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

На правах рукописи

КОНОВАЛОВ Дмитрий Игоревич

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ С ЛИГАНДАМИ АЗОЛЬНОГО РЯДА

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук Шестопалов Михаил Александрович

Новосибирск – 2023

UI JIADJILIIII

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ4
ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР12
1.1.Кластерные соединения рения12
1.2. Реакционная способность октаэдрических кластерных комплексов рения13
1.2.1. Кластерные комплексы с лигандами, координированными донорным атомом,
принадлежащим к 14 группе14
1.2.2. Кластерные комплексы с лигандами, координированными донорным атомом,
принадлежащим 15 группе17
1.2.3. Кластерные комплексы с лигандами, координированными донорным атомом,
принадлежащим 16 группе
1.2.4. Кластерные комплексы с лигандами, координированными донорным атомом,
принадлежащим 17 группе
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
2.1 Измерительные приборы
2.2 Кластерные комплексы
2.2.1. Синтез кластерных комплексов с пиразолом
2.2.2. Синтез кластерных комплексов с 3-метилпиразолом40
2.2.3. Синтез кластерных комплексов с 3,5-диметилпиразолом
2.2.4. Синтез кластерных комплексов с имидазолом
2.2.5. Синтез кластерных комплексов с бензимидазолом
2.2.6. Синтез кластерных комплексов с 1,2,3-триазолом
2.2.7. Синтез кластерных комплексов с 1,2,4-триазолом
2.2.8. Синтез кластерных комплексов с бензотриазолом
2.3. Биологические исследования
2.3.1. Клеточные культуры
2.3.2. Оценка цитотоксичности, МТТ-тест
2.3.3. Оценка клеточного проникновения, проточная цитофлуориметрия (FACS)
2.3.4. Оценка клеточного проникновения, конфокальная лазерная сканирующая
микроскопия (КЛСМ)49
2.3.5. Флуоресцентное титрование
ГЛАВА З. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ
3.1 Взаимодействие кластерных комплексов с пиразолом и его производными52

3.1.1 Кластерные комплексы с пиразолом.	52
3.1.2 Кластерные комплексы с 3-метилпиразолом	57
3.1.3 Кластерные комплексы с 3,5-диметилпиразолом	60
3.2 Взаимодействие кластерных комплексов с имидазолом и бензимидазолом	66
3.2.1 Кластерные комплексы с имидазолом	66
3.2.2 Кластерные комплексы с бензимидазолом.	71
3.3 Взаимодействие кластерных комплексов с 1,2,3- и 1,2,4-триазолами и бенз	отриазолом.
	80
3.3.1 Кластерные комплексы с 1,2,3-триазолом.	80
3.3.2 Кластерные комплексы с 1,2,4-триазолом.	85
3.3.3 Кластерные комплексы с бензотриазолом.	88
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
ВЫВОДЫ	99
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	100
БЛАГОДАРНОСТИ	117
ПРИЛОЖЕНИЕ	118

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АФК активные формы кислорода
- БЭТ модель Брунауэра-Эммета-Теллера
- ДМСО или DMSO диметилсульфоксид
- ДМФА или DMF N, N-диметилформамид
- ИК инфракрасное излучение
- КЛСМ конфокальная лазерная сканирующая микроскопия
- МОКП металл-органический координационный полимер
- МТТ 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолийбромид
- РСА рентгеноструктурный анализ
- РФА рентгенофазовый анализ
- ТГФ или THF тетрагидрофуран
- Трис *трис*(гидроксиметил)аминометан
- ФДТ фотодинамическая терапия
- ЦВА циклическая вольтамперометрия
- ЭДС энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ЯМР ядерный магнитный резонанс
- 1H-BTA или btrzH 1,2,3-бензотриазол
- 3-МергН 3-метилпиразол
- 3,5-Ме2ргН или Ме2ргН 3,5-диметилпиразол
- 4,4'-bpy 4,4'-бипиридин
- ВТА или btrz 1,2,3-бензотриазолат
- BimzH бензимидазол
- Ви бутил
- CRL-4025 иммортализованные клетки фибробластов человека

dpph-1,2-бис(дифенилфосфин)гексан

ESI-MS - (electrospray ionization mass spectrometry) электроспрей масс-спектрометрия

Et – этил

HeLa – клетки карциномы шейки матки человека

Нер-2 – клетки карциномы гортани человека

HMBC – (Heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy) гетероядерная многосвязная корреляционная спектроскопия

Н2РуТ3Р – 5-(4-пиридил)-10,15,20-тритолуолтриптофан

HSQC – (Heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy) гетероядерная одноквантовая корреляционная спектроскопия

IMes – 1,3-бис(диметил)-имидазол-2-илиден

imzH – имидазол

imz – имидазолат

Ме-метил

OTs – тозилат

PBS – (phosphate buffered saline) фосфатно-солевой буфер

Ph-фенил

рру – 4-фенилпиридин

ру – пиридин

РуВr – пиридин-4-илметил 2-бромо-2-метилпропаноат

Руг – пиразин

pz – пиразол

SIMes – 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-4,5-дигидро имидазол-2-илиден

ТВР – 4-третбутилпиридин

trz – триазолат

trzH – триазол

введение

Актуальность работы

Октаэдрические кластерные комплексы рения изучаются уже более четырех десятилетий, а вектор публикуемых исследований в последнее время смещается в сторону работ, описывающих направленное получение соединений, которые будут выступать в качестве активных агентов для различных применений, или получение материалов на их основе. Интерес исследуемым объектам обуславливается такими свойствами кластеров, как яркая к люминесценция в красной и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра [1, 2], способность фотосенсибилизировать процесс генерации активных форм кислород (АФК) [3], высокая рентгеноконтрастность [4-6], обратимые окислительно-восстановительные переходы в узком окне потенциалов [7, 8]. В частности, в литературе описывается синтез кластерных комплексов с лигандами, способными участвовать в процессе полимеризации полиметилметакрилата, что позволяет получить материал, обладающий свойствами полимера (пластичность, прозрачность) и кластерных комплексов (люминесценция,) [9]. С другой стороны, октаэдрические кластерные комплексы, в которых в качестве лигандов выступают цианиды, могут быть использованы в качестве рентгеноконтрастных веществ, благодаря высокой локальной концентрации тяжелых атомов и их высокой реакционной инертности [5, 6]. Дальнейший подбор лигандного окружения кластерных комплексов позволил получить менее токсичные соединения, более пригодные для применения в качестве рентгеноконтрастных агентов [4]. Помимо этого, кластерные комплексы рения обладают способностью фотосенсибилизировать процесс генерации АФК, что позволяет рассматривать их в качестве агентов для фотодинамической терапии онкозаболеваний (ФДТ) [3]. Таким образом, изменение лигандного окружения октаэдрических кластерных комплексов рения с целью варьирования свойств, в частности, растворимости, является актуальной темой исследования.

В свою очередь, одним из классов соединений, который находит широкое применение в различных областях медицины в качестве противогрибковых, анальгезирующих действующих веществ, является азолы (пятичленные гетероциклы, имеющие в цикле не менее двух гетероатомов). На момент начала работы над данным исследованием в литературе было описано всего два примера октаэдрических кластерных комплексов рения с лигандами азольного ряда [10, 11].

Таким образом, синтез и исследование новых октаэдрических кластерных комплексов рения с N-донорными лигандами азольного ряда, представляет интерес как с точки зрения изучения закономерностей фотофизических свойств от типа лиганда, так и с точки зрения изучения их поведения в различных средах, в том числе воде. А актуальность работы заключается в объединение объектов двух разных классов (кластерные комплексы и азолы), которое может привести к получению соединений с новыми свойствами.

Степень разработанности темы исследования

Октаэдрические кластерные комплексы рения исследуются с 1978 года и до сих пор работа в этой области является актуальной и продолжается в различных институтах по всему миру. В частности, одним из очагов изучения этих объектов является и всегда являлся ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. С момента открытия рениевых кластеров, основная часть исследований была направлена на изучение структурного и координационного разнообразия данных соединений, а также разработку методов синтеза. Стоит отметить, что опубликованная в 1999 году работа, описывающая способность данных комплексов люминесцировать, вызвала интерес научного сообществ к этим соединения, что привело к увеличению количества публикаций по данной тематике, а также смещение фокуса исследований от синтетического характера к более прикладному. В настоящий момент, все исследования посвященные этой теме можно разделить на три основных направления: 1) синтез новых октаэдрических кластерных комплексов рения и изучение их биологических, фотофизических и окислительно-восстановительных свойств, 2) получение материалов на основе этих соединений, а также 3) синтез координационных полимеров, в которых кластерное ядро, окруженное полидентантными лигандами, выполняло бы роль мостика, связывающего вторичные строительные блоки.

Основной целью большинства работ является изменение внешнего лигандного окружения кластерных комплексов. Согласно устоявшемуся мнению, замещение терминальных лигандов можно провести тремя основными методами: 1) синтез в органических растворителях, 2) синтез в воде и 3) синтез в расплаве пролиганда. В последнее время, именно последний метод приобрел популярность, благодаря характерным высоким выходам реакции, а также предсказуемому составу образующихся продуктов.

К моменту начала работы над данной диссертационной работой, биологические свойства кластерных комплексов были исследованы для небольшого количества соединений [3, 11–14]. А ряд водорастворимых кластерных комплексов с N-донорными органическими лигандами был представлен лишь соединениями с бензотриазолом [11]. Изменение лигандного окружения может влиять на свойства кластерных комплексов, в частности их стабильность, растворимость, а также в незначительной степени на фотофизические характеристики.

Целью диссертационной работы является синтез новых октаэдрических кластерных комплексов рения с N-донорными гетероциклическими лигандами азольного ряда, их характеризация набором физико-химических методов анализа и изучение свойств полученных соединений.

Для достижения поставленной цели, решались следующие задачи:

- Синтез новых октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими лигандами азольного ряда, а именно: пиразолом, 3-метилпиразолом, 3,5-диметилпиразолом, имидазолом, бенизмидазолом, 1,2,3- и 1,2,4-триазолом, а также 1,2,3-бензотриазолом;
- Подробная характеризация полученных соединений с использованием различных аналитических и спектроскопических методов анализа (РСА, РФА, ЯМР- и ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ и др.);
- Изучение люминесцентных свойств и определение фотофизических показателей (квантовый выход, времена жизни и положение максимума эмиссии люминесценции) для полученных соединений;
- Изучение растворимости в воде и исследование биологических свойств для водорастворимых кластерных комплексов (цитотоксичность, клеточное проникновение).

Научная новизна работы

В ходе выполнения диссертационной работы были получены серии новых октаэдрических кластерных комплексов с пиразолом и его метил-производными, с рядом лигандов на основе имидазола и триазола. Строение 18 из них было охарактеризовано с помощью рентгеноструктурного анализа. Было установлено, что кластерные катионные комплексы с имидазолом могут обратимо депротонироваться с образованием нейтральной формы кластерного комплекса. Впервые были получены каркасные полимеры, образованные за счет слабых взаимодействий между кластерными комплексами, в которых в качестве терминального лиганда выступал бензимидазол. Данные соединения обладают регулярной пористостью с площадью поверхности **БЭТ** (Брунауэра-Эммета-Теллера) равную 956 м²/см³ для кластерного комплекса [{Re₆Se₈}(BimzH)₆]Cl₂ (**BimzH** – бензимидазол). Впервые была показана возможность взаимодействия кластерных комплексов с молекулами ДНК, а также продемонстрировано, что соединения с 1,2,3- и 1,2,4-триазолом в качестве терминальных лигандов. Показана корреляция между прочностью связывания кластерного комплекса с молекулой ДНК и их цитотоксичностью, а также внутриклеточной локализацией.

Теоретическая и практическая значимость работы

В результате работы были получены фундаментальные знания о октаэдрических халькогенидных кластерных комплексах, а именно 0 ИХ строении, стабильности, окислительно-восстановительных, фотофизических и биологических свойствах. Были выявлены закономерности влияния pK_a используемых пролигандов азольного ряда на растворимость кластерных комплексов в различных органических растворителях и воде, что в последствии может быть распространенно на комплексы с другими N-донорными лигандами. Продемонстрировано, что количество заместителей в терминальном лиганде практически не влияет на фотофизические характеристики комплексов. Показно, что кластерные комплексы с бензимидазолом, за счет слабых взаимодействий образуют трехмерные полимерные структуры с регулярной пористостью. Чаще всего подобные соединения находят свое применение в таких областях как: катализ, газоразделение или хранение газов, средства доставки лекарств и т.д. Учитывая характерную способность люминесцировать данных кластерных комплексов, подобные соединения могут найти применения в качестве сенсоров. Показано, что более расширенная π-система бензотриазола по сравнению с триазолами, влияет на способность исследуемых соединений проникать внутрь клеток и локализоваться в области клеточного ядра, что вызывает их повышенную цитотоксичность. Так, например, изменяя внешнее лигандное окружение и придавая соединениям способность проникать внутрь клеток, можно потенциально увеличить токсичность соединений, что в сумме со способностью фотосенсебилизровать процесс генерации АФК, может быть применено для создания агентов, использующихся в фотодинамической терапии. С другой стороны, уменьшая токсичонсть соединений, они становятся более подходящими для использования в качестве рентгеноконтрастных агентов.

Кристаллические структуры новых соединений, полученные в рамках настоящего исследования, депонированы в банках структурных данных и являются общедоступными.

Положения, выносимые на защиту

- методы синтеза октаэдрических кластерных комплексов рения с N-донорными гетероциклическими лигандами азольного ряда;
- результаты исследования полученных соединений с помощью различных аналитических и спектроскопических методов анализа (РСА, ЯМР-, ИК- и электронная спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ и др.);
- результаты изучения люминесцентных свойств и определения фотофизических показателей для полученных соединений;
- результаты изучения сорбционных свойств каркасных соединений на основе кластерных комплексов с бензимидазолом;

• результаты исследования биологических свойств кластерных комплексов с триазолами, таких как цитотоксичность и клеточное проникновение.

Личный вклад автора

Диссертантом самостоятельно были получены все указанные в экспериментальной части соединения и монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (PCA), регистрация порошковых дифрактограмм и их анализ были выполнены лично диссертантом. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Методология и методы исследования

Методология исследования включает в себя разработку и оптимизацию условий синтеза новых кластерных комплексов рения, выделение их в виде индивидуальных соединений, получение монокристаллов, изучение состава, строения и физико-химических свойств. Для достоверной характеризации полученных соединений был использован набор физикохимических методов анализа: элементный анализ (CHN/S) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) для определения соотношения тяжелых элементов, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасная спектроскопия, электроспрей масс-спектрометрия высокого разрешения (ESI-MS). Изучение электрохимических свойств кластеров проводилось методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворах диметлисульфоксида (ДМСО). В свою очередь, люминесцентные свойства соединений были исследованы как в твердом теле, так и в растворе.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных различными методами. Корректность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью. Признание результатов работы мировым научным сообществом подтверждается наличием публикаций по результатам выполненной работы в рецензируемых журналах различного уровня и высокой оценкой на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует пунктам: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5.

Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Апробация результатов

Результаты исследований были представлены на международных и российских конференциях: 57-я Международная Научная Студенческая Конференция (Новосибирск, 2019), V Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019 (Новосибирск, 2019), Mendeleev 2019 XI International Conference on Chemistry for Young Scientist (Санкт-Петербург, 2019), 54-я Международная Научная Студенческая Конференция (Новосибирск, 2016), Международная научная конференция «Ломоносов-2017» студентов, аспирантов И молодых ученых (Москва, 2017), XV Международная конференция «Спектроскопия Координационных Соединений» (Туапсе 2018), II Всероссийская «Байкальская Школа-Конференция по химии» (Иркутск, 2018), InorgChem2018 (Астрахань, 2018), XIII Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные Твердофазные Технологии: Теория, Практика И Инновационный Менеджмент» (Тамбов, 2021), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2022» (Москва, 2022), 2022 French MOFs, COFs and Porous Polymers conference «French MOF 2022», (Монпелье, Франция, 2022).

Публикации

Результаты работы опубликованы в виде 5 статей в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. По теме работы в материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 11 докладов.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 148 страницах, содержит 37 рисунков и 13 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (155 наименований) и приложений на 31 странице, в которых приведены дополнительные данные по диссертационной работе. Диссертационная работа проводилась 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».

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Кластерные соединения рения

Кластерные комплексы переходных металлов занимают особое место в координационной химии, так как обладают набором свойств, отличающихся от характерных для моноядерных комплексов, а также компактных металлов. Одним из видов таких соединений являются октаэдрические кластерные комплексы рения, представляющие собой октаэдр образованный шестью атомами рения, связанных между собой ковалентно. При этом восемь атомов халькогена связывают три атома рения по одной грани октаэдра, образуя кластерное ядро {Re₆Qⁱ₈} (O = S, Se, Te). Каждый атом рения дополнительно связан с терминальным лигандом L^a , который может быть как органической, так и неорганической природы (Рис. 1). Согласно «нотации Шефера» созданной в 1964 году [15], внутренние лиганды обозначаются индексом i (inner – внутренний), внешние лиганды индексом a (apical – апикальные), а мостиковые лиганды, обозначаемые индексами i-i, i-a, a-i, a-a, соответствуют лигандам являющимся внутренним-внутренним, внутренним-внешним, внешним-внутренним и внешним-внешним для двух соседних кластерных фрагментов соответственно. Ядро {Re₆Oⁱ₈} практически не претерпевает превращений в реакциях, в свою очередь в литературе описано несколько общих методик по изменению внешнего лигандного окружения. Стоит отметить, что изменение внешнего лигандного окружения, позволяет варьировать такие биологические характеристики, как цитотоксичность, острая токсичность, способность проникать в клетки и др. Помимо этого, кластерные комплексы рения обладают яркой люминесценцией в видимой и ближней ИК-областях спектра наряду с возможностью фотосенсибилизировать процесс генерации активных форм кислорода, включая синглетный кислород, что обуславливает их возможное применение в качестве агентов для ФДТ онкозаболеваний [3]. Также, благодаря наличию люминесцентных свойств, данные соединения могут быть использованы, в качестве компонентов фотоактивных материалов на основе кластерных комплексов и органической/неорганической [9, 16–18]. Октаэдрические кластерные комплексы обладают высокой матрицы рентгеноконтрастностью из-за высокой локальной концентрации тяжелых атомов, что делает их перспективными в качестве потенциальных рентгеноконтрастных агентов в современных методах диагностики заболеваний [4-6, 19].



Рисунок 1. Строение октаэдрических кластерных комплексов рения [$\{Re_6Q^i_8\}L^a_6$]. Слева направо: октаэдр Re₆, кластерное ядро $\{Re_6Q^i_8\}$, кластерный комплекс [$\{Re_6Q^i_8\}L^a_6$].

1.2. Реакционная способность октаэдрических кластерных комплексов рения.

Химия октаэдрических кластерных комплексов рения включает в себя большое число соединений с широким спектром различных терминальных лигандов. Помимо распространенных лигандов, координирующихся донорными атомами неметаллов лигандов (N-, P-, O- и т.д.), существуют примеры комплексов с лигандами координированными атомами сурьмы – классическим представителем металлоидов [20].

Общая закономерность для кластерных комплексов рения в зависимости от халькогена входящего в состав ядра заключается в том, что чем менее электроотрицатен халькоген, тем больше у него способность к обратному π -донированию и, как следствие, электронная плотность на атомах металла уменьшается, что приводит к менее прочным связям с терминальными лигандами.

Для объяснения стабильности кластерных комплексов с различными терминальными лигандами группой Arratia-Perez R. было предложено использование теории жестких и мягких кислот и оснований [21]. Так, предполагается, что сам по себе рений +3 является жесткой кислотой, как и ядро $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$. Причем в ряду Q = S, Se, Te, жесткость кислоты уменьшается, что связано с увеличением поляризуемости атомов халькогена. Так на основании этой теории можно предсказать устойчивость и реакционную способность гексагалогенидных кластерных комплексов, которая будет рассмотрена в следующих главах. Было отмечено, что этот подход достаточно корректно описывает поведение кластерных комплексов с σ -донорными лигандами. В свою очередь, для анализа стабильности соединений с такими лигандами как CN⁻ и NCX⁻ (X = O, S, Se) данный метод некорректно объясняет наблюдаемые свойства. Предлагается использовать электрофильность (ω) соединений, которая может быть оценена по формуле $\omega \approx \mu^2/2\eta$, где η – жесткость, а μ – электронный химический потенциал. Жесткость в свою очередь

рассчитывается по формуле: $\eta = (E_{B3MO} - E_{HCMO})$, где E_{B3MO} и E_{HCMO} – энергии высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей. В этом случае ядро всегда является электрофильным, что объясняет смещение направления реакции в сторону образования комплексов с терминальными лигандами, координированными наиболее поляризуемым атомам. Так, в случае реакции с цианидом в качестве наиболее предпочтительного продукта будет образовываться комплекс с лигандами координированными атомом углерода, а не азота. А в ряду соединений, в которых в качестве лигандов выступают цианат, изоцианат, тиоцианат или наиболее стабильным комплексом является изотиошианат. соединение с лигандом координированным через атом азота (NCO⁻) и (NCS⁻), в свою очередь, наименее стабильным является цианатный комплекс. Суммируя данные, полученные в этой работе, авторы делают вывод, что самые стабильные кластерные комплексы образуются именно с σ-донорными лигандами. Причем дестабилизация происходит, при увеличения π-акцепторных свойств, ввиду электрофильности кластерного ядра. Далее в литературном обзоре, будут более подробно рассмотрены кластерные комплексы с различные лигандами, в зависимости от принадлежности донорного атома к определенной группе периодической таблицы Менделеева.

1.2.1. Кластерные комплексы с лигандами, координированными донорным атомом, принадлежащим к 14 группе.

Цианидные кластерные комплексы общего состава $M_4[{Re_6Q_8}(CN)_6]$ (Q = S, Se, Te) являются наиболее изученными представителями соединений с лигандами координированным через атом углерода. Первый представитель данных комплексов был получен в 1995 году [22]. Для синтеза $Cs_3K[{Re_6S_8}(CN)_6]$ смесь Re₆Te₁₅ и KSCN нагревали при 500 °C в течение суток, после чего продукты были промыты горячим этанолом для удаления непрореагировавших реагентов. Далее порошки были растворены в воде, а после отфильтрованы и упарены с добавлением хлорида цезия, что приводило к получению указанного продукта. При таких условиях роданид калия разлагается, что приводит к образованию ионов S⁻², которые замещают внутренние лиганды Te²⁻, а также к образованию ионов CN⁻ которые замещают полителлуридные терминальные лиганды. В результате происходит деполимеризация исходного кластерного комплекса и образование $[{Re_6S_8}(CN)_6]^4$. Спустя 2 года была опубликована работа, в которой вышеописанный метод был модифицирован с целью получения селенидного и теллуридного цианидных комплексов [23]. В обоих случаях в качестве реагентов также использовали Re₆Te₁₅, однако вместо тиоцианата в реакцию вводились цианид натрия для получения $[{Re_6Te_8}(CN)_6]^4$, или цианид натрия с добавлением элементарного селена для получения $[{Re_6Se_8}(CN)_6]^{4-}$. В этом же году, в Журнале Структурной Химии была опубликована работа, в которой селенидный кластерный комплекс был получен из реагента, изначально

имеющего ядро {Re₆Se₈} – полимера Re₆Se₈Br₂ [24], т.е. реакция происходила без замещения внутреннего лиганда при температуре 600 °C, а в качестве источника CN⁻ был использован цианид натрия.

Уже в 1998 году было предложено использовать цианидные кластерные комплексы в качестве новых строительных блоков для синтеза металл-органических координационных полимеров путем взаимодействия кластерных комплексов в растворе с ионами металлов. Впервые были получены кластерные соединения, представляющие собой трехмерные полимеры, обладающие регулярной пористостью – Cs₂[*mpaнc*-Fe(H₂O)₂][Re₆S₈(CN)₆] и [Zn(H₂O)]₂[Re₆S₈(CN)₆]·7H₂O [25].

К настоящему моменту, в литературе была описана лишь одна работа, где удалось заместить цианидные лиганды [26], что обусловлено их прочным связыванием с атомами рения. Стоит отметить, что помимо прямого замещения терминальных лигандов, существует и другая методика их модификации, описанная, в частности, на примере цианидных лигандов в 2019 году, Михайловым М.А. и др. [27]. Авторам удалось провести реакцию метилирования цианидов координированных к атомам рения и получить серию соединений состава [${Re_6Se_8}(CH_3NC)_6$]A₂ (A = BF₄, CF₃SO₃; Q = S, Se, Te). Для этого в реакцию вводили раствор (Ph₄P)₄[${Re_6Q_8(CN)_6}$] (Ph – фенил) в хлористом метилене и метилирующий агент, в качестве которого выступали (Me₃O)BF₄ или CF₃SO₃CH₃.

Другими представителями С-донорных лигандов являются кластерные комплексы с карбенами и карбонилами. Однако, в литературе описаны лишь примеры смешаннолигандных соединений. Так, например, были получены только гетеролептические моно- и дизамещенные кластерные комплексы с карбонильными лигандом [{Re₆Se₈}(PEt₃)_{6-x}(CO)_x](SbF₆)₂ (x = 1, 2) (Рис. 2). Реакции для получения таких кластерных комплексов проводились в хлористом метилене насыщенном CO, а в качестве реагентов были взяты [{Re₆Se₈}(PEt₃)_{6-x}I_x](SbF₆)₂ (x = 1, 2) и AgSbF₆. Таким образом, движущей силой реакции было образование и выпадение в осадок иодида серебра [28, 29]. Авторы работы, предполагают, что комплексы с одним и двумя карбонильными терминальными лигандами, могут представлять интерес в качестве строительных блоков конденсированных фаз. В работе утверждается, что при термической образованием димеров или полимеров кластерных комплексов. Так, косвенно было подтверждено образование димера [{Re₆Se₈}(PEt₃)₁₀](SbF₆)2.



