ , мм ⁻¹	26,375	29,325	30,989	23,069	37,760
Размер кристалла, мм ³	0,11 × 0,04 × 0,02	1,40 × 0,90 × 0,70	0,1 × 0,06 × 0,04	0,22 × 0,10 × 0,02	0,18 × 0,21 × 0,45
Диапазон θ , °	2,65 – 54,234	1,98 – 28,74	4,058 – 54,206	1,126 – 29,637	2,23 – 31,50
Диапазон индексов	$-17 \leq h \leq 17$ $-24 \leq k \leq 24$ $-40 \leq l \leq 41$	$-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-24 \leq l \leq 24$	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-22 \leq l \leq 22$	$-13 \leq h \leq 14$ $-15 \leq k \leq 14$ $-25 \leq l \leq 25$	$-17 \leq h \leq 17$ $-18 \leq k \leq 21$ $-13 \leq l \leq 13$
Измеренных отражений/независимых (<i>R</i> _{int})	79601 / 34077 (0,0526)	28103 / 10957 (0,0431)	22444 / 8824 (0,0559)	19656 / 11340 (0,0288)	14689 / 2667 (0,0455)
Данные/ограничения/параметры	34077 / 66 / 1333	10957 / 0 / 366	8824 / 36 / 338	11340 / 0 / 338	2667 / 18 / 92
Значение <i>S</i> -фактора по <i>F</i> ²	1,012	1,038	1,019	1,134	1,061
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0458, 0,0872	0,0328, 0,0716	0,0472, 0,0899	0,0533, 0,1791	0,0245, 0,0489
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0,0813, 0,1005	0,0418, 0,0740	0,0853, 0,1089	0,0621, 0,1891	0,0441, 0,0523
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$, eÅ ⁻³	1,76, -1,64	2,022, -2,162	2,83, -3,02	6,142, -6,202	1,836, -1,219

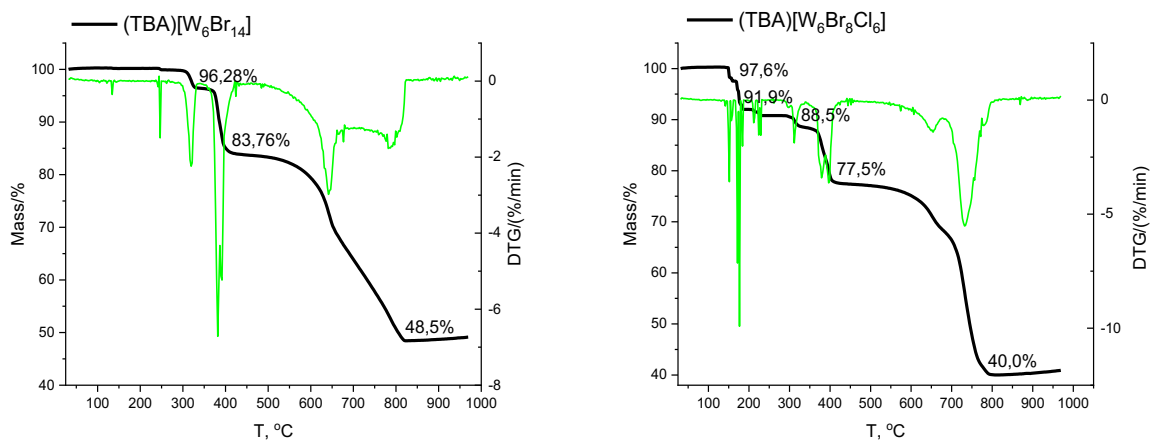


Рис. П41. Данные ТГА для (ТВА) $[W_6Br_8Y_6]$ (Y = Cl, Br).

Таблица П8.

Длины связей для 23 и 24 электронных кластерных комплексов

	(TBA) $_2[W_6Br_8Cl_6]$	(TBA) $[W_6Br_8Cl_6]$	(TBA) $_2[W_6Br_{14}]^*$	(TBA) $[W_6Br_{14}]$	(TBA) $_2[W_6I_8Cl_6]$	(TBA) $[W_6I_8Cl_6]$
W-W	2,628-2,638	2,641-2,664 (+0,013+0,026)	2,630-2,643	2,641-2,665 2,649** (+0,011+0,022)	2,658-2,668	2,670-2,694 (+0,012+0,026)
W-Brⁱ	2,603-2,638	2,616-2,631 (+0,013-0,007)	2,610-2,638	2,598-2,624 2,613** (-0,012-0,014)	2,796-2,814	2,780-2,818 (-0,016+0,004)
W-Y^a	2,437-2,447	2,415-2,429 (-0,022-0,018)	2,586-2,588	2,542-2,553 2,538** (-0,044-0,035)	2,440-2,464	2,438-2,444 (-0,002-0,020)