Рисунок 2. Фрагмент структуры кластерных комплексов *mpaнc*-[{Re₆Se₈}(PEt₃)₄(CO)₂](SbF₆)₂ (*слева*) и *цис*-[{Re₆Se₈}(PEt₃)₄(CO)₂](SbF₆)₂ (*справа*) [28, 29].

Другими представителями металлоорганических соединений кластеров рения являются карбеновые комплексы, полученные впервые в 2015 году. Так, Szczepura L. и др. описали синтез $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_5(SIMes)](OTs)_2$ $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_4(SIMes)_2](OTs)_2$ соединений состава И (SIMes – 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-4,5-дигидроимидазол-2-илиден, OTs – тозилат). При этом, авторы не могли использовать методику по замещению галогенидов в присутствии солей серебра, в связи с неустойчивостью N-гетроциклического карбена. Поэтому синтез проводился через стадию получения промежуточного продукта реакции – [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(OTs)](OTs)₂. Более того, авторы продемонстрировали возможность прямого замещения иодидных терминальных лигандов с использованием SIMes и исходного соединения [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅I]I в тетрагидрофуране (**ТГФ**) при комнатной температуре, что свидетельствует об образовании достаточно прочной связи лиганд – рений. Также была описана возможность получения кластерных комплексов, в состав которых могли бы входить сразу карбеновые и галогенидные лиганды, которые могут быть впоследствии замещены на более реакционноспособные молекулы (такие как ацетонитрил), что поможет проанализировать влияние карбенов на реакционную способность маленьких молекул, координированных к кластерному ядру. Так, группе авторов удалось получить кластерный комплекс состава [Re₆S₈(PEt₃)₂(IMes)₂Cl₂] путем синтеза $[Re_6S_8(PEt_3)_2Cl_4]$ с Ag(IMes)_2PF₆ в ТГФ, но уже при нагревании (в связи с меньшей реакционной способностью сравнению галогенидных лигандов по с тозилатными) (IMes – 1,3-бис(диметил)-имидазол-2-илиден) [30].

Кластерных комплексов, в которых в качестве донорных атомов лигандов выступали бы кремний или германий синтезировано на данный момент не было.

16

1.2.2. Кластерные комплексы с лигандами, координированными донорным атомом, принадлежащим 15 группе.

Октаэдрические кластерные комплексы рения, имеющие ковалентную связь с атомами пниктогенами, представляют наиболее насыщенную группу соединений. Начиная от различных N-гетероциклических молекул и ионов координированых через атом азота, и заканчивая комплексами, которых атому металла координированы кластерными В К атомы полуметалла – сурьмы. Однако стоит отметить, что существует целый класс соединений, в котором атомы металлоида (теллура) входят в состав ядра кластерного комплекса, в качестве внутренних лигандов, однако в данной главе они будут рассмотрены лишь частично, т.к. обзор сфокусирован на изучении замещения терминальных лигандов.

Одними из первых синтезированных октаэдрических кластерных комплексов с не галогенидными или халькогенидными терминальными лигандами, являются комплексы с триэтилфосфином. Стоит отметить, что работа, описывающая получение таких комплексов и опубликованная в 1997 году [31], является основополагающей, а вещества, описанные в данной статье, стали исходными в реакциях для получения широкого ряда разнообразных кластерных комплексов. В публикации была описана методика замещения иодидных терминальных лигандов на триэтилфосфин, причем в зависимости от используемого растворителя, а также количества лиганда вводимого в реакцию, была получена серия комплексов состава [$\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_nI_{6-n}\}^x$ (n = 3 - 6, x = 1 -, 0, 1 +, 2 +) [31, 32]. В сравнении с иодидом, трифенилфосфин, координированный к рению, является менее лабильным, а предложенная методика синтеза позволяет получать комплексы с лигандами, обладающими разной реакционной способностью, что позволяет в дальнейшем направленно изменять окружение кластерного комплекса. Так например в $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_nI_{6-n}]$ (n = 0, 4, 5) были замещены исключительно иодидные терминальные лиганды с использованием тетрафторобората серебра в смеси хлористого метилена и ацетонитрила, что приводило к получению соединений [${Re_6Se_8}(PEt_3)_n(CH_3CN)_{6-n}$]²⁺ (n = 0, 4, 5). Помимо этого, для демонстрации различной реакционной способности разных лигандов, была показана возможность образования димера кластера состава Re12Se16(PEt3)10, путем удаления ацетонитрильных лигандов из [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(CH₃CN)] при 180 °C, а выход реакции составил почти 100%. Впоследствии авторы расширили работу, посвященную замещению иодидных терминальных лигандов, однако уже при использовании гексафторантимоната серебра, в качестве источника серебра. Используя в качестве реагента *цис*-[{Re₆Se₈}(PEt₃)₄I₂] удалось синтезировать комплекс, в котором в ионы иода замещены на молекулы ДМСО, диметилформаимда (ДМФА), триметилацетонитрила или ацетонитрила. Как и в случае комплекса с одним ацетонитрильным терминальным лигандом, была продемонстрирована

возможность образования димера кластера, путем нагревания цис-[{Re₆Se₈}(PEt₃)₄(CH₃CN)₂]. Дополнительно к было описано замещение реакционноспособных этому, впервые ацетонитрильных лигандов на азотистые гетероциклы путем взаимодействием uuc-[Re₆Se₈(PEt₃)₄(CH₃CN)₂](SbF₆)₂ В хлорбензоле с пиридином с образованием – [Re₆Se₈(PEt₃)₄(py)₂](SbF₆)₂ (**ру** – пиридин). Таким образом, авторами были заложены основы методики по замещению терминальных лигандов в органических растворителях в кластерных комплексах рения.

Данная группа авторов продолжила работу по модификации лигандного окружения и, используя аналогичную методику синтеза по замещению иодидных лигандов, им удалось получить и описать гетеролептические и гомолептические кластерные комплексы состава *mpaнc*-[Re₆Se₈(PEt₃)₄(CH₃CN)₂](SbF₆)₂, *mpaнc*-[Re₆Se₈(PEt₃)₄(DMSO)₂](SbF₆)₂, [Re₆Se₈(DMF)₆](SbF₆)₂, Re₆Se₈(PEt₃)₄(DMSO)₂](SbF₆)₂, [Re₆Se₈(PEt₃)₄(d,4'-bpy)₂](SbF₆)₂, *mpaнc*-[Re₆Se₈(PEt₃)₄(4,4'-bpy)₂](SbF₆)₂, $[Re_6Se_8(PEt_3)_4(4,4'-bpy)_2](SbF_6)_2$, $\{[Re_6Se_8(PEt_3)_4(4,4'-bpy)_2](SbF_6)_2, \{[Re_6Se_8(PEt_3)_5]_2(4,4'-bpy)\}(SbF_6)_4, \{[Re_6Se_8(PEt_3)_5]_2(4,4'-py_2C_2H_2)\}(SbF_6)_4, \}$

[Re₁₈Se₂₄(PEt₃)₁₄(4,4'-bpy)₂](SbF₆)₆ (4,4'-bpy – 4,4'-биридин) [33]. Помимо простого замещения терминальных лигандов, авторам работы удалось связать два и три кластерных комплекса через молекулы 4,4'-бипиридина, выступающих в качестве мостикового лиганда. В продолжение работы по созданию супрамолекулярных соединений путем соединения кластерных комплексов с ядрами {Re₆Se₈}, Selby H. D. и др., предложили проводить реакцию замещения ацетонитрильных терминальных лигандов В иис-положении бидентатные на лиганды – различные бипиридины (4,4'-биридин, иис-1,2-бис(4-пиридил)этилен И 1,2-бис(4-пиридил)этан) (Рис. 3) [34]. Реакции замещения ацетонитрильных лигандов проводились в хлорбензоле с использованием эквимолярных количеств кластерного комплекса С помощью И органического пролиганда. масс-спектрометрии, авторам удалось зарегистрировать аддукты соответствующие двум и трем кластерным комплексам соединенным $[{Re_6Se_8}(PEt)_4((E)-1,2-bis(4-pyridyl)ethene)_2]_3^{4+}$ между собой, a именно И $[{Re_6Se_8}(PEt)_4((E)-1,2-bis(4-pyridyl)ethene)_2]_2^{3+}$. Также авторы утверждают, что им удалось получить олигомеры, состоящие из четырех кластерных ядер связанных в квадрат (Рис. 3), однако структуру этого соединения определить не удалось, что объясняется неудачными попытками кристаллизации.



Рисунок 3. Схема синтеза олигомеров состава [$\{Re_6Se_8\}(PEt)_4((E)-1,2-bis(4-pyridyl)ethene)_2]_4$ [34].

В 2001 году была опубликована работа, где целью авторов было получить октаэдрический хелатный кластерный комплекс [35]. В данной работе в качестве лигандов были выбраны дифосфины, в которых атомы фосфора соединены алкильной цепочкой, содержащей разное количество атомов углерода. Было показано, что не происходит образование «хелатных комплексов» для лигандов с формулой PPh₂(CH₂)₅PPh₂. В свою очередь удлинение алкильной цепочки дифосфина на один атом углерода, приводит к координации обоих атомов фосфора к рению одного кластерного комплекса. Также авторам удалось получить кластерные комплексы $[{Re_6Se_8}I_{6-2m}(\mu-dpph)_m]^{2m-4}$ общим составом (m = 1 3) (Рис. 4) с (**dpph** – 1,2-бис(дифенилфосфин)гексан). Как и в предыдущих работах по замещению иодидных лигандов на триэтилфосфин, для ди- и тетразамещенного кластерного комплекса, в качестве исходного реагента использовался (Bu₄N)₃[{Re₆Se₈}I₆]. В свою очередь, для получения шестизамещенного продукта, был использован (Bu₄N)₃[{Re₆Se₈}(CH₃CN)₆][35].

В 2001 году, ряд кластерных комплексов с Р-донорными лигандами был расширен [36]. К уже известным соединениям с триэтилфосфином и дифосфинам, были изучены комплексы с такими лигандами как 1,2-*бис*(дифенилфосфин)метан, 1,2-*бис*(дифенилфосфин)этан, 1,2-*бис*(дифенилфосфин)пропан и 1,2-*бис*(дифенилфосфин)бутан (Рис. 4). В дополнение к своей предыдущей работе по образованию «хелатных комплексов» с лигандом PPh₂(CH₂)₆PPh₂, было показано, что все реакции приводят к получению продуктов, в которых лишь один атом фосфора координируется к рению. Более того, во всех случаях, кроме PPh₂CH₂PPh₂ одновременно с присоединением дифосфинового лиганда, происходит окисление одного из атомов фосфора, что приводит к получению продуктов с общим составом [{Re₆Se₈}I_{6-m}(Ph₂P(CH₂)_nP(O)Ph₂)_m]^{m-2} (где m = 2, 4; a n = 2 – 5) [36].



Рисунок 4. Кластерные комплексы состава *слева направо* [{ Re_6Se_8 }I₂(μ -dpph)₂], [{ Re_6Se_8 }I₂($Ph_2PCH_2PPh_2$)₄] и [{ Re_6Se_8 }I₂($Ph_2PCH_2PPh_2$)₄] и [{ Re_6Se_8 }I₂($Ph_2PCH_2PPh_2$)₄] и [{ Re_6Se_8 }I₂($Ph_2PCH_2PPh_2$)₄] [35, 36].

Работа по супрамолекулярному дизайну была продолжена Roland B. K. и др. [37]. Вводя в $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_5(CH_3CN)](SbF_6)_2$ 2,4,6-три-4-пиридил-1,3,5-триазин реакцию И или тетра(4-пиридил)-21H,23H-порфирин им удалось получить два звездообразных соединения (Рис. 5), в которых N-донорные атомы пиридинов координированы к атомам рения [37]. Реакция, проводилась при кипячении в хлорбензоле с использованием стехиометрического количества пролиганда. Более того, в этом же году, эта работа была расширена, и супрамолекулярные были получены два этапа [38]. очередь, используя соединения В В первую $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_5(CH_3CN)](SbF_6)_2$ И 1,2-бис(4-пиридил)этан (L1)или (E)-1,2-бис(4-пиридил)этилен (L2), были получены комплексы с соответствующими лигандами вместо лабильного ацетонитрила. Благодаря присутствию свободных N-донорных атомов второго кольца бипиридина, была проведена реакция между кластерными комплексами, полученными на прошлом этапе, а также [$\{Re_6Se_8\}(CH_3CN)_6$](SbF₆)₂, в ходе которой, по мнению получить звездообразные авторов, удалось дендримеры состава [{Re₆Se₈}₆([{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(1,2-бис(4-ру)С₂H₄)₆](SbF₆)₁₄ (Рис. 5). К сожалению, авторам не удалось получить кристаллических структур данных продуктов, однако было наглядно показана разнообразность возможных путей по получению различных супрамолекулярных соединений на основе кластерных комплексов рения [38].



Рисунок5.Образованиедендримеровслеванаправосостава[{Re₆Se₈}₆([{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(1,2-бис(4-пиридил)этан)₆](SbF₆)₁₄,(2,4,6-три-4-пиридил-1,3,5-триазин)[{Re₆Se₈}(PEt₃)₅]₃(SbF₆)₆(5,10,15,20-тетра(4-пиридил)-21H,23H-порфирин)[{Re₆Se₈}(PEt₃)₅]₃(SbF₆)₈ [37, 38].

В продолжение работы по созданию супрамолекулярных соединений Itasaka А. и др., продемонстрировали возможность синтеза соединений, в которых в качестве лигандов выступали различные производные триптофана [39]. Используя в качестве исходного соединения $[{Re_6Q_8}(CH_3CN)_6](SbF_6)_2$ (Q = S, Se), а также 5-(4-пиридил)-10,15,20-тритолуолтриптофан) (H₂PyT₃P), при кипячении в хлорбензоле были получены кластерные комплексы состава $[{Re_6Q_8}(H_2PyT_3P)_6]^{2+}$, в которых молекулы триптофана связаны с атомами рения через N-донорный атом азота пиридинового кольца. Более того, было показано, что координированный триптофан способен включать комплекс цинка в кольцо, что влияет на его спектроскопические свойства. Авторами также был продемонстрирован противоположный подход по образованию комплексов с другими металлами, включенными в порфириновое кольцо. Так, группой ученых, были синтезированы супрамолекулярные соединения с рутением, включенным в порфирин. Для вводили в синтез *транс*-[$\{Re_6S_8\}Cl_4L_2$] (L = пиразин, этого, они бипиридин) и [Ru(ttp)(CO)(CH₃OH)] (ttp = 5,10,15,20-тетратолуолпорфирин) в хлористом метилене. В результате такой реакции, по предположению авторов, происходит замещение метанола в образование координационной сфере рутения на пиразин И продукта состава {*mpaнc*-[{Re₆S₈}Cl₄L₂]} [Ru(ttp)(CO)(CH₃OH)] [39]. В 2003 году группой Zheng Z. была опубликована работа [40], в которой в качестве N-донорных терминальных лигандов выступали никотинамид, а также пиридин-3,5-дикарбоновая кислота. В результате работы были получены *цис-* и *транс-*изомеры кластерных комплексов состава [{Re₆Se₈}(PEt₃)L₂](SbF₆)₂, где в качестве лигандов выступают упомянутые органические молекулы. В случае *транс*-изомера комплекса с пиридин-3,5-дикарбоновой кислотой происходит образование трехмерной структуры за счет водородных связей между карбоксильными группами лигандов соседних кластерных комплексов таким образом, что ядра соединяются в цепочки [40]. Серия работ, описывающих получение кластерных комплексов в которых в качестве лигандов выступают производные пиридина была

расширена публикацией, описывающий синтез соединений с изоникотиновой кислотой [41], полученных в работе Corbin W. и др. путем замещения ацетонитрильных лигандов в кластерных комплексах общего состава [$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_{6-n}(\text{CH}_3\text{CN})_n$](SbF₆)₂ (n = 1, 2) в смеси хлорбензола и нитрометана [41]. Также показано, что в кристаллической упаковке кластерных комплексов *цис-/mpanc*-[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PEt}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$](SbF₆)₂ кластерные фрагменты связываются между собой в цепочки, за счет образования водородных связей карбоксильных групп.

Получение супрамолекулярных соединений в результате замещения терминальных гидроксо-лигандов было описано в работе Osta R. [42]. В реакции между K4[{Re₆Se₈}(OH)₆]·8H₂O 4,4'-бипиридином или 4-аминопиридином образуются И В воде, нерастворимые электронейтральные комплексы состава *транс*-[{Re₆Se₈}(L)₄(OH)₂]. При этом было показано, что в образующейся структуре кластерные комплексы связываются между собой в двухмерную сетку за счет л-л и СН-л взаимодействий, а каждый слой связан между собой водородными связями, что позволяет образовать трехмерный каркас – так называемый HOF (hydrogen-bonded organic framework). В полостях такого каркаса кристаллизуются свободные молекулы пролиганда и воды. Однако следует отметить, что сорбционные свойства таких соединений изучены не были.

В 2021 году в работе Audebrand N. [43] была описана подобная упомянутой выше реакция в воде между $K_4[{Re_6S_8}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ и пиразином при комнатной температуре или 4 °C, которая ведет к замещению только двух терминальных гидроксо-групп с образованием смеси цис- и *транс*-изомеров $[{Re_6S_8}(pyz)_2(OH)_4]^{2-}$ (руг – пиразин) [43]. В результате реакции образуется раствор с pH = 11 при добавлении в который различных неорганических солей происходит частичное протонирование гидроксо-групп и образование различных нерастворимых осадков. Интересно, что при использовании Ba(NO₃)₂ и KNO₃ выпадают *транс*- и *иис*- изомеры комплекса [{Re₆S₈}(Pyz)₂(OH)₂(H₂O)₂], соответственно. Однако, добавление соли магния, вместо нитрата калия при таком же pH, приводит к образованию цис-изомера отрицательно заряженного комплекса лишь с одной протонированной гидроксо-группой [Mg(H₂O)₆]_{0.5}[{Re₆S₈}(Pyz)₂(OH)(H₂O)₃]. При добавлении Ga(NO₃)₂ и доведении pH до 2, происходит кристаллизация только *цис*-[{Re₆S₈}(Pyz)₂(OH)(H₂O)₃](NO₃)·(Pyz)·(H₂O)₃. При содержащего $[{Re₆S₈}(Pyz)₂(OH)₄]²⁻$ и 1М КОН упаривании раствора образуется иис-К[{Re₆S₈}(Pyz)₂(OH)₃(H₂O)]. Такое широкое разнообразие различных продуктов было проанализировано с точки зрения организации супрамолекулярных соединений. Во всех случаях кластерные комплексы связываются за счет образования водородных связей непосредственно между терминальными лигандами, через сольватные молекулы, а также за счет π-стекинг взаимодействий.

Разнообразие лигандного окружения и создания супрамолекулярных систем было дополнено работой Perruchas S., в которой авторы продемонстрировали возможность ((Me₂TTF)PPh₂), координации диметилтетратиофульволенадифенилфосфина бис(диметилтетратиофульволен)фенилфосфина (Me₂TTF)₂PPh, ферроцендифенилфосфина (FcPPh₂) и метил дифенилфосфина (MePPh₂) [44]. Для получения гомолептических кластерных комплексов в качестве реагента был использован $[{Re_6Se_8}(CH_3CN)_6](SbF_6)_2$, а реакции проводились в хлорбензоле при температуре 130 °C. Во всех случаях происходила координация лигандов через атом фосфора. Было показано, что комплексы в ЦВА демонстрируют окислительно-восстановительные переходы присущие как кластерному ядру т.е. характерные окислению и изменению количества кластерных скелетных электронов (КСЭ) с 24 до 23, так и молекулам диметилтетратиофульволендифенилфосфина, способным при окислении отдавать до 2 электронов.

В 2008 году Ти Х. и др. была опубликована работа в которой удалось координировать 1,3,5-триаза-7-фосфоадамантан путем замещения ацетонитрильного лиганда в кластерном комплексе [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(CH₃CN)](SbF₆)₂ [45]. Такой органический лиганд может координироваться, как атомом фосфора, так и всеми тремя атомами азота, однако в этой работе был выделен только один продукт, в котором рений связан именно с атомом фосфора, что свидетельствует о более предпочтительном способе координации более тяжелым пниктогеном.

Первый пример кластерного комплекса с неорганическим N-донорным лигандом (NH₃) был описан в работе опубликованной в 2002 году группой Федорова В. Е. [46]. Было показано, что при выдерживании Cs₃[{Re₆Se₇Br}Br₆] в водном растворе аммиака при комнатной температуре, происходит замещение всех терминальных бромидных лигандов на аммиак. В результате реакции происходит кристаллизация желтого осадка, который представляет собой комплексную соль [{Re₆Se₇Br}(NH₃)₆][{Re₆Se₇Br}Br₆]·12H₂O [46]. В 2003 году, группой Федорова В. Е. совместно с группой Kitamura N. была опубликована работа [47], в которой были получены роданидные (изотиоцианатные) комплексы состава $[{Re_6Se_8}(SCN)_6]^4$, причем авторам удалось продемонстрировать три различных методики синтеза, в двух из которых, было описано замещение терминальных галогенидных лигандов. Как и в предыдущих синтезах, было показано, что возможно синтезировать роданидный кластерный комплекс используя $[{Re_6Se_8(CH_3CN)_6}](SbF_6)_2$ или Cs₂[{Re₆Se₈}Br₄]. Стоит отметить, что во втором случае реакция проводится в этаноле с добавлением роданида калия при механохимической активации в реакторе. Также, было продемонстрировано, что возможно замещение напрямую хлоридных лигандов в комплексе (Bu₄N)₄[{Re₆S₈}Cl₆] путем реакции в расплаве роданида калия при 200 °C [47]. В этом же году группой Perrin A. была опубликована работа, в которой по

аналогии была представлена возможность замещения терминальных галогенидных лигандов на азиды [48]. Реакция проводилась между $Cs_4[{Re_6S_8}Br_6]$, CsBr и NaN₃ в водном растворе при комнатной температуре. Азид натрия в этом случае добавлялся в двухкратном избытке по сравнению с необходимым стехиометрическим количеством, и происходило образование комплексов состава Na₄[{Re₆Se₈}(N₃)₆]. В 2013 году Gandubert А. и др. был продемонстрирован альтернативный метод синтеза K₄[{Re₆Se₈}(N₃)₆]·4H₂O с использованием гексагидроксо вместо бромидного комплекса [49]. Реакцию проводили между K₄[{Re₆Se₈}(OH)₆]·8H₂O и NaN₃ в воде при комнатной температуре в течение 24 часов.

В 2005-2006 годах были опубликованы работы, в которых по аналогии с синтезом роданидных кластерных комплексов была продемонстрирована возможность замещения бромидных терминальных лигандов на 3,5-диметрилпиразол путем проведения реакции в расплаве органического пролиганда [10, 50]. Было показано, что нагревание смеси $Cs_3[{Re_6Q_{8-n}Br_n}Br_6]$ (n = 0 – 1, Q = S, Se) и 3,5-диметилпиразола (**3,5-Ме2рzH**) в соотношении 1:1 по массе до температуры 200 °C ($T_{пл}$ (3,5-Me2pzH) = 108 °C) и выдержка в течение 2 дней приводит к полному замещению терминальных бромидов. Помимо этого, в комплексах, содержащих бром в кластерном ядре, происходит замещение галогенида на кислород, что приводит к получению [{Re₆Q₇O}(3,5-Me2pzH)₆]Br₂·3,5-Me2pzH [50, 51].

Шестопаловым М.А. и др. была проведена серия экспериментов, где путем синтеза в расплаве пролиганда была исследована реакционная способность различных кластерных комплексов с общим составом $Cs_{4-n}[{Re_6Q_{8-n}Br_n}Br_6]$ (Q = S, n = 0, 1, 2; Q = Se, n = 0, 1) с трифенилфосфином [52]. В результате, авторам удалось выяснить немаловажную зависимость: основным продуктом таких реакций всегда является электронейтральный кластерный комплекс, т.е. замещение терминальных бромидов происходит, до момента пока не получится нейтральная форма. В случае n = 0, в результате реакции получается продукт содержащий четыре молекулы трифенилфосфина – *транс*-[$\{Re_6Q_8\}(PPh_3)_4Br_2$]; при n = 1, основным продуктом является *гран*-[{Re₆Q₇Br}(PPh₃)₃Br₃]; а при n = 2 смесь *цис*- и *транс*-[{Re₆S₆Br₂}(PPh₃)₂Br₄]. В случае гран-[{Re₆Q₇Br}(PPh₃)₃Br₃] реакция замещения происходит только для атомов рения, в лигандном окружении которых нет мостикового брома. Авторы объясняют это более положительным зарядом этих атомов металла. В 2014 году серия кластерных комплексов, составе трифенилфосфин, была расширена содержащих В соединениями состава *транс*-[{Re₆Q₈}(PPh₃)₄X₂], где однако в качестве галогена выступали хлор и иод, путем аналогичной методики синтеза в расплаве пролиганда [53]. В этой работе было показано, что с уменьшением электроотрицательности атома галогена, выступающего в роли терминального лиганда, происходит батохромный сдвиг максимума люминесценции, в свою очередь, времена жизни и квантовые выходы уменьшаются. Позже подобным методом синтеза в расплаве пролиганда были получены кластерные комплексы с пиразином в качестве терминального лиганда состава *mpaнc*-[{Re₆Q₈}(pyz)₄I₂]·2pyz [54].