*Zietlow T. C., Schaefer W. P., Sadeghi B., Hua N., Gray H. B.. Hexanuclear tungsten cluster structures: tetradecachlorohexatungstate (2-), tetradecabromohexatungstate (2-), and tetradecaiodohexatungstate (2-) relevance to unusual emissive behavior // Inorg. Chem. – 1986.– V. 25, No. 13. – P. 2195–2198.;
 **Среднее значение для $[(Ph_3P)_2N]W_6Br_{14}$: Zietlow T. C., Schaefer W. P., Sadeghi B., Nocera D. G., Gray H. B. Preparation and properties of bis(triphenylphosphine)iminium tetradecabromohexatungstate // Inorg Chem. – 1986. – V. 25, No. 13. – P. 2198–2201.

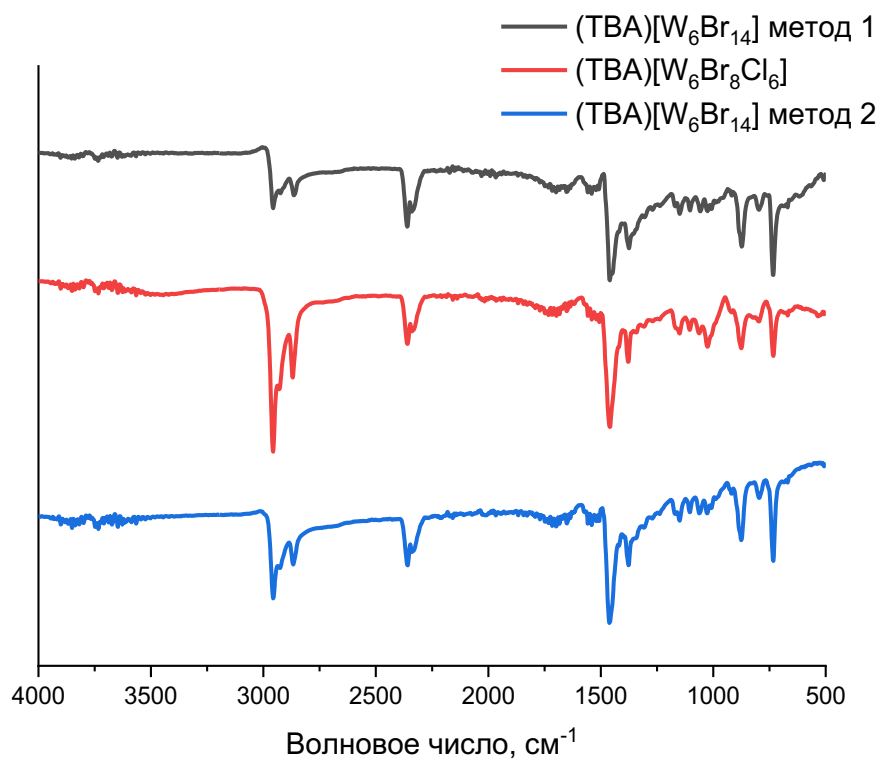


Рис. П42. ИК-спектры для $(\text{TBA})[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) полученные на приставке НПВО.

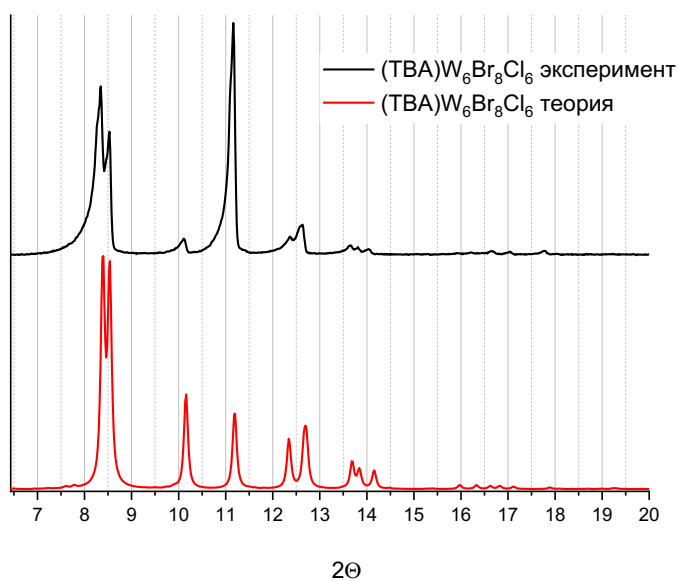


Рис. П43. Дифрактограмма для $(\text{TBA})[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ в сравнении с теоретической.