Одной из ключевых публикаций, которая послужила основой для настоящей диссертационной работы, была статья, опубликованная Шестопаловым М. А. и др. в 2014 году [11]. Путем синтеза в расплаве бензотриазола с $K_4[{Re_6Q_8}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ в запаянной ампуле при 150 °С (Т_{пл}(1H-BTA) = 100 °С) с последующим промыванием продуктов реакции в этаноле были получены кластерные комплексы состава $K_4[{Re_6S_8}(BTA)_6] \cdot 3.5EtOH \cdot 4H_2O$ И $K_{2.75}H_{1.25}[{Re_6Se_8}(BTA)_6]$ ·3EtOH·7H₂O (1H-BTA – бензотриазол; BTA – бензотриазолат). Основной интерес к этой работе был вызван образованием первых водорастворимых октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими лигандами, что, например, не является характерным для соединений с лигандами пиридинового ряда. Благодаря способности данных соединений растворяться в воде, были исследованы биологические свойства. Было показано, что [{Re₆Q₈}(BTA)₆]⁴⁻ обладают умеренной цитотоксичностью (по отношению к линии клеток рака гортани человека Нер-2), составляющей немного больше 100 мкМ, а также, с помощью конфокальной микроскопии было показано, что данные комплексы проникают внутрь клеток и агломерируют в области аппарата Гольджи, а также частях эндоплазматической сети.

В расплаве N-донорного пролиганда было проведено замещение галогенидов в кластерных комплексах Cs₄[{Re₆S₈}X₆] (Q = S, Se; X = Cl, Br) [55]. Для этого в реакцию вводили кластерный комплекс и 4-фенилпиридин (**ppy**) при 200 °C в течение 48 часов, после чего продукты промывали этанолом и водой, в результате чего происходило образование нейтрального комплекса состава [{Re₆Q₈}(ppy)₄X₂]. В последствии ряд кластерных комплексов с такими лигандами был дополнен 1,2-*бис*(4-пиридил)-этиленом (bpe) и 1,3-*бис*(4-пиридил)пропаном (bpp), в результате чего были получены соединения состава *mpaнc*-[{Re₆Q₈}(L)₄X₂] (L = bpe, bpp; X = Cl, Br) [56].

В 2021 году была опубликована работа, в которой путем синтеза в расплаве пролиганда удалось заместить цианидные терминальные лиганды [26]. Уланитиковым А. и др. было описано, что при нагревании смеси $Cs_{1.84}K_{1.16}(H)[{Re_6S_8}(CN)_4Cl_2]$ и 4,4'-бипиридина в запаянной стеклянной ампуле при 220 °C происходило замещение двух галогенидных и двух цианидных лигандов, когда, в свою очередь, понижение температуры реакции до 130 °C приводило к замещению лишь хлоридных терминальных лигандов. Судя по всему, основными эффектами, повлиявшими на возможность замещения цианидных лигандов, являются образование электронейтрального комплекса, а также наличие галогенидов в составе. Таким образом были

получены продукты состава $mpahc-Cs_{1.7}K_{0.3}[{Re_6S_8}(4,4'-bpy)_2(CN)_4]$ и $mpahc-[{Re_6S_8}(4,4'-bpy)_4(CN)_2].$

В работе [4] был описан кластерного синтез комплекса состава $Na_2H_8[Re_6Se_8](P(CH_2CH_2CONH_2)(CH_2CH_2COO)_2)_5],$ который является водорастворимым, благодаря чему удалось исследовать его биологические свойства. Так, было показано, что это соединение не проявляет выраженного цитотоксического эффекта по отношению к линии клеток Нер-2, а также обладает низкой острой токсичностью (ЛД₅₀ = 4,67 ± 0,69 г/кг) [5] (ЛД₅₀ = полулетальная доза) на лабораторных мышах. Это позволило более детально визуализировать методом компьютерной томографии кровеносную систему, а также внутренние органы крыс линии Wistar при внутривенном введении кластерного комплекса. При этом было показано, что контрастирующее вещество достаточно быстро (в течение 30 минут) выводилось через почки. Таким образом, эта работа положила начало новому перспективному направлению исследований кластерных комплексов рения. В работе, вышедшей в 2019 году [57] в соавторстве с диссертантом, но не вошедшей в данную диссертацию, были синтезированы одни из наименее цитотоксичных кластерных комплексов, способных проникать внутрь клеток, состава $Na_{4}[Re_{6}Q_{8}](PPh_{2}CH_{2}CH_{2}COO)_{6}],$ путем синтеза В расплаве пролиганда между PPh₂CH₂COOH и Na₄[{Re₆Se₈}(OH)₆]. Было показано, что благодаря амфифильной природе терминальных лигандов, данные комплексы проникают внутрь клеток линии Нер-2 и локализуются в цитоплазме. На данный момент такие соединения являются наименее токсичными представителями среди известных кластеров рения, способных проникать внутрь клеток. Также было показано, что соединения обладают фотоданные И рентгенолюминесценцией В растворе, что делает ИХ перспективными агентами для биовизуализации. Более того, наличие карбоксильных групп, дает возможность дальнейшей модификации кластерных комплексов для целенаправленного распространения в организме.

Разработанные методики селективного замещения терминальных лигандов на N-донорные органические молекулы, позволили координировать 4-винилпиридин к комплексам состава [{Re₆Se₈}(TBP)₄(OH)₂] путем кипячения в хлорбензоле в течение двух дней (ТВР – 4-третбутилпиридин) [58]. При добавлении данного кластера в процесс полимеризации метилметакрилата происходило включение комплекса в цепи полимера, за счет наличия двойной связи координированного 4-винилпиридина. Таким образом, были получены таблетки полиметилметакрилата с включенным кластерным комплексом, что придавало им характерную люминесценцию в красной области. Подобный эксперимент был проведен в 2012 году Tu X. и др., путем замещения ацетонитрильных лигандов В кластерных комплексах – [{Re₆Se₈}(PPh₃)₅(CH₃CN)](SbF₆)₂ $uuc-[{Re_6Se_8}(PPh_3)_4(CH_3CN)_2](SbF_6)_2$ И

на пиридин-4-илметил-2-бромо-2-метилпропаноат (**PyBr**) в хлорбензоле при кипячении. Так, были получены комплексы состава [{Re₆Se₈}(PPh₃)₅(PyBr)](SbF₆)₂ и *цис*-[{Re₆Se₈}(PPh₃)₄(PyBr)₂](SbF₆)₂. Полученные кластерные комплексы вводились в реакцию полимеризации в качестве инициатора в присутствии пентаметил диэтилентриамина, метилметакрилата и хлорида меди (I) в ацетонитриле. Нагревание смеси при 70 °C в течение 1,5 часов приводило к получению желтого вязкого вещества – полимера, содержащего кластерный комплекс. Целью работы было сравнить способность РуВг инициировать реакцию полимеризации в свободном виде и после присоединения к кластерному ядру. Ввиду конкурирующих реакции по замещению лиганда в окружении кластерного ядра в условиях проведения полимеризации, полученные соединения проявили меньшую эффективность.

Работа по замещению галогенидных терминальных лигандов в сольвотермальных условиях также была проведена группой Yoshimura Т. [59-61]. Для синтеза первых примеров сульфидных кластерных комплексов с N-донорными лигандами в качестве исходного соединения использовался (Bu₄N)₃[{Re₆S₈}Cl₆], который вводили в реакцию с пиридином или 4-цианопиридином в растворе ДМФА [61]. Как и в случае взаимодействия селенидного кластерного комплекса с триэтилфосфином, степень замещенности продуктов реакции варьировалась в зависимости от времени проводимой реакции, а также соотношения реагентов. Авторам работы удалось получить серию кластерных комплексов с общим составом $[{Re_6S_8}Cl_{6-n}(L)_n]^{(4-n)}$ (L = пиридин (ру), n = 2-4; L = 4-цианопиридин (сру), n = 2). Впоследствии соединений был дополнен дизамещенными кластерными комплексами состава ряд $[{Re_6S_8}Cl_4(L)_2]^{2-}$ (L = пиразин (руz), 4,4'-бипиридн (4,4'-bpy), 4-метилпиридин (mpy), 4-(диметиламино)пиридин (bmap)) [59]. Стоит отметить, что методика синтеза не изменилась и заключалась в кипячении (Bu₄N)₃[{Re₆S₈}Cl₆] с органическим пролигандом в ДМФА. В 2010 году эта серия лигандов была дополнена 4-фенилпиридином и 1,2-бис(4-пиридил)этаном [62]. Также возможность замещения терминальных галогенидов в растворе ацетонитрила на N-донорный лиганд, но уже при комнатной температуре была продемонстрирована в работе [60]. Для этого в реакцию вводились (Bu₄N)₄[{Re₆S₈}Cl₆] и 4-фенилпиридин (ppy) и под действием света в ацетонитриле происходило замещение только одного атома галогена, что приводило к получению комплекса (Bu₄N)₃[{Re₆S₈}Cl₅(ppy)].

В качестве исключения из общих методик синтеза кластерных комплексов с N-донорными лигандами, была продемонстрирована возможность получения соединений с пиридином и 4-метилпиридином [63]. В качестве побочных продуктов между $Cs_4[{Re_6S_8}S_{2/2}(CN)_4]$ и органическим прекурсором в воде при нагревании до 150 °C в течение двух дней, образуются электронейтральные кластерные комплексы состава [{Re₆S₈}L₄(CN)₂].

Отдельной серией работ, посвященных кластерным комплексам с N-донорными терминальными лигандами, являются статьи опубликованные Szczepura L. [30, 64-66]. В одной из первых работ была исследована реакционная способность ацетонитрила, координированного к кластерному ядру [64]. Хоть этот результат и получился случайно, это не уменьшает работы значимости полученных данных. Авторы пытались провести замещение ацетонитрильного лиганда в комплексе [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(CH₃CN)] на азид, путем нагревания смеси кластера и азида тетрабутиламмония. Однако в результате происходит активация тройной связи нитрила и присоединение азида с образованием тетразола. Реакция [2+3] циклоприсоединения происходит между [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(CH₃CN)](BF₄)₂ и Bu₄NN₃ и приводит к образованию двух продуктов: [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(1,5-CH₃CN₄)]⁺ и [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(2,5-CH₃CN₄)]⁺. Уже в 2010 году, группой Zheng Z. была опубликована работа, где данная методика циклоприсоединения была апробирована в реакциях между ацетонитрильными комплексами рения и органическими азидами [67]. По аналогии с предыдущей методикой синтеза, в реакцию вводили [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(CH₃CN)]²⁺ или *иис*-[{Re₆Se₈}(PEt₃)₄(CH₃CN)₂]²⁺ и C₆H₅CH(CH₃)N₃ в ацетоне при нагревании в атмосфере азота. Однако, в отличии от работы Szczepura L. это приводило к получению имино-комплексов с общим составом [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(Ph=NCHCH₃)]²⁺ и *иис*-[{Re₆Se₈}(PEt₃)₄(Ph=NCHCH₃)₂]²⁺. В 2011 году Ти Х. и др. опубликовали работу, в которой серия комплексов с иминами была расширена и в реакциях между C₆H₅CH₂N₃ или $C_6H_5CH(CH_3)N_3$ с [{Re₆Se₈}(PEt₃)_{6-n}(CH₃CN)_n](SbF₆)₂ (n = 1; n=2 иис- и транс-изомеры) происходило образование $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_{6-n}(L)_n]^{2+}$ (L = Ph=NCH₃ и Ph=NCHCH₃). Авторы предположили, что такие комплексы получаются через образование кластер-азидного интермедиата (Рис. 6) [68].



Рисунок 6. Предположительный механизм образования имино-комплексов [68].

В свою очередь группой Szczepura L. была продолжена работа по получению тетразолатных кластерных комплексов [69]. Однако по сравнению с работами Tu X., методика синтеза была изменена, и для проведения [2+3] циклоприсоединения, в реакцию также вводился азид анион и различные производные нитрильного кластерного комплекса рения общего состава

 $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_5L](BF_4)_2$ (где L = *n*-аминобензонитрил, *n*-метоксибензонитрил, бензонитрил, *п*-ацетилбензонитрил и *п*-нитробензонитрил). Помимо возможности [2+3] циклоприсоединения к нитрильным комплексам рения, была показана возможность такой же реакции, но с азидными комплексами. В 2013 году Knott S. и др. опубликовали работу, в которой к комплексам $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_5N_3](BF_4)$ и *цис*- $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_4(N_3)_2]$ добавляли различные органические реагенты, которые потенциально могут вступать в реакции циклоприсоединения [66]. Было показано, что только электрон-дефицитные алкины (например, диметилацетилендикарбоксилат), могут реагировать с азидом, координированным к кластерному ядру, реализуя механизм [2+3] циклоприсоелинения. и приводить к получению кластерных комплексов состава [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(N₃C₂(COOMe)₂)](BF₄) и цис-[{Re₆Se₈}(PEt₃)₄(N₃C₂(COOMe)₂)₂]. В 2018 году, реакцией циклоприсоединения между нитрильным производным кластерных комплексов общего состава $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_5(NCR)](BF_4)_2$ (R = -CH₃, -C6H5) и 2-иодо-1-этанолом ИЛИ 3-бром-1-пропанолом в присутствии н-бутиллития в смеси хлорбензола и ацетонитрила были получены оксизин и оксазалиновые продукты соответственно (Рис. 7) [65].



Рисунок 7. Схема проведения реакции [3+2] циклоприсоединения, а также катион кластерного комплекса [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(2-метилоксазин)]²⁺ [65].

Оригинальный метод синтеза кластерного комплекса с пиразолами в качестве терминальных лигандов в 2021 году был предложен авторами из Республики Корея [70]. В реакцию вводили гидрохлорид 1H-пиразол-1-карбоксамидин и $Cs_4[{Re_6S_8}Br_6] \cdot 2H_2O$ в запаянной стеклянной ампуле при 200 °C в течение 2 дней. При таких условиях, происходит разложение органического пролиганда с выделением пиразола, который замещает галогенидные терминальные лиганды и как следствие происходит образование продукта состава [{Re₆S₈}(PzH)₆]Cl₂.

Немногочисленная группа кластерных комплексов с лигандами координирующимися через атомы мышьяка и сурьмы содержит несколько представителей, которыми являются

соединения общей формулой *mpahc*-[{ $Re_6(\mu_3-Q)_8$ }(EPh_3)_4Br_2] c И *гран-*[{ $Re_6(\mu_3-Q)_7(\mu_3-Br)$ }(AsPh₃)₃Br₃] (Q = S, Se и E = As, Sb) [20]. Более того, к настоящему моменту, это второе упоминание в литературе октаэдрических кластерных комплексов с лигандами координированными через атом мышьяка. Первым примером является октаэдрический комплекс циркония состава $mpahc-[{Zr_6(\mu_3-H)_4(\mu_2-Cl)_{12}}(AsMe_3)_4Cl_2] \cdot CH_2Cl_2$ [71]. С точки зрения синтетического подхода, метод получения не отличается от классической техники: в реакцию вводились $Cs_n[{Re_6Q_8}Br_6] \cdot 2H_2O$ (Q = S, Se; n = 3, 4) и избыток лиганда (1:1 по массе), температурный режим был выбран по аналогии с предыдущими работами. Реакция проводилась при 200 °С. В этих условиях оба пролиганда представляют собой расплав $(T_{nn} (AsPh_3) = 58-61 \, ^{\circ}C, T_{nn} (SbPh_3) = 52-54 \, ^{\circ}C)$. Стоит отметить, что выходы реакций для кластерных комплексов с селеном в два раза превышают таковые с серой в качестве внутреннего Максимум общей лиганда. эмиссии кластеров с формулой *транс*-[{ Re_6Q_8 }(EPh_3)_4Br_2] (Q = S, Se) в ряду, где E = P, As, Sb, смещается в сторону больших энергий, что свидетельствует о более сильном расщеплении молекулярных орбиталей [20].

Таким образом, эта группа кластерных комплексов является наиболее богатой на различные типы как органических, так и неорганических лигандов ввиду хорошо проработанных методик синтеза, а также подбора реакционноспособных кластерных комплексов с такими терминальными лигандами, как различные галогениды, так и наиболее лабильный ацетонитрил.

1.2.3. Кластерные комплексы с лигандами, координированными донорным атомом, принадлежащим 16 группе.

Первым представителем октаэдрических кластеров рения с шестью О-донорными терминальными лигандами является гексааквакомплекс состава [{Re₆S₈}(H₂O)₆]²⁺, синтез которого был опубликован в 1998 году [72] из Cs₅[{Re₆S₈}Cl₇]. Несмотря на то, что в твердом состоянии комплексная соль данного соединения получена не была, а суть синтеза заключалась в замещении терминальных хлоридных лигандов в кислотных условиях при использовании ионов серебра, то отсутствие атомов галогена свидетельствует об успешном замещении терминальных лигандов. Следующая работа, посвященная синтезу кластеров рения с О-донорными лигандами, была опубликована в 2001 году и описывала получение нейтрального кластерного гетеролиптического комплекса состава [{Re₆Se₈}(OH)₂(H₂O)₄]·12H₂O [73]. Как и в предыдущем случае синтез представлял собой замещение иодидных терминальных лигандов в (Bu₄N)₃[{Re₆Se₈}I₆], однако в этом случае реакция проводилась с добавлением водного раствора концентрированной щелочи, а также удалось получить твердый продукт, который был охарактеризован с помощью РСА.

Одними из ключевых соединений являются гексагидроксо комплексы состава $[{Re_6Q_8}(OH)_6]$, синтез которых был опубликован в 2005 году Яровым С.С. и др [74]. Был представлен метод их получения из полимерного соединения $Re_6Q_8Br_2$ с использованием расплава КОН, при нагревании в течение 1 часа, с последующим кипячением в водном растворе щелочи. В результате реакции получались соединения состава $K_4[{Re_6Q_8}(OH)_6] \cdot 8H_2O$ (Q = S, Se). Они являются удобными прекурсорами для дальнейших синтезов как аквагидроксокомплексов $[{Re_6Se_8}(H_2O)_{6-n}(OH)_n]^{2-n}$, так и халькогалогенидных кластеров $[{Re_6Q_8}X_6]^{4-}$ (X = Cl, Br, I).

Спустя 2 года была опубликована работа, в которой было изучено взаимное превращение геаксааква и гексагидроксо комплексов друг в друга в растворе, путем варьирования рН [75]. Брылевым К.А. и др. были выделены в индивидуальном виде ряд соединений: $K_{2}[{Re_{6}S_{8}}(H_{2}O)_{2}(OH)_{4}]\cdot 2H_{2}O,$ $[{Re_6S_8}(H_2O)_4(OH)_2] \cdot 12H_2O,$ [{Re₆S₈}(H₂O)₆][{Re₆S₆Br₂}Br₆]·10H₂O и [{Re₆Se₈}(H₂O)₄(OH)₂]. Так группе ученых удалось впервые закристаллизовать соединения содержащие гексааква кластерный комплекс. Помимо изучения кристаллизации различных форм в зависимости от pH, были изучены спектрофотометрические характеристики кластерных комплексов в диапазоне рН от 0 до 14. Было показано, что шкалу рН можно разделить на три участка, соответствующих непосредственно гексагидроксо и гексааква комплексам в щелочной и кислой среде, а также промежуток между ними, который содержит смесь форм различной степени протонированности гидроксолигандов. Причем интенсивность люминесценции оказывалась максимальной в наиболее щелочной среде, а также практически полностью тушилась при доведении рН до 7, что может быть вызвано образованием осадка представляющего собой электронейтральный комплекс состава [$\{Re_6S_8\}(H_2O)_4(OH)_2$]. В свою очередь, при переходе в более кислую среду и постепенном протонировании гидроксидных лигандов наблюдается небольшое увеличение интенсивности люминесценции.

Помимо этого О-донорные лиганды представлены серией кластерных комплексов состава $M_4[\{Re_6S_8\}(LCOO)_6]$ (M = K, Cs; L = H, CH₃) [76, 77]. Соединения были синтезированы путем реакции гексагидроксо комплексов с соответствующими карбоксильными кислотами в воде при комнатной температуре. Однако авторами работ было доказано с помощью ¹H ЯМР спектроскопии, что такие соединения нестабильны в воде при нейтральном pH в течение времени, и что происходит постепенное замещение карбоксилатных лигандов на молекулы D₂O. Также авторы отметили бо́льшую стабильность кластерных комплексов именно с формиатными лигандами по сравнению с ацетатными.

Нельзя не отметить, что часть соединений с О-донорными лигандами представлена, группой гетеролептических кластерных комплексов рения, которую в общем виде можно

представить как [{Re₆Q₈}L₄(OH)₂], где L может быть цианидом, 4,4'-бипиридином, пара-*трет*-бутилпиридином (**TBP**). Интересно, что первое и третье соединения являются предшественниками для получения других кластерных комплексов. Так Dorson F. и Molard Y. в своих работах описывают получение комплексов состава [{Re₆Q₈}(TBP)₄(L)₂], где L = 3,4,5-триметоксибензоная кислота, 3,4,5-*трис*(октилокси)бензоная кислота и метакриловая кислота [9, 78]. В случае последнего, координация метакриловой кислоты была произведена для последующего включения получению кластерного комплекса в полиметилметакрилат. Стоит отметить, что в результате реакции получения [{Re₆Q₈}(TBP)₄(OH)₂] получаются исключительно *транс*-изомеры, а дальнейшее замещение гидроксо групп, ведет к изомеризации и получению смеси *цис-* и *транс-*изомеров, с доминирующим содержанием последних.

Choi J. и др. удалось получить монозамещенные кластерные комплексы состава K4[{Re₆S₈}(OH)₅(OOC–LeuPheGlyLeuPheGly–NH–OCCH₂(CH₂CH₂O)₁₂OCH₃) путем медленного добавления раствора пролиганда в метаноле к водному раствору гексагидроксокомплекса при комнатной температуре [79]. Также в этой работе были впервые изучены способность и механизм проникновения кластерных комплексов внутрь клеток. Было показано, что селенидный гексагидроксокомплекс, в отличии от сульфидного, проникает внутрь клеток. В свою очередь модификация сульфидного комплекса одной молекулой амфифильного лиганда позволяет кластеру проникать внутрь клеток, что явно показало, как замещение терминальных лигандов может влиять на биологические свойства соединений.

Также Ледневой А. Ю. и др. была получена серия соединений общего состава *транс*-[{Re₆S₈}(CN)₄(OH)_{2-n}(H₂O)_n]ⁿ⁻⁴ где n = 0-2 [80]. Стоит отметить, что в этой работе удалось закристаллизовать формы, в которых разное количество гидроксо-групп было протонировано, чего удалось достичь путем аккуратного варьирования pH. Более того, были определены константы диссоциации двухосновной кислоты [{Re₆S₈}(CN)₄(H₂O)₂]²⁻, которые составили pK_{a1} = 3,3, а pK_{a2} = 6,6.

Замещение гидроксо-лигандов в комплексе *транс*-[{Re₆Q₈}(TBP)₄(OH)₂] (Q = S, Se) в хлорбензоле при добавлении 4-винилбензойной кислоты при нагревании до 90 °C в течение 48 часов было продемонстрировано в работе Ефремовой О. А. и др. в 2014 году [81]. В последствие, наличие винильной группы позволило включить кластерный комплекс в состав полимера, при его добавлении в процессе полимеризации с метилметакрилатом, стиролом и N-винилкарбазолом. А полученные материалы обладали характерной для кластерных комплексов люминесценцией.

В 2014 году Мироновым Ю.В. и другими была опубликована работа, где был получен комплекс состава [{Re₆S₈}(CN)₂(H₂O)₄] [82], причем методика синтеза заключалась в нагревании гексагидроксокомплекса в воде с избытком цианида калия. Хотя в другой работе [83], было

показано, что случае введения в реакцию $K_4[{Re_6Se_8}(OH)_6]$ в аналогичных условиях происходит образование кластерного комплекса с четырьмя цианидными лигандами. Также в данной работе было показано, что прямое замещение гидроксо-групп в реакции расплава 3,5-диметилпиразола невозможно. Однако при подкислении раствора исходного соединения с помощью 0,1 М серной кислоты до полного выпадения осадка и введение этого продукта в реакцию расплавного синтез, приводит к замещению терминальных групп и получению комплекса состава $[{Re_6S_8}(3,5-Me_2pzH)_4(CN)_2]\cdot 2H_2O.$

Статья, опубликованная в 2015 году Edwards J. и другими [84], описывает получение кластерного комплекса состава [$\{Re_6Se_8\}(P(C_2H_5)_3)_5(OTs)\}(OTs)\cdot 2CH_2Cl_2$ путем замещения иодидного лиганда в комплексе [$\{Re_6Se_8\}(P(C_2H_5)_3)_5I$] в результате реакции с тозилатом серебра. Также в журнале Organometallics была опубликована работа, посвященная серии металлоорганических соединений на основе октаэдрического селенидного кластерного комплекса рения [85]. В этой работе, по аналогии с вышеописанной методикой был получен комплекс состава [$\{Re_6Se_8\}(PEt_3)_4(OTs)_2$]. Более того в статье, описывалось успешное получение кластерных комплексов содержащих ацетиленидные группы, состава [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(C≡CPh)](SbF₆) и иис-, транс-[{Re₆Se₈}(PEt₃)₄(C≡CPh)₂](SbF₆). Первый из этой серии комплекс был использован для получения метилсульфатного комплекса состава [{Re₆Se₈}(PEt₃)₅(OSO₃Me)](SbF₆). Еще одним примером О-донорного лиганда является соединение, которое было получено также при замещении в [{Re₆Se₈}(P(C₂H₅)₃)₅I] иодидного лиганда, с использованием гексафторстибата серебра в хлористом метилене с использованием ДМСО [33]. В результате реакции происходит замена терминального лиганда и образуется комплекс состава [$\{Re_6Se_8\}(P(C_2H_5)_3)_5(DMSO)$].

В 2019 году была продемонстрирована методика замещения хлоридных лигандов в кластерном комплексе (Bu₄N)₄[{Re₆S₈}Cl₆] на 4-нитрофенол, путем синтеза в хлористом метилене с использованием соответствующей серебряной соли с образованием продукта с составом (Bu₄N)₄[{Re₆S₈}(OC₆H₄-p-NO₂)₆] [86].

Основным представителями кластерных комплексов с S- и Se-донорными лигандами, являются полимерные соединения, в которых внутренние лиганды кластерного ядра, являются терминальными для соседних ядер. Одним из самых распространенных и хорошо известных примеров являются полимерные соединения $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$, формулу которых можно записать следующим образом, используя нотацию Шефера[$\{\text{Re}_6\text{Q}^i_4\text{Q}^{i-a}_{4/2}\}\text{Q}^{a-i}_{4/2}\text{Br}^{a-a}_{4/2}]$. Также известны соединения состава Li4 $\{\text{Re}_6\text{S}^i_8\}\text{S}^{a-a}_{6/2}$ и $M^{II}_2\{\text{Re}_6\text{S}^i_8\}\text{S}^{a-a}_{6/2}$ ($M^{II} = \text{Sr}$, Ba, Eu), где атомы серы являются мостиковыми терминальными лигандами, соединяющими соседние комплексы [87, 88]. Были описаны соединения, в которых к атомам рения координированы в том числе дихалькогениды Q₂: M^I₄[{Re₆Qⁱ₈}(Q₂)^{a-a}_{2/2}Q^{a-a}_{4/2}] (M^I = K, Rb, Tl; Q = S, Se). Также были получены и охарактеризованы соединения, в которых дихалькогениды связывают уже 4 из 6 атомов рения, но для более тяжелых атомов щелочных металлов: M^I₄[{Re₆Qⁱ₈}(Q₂)^{a-a}_{4/2}Q^{a-a}_{2/2}] (M^I = Rb, Cs; Q = S, Se) [89, 90]. Дальнейшее увеличение количества серы в реакционной смеси, за счет проведения реакции в атмосфере сероводорода, вначале приводит к образования мостиковых трисульфидов и образованию полимерных соединений состава Cs₄[{Re₆Sⁱ₈}(S₃)^{a-a}_{1/2}(S₂)^{a-a}_{3/2}S^{a-a}_{2/2}], а в последствии и кластерных комплексов с терминальными сульфидными лигандами Cs₁₀[{Re₆Sⁱ₈}S^a₆] [89, 91].

В 2000 и 2006 году были опубликованы работы, в которых были получены кластерные комплексы с мостиковыми сульфидными и селенидными группами [92, 93]. Реакция между сульфидом рения (IV) и цианидом калия ведет к образованию кластерного комплекса состава K4[{Re₆Sⁱ₈}S^{a-a}_{4/2}(CN)₂], кристаллическая упаковка которого состоит из слоев, образующихся за счет мостиковых сульфидных лигандов. Добавление в реакционную смесь хлорида цезия приводит к получению соединения состава K4[{Re₆Sⁱ₈}S^{a-a}_{2/2}(CN)₄], в котором кластерные ядра связаны между собой в цепочки через мостиковые атомы серы. Аналогично этому, но через диселенидные лиганды, связаны ядра в комплексе K4[{Re₆Seⁱ₈}(Se₂)^{a-a}_{2/2}(CN)₂], который был получен по аналогии с первой реакцией, но проводимой между диселенидом рения и цианидом калия.

Брылевым К. А. и др. в 2019 году была опубликована работа, в которой удалось получить кластерные комплексы с сульфитными лигандами состава $Na_{10}[{Re_6Q_8}(SO_3)_6] \cdot nH_2O$ (Q = S, n = 37; Q = Se, n = 36) [94]. Он был получен реакцией замещения терминальных лигандов [{Re₆S₈}(OH)₂(H₂O)₄], растворенного в воде при добавлении избытка сульфита натрия. Это был первый пример октаэдрического кластера рения, в котором все 6 лигандов имели бы заряд 2–.

Ключевым соединением в химии теллуридных кластерных комплексов рения, является Re₆Te₁₅, в котором роль терминальных лигандов выполняет полителлуридный фрагмент Te₇, который связывает 6 кластерных ядер между собой. Согласно нотации Шефера данное соединение имеет формулу [{Re₆Teⁱ₈}(Te^{a-a}₇)_{6/6}] и получается в ходе высокотемпературного синтеза (800 °C) из простых веществ [95, 96]. В литературе есть упоминание, датированное 1986 годом, аналогичного комплекса, но с селенидным внутренними лигандами состава [{Re₆Seⁱ₈}(Te^{a-a}₇)_{6/6}], который получается при добавлении селена в реакционную смесь (Re, Te, Se) [97]. Помимо этого, были получены теллурогалогенидные кластерные комплексы рения, в которых в качестве терминальных лигандов выступали Te₆, (Te₈Cl₁₈)^{2–}, (TeCl₃)[–], (TeCl₂)[–], (TeBr₂) и (TeI₂) [98–100]. Все эти соединения получаются только в результате высокотемпературных ампульных синтезов и практически не вступают в дальнейшие реакции

замещения. Например, соединения состава [{Re₆Teⁱ₈}(Te₈Cl₁₈)^{a-a}_{6/6}] и [{Re₆Teⁱ₈}(Te₆)^{a-a}_{4/4}(TeCl₃)^a₂] [98] были получены в результате синтеза между пентахлоридом рения и теллуром при 450 °C, а при повышении температуры до 500 °C образуются кластерные комплексы [{Re₆Te₆Cl₂}(TeCl₂)₂Cl₄] [99]. В свою очередь, кластерные комплексы, в которых впервые был реализован лиганд состава TeBr₂, был получен в результате взаимодействия Re₃Br₉ и теллура при 450 °C [101]. Для получения теллуроиодидного аналога имеющего состав [{Re₆Te₈}(TeI₂)₆]I₂, в реакцию вводился октаэдрический кластерный комплекс Re₆Te₁₅ и элементарный иод [100].

1.2.4. Кластерные комплексы с лигандами, координированными донорным атомом, принадлежащим 17 группе.

Исторически сложилось, что именно галогенидные кластерные комплексы были одними из самых распространенных кластерных комплексов. Изучение этих соединений началось с синтеза комплексов состава [{Re₆Te₄Br₄}Br₆] и [{Re₆Se₄X₄}X₆] в 1971 году. [102, 103]. В дальнейшем основными методами синтеза кластерных комплексов были нагревание при температуре выше 800 °C элементарных рения и халькогена в присутствии источника галогена, которыми могут выступать элементарный хлор, бром или пентахлорид рения, которое приводило к получению тройных халькогалогенидов рения состава Re₆S₄Cl₁₀, Re₆S₅Cl₈ [104], Re₆Se₅Cl₈, Re₆Se₆Cl₆, Re₆Se₇Cl₄ [103] и Re₆Se₈Cl₂ [105, 106]. В свою очередь, добавление галогенидов других металлов в реакционную смесь, приводит к получению широкого спектра халькогалогенидов рения общего состава M_n[{Re₆Q_{8-m}X_m}X₆], где M = K, Rb, Cs, Mg, Ca, Zn, Pb, Li, Na, Cu, Ag; Q = S, Se; X = Cl, Br, I; m = 0-3) [107–116].

Отдельной методикой синтеза халькогалогенидных кластерных комплексов является нагревание при 600 °C изначально сформированных в треугольные кластеры исходных комплексов Re₃Br₉ вместе с халькогенидами свинца или кадмия, в результате чего происходит конденсация треугольных фрагментов с образованием кластерных комплексов состава Re₆Q₈Br₂ [117]. Подобным методом также были получены кластерные комплексы состава Re₆Q4Br₁₀ [118, 119].

На данный момент самая распространенная методика получения галогенидных кластерных комплексов с общим составом $Cs_4[{Re_6Q_8}X_6]$ (Q = S, Se; X = Cl, Br, I) заключается в замещении гидроксидных терминальных лигандов в комплексах $K_4[{Re_6Q_8}(OH)_6]$ путем реакции с соответствующей галогенводородной кислотой и добавлении соответствующей соли цезия. Данный метод был предложен еще в 2005 году и активно используется, как промежуточная стадия синтеза октаэдрических кластерных комплексов с органическими лигандами [10, 20,

52-54, 57, 74, 120–122]. Так, согласно литературе возможно замещение галогенидных терминальных лигандов на N-, P-, As-, Sb- донорные лиганды [10, 20, 50, 52–54, 57, 70, 81, 123– 126]. Стоит отметить, что возможно как замещение всех шести галогенидов, которое наблюдается при взаимодействии с протонными лигандами при нагревании в плаве пролиганда[50, 57, 122, 127], так и замещение лишь части галогенидов, которое ведет к образованию нейтрального комплекса с общим составом [{Re₆Q₈}L_nX_{6-n}], с такими лигандами как бипиридин, 4-аминопиридин, триэтилфосфин и т.д [20, 52, 55, 56, 128]. Более того, было показано, что возможно контролируемое частичное замещение с изменением п от 1 до 6 [23, 52]. В данном случае реакция проводилась в ДМФА, и с увеличением количества пролиганда добавляемого в реакционную смесь возрастает степень замещенности кластерного комплекса на фосфин-производные [31].

Единственными примерами фторидных кластерных комплексов являются соединения состава K[{Re₆S₈}(H₂O)₃F₃]·7H₂O, H₃O[{Re₆Se₈}(H₂O)₃F₃]·7H₂O, [{Re₆Q₈}(H₂O)₄F₂]·12H₂O (Q = S, Se) синтез которых был опубликован в работе [129]. Соединения, содержащие 3 терминальных фторидных лиганда, были получены путем замещения бромидных лигандов в кластерных комплексах Cs_n[{Re₆Q₈}Br₆] (Q = S, n = 4, Q = Se, n = 3) при добавлении KHF₂ и нагревании до 270-300 °C в течение 2 часов на воздухе, с последующим выдерживанием продуктов в H₃PO₄ в течение недели, что приводило к образованию кристаллических продуктов. Последующее медленное упаривание водных растворов соединений с тремя фторид лигандами, приводило к замещению одного из них на молекулу воды.

Согласно работе группы Arratia-Perez R. из квантово-химических расчетов было показано, что стабильность галогенидных соединений уменьшается в ряду F-Cl-Br-I, это было объяснено с помощью теории жестких и мягкий кислот и оснований, а также подтверждено расчетом энергии взаимодействия. Переходя вниз по 17 группе жесткость оснований анионов галогенов уменьшается, что как следствие уменьшает стабильность кластерных комплексов рения. Также в этой статье было отмечено, что в целом все галогенидные лиганды являются лабильными, ввиду ионного характера связи галоген – рений. Следует отметить, что энергия возбуждения кластерных комплексов была рассчитана в другой работе группы Arratia-Perez R., причем эта энергия смещается в область меньших энергий в ряду F-Cl-Br-I [130]. Галогенидные кластерные комплексы являются одними из ключевых в химии этих соединений, в связи с ионным характером связи с атомами рения. Это позволяет относительно легко проводить дальнейшую модификацию терминального окружения. Так, именно из галогенидных кластерных комплексов рения была получена большая серия соединений с органическими N-донорными и P-донорными лигандами путем сольвотермальных синтезов, а также синтезов в расплаве пролиганда.
Суммируя все вышесказанное, можно заключить, что развитие химии октаэдрических кластерных комплексов происходит активнее всего в области пниктоген-донорных лигандов, что обуславливается, исторической направленностью исследований, наиболее отработанными методиками синтеза, стабильностью получаемых соединений, большим разнообразием и доступностью пролигандов. В свою очередь химия галогенидных кластерных комплексов вызывала интерес в первые пару десятилетий развития химии октаэдрических кластерных В дальнейшем, полученный ряд соединений со всеми возможными комплексов. разнозамещенными халькогалогенидами, представлял интерес с точки зрения удобных прекурсоров для дальнейшей модификации лигандого окружения. Соединения с О-, S-, Se и Те- донорными лигандами представлены небольшой группой дискретных кластерных комплексов, с гидроксо-, аква- и сульфатными терминальными лигандами, а также серией полимерных соединений, полученных еще в начале развития химии октаэдрических кластерных комплексов, в которых кластерные ядра связаны между собой мостиковыми халькогенидами или полихалькогенидами. В свою очередь кластерные комплексы с С-донорными лигандами представляют собой небольшую группу соединений, основными в которой являются цианидные соединения. Цианидные кластерные комплексы являются чрезвычайно устойчивыми в различных средах, а также к замещению на другие лиганды. Кроме того, они также проявляют свой бидентантный характер в построение различных координационных полимеров на основе кластеров и d- и f- переходных металлов.

Стоит отметить, что несмотря на большое количество работ, в которых были получены кластерные комплексы с N-донорными лигандами, в основном в этой роли выступали либо ацетонитрил, либо пиридин и его производные. Ацетонитрильные лиганды являются лабильными и легко замещаются при взаимодействии с другими N-, а также P- и O- донорными лигандами. В свою очередь, единственным водорастворимыми кластерными комплексами с лигандами азольного ряда являются соединения с бензотриазолом, которые проявляли умеренную токсичность. Таким образом, нами было решено продолжить развитие химии октаэдрических кластерных комплексов рения с N-донорными лигандами азольного ряда.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Измерительные приборы.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили на автоматических дифрактометрах Bruker D8 VENTURE, Bruker DUO и Bruker-Nonius X8 Apex. Во всех случаях использовалось излучение Мо-К α ($\lambda = 0,71073$ Å) с графитовым монохроматором.

Рентгенофазовый анализ выполнен на Philips PW 1820/1710 с длиной волны облучения $\lambda_{Cu}(K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}) = 1,54059, 1,54439$ Å.

Элементный CHN-анализ был проведен на EuroVector EA3000 Elemental Analyser.

ИК-спектры записаны с помощью ИК Фурье спектрометра Bruker Vertex 80 в области волновых чисел 400–4000 см⁻¹ (таблетки KBr).

 1 H, 13 C и 15 N ЯМР спектры записаны на приборе Bruker Avance III 500 МГц.

Поверхность образцов изучена при использовании настольного электронного микроскопа TM-3000 с подключенным ЭДА анализатором Bruker Nano для определения содержания элементов в образце.

Масс-спектрометрические исследования были проведены на базе Центра Коллективного Пользования «Масс-спектрометрические исследования» СО РАН на электроспрей ионизрующем квадрупольно-времяпролетном масс-спектрометре высокого разрешения Maxis 4G (Bruker Daltonics, Германия).

Термогравиметрический анализ был проведен с помощью Thermo Microbalance TG 209 F1 Iris (NETZSCH) от 25 до 850 °C со скоростью нагрева 10 °C · мин⁻¹ в токе He (30 мл · мин⁻¹).

ЦВА были записаны с помощью потенциостата Elins P-20X8, в трехэлектродной ячейке с платиновым рабочим электродом, стеклоуглеродным вспомогательным и Ag/AgCl/3,5 M KCl электродом сравнения. Исследования были проведены в 0,1 M растворах Bu₄NClO₄ в ДМСО.

Для измерения эмиссии порошкообразные образцы помещали между двумя нефлуоресцентными стеклянными пластинами. Растворы наливали в кварцевую кювету и деаэрировали при помощи продувки потоком Ar в течение 30 мин, а затем кюветы герметизировали. Измерения проводились при 298 К. Образцы возбуждались лазерным импульсом с длиной волны 355 нм (длительность 6 нс, LOTIS TII, LS-2137/3). Скорректированные спектры излучения регистрировали на чувствительном к красному свету многоканальном фотоприемнике (Hamamatsu Photonics, PMA-12). Измерение затухания эмиссии анализировали с помощью системы стрипоскопа (Hamamatsu Photonics, C4334 и C5094). Для расчета параметров времени жизни люминесценции использовалось программное обеспечения и8167-01, поставляемого с системой спектроскопа компанией Нататаtsu. Квантовые выходы излучения определялись на длине волны возбуждения 400 нм с помощью Absolute

Photo-Luminescence Quantum Yield Measurement System (Hamamatsu Photonics, C9920-03), которая включала в себя источник ксенонового света возбуждения, интегрирующую сферу и многоканальный фотоприемник, чувствительный к красному свету (Hamamatsu Photonics, PMA-12). Спектры люминесценции были сглажены с помощью фильтра Savitzky–Golay для увеличения отношения сигнал/шум.

2.2 Кластерные комплексы.

Соединения $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ были получены по методикам, описанным в статье [131]. В свою очередь из них были синтезированы кластерные комплексы, имеющие состав $K_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [74]. По методике из этой же статьи, путем кипячения в концентрированной кислоте с добавлением соответствующей цезиевой соли были получены $Cs_n[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}X_6]$ (Q = S, n = 4; Q = Se, n = 3; X = Cl, Br, I). Общая методика синтеза кластерных комплексов с гетероцикличискими N-донорными лигандами заключается в смешивании кластерного комплекса и лиганда в стеклянной ампуле в соотношении 1:1 по массе, после чего ампула запаивается и нагревается в течение 2 суток при повышенной температуре.

2.2.1. Синтез кластерных комплексов с пиразолом.

100 мг Cs4[{Re₆S₈}X₆]·2H₂O или Cs₃[{Re₆Se₈}X₆]·2H₂O (Q = S, X = Cl (0,045 ммоль), Br (0,041 ммоль), I (0,037 ммоль); Q = Se, X = Cl (0,042 ммоль), Br (0,038 ммоль), I (0,034 ммоль)) и избыток пиразола (100 мг, 1,47 ммоль) были загружены в стеклянную ампулу, которая была запаяна, нагрета до 150 °C и выдержана при заданной температуре в течение 48 часов. Ампула с реакционной смесью была медленно охлаждена до комнатной температуры со скорость 10 °C в час. Реакционная смесь была промыта водой и диэтиловым эфиром, после чего высушена на воздухе.

[{Re₆S₈}(pzH)₆]Cl₂ (1Cl₂): Выход: 79 мг (90%). Рассчитано для C₁₈H₂₄Cl₂N₁₂Re₆S₈: C, 11,6; H, 1,3; N, 9,1; S, 13,8, Найдено: C, 11,8; H, 1,4; N, 9,3; S, 13,7, ЭДС: Re:S:Cl соотношение атомов 6:7,8:1,9, ¹Н ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 8,33 (1H, H3), 7,94 (1H, H5), 6,47 (1H, H4).

[{Re₆S₈}(pzH)₆]Br₂ (1Br₂): Выход: 65 мг (80%). Рассчитано для C₁₈H₂₄Br₂N₁₂Re₆S₈: C, 11,1; H, 1,2; N, 8,6; S, 13,2, Найдено: C, 11,4; H, 1,3; N, 8,8; S, 13,0, ЭДС: Re:S:Br соотношение атомов 6:7,9:2,0, ¹Н ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 8,33 (1H, H3), 7,95 (1H, H5), 6,47 (1H, H4).

[{Re₆S₈}(pzH)₆]I₂ (1I₂): Выход: 61 мг (80%). Рассчитано для C₁₈H₂₄I₂N₁₂Re₆S₈: C, 10,6; H, 1,2; N, 8,2; S, 12,5, Найдено: C, 10,8; H, 1,3; N, 8,4; S, 12,3, ЭДС: Re:S:I соотношение атомов 6:7,8:2,1, ¹Н ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 8,30 (1H, H3), 7,91 (1H, H5), 6,45 (1H, H4).

[{Re₆Se₈}(pzH)₆]Cl₂ (**2**Cl₂): Выход: 80 мг (85%). Рассчитано для C₁₈H₂₄Cl₂N₁₂Re₆Se₈: C, 9,6; H, 1,1; N, 7,5, Найдено: C, 9,7; H, 1,3; N, 7,7, ЭДС: Re:Se:Cl соотношение атомов 6:8,1:1,9, ¹Н ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 8,53 (1H, H3), 7,90 (1H, H5), 6,42 (1H, H4).

[{Re₆Se₈}(pzH)₆]Br₂ (**2**Br₂): Выход: 66 мг (75%). Рассчитано для C₁₈H₂₄Br₂N₁₂Re₆Se₈: C, 9,3; H, 1,0; N, 7,2, Найдено: C, 9,4; H, 1,2; N, 7,3, ЭДС: Re:Se:Br соотношение атомов 6:8,1:2,1, ¹Н ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 8,58 (1H, H3), 7,96 (1H, H5), 6,46 (1H, H4).

[{Re₆Se₈}(pzH)₆]I₂ (**2**I₂): Выход: 71 мг (85%). Рассчитано для C₁₈H₂₄I₂N₁₂Re₆Se₈: C, 8,9; H, 1,0; N, 6,9, Найдено: C, 9,0; H, 1,1; N, 6,9, ЭДС: Re:Se:I соотношение атомов 6:8,2:2,2, ¹Н ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 8,59 (1H, H3), 7,98 (1H, H5), 6,48 (1H, H4).

2.2.2. Синтез кластерных комплексов с 3-метилпиразолом.

100 мг Cs₄[{Re₆S₈}X₆]·2H₂O или Cs₃[{Re₆Se₈}X₆]·2H₂O (Q = S, X = Cl (0,045 ммоль), Br (0,041 ммоль), I (0,037 ммоль); Q = Se, X = Cl (0,042 ммоль), Br (0,038 ммоль), I (0,034 ммоль)) и избыток органического пролиганда (**3-МерzH** – 3-метилпиразол) (100 мкл, 1,244 ммоль) были загружены в стеклянную трубку, которая была запаяна, нагрета до 150 °C и выдержана при заданной температуре в течение 48 часов. Ампула с реакционной смесью была медленно охлаждена до комнатной температуры со скорость 10 °C в час. Реакционная смесь была промыта водой и диэтиловым эфиром, после чего высушена на воздухе. Полученные порошки, содержащие сольватные молекулы 3-метилпиразола с приблизительным количеством от 0,5 до 3 (основываясь на элементном анализе). Для удаления сольватных молекул, полученный продукт был растворен в этаноле и высажен водой 3 раза.

[{Re₆S₈}(3-MepzH)₆]Cl₂ (**3**Cl₂): 82 мг (91%). Рассчитано для C₂₄H₃₆Cl₂N₁₂Re₆S₈: C, 14,8; H, 1,9; N, 8,7; S, 13,2, Найдено: C, 14,5; H, 1,9; N, 8,8; S, 13,3, ЭДС: Re:S:Cl соотношение атомов 6:7,9:2,1, ¹Н ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 8,18 (1H, H5), δ 6,24 (1H, H4), 2,40 (3H, C³CH₃). Электроспрей масс-спектрометрия (**ESI-MS**) (+): 932,92 ([{Re₆S₈}(3-MepzH)₆]²⁺), 1864,81 ([{Re₆S₈}(3-MepzH)₅(3-Mepz)]⁺), 1900,79 ({[{Re₆S₈}(3-MepzH)₆]Cl}⁺).

[{Re₆S₈}(3-MepzH)₆]Br₂ (**3**Br₂): Выход: 75 мг (89%). Рассчитано для $C_{24}H_{36}Br_2N_{12}Re_6S_8$: C, 14,2; H, 1,8; N, 8,3; S, 12,6, Найдено: C, 14,4; H, 2,0; N, 8,6; S, 12,6, ЭДС: Re:S:Br соотношение атомов 6:8,1:2,1, ¹H ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 8,15 (1H, H5), δ 6,19 (1H, H4), 2,36 (3H, C³CH₃). ESI-MS (+): 932,91 ([{Re₆S₈}(3-MepzH)₆]²⁺), 1864,81 ([{Re₆S₈}(3-MepzH)₅(3-Mepz)]⁺), 1946,74 ({[{Re₆S₈}(3-MepzH)₆]Br}⁺).

[{Re₆S₈}(3-MepzH)₆]I₂ (**3**I₂): Выход: 65 мг (83%). Рассчитано для C₂₄H₃₆I₂N₁₂Re₆S₈: C, 13,6; H, 1,7; N, 7,9; S, 12,0, Найдено: C, 13,6; H, 1,8; N, 8,1; S, 11,9, ЭДС: Re:S:I соотношение атомов 6:8,2:1,9, ¹H ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 7,96 (1H, H5), δ 6,01 (1H, H4), 2,28 (3H, C³CH₃). ESI-MS (+): 932,91 ([{Re₆S₈}(3-MepzH)₆]²⁺), 1864,81 ([{Re₆S₈}(3-MepzH)₅(3-Mepz]⁺), 1992,73 ({[{Re₆S₈}(3-MepzH)₆]I}⁺).