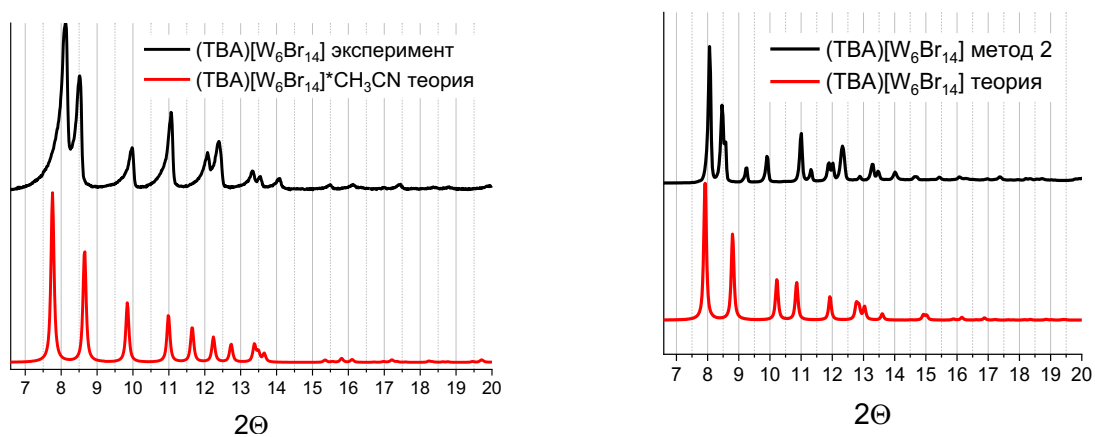


Рис. П44. Дифрактограммы для $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$, по методу 1 (слева) и по методу 2 (справа), в сравнении с теоретической.

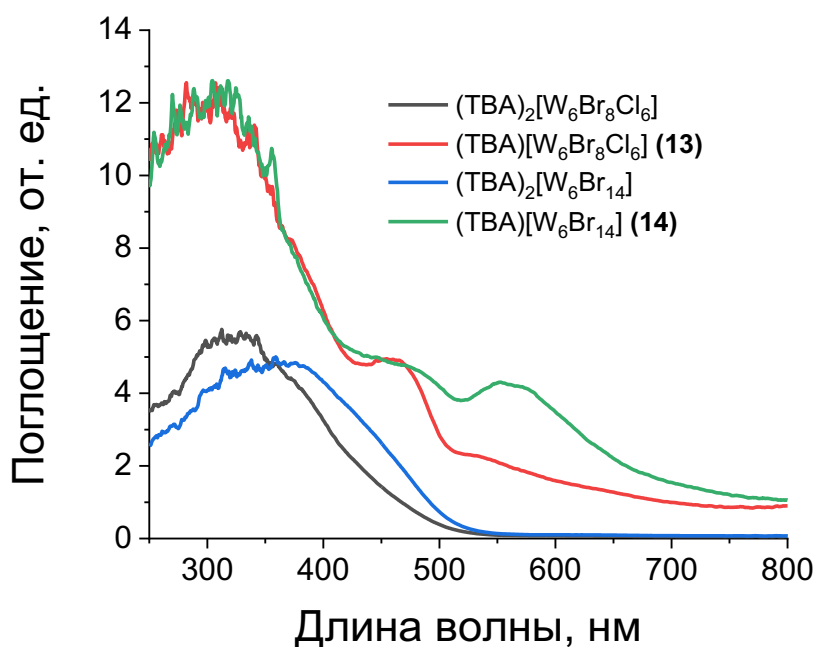


Рис. П45. Спектры поглощения для твердого тела (отражение, переведенное по формуле Кубелка-Мунка) для окисленных комплексов $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) в сравнении с 24-электронными комплексами.

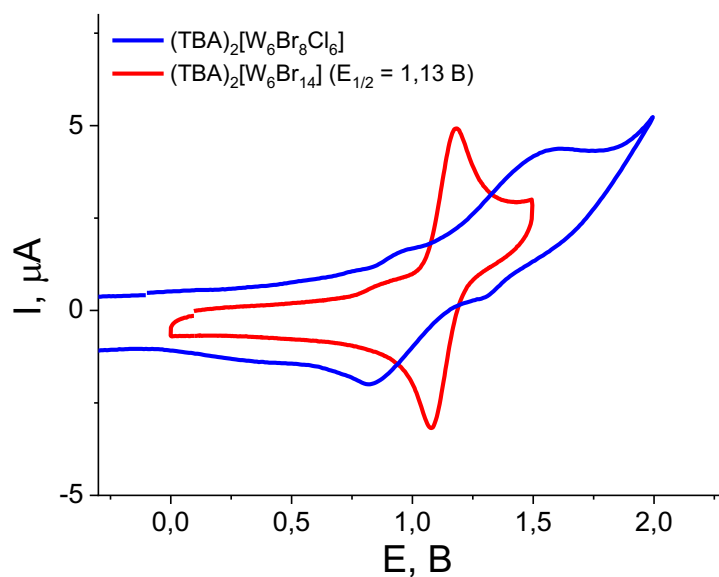


Рис. П46. Кривые ЦВА для комплексов $(TBA)[W_6Br_8Y_6]$ ($Y = Cl^-, Br^-$) смеси этиленкарбоната и пропиленкарбоната 1 к 1 по молям.