[{Re₆Se₈}(3-MepzH)₆]Cl₂ (4Cl₂): Выход: 79 мг (81%). Рассчитано для C₂₄H₃₆Cl₂N₁₂Re₆Se₈: C, 12,4; H, 1,6; N, 7,2, Найдено: C, 12,6; H, 1,6; N, 7,4, ЭДС: Re:Se:Cl соотношение атомов 6:7,8:2,0, ¹H ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 8,24 (1H, H5), δ 6,06 (1H, H4), 2,34 (3H, C³CH₃). ESI-MS (+): 1120,69 ([{Re₆Se₈}(3-MepzH)₆]²⁺), 2240,38 ([{Re₆Se₈}(3-MepzH)₅(3-Mepz)]⁺), 2278,35 ({[{Re₆Se₈}(3-MepzH)₆]Cl}⁺).

[{Re₆Se₈}(3-MepzH)₆]Br₂ (**4**Br₂): Выход: 74 мг (82%). Рассчитано для C₂₄H₃₆Br₂N₁₂Re₆Se₈: C, 11,9; H, 1,5; N, 7,0, Найдено: C, 12,1; H, 1,7; N, 7,1, ЭДС: Re:Se:Br соотношение атомов 6:7,9:2,1, ¹Н ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 8,40 (1H, H5), δ 6,18 (1H, H4), 2,37 (3H, C³CH₃). ESI-MS (+): 1120,69 ([{Re₆Se₈}(3-MepzH)₆]²⁺), 2240,38 ([{Re₆Se₈}(3-MepzH)₅(3-Mepz)]⁺), 2322,29 ({[{Re₆Se₈}(3-MepzH)₆]Br}⁺). [{Re₆Se₈}(3-MepzH)₆]I₂ (**4**I₂): Выход: 72 мг (85%). Рассчитано для C₂₄H₃₆I₂N₁₂Re₆Se₈: C, 11,5; H, 1,4; N, 6,7, Найдено: C, 11,5; H, 1,3; N, 6,5, ЭДС: Re:Se:I соотношение атомов 6:7,8:1,9, ¹H ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 8,33 (1H, H5), δ 6,12 (1H, H4), 2,33 (3H, C³CH₃). ESI-MS (+): 1120,69 ([{Re₆Se₈}(3-MepzH)₆]²⁺), 2240,37 ([{Re₆Se₈}(3-MepzH)₅(3-Mepz)]⁺), 2368,28 ({[{Re₆Se₈}(3-MepzH)₆]I}⁺).

2.2.3. Синтез кластерных комплексов с 3,5-диметилпиразолом.

100 мг Cs4[{Re₆S₈}X₆]·2H₂O или Cs₃[{Re₆Se₈}X₆]·2H₂O (Q = S, X = Cl (0,045 ммоль), I (0,037 ммоль); Q = Se, X = Cl (0,042 ммоль), I (0,034 ммоль)) и избыток 3,5-диметилпиразола (100 мг) были загружены в стеклянную трубку, которая была запаяна, нагрета до 200 °C и выдержана при заданной температуре в течение 48 часов. Ампула с реакционной смесью была медленно охлаждена до комнатной температуры со скорость 10 °C в час. Реакционная смесь была промыта водой и диэтиловым эфиром, после чего высушена на воздухе.

[{Re₆S₈}(Me₂pzH)₆]Cl₂·2(Me₂pzH) (**5**Cl₂·2Me₂pzH): Выход: 94 мг (90%). Рассчитано для C₄₀H₆₄Cl₂N₁₆Re₆S₈: C, 21,7; H, 2,9; N, 10,1; S, 11,5, Найдено: C, 21,7; H, 2,8; N, 10,2; S, 11,7, ЭДС: Re:S:Cl соотношение атомов 6:8,0:1,9, ¹Н ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 6,06 (1H, H4 Me₂pzH_{кластер}), 5,73 (1H, H4 Me₂pzH_{свободный}), 2,40 (3H, C³CH₃ Me₂pzH_{кластер}), 2,33 (3H, C⁵CH₃ Me₂pzH_{кластер}), 2,13 (6H, C³CH₃ и C⁵CH₃ Me₂pzH_{свободный}).

[{Re₆S₈}(Me₂pzH)₆]I₂·2(Me₂pzH) (**5**I₂·2Me₂pzH): Выход: 85 мг (95%). Рассчитано для C₄₀H₆₄I₂N₁₆Re₆S₈: C, 20,0; H, 2,7; N, 9,3; S, 10,7, Найдено: C, 20,1; H, 2,8; N, 9,2; S, 10,7, ЭДС: Re:S:I соотношение атомов 6:8,1:1,8, ¹Н ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 6,12 (1H, H4 Me₂pzH_{кластер}), 5,73 (1H, H4 Me₂pzH_{свободный}), 2,34 (3H, C³CH₃ Me₂pzH_{кластер}), 2,33 (3H, C⁵CH₃ Me₂pzH_{кластер}), 2,12 (6H, C³CH₃ и C⁵CH₃ Me₂pzH_{свободный}).

[{Re₆Se₈}(Me₂pzH)₆]Cl₂·2(Me₂pzH) (**6**Cl₂·2Me₂pzH): Выход: 99 мг (90%). Рассчитано для C₄₀H₆₄Cl₂N₁₆Re₆Se₈: C, 18,7; H, 2,5; N, 8,6, Найдено: C, 18,6; H, 2,6; N, 8,4, ЭДС: Re:Se:Cl соотношение атомов 6:8,2:2,0, ¹Н ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 5,99 (1H, H4 Me₂pzH_{кластер}), 5,72 (1H, H4 Me₂pzH_{свободный}), 2,38 (3H, C³CH₃ Me₂pzH_{кластер}), 2,31 (3H, C⁵CH₃ Me₂pzH_{кластер}), 2,12 (6H, C³CH₃ и C⁵CH₃ Me₂pzH_{свободный}).

[{Re₆Se₈}(Me₂pzH)₆]I₂·2(Me₂pzH) (**6**I₂·2Me₂pzH): Выход: 86 мг (90%). Рассчитано для C₄₀H₆₄I₂N₁₆Re₆Se₈: C, 17,2; H, 2,3; N, 8,0, Найдено: C, 17,1; H, 2,1; N, 8,2, ЭДС: Re:Se:I соотношение атомов 6:7,8:1,9, ¹Н ЯМР (500,13 МГц, ДМСО-d₆): δ 6,04 (1H, H4 Me₂pzH_{кластер}), 5,72 (1H, H4 Me₂pzH_{свободный}), 2,31 (3H, C³CH₃ Me₂pzH_{кластер}), 2,30 (3H, C⁵CH₃ Me₂pzH_{кластер}), 2,12 (6H, C³CH₃ и C⁵CH₃ Me₂pzH_{свободный}).

2.2.4. Синтез кластерных комплексов с имидазолом.

100 мг Cs₄[{Re₆S₈}Br₆]·2H₂O (0,041 ммоль), или Cs₃[{Re₆Se₈}Br₆]·2H₂O (0,038 ммоль) и избыток имидазола (**imzH**) (100 мг, 1,470 ммоль) были загружены в стеклянную ампулу, которая была запаяна, нагрета до 180 °C и выдержана при заданной температуре в течение 48 часов. Ампула с реакционной смесью была медленно охлаждена до комнатной температуры со скорость 10 °C в час. Реакционная смесь была промыта водой и диэтиловым эфиром, после чего высушена на воздухе. Аморфный продукт был растворен в 10 мл смеси вода-этанол (1:1 по объему) содержащей 30 мг КОН и высажен избытком воды, промыт водой и высушен на воздухе.

[{Re₆S₈}(imzH)₄(imz)₂] (7): Выход: 59 мг (80%). Рассчитано для C₁₈H₂₂N₁₂Re₆S₈: C, 12,1; H, 1,2; N, 9,4; S, 14,3; найдено: C, 12,1; H, 1,3; N, 9,2; S, 14,1, ЭДС: Re:S:Br соотношение атомов 6,0:7,8:0.

[{Re₆Se₈}(imzH)₄(imz)₂] (**8**): Выход: 69 мг (85%). Рассчитано для C₁₈H₂₂N₁₂Re₆Se₈: C, 10,0; H, 1,0; N, 7,8; найдено: C, 10,0; H, 1,2; N, 7,8, ЭДС: Re:Se:Br соотношение атомов 6,0:7,9:0.

Протонирование кластерных комплексов [{ Re_6S_8 }(imzH)_4(imz)_2] и [{ Re_6Se_8 }(imzH)_4(imz)_2]: [{ Re_6Q_8 }(imzH)_4(imz)_2] (50 мг) был растворен в 2мл ДМСО с добавлением нескольких капель кислоты HX_{конц} (X = Cl, Br). После чего продукт был осажден с добавление 50 мл этилацетата. Осадок был отделен с помощью центрифугирования, промыт этилацетатом и высушен на воздухе.

[{Re₆S₈}(imzH)₆]Cl₂·4DMSO (7·2HCl·4DMSO): Выход: 100%. Рассчитано для C₂₆H₄₈Cl₂N₁₂O₄Re₆S₁₂: C, 14,4; H, 2,2; N, 7,8; S, 17,8; найдено: C, 14,3; H, 2,3; N, 7,8; S, 17,7, ЭДС: Re:S:Cl соотношение атомов 6,0:11,8:2,1

[{Re₆S₈}(imzH)₆]Br₂·4DMSO (7·2HBr·4DMSO): Выход: 100%. Рассчитано для C₂₆H₄₈Br₂N₁₂O₄Re₆S₁₂: C, 13,8; H, 2,1; N, 7,4; S, 17,0; найдено: C, 14,0; H, 1,9; N, 7,5; S, 16,9, ЭДС: Re:S:Br соотношение атомов 6,0:12,1:1,9.

[{Re₆Se₈}(imzH)₆]Cl₂·4DMSO (8·2HCl·4DMSO): Выход: 100%. Рассчитано для C₂₆H₄₈Cl₂N₁₂O₄Re₆S₄Se₈: C, 12,2; H, 1,9; N, 6,6; S, 5,0; найдено: C, 12,3; H, 2,1; N, 6,8; S, 4,7; ЭДС: Re:Se:S:Cl соотношение атомов 6,0:7,9:3,9:2,0

[{Re₆Se₈}(imzH)₆]Br₂·4DMSO (**8**·2HBr·4DMSO): Выход: 100%. Рассчитано для C₂₆H₄₈Br₂N₁₂O₄Re₆S₄Se₈: C, 11,9; H, 1,8; N, 6,4; S, 4,9; найдено: C, 12,0; H, 1,8; N, 6,5; S, 4,9; ЭДС: Re:Se:S:Br соотношение атомов 6,0:8,1:4,1:1,9.

2.2.5. Синтез кластерных комплексов с бензимидазолом.

100 мг Cs₃[{Re₆Se₈}X₆]·2H₂O (X = Cl (0,042 ммоль), Br (0,038 ммоль)) и избыток бензимидазола (100 мг, 0,85 ммоль) были загружены в стеклянную ампулу, которая была запаяна, нагрета до 200 °C и выдержана при заданной температуре в течение 48 часов. Ампула с реакционной смесью была медленно охлаждена до комнатной температуры со скорость 10 °C в час. Реакционная смесь была промыта водой дважды, после чего высушена на воздухе при температуре 60 °C.

[{Re₆Se₈}(BimzH)₆]Cl₂·2.5BimzH (9Cl₂·2.5BimzH): Выход: 95 мг (80%). Рассчитано для C_{59.5}H₅₁Cl₂N₁₇Re₆Se₈: C, 25,3; H, 1,8; N, 8,4. Найдено: C, 25,0; H, 1,8; N, 8,2. ЭДС: Re:Se:Cl соотношение атомов 6:7,7:1,9. ¹Н ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆): δ 7,15–7,21 (м, 5H, 5,6-CH BimzH_{свободный}), 7,33 (дд, 6H, J1 = 7,3 Гц, J2 = 8,2 Гц, 6-CH BimzH_{кластер}), 7,39 (дд, 6H, J1 = 7,3 Гц, J2 = 7,9 Гц, 5-CH BimzH_{кластер}), 7,53–7,63 (м, 5H, 4,7-CH BimzH_{свободный}), 7,68 (д, 6H, J1 = 7,9 Гц, 4-CH BimzH_{кластер}), 7,83 (д, 6H, J1 = 8,2 Гц, 7-CH BimzH_{кластер}), 8,20 (с, 2,5H, 2-CH BimzH_{свободный}), 9,61 (с, 6H, 2-CH BimzH_{кластер}).

[{Re₆Se₈}(BimzH)₆]Br₂·2.7BimzH (**9**Br₂·2.7BimzH): Выход: 85 мг (80%). Рассчитано для C_{60.9}H_{52.2}Br₂N_{17.4}Re₆Se₈: C, 24,9; H, 1,8; N, 8,3. Найдено: C, 24,7; H, 1,8; N, 8,4. ЭДС: Re:Se:Br соотношение атомов 6:7,8:2,1. ¹Н ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆): δ 7,15–7,21 (м, 5,4H, 5,6-CH BimzH_{свободный}), 7,30 (дд, 6H, J1 = 7,3 Гц, J2 = 8,2 Гц, 6-CH BimzH_{кластер}), 7,36 (дд, 6H, J1 = 7,3 Гц, J2 = 7,9 Гц, 5-CH BimzH_{кластер}), 7,53–7,63 (м, 5,4H, 4,7-CH BimzH_{свободный}), 7,67 (д, 6H, J1 = 7,9 Гц, 4-CH BimzH_{кластер}), 7,83 (д, 6H, J1 = 8,2 Гц, 7-CH BimzH_{кластер}), 8,20 (с, 2,7H, 2-CH BimzH_{свободный}), 9,79 (с, 6H, 2-CH BimzH_{кластер}).

Термическое очищение: 100 мг каждого кластера были нагреты при 120 °С в динамическом вакууме в течение 5 часов.

[{Re₆Se₈}(BimzH)₆]Cl₂·1.6BimzH (9Cl₂·1.6BimzH): Выход: 95 мг (100%). Рассчитано для C_{53.2}H_{45.6}Cl₂N_{15.2}Re₆Se₈: C, 23,5; H, 1,7; N, 7,8. Найдено: C, 23,6; H, 1,6; N, 7,6. По данным ¹Н ЯМР спектроскопии позиции сигналов совпадают с данными полученными для 9Cl₂·2.5BimzH.

[{Re₆Se₈}(BimzH)₆]Br₂·1.9BimzH (**9**Br₂·1.9BimzH): Выход: 95 мг (100%). Рассчитано для C_{55.3}H_{47.4}Br₂N_{15.8}Re₆Se₈: C, 23,4; H, 1,7; N, 7,8. Найдено: C, 24,7; H, 1,6; N, 7,6. По данным ¹Н ЯМР спектроскопии позиции сигналов совпадают с данными полученными для **9**Br₂·1.9BimzH.

Гидротермическое очищение. 100 мг каждого кластера были нагреты в воде при 100 °С в течение 1 часа, после чего были высушены на воздухе при 60 °С.

[{Re₆Se₈}(BimzH)₆]Cl₂·1.6BimzH (**9**Cl₂·1.6BimzH): Выход: 94 мг (100%). Рассчитано для C_{53.2}H_{45.6}Cl₂N_{15.2}Re₆Se₈: C, 22,2; H, 1,6; N, 7,4. Найдено: C, 21,9; H, 1,7; N, 7,3. По данным 1Н ЯМР спектроскопии позиции сигналов совпадают с данными полученными для **9**Cl₂·1.6BimzH.

[{Re₆Se₈}(BimzH)₆]Br₂·1.3BimzH (**9**Br₂·1.3BimzH): Выход: 93 мг (100%). Рассчитано для C_{55.3}H_{47.4}Br₂N_{15.8}Re₆Se₈: C, 22,1; H, 1,6; N, 7,3. Найдено: C, 22,1; H, 1,6; N, 7,3. По данным ¹Н ЯМР спектроскопии позиции сигналов совпадают с данными полученными для **9**Br₂·1.3BimzH.

Очищение органическими растворителями: 100 мг каждого кластера были обработаны дважды 40 мл диэтилового эфира при обработке в ультразвуковой бане в течение 20 минут, промыто этанолом и высушено при 100 °C в динамическом вакууме.

[{Re₆Se₈}(BimzH)₆]Cl₂ (**9**Cl₂). Рассчитано для C₄₂H₃₆Cl₂N₁₂Re₆Se₈: C, 19,9; H, 1,4; N, 6,6. Найдено: C, 19,9; H, 1,5; N, 6,5. ¹Н ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆): δ 7,33 (дд, 1H, J1 = 7,3 Гц, J2 = 8,2 Гц, 6-CH BimzH_{кластер}), 7,39 (дд, 1H, J1 = 7,3 Гц, J2 = 7,9 Гц, 5-CH BimzH_{кастер}), 7,68 (д, 1H, J1 = 7,9 Гц, 4-CH BimzH_{кластер}), 7,83 (д, 1H, J1 = 8,2 Гц, 7-CH BimzH_{кластер}), 9,87 (с, 1H, 2-CH BimzH_{кластер}). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-d₆): δ 113,83 (4-C), 120,29 (7-C), 121,59 (6-C), 123,31 (5-C), 144,39 (7'-C), 155,38 (2-C). Сигнал атома 3'-С не был обнаружен из-за слабой растворимости соединения.

[{Re₆Se₈}(BimzH)₆]Br₂ (**9**Br₂). Рассчитано для C₄₂H₃₆Br₂N₁₂Re₆Se₈: C, 19,3; H, 1,4; N, 6,4. Найдено: C, 19,4; H, 1,5; N, 6,6. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆): δ 7,30 (дд, 1H, J1 = 7,3 Гц, J2 = 8,2 Гц, 6-CH BimzH_{кластер}), 7,36 (дд, 1H, J1 = 7,3 Гц, J2 = 7,9 Гц, 5-CH BimzH_{кластер}), 7,67 (д, 1H, J1 = 7,9 Гц, 4-CH BimzH_{кластер}), 7,83 (д, 1H, J1 = 8,2 Гц, 7-CH BimzH_{кластер}), 9,87 (с, 1H, 2-CH BimzH_{кластер}). 13C ЯМР (126 МГц, ДМСО-d₆): δ 113,60 (4-C), 120,40 (7-C), 121,90 (6-C), 123,62 (5-C), 133,53 (3'-C), 144,13 (7'- C), 155,00 (2-C).

2.2.6. Синтез кластерных комплексов с 1,2,3-триазолом.

200 мг K₄[{Re₆Q₈}(OH)₆]·8H₂O (Q = S (0,112 ммоль), Se (0,093 ммоль)) и 200 мг (2,899 ммоль) 1,2,3-триазола были нагреты в запаянной стеклянной ампуле до 200 °C и выдержаны при заданной температуре в течение 48 часов. Продукты реакции были растворены в 30 мл этанола при нагревании. Непрореагировавший кластер был отфильтрован, а продукты реакции в этаноле были высажены избытком этилацетата, после упаривания раствора до конечного объема в 5 мл. Получающийся продукт, чаще всего содержал сольватные молекулы 1,2,3-триазола, которые были удалены в несколько шагов. Порошки растворяли в воде, добавляли несколько капель 1М HCl до полного осаждения нейтральной формы кластерного комплекса состава [{Re₆Q₈}(1,2,3-trzH)₄(1,2,3-trz)₂] (1,2,3-trzH – 1,2,3-триазол; 1,2,3-trz – 1,2,3-триазолат),

который был растворен в этаноле и высажен при добавлении небольшого количества КОН. На последнем этапе продукт был очищен перекристаллизацией из раствора комплекса в ДМСО с добавление этилацетата. Конечное соединение обычно содержит 1–2 сольватных молекул ДМСО, которые были удалены переосаждением кластера из раствора в этаноле с помощью хлористого метилена. Осадок сушили на воздухе.

K4[{Re₆S₈}(1,2,3-trz)₆]·EtOH (K4-10·EtOH). Рассчитано для C₁₄H₁₈K4N₁₈ORe₆S₈: C, 8,5; H, 0,9; N, 12,7; S, 12,9. Найдено: C, 8,6; H, 0,8; N, 12,4; S, 12,8. ЭДС: Re:S:K соотношение атомов 6:8,1:3,8. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆) δ 7,31 (c, 1H, 5-CH), 7,81 (c, 1H, 4-CH). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-d₆) δ 129,39 (5-C), 139,01 (4-C). ¹⁵N ЯМР (51 МГц, HCONH₂) δ 252 (3-N), 350 (2-N), 396 (1-N). ESI-MS (–): 593,8857 ({[{Re₆S₈}(1,2,3-trz)₆]}^{3–}), 820,8022 ({[{Re₆S₈}(1,2,3-trz)₄]}^{2–}), 856,8146 ({[{Re₆S₈}(1,2,3-trz)₅]}^{2–}), 876,2964 ({K[{Re₆S₈}(1,2,3-trz)₅]^{2–}), 929,7906 ({K₂[{Re₆S₈}(1,2,3-trz)₆]^{2–}).

K4[{Re₆Se₈}(1,2,3-trz)₆]·EtOH·2H₂O (K₄-11·EtOH·2H₂O). 180 мг (80 %), Рассчитано для C₁₄H₂₂K₄N₁₈O₃Re₆Se₈: C, 7,0; H, 0,9; N, 10,5. Найдено: C, 7,2; H, 0,9; N, 10,3. ЭДС: Re:Se:K соотношение атомов 6:8,2:3,9. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆) δ 7,21 (c, 1H, 5-CH), 7,90 (c, 1H, 4-CH). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-d₆) δ 128,85 (5-C), 141,62 (4-C). ¹⁵N ЯМР (51 МГц, HCONH₂) δ 245 (3-N), 348 (2-N), 402 (1-N). ESI-MS (–): 719,0724 ({[{Re₆Se₈}(1,2,3-trz)₆]}³⁻), 1010,5829 ({[{Re₆Se₈}(1,2,3-trz)₄]}²⁻), 1044,5954 ({[{Re₆Se₈}(1,2,3-trz)₅]}²⁻), 1065,0770 ({K[{Re₆Se₈}(1,2,3-trz)₅]²⁻), 1098,0897 ({K[{Re₆Se₈}(1,2,3-trz)₆]²⁻), 1118,5713 ({K₂[{Re₆Se₈}(1,2,3-trz)₆]²⁻).

Натриевые соли кластерных комплексов были получены по аналогичным методикам, но с использованием Na4[{Re₆Q₈}(OH)₆] вместо K4[{Re₆Q₈}(OH)₆].

Na₄[{Re₆S₈}(1,2,3-trz)₆]·EtOH·H₂O (Na₄-**10**·EtOH·H₂O): Выход 162 мг (71 %). Рассчитано для C₁₄H₂₀N₁₈Na₄O₂Re₆S₈: C, 8,7; H, 1,0; N, 13,0; S, 13,2. Найдено: C, 9,0; H, 0,9; N, 13,0; S, 12,9. ЭДС: Re:S:Na соотношение атомов 6:8,0:3,8.

Na₄[{Re₆Se₈}(1,2,3-trz)₆]·2EtOH·2H₂O (Na₄-**11**·2EtOH·2H₂O): Выход 168 мг (74 %), Рассчитано для C₁₆H₂₈N₁₈Na₄O₄Re₆Se₈: C, 8,0; H, 1,2; N, 10,5, Найдено: C, 8,1; H, 1,1; N, 10,3. ЭДС: Re:Se:Na соотношение атомов 6:7,8:3,8.

2.2.7. Синтез кластерных комплексов с 1,2,4-триазолом.

200 мг K₄[{Re₆Q₈}(OH)₆]·8H₂O (Q = S (0,112 ммоль), Se (0,093 ммоль)) и 200 мг (0,899 ммоль) 1,2,4-триазола были нагреты в запаянной стеклянной ампуле до 200 °C и выдержаны при заданной температуре в течение 48 часов. Продукты реакции были растворены в

30 мл этанола при нагревании. Непрореагировавший кластер был отфильтрован, а продукты реакции в этаноле были высажены избытком этилацетата, после упаривания раствора до конечного объема в 5 мл. Получающийся продукт, чаще всего содержал сольватные молекулы 1,2,4-триазола, которые были удалены в несколько этапов по аналогии с комплекса с 1,2,3-триазолом. Порошки растворяли в воде, добавляли несколько капель 1М HCl до полного осаждения нейтральной формы кластерного комплекса состава [{Re₆Q₈}(1,2,4-trzH)₄(1,2,4-trz)₂], который был растворен в этаноле и высажен при добавлении небольшого количества KOH. На последнем этапе продукт был очищен перекристаллизацией из раствора комплекса в ДМСО с добавление этилацетата. Конечное соединение обычно содержит 1-2 сольватных молекул ДМСО, которые были удалены переосаждением кластера из раствора в этаноле с помощью хлористого метилена. Осадок сушили на воздухе.

K₄[{Re₆S₈}(1,2,4-trz)₆]·2EtOH·3H₂O (K₄-12·2EtOH·3H₂O). Выход 190 мг (81 %). Рассчитано для C₁₆H₃₀K₄N₁₈O₅Re₆S₈: C, 9,2; H, 1,4; N, 12,1; S, 12,3. Найдено: C, 9,1; H, 1,5; N, 12,2; S, 12,5. ЭДС: Re:S:K соотношение атомов 6:7,9:3,9. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆) δ 7,56-7,67 (м, 1H, 5-H для типа координации I), 8,00-8,10 (м, 1H, 3-H для типа координации I), 8,10-8,22 (м, 2,46H, 3,5-H для типа координации I). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-d₆) δ 151,50-150,60 (3-C для типа координации I), 155,29-155,36 (3,5-C для типа координации II), 158,44-158-64 (5-C для типа координации I). ¹⁵N ЯМР (51 МГц, HCONH₂) δ 219 (4-N для типа координации I), 248 (2-N для типа координации I). 312 (4-N для типа координации II), 329 (1-N для типа координации I). ESI-MS (–): 593,8849 ({[{Re₆S₈}(1,2,4-trz)₆]}³⁻), 820,8022 ({[{Re₆S₈}(1,2,4-trz)₄]}²⁻), 856,8146 ({[{Re₆S₈}(1,2,4-trz)₅]}²⁻), 857,3186 ({H[{Re₆S₈}(1,2,4-trz)₅]}²⁻), 876,2964 ({K[{Re₆S₈}(1,2,4-trz)₅]}²⁻).

K4[{Re₆Se₈}(1,2,4-trz)₆]·EtOH·3H₂O (K₄-13·EtOH·3H₂O). Выход 175 мг (78 %). Рассчитано для C₁₄H₂₄K₄N₁₈O₄Re₆Se₈: C, 6,9; H, 1,0; N, 10,4. Найдено: C, 7,1; H, 0,8; N, 10,2. ЭДС: Re:Se:K соотношение атомов 6:8,1:4,0, ¹Н ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆) δ 7,49-7,59 (м, 1Н, 5-Н для типа координации I), 8,00-8,20 (м, 1H, 3-Н для типа координации I), 8,15-8,22 (м, 2,53H, 3,5-Н для типа координации II). ¹³С ЯМР (126 МГц, ДМСО-d₆) δ 149,60-150,30 (3-С для типа координации I), 157,58-158,08 (3,5-С для типа координации II), 160,56-161,21 (5-С для типа координации I). ¹⁵N ЯМР (51 МГц, HCONH₂) δ 213 (4-N для типа координации I), 248 (2-N для типа координации I), 308 (4-N для типа координации II), 336 (1-N для типа координации I). ESI-MS (-): 719,0724 $(\{[\{Re_6Se_8\}(1,2,4-trz)_6]\}^{3-}),$ 1010,5829 $(\{[\{Re_6Se_8\}(1,2,4-trz)_4]\}^{2-}),$ 1044,5954 $(\{[\{Re_6Se_8\}(1,2,4-trz)_5]\}^{2-}),$ $(\{K[\{Re_6Se_8\}(1,2,4-trz)_5]^{2-}),$ 1064,0770 1118,5713 $(\{K_2[\{Re_6S_8\}(1,2,4-trz)_6]^{2-}).$

Натриевые соли кластерных комплексов были получены по аналогичным методикам, но с использованием Na₄[{Re₆Q₈}(OH)₆] вместо K₄[{Re₆Q₈}(OH)₆].

Na4[{Re₆S₈}(1,2,4-trz)₆]·2EtOH·H₂O (Na4-**12**·2EtOH·H₂O). Выход 185 мг (80 %). Рассчитано для C₁₆H₂₆N₁₈Na₄O₃Re₆S₈: C, 9,7; H, 1,3; N, 12,7; S, 12,9. Найдено: C, 9,6; H, 1,2; N, 12,5; S, 12,7. ЭДС: Re:S:Na соотношение атомов 6:8,0:4,2.

Na4[{Re₆Se₈}(1,2,4-trz)₆]·2EtOH·2H₂O (Na4-**13**·2EtOH·2H₂O). Выход 171 мг (75 %), Рассчитано для C₁₆H₂₈N₁₈Na4O₄Re₆Se₈: C, 8,0; H, 1,2; N, 10,5. Найдено: C, 8,1; H, 1,0; N, 10,2. ЭДС: Re:Se:Na соотношение атомов 6:7,8:3,9.

2.2.8. Синтез кластерных комплексов с бензотриазолом.

Была использована методика синтеза, опубликованная ранее [11]. Согласно методике, были получены соединения $K_4[{Re_6S_8}(btrz)_6]\cdot 3.5EtOH\cdot 4H_2O$ (K₄-14·3.5EtOH·4H₂O) и K_{2.75}H_{1.25}[{Re_6Se_8}(btrz)_6]·3EtOH·7H₂O.

Натриевые соли кластерных комплексов были получены по аналогичным методикам, но с использование Na4[{Re₆Q₈}(OH)₆] вместо K4[{Re₆Q₈}(OH)₆].

Na₄[{Re₆S₈}(btrz)₆]·EtOH·2H₂O (Na₄-14·EtOH·2H₂O). 224 мг (85 %), Рассчитано для C₃₈H₃₄N₁₈Na₄O₃Re₆S₈: C, 20,2; H, 1,5; N, 11,1; S, 11,3. Найдено: C, 20,1; H, 1,6; N, 11,2; S, 11,6. ЭДС: Re:S:Na соотношение атомов 6:8,1:4,1. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆) δ 7,04 (м, 2H, 5,6-CH), 7,73 (м, 1H, 4-CH), 8,09(м, 1H, 7-CH). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-d₆) δ 116,56 (4-C), 118,14 (7-C), 120,45 (5-C), 121,09 (6-C), 145,37 (3'-C), 146,80 (7'-C).

Na4[{Re₆Se₈}(btrz)₆]·EtOH·2H₂O (Na₄-**15**·EtOH·2H₂O). Выход: 212 мг (84 %), Рассчитано для C₃₈H₃₄N₁₈Na₄O₃Re₆Se₈: C, 17,3; H, 1,3; N, 9,5. Найдено: C, 17,1; H, 1,4; N, 9,2. ЭДС: Re:Se:Na соотношение атомов 6:7,8:4,0. ¹Н ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆) δ 7,01 (м, 2H, 5,6-CH), 7,69 (м, 1H, 4-CH), 8,08(м, 1H, 7-CH). ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-d₆) δ 116,48 (4-C), 118,71 (7-C), 120,17 (5-C), 120,22 (6-C), 145,41 (3'-C), 146,89 (7'-C)

2.3. Биологические исследования.

2.3.1. Клеточные культуры.

Клетки карциномы шейки матки человека (HeLa) и иммортализованные клетки фибробластов человека (CRL-4025) были приобретены в Американской коллекции типовых культур (США). и культивировали в питательной среде ЕМЕМ и DMEM в соотношении 1:1 с фетальной бычьей сывороткой (10 %) во влажной атмосфере (5 % CO₂ и 95 % воздуха) при 37 °C.

2.3.2. Оценка цитотоксичности, МТТ-тест.

Клетки HeLa и CRL-4025 высевали в 96-луночные планшеты с концентрацией 5-7×10³ клеток/лунка, а затем инкубировали в течение 24 часов в атмосфере 5 % CO₂ при 37 °C. Клетки обрабатывали водным раствором образца с указанной в каждом случае концентрацией и инкубировали в течение определенного времени при тех же условиях. Затем в каждую лунку добавляли 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифе-нилтетразолийбромид (**MTT**) до конечной концентрации 250 мкг/мл и инкубировали в течение 4 часов. Образованный формазан растворяли в ДМСО (100 мкл). Оптическую плотность измеряли с помощью фотометра Multiskan FC (Thermo Scientific, USA) на длине волны 570 нм. Эксперимент повторяли три раза в разные дни. Индекс пролиферации рассчитывали, как экспериментальное значение оптической плотности (ОП) × 100/ОП_{контроль}.

2.3.3. Оценка клеточного проникновения, проточная цитофлуориметрия (FACS).

Клетки HeLa и CRL-4025 высевали в 6-луночные планшеты с концентрацией 10×10^4 клеток/лунка, а затем инкубировали в течение 24 часов в атмосфере 5 % CO₂ при 37 °C. Водный раствор образца с указанной в каждом случае концентрацией добавляли к клеткам и инкубировали в течение определенного времени при тех же условиях. Затем клетки трипсинизировали и ресуспендировали в фосфатно-солевом буфере (**PBS**) с фетальной бычьей сывороткой (10 %). Суспензию клеток анализировали на цитофлуориметре CytoflexS (Beckman Coulter, USA). Использовали источник возбуждения с длиной волны 375 нм и фильтр эмиссии на 695 нм для визуализации кластерных комплексов и источник возбуждения с длиной волны 495 нм и фильтр эмиссии на 519 нм для визуализации полимера, модифицированного FITC.

2.3.4. Оценка клеточного проникновения, конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (КЛСМ).

Клетки Нер-2 высевали в 96-луночные планшеты с концентрацией 10×10^6 клеток/лунка, а затем инкубировали в течение 24 часов в атмосфере 5 % CO₂ при 37 °C. Затем культуральную среду заменяли свежей средой, содержащей водный раствор образца с указанной в каждом случае концентрацией, и далее инкубировали в течение 24 часов. Далее клетки дважды промывали PBS 77 и фиксировали в 4 % параформальдегиде. Ядра клеток подкрашивали флуоресцентным красителем Hoechst 33342 или DAPI (Sigma-Aldrich), а цитоскелет – Alexa Fluore-532 phalloidin. Клетки визуализировали с помощью IN Cell Analyzer 2200 instrument (GE Healthcare, U.K.) или Zeiss LSM 710 (Carl Zeiss Inc., Jena, Germany).

2.3.5. Флуоресцентное титрование.

Были приготовлены растворы кластерных комплексов с концентрацией 0,38 мМ в ДМСО, а также растворы натриевой соли ДНК (Sigma-Aldrich) с концентрацией 100 мкг/мл в буферном растворе Трис (*тидроксиметил*)аминометан). Была исследована возможность связывания кластерных комплексов с ДНК с помощью измерения изменения интенсивности люминесценции этидий бромида в присутствии ДНК при добавлении различного количества кластеров. Исследуемые растворы были приготовлены путем смешивания 2 мкл раствора этидий бромида (10 мг/мл) и 2 мл раствора ДНК, добавлены аликвоты раствора кластерного комплекса объема 0, 20, 30, 40, 50 или 100 мкл и добавлен буфферный раствор Трис до общего объема в 10 мл. Люминесценция растворов была измерена с помощью HORBIA Scientific fluormax-4 spectrofluorometer с использованием HORBIA DM303 current acquisition module в области 520-720 нм с возбуждением при длине волны 405 нм при комнатной температуре. Для исследования эффекта бензотриазола на комплекс ЭБ-ДНК были приготовлены аликвоты раствора бензотриазола в буффере Трис (с концентрацией 2,28 мМ) объемом 0, 20, 40 и 100 мкл. Для изучения влияния кластерных комплексов на люминесценцию этидий бромида была проведена серия экспериментов по добавлению к ЭБ больших аликвот раствора кластерного комплекса объемом 100, 200, 500 и 1250 мкл. Люминесценция была исследована в области 550-750 нм при возбуждении при длине волны 520 нм, с целью исключить эффект люминесценции кластерных комплексов.

ГЛАВА З. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Список всех синтезированных соединений представлен в Таблице 1; основные кристаллографические характеристики полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов приведены в Приложении (Таблица П1-П6).

Таблица 1.

N₂	Формула	Методы анализа*
1Cl ₂	$[\{Re_6S_8\}(pzH)_6]Cl_2$	РФА, ¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, СНN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
1Br ₂ ·4pzH	$[\{Re_6S_8\}(pzH)_6]Br_2\cdot 4pzH$	РСА, РФА, ¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
1 I ₂	$[{Re_6S_8}(pzH)_6]I_2$	РФА, ¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, СНN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
2 Cl ₂	$[\{Re_6Se_8\}(pzH)_6]Cl_2$	РСА, РФА, ¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
2 Br ₂ ·4pzH	$[\{Re_6Se_8\}(pzH)_6]Br_2\cdot 4pzH$	РСА, РФА, ¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
2 I ₂	$[\{Re_6Se_8\}(pzH)_6]I_2$	РФА, ¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
3Cl ₂	$[\{Re_6S_8\}(3\text{-}MepzH)_6]Cl_2$	¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, ESI- MS, РЛ, ТЛ
3 Br ₂	$[\{Re_6S_8\}(3\text{-}MepzH)_6]Br_2$	¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, ESI- MS, РЛ, ТЛ
3 I ₂ ·4.5(3-MepzH)	$[{Re_6S_8}(3-MepzH)_6]I_2 \cdot 4.5(3-MepzH)$	РСА, ¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, ESI-MS, РЛ, ТЛ
4Cl ₂	$[\{Re_6Se_8\}(3-MepzH)_6]Cl_2$	РСА, ¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, ESI-MS, РЛ, ТЛ
4 Br ₂	$[\{Re_6Se_8\}(3\text{-}MepzH)_6]Br_2$	РСА, ¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, ESI-MS, РЛ, ТЛ
4 I ₂	$[\{Re_6Se_8\}(3\text{-}MepzH)_6]I_2$	¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, ESI- MS, РЛ, ТЛ
5Cl ₂ ·2Me ₂ pzH	$[\{Re_6S_8\}(Me_2pzH)_6]Cl_2\cdot 2Me_2pzH$	РСА, РФА, ¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
5I ₂ ·2Me ₂ pzH	$[\{Re_6S_8\}(Me_2pzH)_6]I_2 \cdot 2Me_2pzH$	РФА, ¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
6Cl ₂ ·2Me ₂ pzH	$[\{Re_6Se_8\}(Me_2pzH)_6]Cl_2\cdot 2(Me_2pzH)$	РСА, РФА, ¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
6I ₂ ·2Me ₂ pzH	$[\{Re_6Se_8\}(Me_2pzH)_6]I_2 \cdot 2Me_2pzH$	РСА, РФА, ¹ Н ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
7	$[\{Re_6S_8\}(imzH)_4(imz)_2]$	РСА, РФА, ИК, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
7·2HCl·4DMSO	$[{Re_6S_8}(imzH)_6]Cl_2 \cdot 4DMSO$	РФА, CHN/S, ЭДС
7·2HBr·4DMSO	$[{Re_6S_8}(imzH)_6]Br_2 \cdot 4DMSO$	РФА, ТГ, CHN/S, ЭДС
8	$[\{Re_6Se_8\}(imzH)_4(imz)_2]$	РФА, ИК, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ

Список полученных соединений и принятые сокращения.

8·2HCl·4DMSO	[{Re ₆ Se ₈ }(imzH) ₆]Cl ₂ ·4DMSO	РСА, РФА, CHN/S, ЭДС
8·2HBr·4DMSO	[{Re ₆ Se ₈ }(imzH) ₆]Br ₂ ·4DMSO	РСА, РФА, ТГ, CHN/S, ЭДС
9 Cl ₂	[{Re ₆ Se ₈ }(BimzH) ₆]Cl ₂	РСА, РФА, ¹ Н, ¹³ С ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
9 Br ₂	[{Re ₆ Se ₈ }(BimzH) ₆]Br ₂	РСА, РФА, ¹ Н, ¹³ С ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
K ₄ -10 6(1,2,3-trz)·4H ₂ O	$K_{4}[\{Re_{6}S_{8}\}(1,2,3-trz)_{6}] 6(1,2,3-trz)\cdot 4H_{2}O$	PCA
Na4-10·4EtOH·10H ₂ O	$Na_{4}[{Re_{6}S_{8}}(1,2,3-trz)_{6}]\cdot 4EtOH\cdot 10H_{2}O$	PCA
K4-10	$K_{4}[{Re_{6}S_{8}}(1,2,3-trz)_{6}]$	¹ H, ¹³ C, ¹⁵ N ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, ESI-MS, РЛ, ТЛ
K ₄ -11 6(1,2,3-trz)	$K_{4}[{Re_{6}Se_{8}}(1,2,3-trz)_{6}] 6(1,2,3-trz)$	РСА
K4-11	$K_{4}[{Re_{6}Se_{8}}(1,2,3-trz)_{6}]$	¹ H, ¹³ C, ¹⁵ N ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, ESI-MS, РЛ, ТЛ
K4-12	$K_{4}[{Re_{6}S_{8}}(1,2,4-trz)_{6}]$	¹ H, ¹³ C, ¹⁵ N ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, ESI-MS, РЛ, ТЛ
K4-13	$K_{4}[{Re_{6}Se_{8}}(1,2,4-trz)_{6}]$	¹ H, ¹³ C, ¹⁵ N ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, ESI-MS, РЛ, ТЛ
Na4-14·EtOH·2H ₂ O	Na ₄ [{Re ₆ S ₈ }(btrz) ₆]·EtOH·2H ₂ O	¹ Н, ¹³ С ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
Na ₄ -15·EtOH·2H ₂ O	Na ₄ [{Re ₆ Se ₈ }(btrz) ₆]·EtOH·2H ₂ O	¹ Н, ¹³ С ЯМР, ИК, ТГ, CHN/S, ЭДС, РЛ, ТЛ
*Методы,	которыми были охарактеризо	ваны полученные вещества:

РСА – рентгеноструктурный анализ; РФА – рентгенофазовый анализ; CHN/S – элементный анализ на легкие атомы C, H, N и S; EDS – полуколичественный элементный анализ на тяжелых атомах; ИК – колебательные спектры; ТГ – термогравиметрический анализ; ¹H, ¹³C и ¹⁵N ЯМР – спектры ядерного магнитного резонанса; ESI-MS – масс-спектрометрия с электорспрей распылением; РЛ – измерение люминесцентных свойств в растворе, ТЛ – измерение люминесцентии порошковых образцов.

3.1 Взаимодействие кластерных комплексов с пиразолом и его производными.

3.1.1 Кластерные комплексы с пиразолом.

Серия кластерных комплексов с пиразолом в качестве терминального лиганда была синтезирована путем проведения реакции между цезиевой солью анионов $[{Re₆Q₈}X₆]^n$ (Q = S, n = 3–, Q = Se, n = 4–; X = Cl, Br, I) с избытком расплавленного органического пролиганда при температуре 150 °C в течение 48 часов [127]. Использование расплава пролиганда (играющего роль как реагента, так и реакционной среды) зарекомендовало себя как простой метод получения кластеров с различными лигандами. Более того, состав продуктов реакции может быть предсказан на основании того, протонный или апротонный пролиганд используется в реакции. Использование апротонного органического лиганда полько

4 апикальных галогенидных лигандов и образованию нейтрального комплекса состава [{Re₆Q₈}L₄X₂] [20, 52, 55, 56, 128] чаще всего *транс*-изомера. С другой стороны, реакции с протонным пролигандом ведут к замещению всех терминальных лигандов и образованию комплексов состава $[{Re_6Q_8}L_6]^n$, что было показано на примере реакций с 3,5-диметилпиразолом, 4-аминопиридином и др [50, 57, 122]. Пиразол обладает слабыми кислыми свойствами $pK_a = 19,3$, и реакция с галогенидным кластерным комплексом приводит к полностью замещенных продуктов 1X₂, 2X₂ (1 – получению $[{Re_6S_8}(pzH)_6]^{2+},$ $2 - [{Re_6Se_8}(pzH)_6]^{2+})$ с высоким выходом (> 80%). Состав полученных продуктов был подтвержден рядом физико-химических методов, в том числе элементным анализом и ИК-спектроскопией (Рис. П1).

Кристаллическая структура соединений

Кристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены при медленном охлаждении реакционной смеси со 150 °C до комнатной температуры и были отделены от общей массы продукта. Кластерные комплексы с пиразолом кристаллизуются в структуры, содержащие сольватные молекулы пиразола для комплексов $1Br_2 \cdot 4pzH$, $2Br_2 \cdot 4pzH$, или без них для комплекса $2Cl_2$. Данные соединения содержат в своем составе ядро ${Re_6Q_8}^{2+}$ в котором каждый атом рения дополнительно координирован атомом азота молекулы пиразола. Re–Re, Re–Q и Re–N расстояния представлены в таблице 2 и являются типичными для октаэдрических комплексов рения и их геометрические параметры не отличаются от изначальных соединений.

Таблица 2.

Соединение	Re–Re, Å	Re–Q, Å	Re–N, Å
1Br₂·4pzH	2,5874(2)-2,5933(3)	2,4003(12)-2,4125(11)	2,157(4)-2,201(4)
2 Cl ₂	2,6062(6)-2,6293(6)	2,5031(10)-2,5381(10)	2,153(8)-2,185(7)
$2Br_2 \cdot 4pzH$	2,6164(3)-2,6254(3)	2,5169(5)-2,5291(5)	2,159(4)–2,175(4)

Выбранные межатомные расстояния для 1Br₂·4pzH, 2Br₂·4pzH и 2Cl₂.

За исключением комплекса 2Cl₂ (центр которого находится в общей позиции), центры остальных кластеров обладают точечной группой симметрии C_i. В структуре соединения 2Br₂·4pzH две независимых сокристализованных молекулы пиразола разупорядочены по двум позициям, каждая с заселенностью 0,59 и 0,41; 0,605 и 0,395. Хотя 1Br₂·4pzH, 2Br₂·4pzH и 2Cl₂ обладают одинаковыми кластерными катионами [{Re₆Q₈}(pzH)₆]²⁺, их кристаллические структуры значительно различаются. Изоструктурные 1Br₂·4pzH, 2Br₂·4pzH (пр. гр. *P* $\overline{1}$, таблица П1) построены из цепочек образованных за счет водородных связей между пиразольными

лигандами, анионами брома и сокристализованными молекулами пиразола (Рис. 8в), когда другая сокристализованная молекула пиразола вовлечена в водородные взаимодействия связывающие цепочки между собой (Рис. П16). Длины водородных связей представлены в таблице 3.

Таблица 3.

№…Х расстояния, Å $1Br_2 \cdot 4pzH$ $2Br_2 \cdot 4pzH$ N22···Br1 3,295 3,342 N42···Br1 3,299 3,409 и 3,328^a N12…N41 2,853 и 2,870^a 2,821 N52…Br1 3,593 3,362 2,905 и 2,849^а N32…N51 2,843

Выбранные межатомные расстояния N...X (X = Br, N) для 1Br₂·4pzH, 2Br₂·4pzH (^a разные расстояния, из-за разупорядоченности сокристализованных молекул пиразола).

Все пиразолы в комплексе 2Cl₂ (пр.гр. $P2_1/c$, таблица П1) вовлечены в широкую сеть водородных связей, которые также включают оба хлорид иона (Рис. 86). Две пары пиразолов в *цис*-положении образуют водородные связи с двумя атомами хлора с расстояниями N···Cl от 3,100 до 3,251 Å. Оставшиеся пиразольные лиганды образуют другие водородные связи, которые могут быть описаны как взаимодействие с хлоридными ионами (длина связи N···Cl находится в пределах от 3,029 до 3,190 Å) (Рис. 8в). Дополнительно к этому, кластерные катионы взаимодействуют с двумя другими комплексами вдоль оси *b* за счет π -стекинг взаимодействий (расстояние между центроидами колец составляет 4,078 Å) и не связывающими контактами Se···Se между мостиковыми селенидными лигандами с расстоянием 3,553 Å (Рис. П17). Других значимых взаимодействий в кристаллической структуре соединений не наблюдается.



Рисунок 8. а) кластерный катион [{Re₆Q₈}(PzH)₆]²⁺, б) образование водородных связей в структуре соединения **2**Cl₂, в) образование водородных связей в структурах **1**Br₂·4pzH и **2**Br₂·4pzH. Цветовой код: Re (черный), N (синий), C (серый), Br (коричневый), Cl (зеленый), S (желтая), октаэдр Re₆ (фиолетовый), водородные связи (пунктирные черные). Халькогениды и часть лигандов удалены для лучшей визуализации взаимодействий.

Исследование методом рентгенофазового анализа и ЯМР спектроскопии

Методы РФА и ЯМР спектроскопии были использованы для подтверждения состава кластерных комплексов с органическими лигандами и чистоты полученных соединений. В ¹Н ЯМР спектрах $1X_2$ и $2X_2$, записанных в дейтерированном ДМСО (Рис. 9) наблюдается смещение сигналов протона НЗ в область более слабого поля на 0,7 м.д. и небольшие смещения сигналов протонов Н5 и Н4 (на 0,3 и 0,2 м.д. соответственно) также в область более слабого поля относительно некоординированной молекулы пиразола, что подтверждает координацию пролиганда к кластерному ядру. Небольшое количество (менее чем 0,2 молекулы пиразола на кластерный комплекс) некоординированного пиразола было обнаружено для всех соединений,

что указывает на то, что основная масса продукта кристаллизуется в основном без сольватных молекул пиразола.



Рисунок 9. ¹Н ЯМР спектры соединений $1X_2$, $2X_2$ в дейтерированном ДМСО.

Это наблюдение противоположно данным РСА, согласно которым продукты должны содержать 4 молекулы пиразола. Анализируя данные РФА, только экспериментальные порошкограммы соединений 2Cl₂ и 2Br₂ хорошо соотносятся с теоретически рассчитанной из структурных данных для 2Cl₂ (фаза I) (Рис. 10а). В свою очередь остальные порошковые дифрактограммы не совпадают с рассчитанными из структурных данных комплексов 1Br₂·4pzH или 2Br₂·4pzH (фаза II). (Рис. 10б, в), однако хорошо соотносятся друг с другом, что свидетельствует об образовании неизвестной фазы III. Также, стоит отметить, что в экспериментальной дифрактограмме для соединения 1Cl₂ помимо пиков, соответствующих фазе I, присутствуют пики слабой интенсивности, которые можно отнести к фазе II (Рис. 10в). В общем и целом, наличие приблизительно 5% фазы II хорошо согласуются с данными ЯМР спектроскопии для этого кластерного комплекса, где было обнаружено около 0,2 молекул сольватного пиразола на один кластерный комплекс. К сожалению, нам не удалось получить кристаллическую структуру фазы III, однако основываясь на остальных методах анализа (CHN/S, ¹H ЯМР), эта фаза не содержит свободных молекул пиразола.



Рисунок 10. Порошковые дифрактограммы соединений 1X₂, 2X₂ в сравнении с теоретически рассчитанными для 1Br₂·4pzH, 2Br₂·4pzH и 2Cl₂.