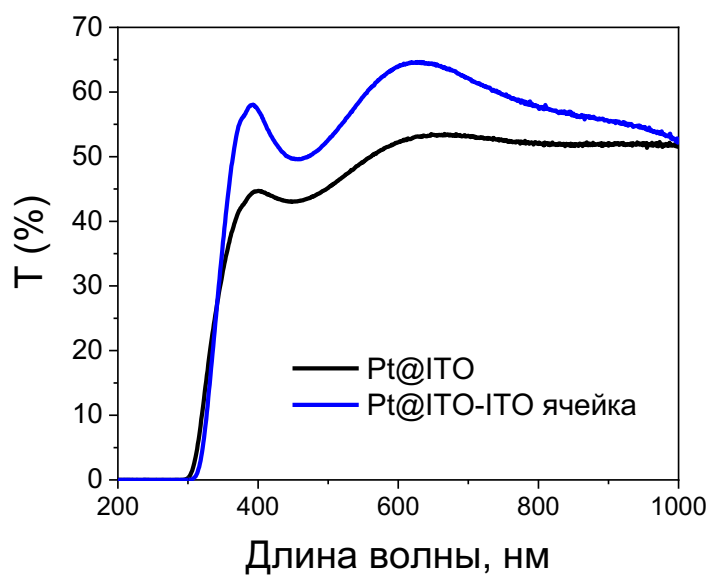


Рис. П47. Спектры пропускания стеклянной ячейки Pt@ITO-ITO и электрода Pt@ITO.

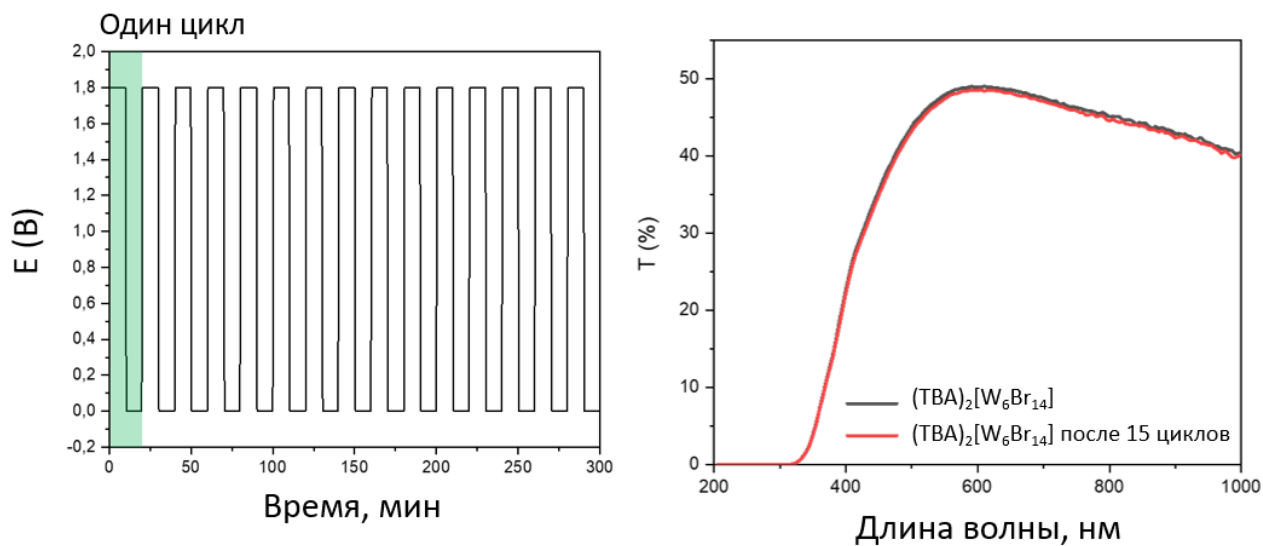


Рис. П48. Обратимость процесса в течение 15 циклов (слева). Спектры пропускания ячейки до (черный) и после 15 циклов (красный) (справа).