3.1.2 Кластерные комплексы с 3-метилпиразолом.

Кластерные комплексы с 3-метилпиразолом были получены по методике аналогичной синтезу кластеров с пиразолом [132]. Цезиевую соль [{Re₆Q₈}X₆]^{4-/3-} (Q = S или Se; X = Cl, Br или I) с избытком 3-метилпиразола нагревали в запаянной стеклянной ампуле до 150 °C в течение 48 часов. Как описывалось в предыдущем разделе, использование в таких реакциях протонного пролиганда ведет к полному замещению терминальных галогенидов и образованию кластерных комплексов состава [{Re₆Q₈}(3-MepzH)₆]X₂ (3 – [{Re₆S₈}(3-MepzH)₆]²⁺; 4 – [{Re₆Se₈}(3-MepzH)₆]²⁺) с выходом > 80 %. Состав полученных продуктов был подтвержден рядом физико-химических методов, в том числе элементным анализом и ИК-спектроскопией (Рис. П2).

Кристаллическая структура соединений

Монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены при медленном охлаждении реакционной смеси со 150 °C до комнатной температуры и отобраны из общей массы продукта. Согласно данным полученным для соединений $3I_2 \cdot 4.5(3-MepzH)$, $4Cl_2$ и $4Br_2$ содержат октаэдрический кластерный катион [$\{Re_6Q_8\}(3-MepzH)\}^{2+}$, в котором расстояния

57

Re-Re, Re-Q и Re-N соответствуют типичным для октаэдрических кластерных комплексов рения и представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Соединение	Re–Re, Å	Re–Q, Å	Re–N, Å
3 I ₂ ·4.5(3-MepzH)	2,5817(9)-2,5966(8)	2,397(4)-2,425(4)	2,142(13)-2,196(13)
4 Cl ₂	2,6169(4)-2,6240(4)	2,5172(7)-2,5357(8)	2,152(6)-2,177(5)
4 Br ₂	2,6185(5)-2,6261(4)	2,5144(6)-2,5328(6)	2,159(4)-2,184(4)

Выбранные межатомные расстояния для 3I2·4.5(3-МерzH), 4Cl2 и 4Br2.

Все атомы в структуре 312·4.5(3-МерzH) (пр. гр. Сс, Таблица П2) находятся в общих Заселенность кристаллографических трёх позициях. позиций атомов шести ИЗ кристаллизационных молекул 3-метилпиразола составляет 0,5. Структура содержит сложные сети водородных связей. Четыре апикальных лиганда попарно вовлечены во взаимодействия с иодид ионом с расстояниями N···I = 3,563-3,614 Å (Рис. 11а). Анионы иода, в свою очередь соединены водородными связями с сокристаллизованными молекулами 3-метилпиразола (Рис. 11в) Таким образом создается сеть слабых взаимодействий Re-A…I…B…B…B…A-Re В координированные И кристаллизационные молекулы (где Аи 3-метилпиразола соответственно) связывающих между собой кластерные комплексы в цепочки. Других взаимодействий в структуре данного соединения не наблюдается.



Рисунок 11. Водородные связи в кристаллической структуре **3**I₂·4.5(3-МерzH) (а, в), **4**Cl₂ (б) и **4**Br₂ (г). Цветовой код: Re (черный), N (синий), C (серый), I (фиолетовый), Cl (зеленый), Br (коричневый), октаэдр Re₆ (зеленый), водородные связи (красные). Халькогениды и атомы водорода (не вовлеченные в водородные связи) удалены для лучшей визуализации взаимодействий.

В свою очередь селенидные соединения 4Cl_2 и 4Br_2 кристаллизуются без сольватных молекул (пр. гр. P $\overline{1}$ и $P2_1/n$ соответственно, таблица П2). В их структурах кластерные катионы $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(3-\text{MepzH})_6]^{2+}$ образуют похожие цепочки вдоль осей b и a для 4Cl_2 и 4Br_2 соответственно. Эти цепочки образуются за счет сильных водородных взаимодействий N-H…X (X = Cl или Br), в которые вовлечены все терминальные 3-метилпиразольные лиганды (расстояния N…Cl равны 3,078–3,163 Å и N…Br равны 3,296–3,356 Å) (Рис. 116, г). Эти цепочки образуют слои за счет слабых CH- π взаимодействии между соседними 3-метилпиразольными лигандами. Однако, эти слои упакованы по-разному в кристаллических структурах 4Cl_2 и 4Br_2 , что приводит к кристаллизации в различных пространственных группах – P $\overline{1}$ and $P2_1/n$ соответственно (Рис П18, П19).

Исследование методом ЯМР спектроскопии и ESI-MS

Фазовая чистота полученных соединений была исследована для продуктов реакции в растворе методами ¹Н ЯМР спектроскопии и электроспрей масс-спектрометрии. В протонных спектрах кластерных комплексов в дейтерированном ДМСО отчетливо видно смещение сигналов, соответствующих протонам Н4 (~0,7 м.д.) Н4 (~0,3 м.д) и протонам метильной группы (~0,2 м.д.) в область более слабого поля по отношению к свободной молекуле 3-метилпиразола, что подтверждает координацию пролиганда к кластерному ядру (Рис. 12). Такая же картина смещения сигналов протонов в область более слабого поля наблюдалась в кластерных комплексах с пиразолом.





Благодаря способности полученных соединений растворяться в этаноле, удалось изучить их состав в растворе с помощью метода ESI-MS. Так, для всех кластерных комплексов удалось обнаружить три вида катионных аддуктов, которые находятся в растворе (масс-спектр для соединения 4Cl₂ приведен на Рисунке 13, остальные масс-спектры представлены в Приложении Рис. П7-П11). Таким образом удалось дополнительно подтвердить существование форм с шестью 3-метилпиразольными терминальными лигандами кластерных комплексов в растворе.



Рисунок 13. Масс-спектр соединения 2Cl₂, растворенного в этаноле, экспериментально полученный спектр (*сверху*), теоретически рассчитанный (*снизу*).

3.1.3 Кластерные комплексы с 3,5-диметилпиразолом.

Синтез комплексов состава [$\{Re_6Q_8\}(Me_2pzH)_6$]Br₂ (Q = S, Se) был описан в статье 2006 Цезиевые соли комплексов [{Re₆Q₈}Br₆]^{4-/3-} вводили в реакцию с [10]. года 3,5-диметилпиразолом при температуре 200 °C в запаянной стеклянной ампуле в течение 48 часов. Как и другие пиразолы, его диметил-производная является слабой кислотой, а проводимая реакция приводит к образованию продуктов состава [{Re₆Q₈}(Me₂pzH)₆]Br₂·2Me₂pzH. В данной работе серия соединений была расширена на другие кластерные комплексы в состав которого входят другие галогены X = Cl, I [127]. В этих случаях, по данным элементного анализа происходит образование гомолептических кластерных комплексов, содержащих две сольватные 3,5-диметилпиразола кристаллической молекулы В структуре общего состава $[{Re_6Q_8}(Me_2pzH)_6]Br_2 \cdot 2Me_2pzH$ (5 - $[{Re_6S_8}(Me_2pzH)_6]^{2+}$, 6 - $[{Re_6Se_8}(Me_2pzH)_6]^{2+}$). Coctab полученных продуктов был подтвержден рядом физико-химических методов, в том числе элементным анализом и ИК-спектроскопией (Рис. ПЗ).

Кристаллическая структура

В ходе медленного охлаждения реакционной смеси с 200 °С до комнатной температуры были получены и отобраны из общей массы монокристаллы соединений – $5Cl_2 \cdot 2Me_2pzH$, $6Cl_2 \cdot 2Me_2pzH$ и $6I_2 \cdot 2Me_2pzH$. Полученные соединения изоструктурны ранее описанным в литературе [10] (пр. гр. $P2_1/c$, Таблица ПЗ).

Исследование методом рентгенофазового анализа и ЯМР спектроскопии

Рентгенофазовый анализ и ¹Н ЯМР спектроскопия были использованы для подтверждения состава и чистоты образующихся соединений. Порошкограммы кластерных комплексов с 3,5-диметилпиразолом хорошо соотносятся с рассчитанной дифрактограммой и представлены на рисунке 14.



Рисунок 14. Порошковые дифрактограммы для соединений 5Cl₂·2Me₂pzH, 5Br₂·2Me₂pzH, 5I₂·2Me₂pzH, 6Cl₂·2Me₂pzH, 6Br₂·2Me₂pzH и 6I₂·2Me₂pzH.

Более того в ¹Н ЯМР спектрах было обнаружено два набора сигналов: первый, который соответствует координированным молекулам и второй соответствующий сольватным молекулам 3,5-диметилпиразола. Сигналы протонов, относящиеся к координированным молекулам смещены для Н4 0,4 м.д., для протонов относящихся к метильным группам на 0,2 и 0,3 м.д. в зависимости от положения 3 или 5 соответственно. По соотношению интегральных интенсивностей сигналов, соответствующих сольватным и координированным молекулам 3,5-диметилпиразола было подтверждено, что на один кластерный комплекс приходится 2 свободных 3,5-диметилпиразола (Рис. 15).



Рисунок 15. ¹Н ЯМР спектры 5Cl₂·2Me₂pzH, 5Br₂·2Me₂pzH, 5I₂·2Me₂pzH, 6Cl₂·2Me₂pzH, 6Br₂·2Me₂pzH и 6I₂·2Me₂pzH.

Фотофизические характеристики соединений

Все кластерные комплексы с пиразолом демонстрируют типичную широкую люминесценцию в красной и ближней ИК областях спектра от 550 нм до более чем 950 нм (Рис. П33-П35). Фотофизические характеристики, такие как длина волны максимума эмиссии, время жизни люминесценции и квантовый выход представлены в Таблице 5. Стоит отметить, что полученные профили затухания люминесценции были аппроксимированы двойными или тройными экспоненциальными функциями. Однако эта особенность является общей для люминесценции октаэдрических кластерных комплексов металлов в твердом состоянии из-за эффективной миграции возбуждения в кристалле и последующего захвата и излучения энергии в дефектах кристалла [76, 82, 133]. Также, такое поведение может быть вызвано разной доступностью кластерных комплексов внутри кристаллов и снаружи для молекул кислорода, что должно приводить к более эффективному тушению люминесценции на поверхности, и как следствие появлению разных констант скорости эмиссии. С другой стороны, аналогичный биэкспоненциальный спад наблюдался и в аэрированном ДМСО, что может свидетельствовать о наличии в этом растворителе агрегатов. Согласно полученным данным, ни различие в кристаллической упаковке, ни природа противоионов (галогенидов) не оказывали существенного влияния на фотофизические параметры кластерных комплексов как при измерении в твердом состоянии, так и в растворе. В частности, для кластеров с противоионами Cl⁻ и Br⁻ наблюдались практически одинаковые параметры. Напротив, кластерные комплексы с иодом в качестве противоиона демонстрируют небольшие отклонения. Мы полагаем, что этот эффект может быть связан с известной низкой устойчивостью иона I⁻ на воздухе, что приводит к его окислению молекулярным кислородом. Тем не менее влияние противоиона очень слабое, так как взаимодействие галогена с кластером носит ионный характер. Напротив, в известных в литературе примерах *mpaнc*-[{ Re_6Q_8 }(PPh_3)_4X_2] [53], содержащих ковалентно связанные галогены, показано более существенное влияние природы галогена на фотофизические характеристики. Эффект был еще сильнее в халькогалогенидах (Bu4N)4[{ Re_6S_8 }X_6] с шестью координированными атомами галогена[134].

В целом все исследованные соединения продемонстрировали свойства, сравнимые по значениям с другими халькогенидными октаэдрическими кластерами рения. Более того, наличие метильных групп в 3-метилпиразоле и 3,5-диметилпиразоле не приводит к существенным изменениям фотофизических характеристик по сравнению с пиразол-координированными кластерными аналогами. Это сходство ясно указывает на центрированный на ядре характер люминесценции кластеров и низкий вклад внешних лигандов в молекулярные орбитали комплекса, что было продемонстрировано и в предыдущих работах для кластеров рения с другими терминальными лигандами [36, 59, 135]. С другой стороны, замена внутренних лигандов с S на Se привела к значительному гипсохромному сдвигу максимумов эмиссии, что характерно для октаэдрических кластерных комплексов рения [75, 133, 134, 136, 137]. При этом, несмотря на то что в аэрированном растворе сульфидные кластеры излучают эффективнее, чем селенидные, в бескислородном растворе параметры люминесценции тех и других имеют более высокие значения, не слишком отличающиеся друг от друга. Такое увеличение значений времени жизни люминесценции и квантового выхода является известным фактом, связанным с эффективным взаимодействием возбужденного триплетного состояния комплексов с молекулярным кислородом, что приводит к образованию синглетного кислорода [3, 138]. Согласно последним исследованиям [3], обратная константа образования ${}^{1}O_{2}$ значительно выше для селенидных кластеров, что объясняет его более низкие параметры в аэрированном растворе по сравнению с сульфидными.

Основные фотофизические характеристики кластерные комплексов 1X2-6X2, в сравнении с известными соединениями.

Образец	Состояние	λ_{em} , HM	$\tau_{\rm em}$, MKC	$arPsi_{ m em}$
		(oni)	1.0 (0.32)	em
	Тверлое	713	4.8 (0.38)	0.05
1 Cl ₂		, 10	9.1 (0.3)	-)
-	ДМСО	713	7.2	0,06
	ДМСО деаэр.	713	10	0,08
	Твердое	713	2,4 (0,57) 6,4 (0,43)	0,05
$1Br_2$	ДМСО	713	6,7	0,06
	ДМСО деаэр.	713	10	0,08
17	Твердое	718	3,4 (0,66) 12 (0,34)	0,07
11_2	ДМСО	713	6,7	0,03
	ДМСО деаэр.	716	9,9	0,06
2 Cl ₂	Твердое	697	0,9 (0,68) 3,0 (0,31) 14 (0,01)	0,03
_ 0.12	ЛМСО	697	5.4	0.03
	ДМСО деаэр.	695	15	0,09
		(07	2,5 (0,72)	0.04
	1 вердое	697	12 (0,18)	0,04
$2Br_2$	ДМСО	697	3,0 (0,58) 5,6 (0,42)	0,04
	ДМСО деаэр.	697	14	0,12
	Твердое	710	1,3 (0,52) 3,6 (0,48)	0,03
$2I_2$	ДМСО	714	1,1 (0,64) 3,9 (0,37)	0,04
	ДМСО деаэр.	711	2,9 (0,73) 11 (0,27)	0,04
3 C1	Твердое	724	6,1 (0,44) 11,6 (0,56)	0,11
5012	ДМСО	717	4,9	0,02
	ДМСО деаэр.	717	10,3	0,04
			2,6 (0,56)	
25	Твердое	721	82(044)	0,08
$\mathbf{3Br}_2$	ЛМСО	719	5 2	0.03
	ЛМСО леаэр.	718	8.8	0.06
	Ante e Ampi	,10	2,4 (0,74)	0,00
3 I ₂	Твердое	737	6,9 (0,26)	0,05
-	ДМСО	724	5,7	0,02
	ДМСО деаэр.	724	8,9	0,05
401	Твердое	690	2,0 (0,43) 7,4 (0,57)	0,09
4012	ДМСО	696	5,3	0,03
	ДМСО деаэр.	699	14,3	0,09
4 Br ₂	Твердое	694	2,2 (0,54)	0,07

			8,4 (0,46)	
	ДМСО	697	4,5	0,04
	ДМСО деаэр.	700	13,6	0,13
		(01	2,0 (0,57)	0.0 -
47	Твердое	691	67(043)	0,05
4 1 ₂ ·	ЛМСО	697	4 5	0.04
	ЛМСО деаэр	699	13.5	0.11
	диео деаэр.	077	20(0.55)	0,11
	Твердое	717	7.4(0.45)	0,07
5Cl ₂ ·2Me ₂ pzH	ЛМСО	717	5.0	0.03
	ЛМСО деаэр.	714	6.0	0.05
			4.8 (0.89)	0,05
	Твердое	/1/	7,1 (0,11)	0,05
5Br ₂ ·2Me ₂ pzH	ДМСО	718	5,3	0,03
	ДМСО деаэр.	716	6,4	0,05
	Трорноо	725	3,9 (0,98)	0.05
5 L.2Mo.pzH	твердое	125	16 (0,02)	0,05
312°21vic2p211	ДМСО	716	5,2	0,02
	ДМСО деаэр.	719	6,2	0,03
	Твердое	703	2,9(0,35) 11(0.65)	0,05
6Cl ₂ ·2Me ₂ pzH	ЛМСО	704	7.3	0.04
	ЛМСО леаэр.	703	10	0.06
			1.9 (0.52)	0,00
	Твердое	705	8,3 (0,48)	0,03
6Br ₂ ·2Me ₂ pzH	ДМСО	705	7,5	0,03
	ДМСО деаэр.	705	9,3	0,07
	Твердое	704	3,4 (0,54) 6,6 (0,46)	0,03
6I ₂ ·2Me ₂ pzH	ДМСО	704	2,9 (0,87)	0,02
		704	5,9 (0,13)	0.06
	ДМСО деаэр.	704	8,7	0,06
$(\mathbf{D} \circ \mathbf{C})$ (DD $(\mathbf{D} \circ \mathbf{C})$	Твердое	770	14 (0,6) 3,0 (0,4)	0,05
$mpahc-[{Re_6S_8}(PPn_3)_4C_{12}]^*$	CH_2Cl_2	774	7,5	0,015
	CH ₂ Cl ₂ деаэр.	774	8,7	0,017
	Твердое	773	13(0,5) 1,5(0,5)	0,04
$mpahc-[{Re_6S_8}(PPh_3)_4Br_2]^a$	CH ₂ Cl ₂	775	7,7	0,014
	CH ₂ Cl ₂ деаэр.	775	8,7	0,016
	Твердое	774	12(0,4) 3.7(0.6)	0,03
$mpahc-[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{I}_2]^a$	CH ₂ Cl ₂	776	5.7	0.010
	CH ₂ Cl ₂ деаэр.	776	6,4	0,011
	Твердое	775	11(0,5) 20(0,5)	0,05
$mpahc-[\{Re_6Se_8\}(PPh_3)_4Cl_2]^a$	CH ₂ Cl ₂	787	5.4	0.015
	СН2СІ2 деаэр.	787	6.6	0.017
	A		9,9 (0.3)	
	Твердое	787	1,4 (0,7)	0,03
$mpahc-[{Re_6Se_8}(PPh_3)_4Br_2]^a$	CH ₂ Cl ₂	793	4,9	0,009
	CH ₂ Cl ₂ деаэр.	793	5,6	0,011
$mpahc-[{Re_6Se_8}(PPh_3)_4I_2]^a$	Твердое	811	8,4 (0,3) 1,3 (0,7)	0,02

	CH ₂ Cl ₂	798	3,0	0,005
	CH ₂ Cl ₂ деаэр.	798	4,2	0,006
$(\mathbf{P}_{\mathbf{P}}, \mathbf{N}) [(\mathbf{P}_{\mathbf{P}}, \mathbf{S})] C_{\mathbf{P}}^{\dagger}]$	Твердое		5,6	
$(Bu_{41})_{4[}\{Re_{6}S_{8}\}C_{16}]$	СН ₃ СN деаэр.	770	6,3	0,039
$(\mathbf{D}_{12}, \mathbf{N})$ [($\mathbf{D}_{2}, \mathbf{C}$)] \mathbf{D}_{12}]6	Твердое		4,4	
$(\mathbf{Du}_{4}\mathbf{N})_{4}[\{\mathbf{Ke}_{6}\mathbf{S}_{8}\}\mathbf{D}_{6}]$	СH ₃ CN деаэр.	780	5,4	0,018
$(\mathbf{D}_{12}, \mathbf{N}) [(\mathbf{D}_{2}, \mathbf{C}_{2})]]^{10}$	Твердое		3,4	
$(Bu_{4}N)_{4}[\{Re_{6}S_{8}\}_{16}]^{-1}$	СH ₃ CN деаэр.	800	4,4	0,015
a – [53] , 6 – [134]	· · ·			

3.2 Взаимодействие кластерных комплексов с имидазолом и бензимидазолом.

3.2.1 Кластерные комплексы с имидазолом.

Как и пиразол и его метил-производные, имидазол является протонным пролигандом, поэтому в его реакции с $Cs_n[{Re_6Q_8}Br_6]$ в запаянной стеклянной ампуле при температуре 180 °C в течение 48 часов происходит полное замещение галогенидных лигандов на молекулы пролиганда [139]. Однако, в отличии от предыдущих случаев, после промывания реакционной смеси диэтиловым эфиром и водой, во-первых, образуется аморфный продукт, во-вторых, этот продукт содержит всего 0,5 атома галогена на 6 атомов рения и не содержит атомов цезия (по данным ЭДС). Продукты реакции были растворены в смеси воды и этанола, содержащей КОН, и высажены добавлением избытка воды, что привело к образованию электронейтральных кластерных комплексов состава [Re_6Q_8 }(imzH)₄(imz)₂] (**imz** – имидазолат) (Q = S (7), Q = Se (8)). Согласно данным ЭДС, полученные соединения не содержат атомов брома, цезия или калия. Было предположено, что в результате реакции в расплаве пролиганда образуется два продукта – нейтральный комплекс [Re_6Q_8 (imzH)₄(imz)₂] с примесью комплекса, в котором все молекулы имидазола протонированы состава [Re_6Q_8 (imzH)₆]Br₂ (катионный комплекс), который в последствии депротонируется при растворении в водно-спиртовом растворе КОН.

Также возможно образование катионного комплекса [{ Re_6Q_8 }(imzH)_6]²⁺, в ходе выделения продуктов реакции с добавлением галогенводородной кислоты. Было замечено, что растворимость соединений увеличивается при подкислении ДМСО. В таком процессе происходит протонирование двух молекул имидазола нейтрального комплекса с образованием дикатиона кластера. С другой стороны, протонированные комплексы [{ Re_6Q_8 }(imzH)_6]²⁺ могут быть переведены в нейтральные [{ Re_6Q_8 }(imzH)_4(imz)_2], растворением первых в смеси вода/этанол (в соотношении 1:1 по объему) с добавлением КОН. Таким образом процесс протонирования терминальных лигандов кластерного комплекса является обратимым и проходит только для двух из шести координированных молекул имидазола (Рис. 16).

Состав полученных продуктов был подтвержден рядом физико-химических методов, в том числе элементным анализом и ИК-спектроскопией (Рис. П4).



Рисунок 16. Схема превращений нейтральных и катионных кластерных комплексов.

Кристаллические структуры соединений

Кристаллические структуры соединения 7 ([$\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{imzH})_4(\text{imz})_2$]) были получены двумя разными методами: 1) при медленном упаривании смеси вода:этанол (1:1 объемном соотношении), содержащим небольшое количество КОН, что приводит к кристаллизации соединения 7 и 2) медленной диффузией этилацетата в раствор соединения 7 в ДМСО, что приводит к образованию соединения 7·2DMSO. Монокристаллы катионной формы соединения 8, были получены медленной диффузией этилацетата в раствор соединения в ДМСО, содержащего галогенводородную кислоту (HCl или HBr), структура которых представляет собой комплексы состава 8·2HCl·4DMSO и 8·2HBr·4DMSO

Согласно данным PCA, молекулярная структура всех кластерных комплексов согласуется с предложенными выше формулами. Они содержат кластерное ядро $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ (Q = S, Se), соответствующее изначальным октаэдрическим кластерам и другим описанными выше соединениям. Каждый атом рения, помимо координированных мостиковых лигандов халькогена, координированы имидазольными или имидазолатными лигандами через атом азота. Расстояния Re–Re, Re–Q и Re–N представлены в Таблице 6 и хорошо сходятся с вышеописанными гексаядерными кластерными комплексами с N-гетероциклическими лигандами. В кристаллических структурах идеализированная точечная группа симметрии O_h кластеров уменьшена до C_i в соединениях 7 и 8·2HCl·4DMSO (пр. гр. P 1, Таблица П4, П5) или C_{2v} в 7·2DMSO (пр. гр. $P2_1/c$, Таблица П4) со всеми атомами в кластерных комплексах, находящимися в общих кристаллографических позициях.

Соединение	Re–Re, Å	Re–Q, Å	Re–N, Å
7	2,5841(3)-2,6024(3)	2,3991(13)-2,4078(13)	2,139(4)-2,170(4)
7·2DMSO	2,5812(5)-2,5916(5)	2,409(2)-2,419(2)	2,139(8)-2,153(8)
8·2HCl·4DMSO	2,6163(6)-2,6248(6)	2,5205(12)-2,5309(12)	2,166(8)-2,182(8)
8·2HBr·4DMSO	2,6153(4)-2,6200(4)	2,5176(7)-2,5330(8)	2,169(6)-2,170(7)

Выбранные межатомные расстояния в соединениях 7, 7·2DMSO, 8·2HCl·4DMSO, 8·2HBr·4DMSO.

Несмотря на то, что соединения 7 и 7.2DMSO кристаллизуются в триклинной и моноклинной сингониях соответственно, их структуры достаточно похожи, не только с точки зрения молекулярного строения, но и с точки зрения образования супрамолекулярной топологии. Для достижения нейтральной стехиометрии кластерных комплексов ядра координированы 4 имидазолами и 2 имидазолатами. В обеих структурах четыре лиганда лежащих в одной плоскости представляют собой смесь двух imzH и imz⁻ лигандов. В структуре соединения 7 это разупорядочение достигается двумя кристаллографически независимыми атомами водорода равнораспределенными между четырьмя позициями, связанными с некоординированными атомами азота терминальных лигандов имидазола (Рис. 17а). Когда, в свою очередь, в структуре соединения 7.2DMSO только один кристаллографически независимый атом водорода разупорядочен между двумя позициями (Рис. 176). Эти разупорядоченные атомы водорода вовлечены в образование водородной связи N-H···N между смежными комплексами и характеризуются расстояниями N···N: 2,729 и 2,984 Å в структуре соединения 7 (Рис. 17а) и 2,665 и 2,706 Å в структуре соединения 7.2DMSO (Рис. 176, в). Такое разупорядочение может быть описано как разделение атомов водорода между двумя позициями соответствующими имидазолатам соседних кластерных комплексов, которое приводит к образованию двухмерной сети (Рис. 17а, б).

Однако, упаковка в кристаллической структуре двухмерных сетей различается. В соединении 7, слои связаны между собой за счет π -стекинг взаимодействий с расстояниями 3,470, 3,647 и 4,239 Å между центроидами ароматических колец (Рис. П20). В отличии от структуры соединения 7, независимая часть в 7·2DMSO содержит одну сольватную молекулу ДМСО, которая разупорядочена между двумя позициями, с рассчитанными заселенностями 0,6 и 0,4 соответственно. Эти молекулы ДМСО мешают образованию π -стекинг взаимодействий между имидазолами в аксиальной позиции и молекулами ДМСО с расстояниями N…O 2,699 и 2,769 Å (Рис. 17в).



Рисунок 17. а) Упаковка в кристаллической структуре 7. б) упаковка и в) водородные связи в кристаллической структуре 7.2DMSO. Цветовой код: Re (черный), N (синий), C (серый), H (бордовый, оранжевый), O (красный), S (желтая) и октаэдр Re₆ (зеленый). Атомы мостиковых халькогенов и часть лигандов удалены для лучшей визуализации взаимодействий.

Соединения 8·2HX·4DMSO (X = Cl, Br) являются изоструктурными (пр. гр. $P \bar{1}$, Таблица П4, П5) и содержат половину центросимметричного кластерного катиона $[{\text{Re}_6\text{Se}}(\text{imzH})_6]^{2+}$, галогенид анион (Cl⁻ или Br⁻) и две сольватные молекулы ДМСО в независимой части. Так как все некоординированные атомы азота в катионном комплексе являются протонированными, в данных структурах не наблюдается образование водородных связей между имидазольными лигандами. Однако, такие протоны вовлечены в развитую сеть водородных взаимодействий, которые включают атомы кислорода молекул ДМСО и противоионы (Puc. 18). Водородные связи N–H···X характеризуются расстояниями N···X в диапазоне от 3,143 до 3,163 Å для X = Cl, и от 3,310 до 3,276 Å для X = Br. Связи N–H···O характеризуются расстояниями N···O равными 2,674 и 2,747 Å для 8·2HCl·4DMSO и 8·2HBr·4DMSO соответственно (Puc. 18).



Рисунок 18. Система водородных связей в кристаллической структуре соединений 8·2HCl·4DMSO и 8·2HBr·4DMSO. Цветовой код: Re (черный), N (синий), C (серый), O (красный), S (желтая), Br (зеленый) октаэдр Re₆ (красный). N–H···O и N–H···X (пунктирные). Атомы мостиковых халькогенов и часть лигандов удалены для лучшей визуализации взаимодействий.

Исследование методом рентгенофазового анализа

Согласно данным порошковой дифрактометрии, фаза соединения **8** соответствует кристаллической структуре соединения **7**. В то же время фазы соединений **7**·2HCl·4DMSO и **7**·2HBr·4DMSO соответствуют кристаллической структуре **8**·2HBr·4DMSO (Puc. 19).



Рисунок 19. а) Порошковые дифрактограммы для соединений 7 и 8 в сравнении с теоретически рассчитанной из данных полученных для структуры 7. б) Порошковые дифрактограммы соединений 7·2HCl·4DMSO and 7·2HBr·4DMSO в сравнении с рассчитанной из данных полученных для структуры 8·2HBr·4DMSO.

3.2.2 Кластерные комплексы с бензимидазолом.

В ходе реакций между цезиевой солью кластерных комплексов $[{Re_6Se_8}X_6]^{3-}$ (X = Cl, Br) и бензимидазолом при 200 °C в запаянной стеклянной ампуле в течение двух дней, образуются шестизамещенные кластерные комплексы состава $[{Re_6Se_8}(BimzH)_6]X_2 \cdot nBimzH$ (9Cl₂·2.5BimzH – $[{Re_6Se_8}(BimzH)_6]Cl_2 \cdot 2.5BimzH;$

9Br₂·2.7BimzH – [{Re₆Se₈}(BimzH)₆]Br₂·2.7BimzH) [140]. Состав полученных продуктов был подтвержден рядом физико-химических методов, в том числе элементным анализом и ИК-спектроскопией (Рис. П5).

Кристаллические структуры соединений

Монокристаллы пригодные для РСА были получены при медленном охлаждении реакционной смеси с 200 °C до комнатной температуры и отобраны из общей массы продуктов для соединений 9Cl₂ и 9Br₂. Данные соединения являются изоструктурными и кристаллизуются в триклинной сингонии (пр.гр. P 1, Таблица П5). Все атомы находятся в общих позициях, а центры кластеров обладают точечной группой симметрии С_i. Структура соединений представляет собой трехмерный каркасный полимер, который построен за счет водородных связей между свободными атомами азота бензимидазола и ионами галогена, а также π-стекинг взаимодействий между лигандами соседних кластеров. Таким образом, соединение может быть отнесено к классу металл-органических координационных полимеров на основе водородных связей (metal-based hydrogen bonded organic frameworks). Основной строительный блок $[{Re_6Se_8}(BimzH)_6]^{2+}$, в котором октаэдром молекулы бензимидазола представлен координированы к кластерному ядру атомами азота (Рис. 20а). Все расстояния Re–Re, Re–Se и Re-N хорошо соотносятся с расстояниями, описанными ранее и представлены в Таблице 7.

Таблица 7.

Соединение	Re–Re, Å	Re–Q, Å	Re–N, Å
9 Cl ₂	2,6126(6)-2,6177(6)	2,5282(12)-2,5352(11)	2,165(9)–2,177(8)
9 Br ₂	2,6160(6)-2,6202(6)	2,5169(12)-2,5246(12)	2,138(9)–2,172(8)

Выбранные межатомные расстояния в соединениях 9Cl₂, 9Br₂.

Эти строительные блоки связаны между собой за счет водородных связей между бензимидазольными лигандами и анионами галогена (N–H···X), так, что каждый атом галогена связывает три кластерных катиона (Рис. 20, б), с расстояниями N···X от 3,068 до 3,080 Å для X = C1, и от 3,220 до 3,278 Å для X = Br, образуя бесконечные слои вдоль плоскости перпендикулярной кристаллографическому направлению [1,1,1] (Рис. 20, в). С другой стороны,

слои кластерных комплексов упакованы за счет параллельно смещенных π-стекинг взаимодействий с расстоянием между центроидами бензольных колец 3,730 и 3,686 Å для X = Cl и Br соответственно, между тремя молекулами бензимидазола в гран-положении одного кластерного комплекса и тремя молекулами бензимидазола другого кластера в смежном слое (Рис. 20г). Такие же *π*-стекинг взаимодействия между параллельно ориентированными молекулами бензимидазола соседних кластеров вовлечены в образование цепочек, проходящих вдоль кристаллографических направлений [5,2,2], [2,5,2] и [2,2,5] (Рис. 20ж). Все не ковалентные взаимодействия образуют трехмерный каркасный полимер с полостями, которые составляют 38% по объему (743 Å³) и 39% (777 Å³) от объема элементарной ячейки для X = Cl и Br соответственно (рассчитано с помощью программного обеспечения Mercury CSD 4.3.1. с использованием CIF файлов) (Рис. 20д). Каналы, образующиеся в каркасе, проходят через те же кристаллографические направления что и цепочки кластерных комплексов. Сфера с диаметром 8 Å может быть вписана в образующиеся полости трехмерной структуры. (Рис. 20е). Согласно данным РСА, внутри полостей была найдена неидентифицируемая электронная плотность, которая не может быть отнесена к какой-то определенной молекуле. Эта электронная плотность может быть аппроксимирована как 3 и 5 молекул сольватного бензимидазола для 9Cl₂ и 9Br₂ соответственно. Количество сольватных молекул бензимидазола в продуктах реакции после выделения было рассчитано с помощью элементного анализа и составляло 2,5 и 2,7 молекул для хлоридного и бромидного кластерных комплексов соответственно. Это количество расходится с данными РСА, т. к. общая масса продукта после реакции была промыта водой, вследствие чего часть сольватных молекул была удалена из пор.


Рисунок 20. а) Структура кластерного катиона $[{\text{Re}_6\text{Se}}(\text{BimzH})_6]^{2^+}$, б) и в) представление слоев образованных за счет водородных связей вдоль осей *с* и *а*. г) π - стекинг взаимодействия между соседними слоями. д) Форма поверхности каналов в кристаллическом направлении [5,2,2] рассчитанная с помощью программного обеспечения *Mercury CSD 4.3.1.* е) Вид на полость в канале, которая может быть заполнена сферой с диаметром 8 Å. ж) Цепочки образующиеся в результате π -стекинг взаимодействий между бензимидазола соседних кластерных комплексов. Цветовой код: Re (черный), N (синий), C (серый), S (желтая), Br, Cl (зеленый), октаэдры Re₆ (в зависимости от рисунка а, б, в, е – серый; г – оранжевый, зеленый и фиолетовый, обозначает принадлежность к различным слоям кластерных комплексов образующихся в различных кристаллографических направлениях).

Исследование методом рентгенофазового анализа и ЯМР спектроскопии

Целью дальнейшего исследования была попытка удалить сольватные молекулы бензимидазола из полостей различными способами без разрушения трехмерной структуры. Рентгенофазовый анализ является удобным инструментом для отслеживания сохранения структуры образцов в процессе удаления сольватных молекул бензимидазола, но, к сожалению, не дает достоверных данных о содержании этих молекул. С другой стороны, ¹Н ЯМР спектроскопия является удобным инструментом, с помощью которого можно отследить, во-первых, изменение количества сольватных молекул бензимидазола, и, во-вторых, изменение состава соединения. При координации сигналы протонов бензимидазола смещаются в область более слабого поля, а именно H2 с 8,20 до 9,61 м.д., H4 и H7 с 7,58 до 7,68 и 7,83 м.д., H6 и H5 с 7,18 до 7,33 и 7,39 м.д. (Рис. 21) по отношению к свободным молекулам пролиганда. Совместное использование РФА и ЯМР спектроскопии является удобным способом для отслеживания процесса удаления сольватных молекул бензимидазола и сохранения кристалличности образцов в этом процессе.



Рисунок 21. ¹Н ЯМР спектры соединений 9Cl₂, 9Cl₂·2.5BimzH и бензимидазола (*слева*), 9Br₂, 9Br₂·2.7BimzH и бензимидазола (*справа*) в дейтерированном ДМСО.

Удаление сольватных молекул из пор соединения

Для удаление сольватных молекул из пор соединения было опробовано несколько подходов: 1) кипячение в воде (гидротермическое очищение), 2) нагревание в динамическом ваккуме (термическое очищение) и 3) промывание в органических растворителях (этанол, диэтиловый эфир) при обработке в ультразвуковой ванне. Согласно данным РФА оба соединения после синтеза являются кристалличными, порошковые дифрактограммы хорошо сходятся с рассчитанными для $9Cl_2$ и $9Br_2$ (Рис. 23), а ¹Н ЯМР спектры содержат сигналы как сокристаллизованных, так и координированных молекул бензимидазола.

В результате кипячении в воде кластерных комплексов удалось добиться снижения количества сольватных молекул бензимидазола до значений 1 и 1,3 на один кластерный комплекс для X = Cl и Br соответственно. Количество сольватных молекул помимо ¹Н ЯМР спектроскопии подтверждалось элементным анализом. К сожалению, такая обработка ведет к частичной потере кристалличности соединений, что можно наблюдать на порошковых дифрактограммах (Рис. 23), в виде проявления широкого пика в области от 6 до 16 градусов. Согласно данным ¹Н ЯМР спектроскопии, интенсивность сигналов, соответствующих свободным молекулами бензимидазола также уменьшается по отношению к сигналам лиганда (Рис. 22).

С другой стороны, обработка продуктов реакции в динамическом вакууме при 120 °С в течение 5 часов, не приводит к потере кристалличности согласно данным РФА (Рис. 23). Однако по данным ¹Н ЯМР спектроскопии и элементного анализа, в порах соединений остается 1,6 и 1,9 сольватных молекул для Cl и Br соответственно (Рис. 22), что уступает результатам гидротермического очищения. Нагревание при большей температуре приводит к полной потере кристалличности соединений и разрушению трехмерного каркаса.



Рисунок 22. ¹Н ЯМР спектры соединений 9Cl₂, 9Cl₂·1.0BimzH, 9Cl₂·1.6BimzH 9Cl₂·2.5BimzH (*слева*), 9Br₂, 9Br₂·1.3BimzH, 9Br₂·1.9BimzH 9Br₂·2.7BimzH (*справа*) в дейтерированном ДМСО.

Наиболее эффективным методом очищения оказалась обработка кластерных комплексов ультразвуком в диэтиловом эфире и этаноле. Для этого 100 мг кластерных комплексов заливали 40 мл диэтилового эфира и обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 20 минут дважды, с заменой растворителя. После чего соединения промывали этанолом и сушили при 100 °C в динамическом вакууме в течение 6 часов. По данным порошковой дифрактометрии, такой способ обработки не влиял на кристалличность образцов (Рис. 23), в свою очередь на ¹Н ЯМР спектрах отсутствовали сигналы, соответствующие свободным молекулам бензимидазола (Рис. 22), что также подтверждалось элементным анализом. Таким образом удалось подобрать методику, позволяющую полностью очистить поры без потери структуры каркасного полимера, что позволило изучить сорбционные свойства соединений.



Рисунок 23. Порошковые дифрактограммы соединений 9Cl₂, 9Cl₂·1.0BimzH, 9Cl₂·1.6BimzH 9Cl₂·2.5BimzH (*слева*), 9Br₂, 9Br₂·1.3BimzH, 9Br₂·1.9BimzH 9Br₂·2.7BimzH (*справа*) в сравнении с теоретически рассчитанными.

Удаление сольватных молекул бензимидазола может влиять на параметры кристаллической структуры соединений, поэтому мы провели уточнение кристаллографических параметров методом Ритвельда (полнопрофильный анализ с использованием программного обеспечения *Topas-Academic V7*), используя экспериментальные порошковые дифрактограммы для соединений сразу после синтеза и после полного очищения. Согласно полученным данным (Таблица 8), для соединения 9Cl₂, изменение параметров не превышает 0,1% позволяя предположить, что структура каркаса сохраняется. Для соединения 9Br₂ изменение параметров немного больше, однако не превышает 0,3%, чего недостаточно, чтобы сделать вывод о «схлопывании» каркаса.

Таблица 8.

Соединение	Т, К	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	α, °	β, °	γ, °	V, Å ³
PCA 9Cl ₂ ·2.5BimzH	150	13,4191	13,4205	13,4212	66,4710	66,3830	66,5180	1946,90
РФА 9Cl ₂ ·2.5BimzH	298	13,5004	13,4939	13,4881	66,1412	66,1008	66,1432	1967,62
РФА 9Сl ₂	298	13,4963	13,4837	13,4916	66,1621	66,093	66,1748	1966,59
PCA 9Br ₂ ·2.7BimzH	150	13,3724	13,4544	13,5139	67,9810	65,6170	69,2340	1994,71
РФА 9Br ₂ ·2.7BimzH	298	13,5153	13,488	13,4826	67,5543	67,5723	67,4442	2016,72
ΡΦΑ 9 Br ₂	298	13,4743	13,4661	13,4923	67,7035	67,6394	67,6117	2013,13

Сравнение параметров элементарной ячейки для соединений 9Cl₂ и 9Br₂, полученных с помощью РСА и с помощью метода Ритвельда для порошковых дифрактограмм.

Изучение сорбционных свойств полученных соединений

Ранее были предприняты попытки по получению пористых соединений на основе кластерных комплексов. Одним из первых таких примеров, описанных в литературе, является нейтральный комплекс *гран*-[{Re₆Q₇Br}(pyz)₃Br₃] (Q = S, Se; pyz = пиразин) [121]. Описываемые комплексы образуют трехмерную структуру, построенную за счет π -стекинг взаимодействий и слабых водородных связей. Была показана возможность обратимого гидратирования данных соединений без изменения кристаллической упаковки, однако сорбционные свойства исследованы не были.

Стоит отметить, что существует большой класс координационных полимеров со структурой, основанной на анионных цианидных кластерных комплексах с различными катионами щелочноземельных и переходных металлов. В большинстве случаев трехмерные каркасные полимеры образуются за счет бидентантной координации цианидных лигандов к ионам металлов и кластерному ядру [141, 142]. Однако полости и каналы образующихся полимеров заняты сольватными молекулами растворителей или катионам, которые ограничивают изучение сорбционных свойств.

В случае соединений 9Cl₂ и 9Br₂ были исследованы сорбционные свойства после реакции и полностью очищенных от сольватных молекул бензимидазола. Активация комплексов была проведена в вакууме при 100 °C в течение 6 часов. Регулярная пористость и текстурные характеристики были исследованы адсорбцией азота при 77 К. Как и ожидалось, кластерные комплексы без предварительного очищения демонстрируют изотерму III типа, согласно официальной классификации (соответствует непористым (макропористым) соединениям с относительно слабыми абсорбат-абсорбент и более значительными абсорбат-абсорбат взаимодействиями) (Рис. 24), потому что поры соединений заняты сольватными молекулами бензимидазола. В свою очередь, после очищения данные соединения демонстрируют изотерму адсорбции типа Ia, согласно классификации ИЮПАК, которая является типичной для микропористых систем (Рис. 24).



Относительное давление, P/P_0



Такой вид изотерм подтверждает регулярную пористость соединений с рассчитанной площадью поверхности БЭТ (модель Брунауэра-Эммета-Теллера) 443 м²/г и 183 м²/г для 9Cl₂ и 9Br₂ соответственно. Это первый пример каркасного полимера, построенного за счет слабых взаимодействий на основе кластерных полимеров, для которых были изучены сорбционные

свойства. Анализ распределения размеров пор показывает наличие узких пор с диаметром меньше 1 нм, что хорошо сходится с данными РСА (Рис. 25). Оба соединения имеют практически одинаковый размера пор с диаметром 6–7 Å (Рис. 25). Дополнительно к этому, 9Cl₂ обладает порами с диаметром 8–10,5 Å, которые не наблюдаются для 9Br₂. К сожалению, несколько попыток по изменению условий активации соединения 9Br₂ не привело к улучшению сорбционных свойств. Это может быть связано с частичной блокировкой пор ионами брома, который имеет больший радиус, чем хлорид. С другой стороны, более слабые водородные связи в которые вовлечены ионы брома, могут быть причиной подвижности/нестабильности пористой структуры. Даже небольшое отличие в размерах пор ввиду такой подвижности может вести к ухудшению пористости, т. к. этот диаметр близок к минимальному доступном диаметру для адсорбции молекул N₂ (7 Å).



Рисунок 25. Рассчитанное распределение размера пор (сплошная линия) и суммарный объем поры (пунктирная линия).

Несмотря на то, что площадь поверхности, рассчитанная на грамм вещества, не является выдающейся среди **МОКП** (металл-органический координационный полимер) и HOFs (таблица 9) (например для HOF на основе производного бензимидзола площадь поверхности БЭТ составляет 749 м²/г, а для классического МОКП HKUST-1 на основе меди 692 м²/г), эти значения все еще выше, чем для ранее полученных каркасных полимеров на основе цианидных кластерных комплексов с органическими мостиками и галием (104 м²/г), никелем (152 м²/г) или гадолинием (158 м²/г и 251 м²/г). Однако, принимая во внимание плотность полученных соединений, которая значительно больше, чем для классических каркасных полимеров, объемная площадь поверхности находится на том же уровне что и для других соединений (956 м²/г для 9Cl₂ и 844 м²/г для HKUST-1).

Образец	Плотность, г/см ³	Площадь поверхности БЭТ		V пор, см ³ /г		$V_{a,c}$ (N ₂),
		M^2/Γ	м ² /см ³	Эксп.	Teop.	
9 Cl ₂ ·2.5BimzH	2,157	20,9	45			18,2
9 Cl ₂	2,157	443,0	956	0,176	0,177	112
9Br ₂ ·2.5BimzH	2,179	17,0	37			10,8
9 Br ₂	2,179	182,7	398	0,080	0,179	52
$Ga_{4}[\{Re_{6}Se_{8}\}(CN)_{6}]_{3}^{a}$	4,903	104	509			
$Ni_3[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]_2^a$	3,472	150	521			
$[{Gd(H_2O)_3}_2(fdc)]$	3 551	158	561	0.087	0.085	55.9
$\{\operatorname{Re}_6\operatorname{Se}_8\}(\operatorname{CN})_6]^6$	5,551	150	501	0,007	0,005	55,5
$[{Gd(H_2O)_3}_2(tdc)$	3 432	251	861	0.120	0.109	76.6
$\{\operatorname{Re}_6\operatorname{Se}_8\}(\operatorname{CN})_6]^6$	5,452	231	001	0,120	0,109	70,0
FDM-15 ^B	0,436	749	326	0,650	0,527	430
HKUST-1 ^r	1,22	692	844	0,333	0,503	
NIIC-20-Et ^a	0,832	1161	966	0,836	0,756	

Сорбционные характеристики соединений 9Cl₂, 9Br₂, 9Cl₂·2.5BimzH и 9Br₂·2.7BimzH в сравнении с литературными данными.

a - [143], *b* - [144], *b* - [145], *c* - [146], *d* - [147]

Фотофизические характеристики соединений

Как и другие октаэдрические кластеры рения с $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$, соединения 7, 8, 9Cl₂ и 9Br₂ проявляют люминесценцию в широким диапазоне от 550 до более чем 950 нм в твердом состоянии и в растворе ДМСО (Рис. ПЗ6, ПЗ7). В таблице 10 приведены основные фотофизические характеристики, такие как максимальная длина волны излучения (λ_{em}), время жизни излучения (τ_{em}) и квантовые выходы (Φ_{em}) для соединений 7, 8, 9Cl₂ и 9Br₂ как в твердом состоянии, так и в растворах ДМСО. Из представленных данных видно, что эмиссионный профиль кластерного комплекса 8 немного сдвинут в синюю область и несколько уже по сравнению с профилем 7. Такие различия между сульфидным и селенидным соединениями вполне типичны для кластеров рения [133, 136, 137, 148]. Тройной экспоненциальный спад времен люминесценции порошкообразных образцов жизни также характерен для люминесцентных октаэдрических кластеров в твердом состоянии и обычно объясняется эффективной миграцией возбуждения в кристалле и последующим захватом и излучением энергии в дефектах кристалла [133]. Наконец, для этих соединений после удаления кислорода

продувкой аргоном наблюдалось значительное увеличение как значений τ_{em} , так и Φ_{em} , что указывает на типичное свойство большинства известных фотолюминесцентных октаэдрических кластерных комплексов, т. е. тушение молекулярным кислородом [11, 138].

Таблица 10.

Образец	Состояние	$\lambda_{\rm em}$, HM	$ au_{\rm em}$, MKC	$arPsi_{ m em}$
7	Твердое	707	0,2 (0,74) 5,3 (0,12) 8,8 (0,14)	0,11
	ДМСО	707	7,1	0,06
	ДМСО деаэр.	707	15,3	0,12
9	Твердое	688	1,2 (0,49) 3,6 (0,50) 11,4 (0,01)	0,06
8	ДМСО	688	1,2 (0,56) 3,6 (0,44)	0,03
	ДМСО деэар.	688	19,6	0,14
0.01	Твердое	700	1,1 (0,36) 4,9 (0,47) 10,7 (0,17)	0,10
9012	ДМСО	700	2,0 (0,64) 3,7 (0,36)	0,03
	ДМСО деаэр.	700	15,9	0,16
00-	Твердое	700	0,8 (0,35) 3,9 (0,45) 13,0 (0,20)	0,08
9DI ₂	ДМСО	700	2,4 (0,89) 4,6 (0,11)	0,03
	ДМСО деаэр.	700	15,8	0,15

Основные фотофизические характеристики кластерные комплексов 7, 8, 9Cl₂ и 9Br₂.

3.3 Взаимодействие кластерных комплексов с 1,2,3- и 1,2,4-триазолами и бензотриазолом.

3.3.1 Кластерные комплексы с 1,2,3-триазолом.

Для получения кластерных комплексов с 1,2,3-триазолом, в реакцию вводили калиевую или натриевую соль кластерных комплексов [{ Re_6Q_8 }(OH)_6]^4- и пролиганд в запаянной стеклянной ампуле при температуре 150 °C в течение 48 часов [149]. В результате образовывался гомолептический комплекс состава M4[{ Re_6Q_8 }(1,2,3-trz)_6] (M = Na, K), который растворялся в этаноле, отфильтровывался, и после частичного упаривания высаживался избытком этилацетата. Такой процесс выделения приводил к получению соединений, содержащих сольватные молекулы 1,2,3-триазола. Эти молекулы могут быть удалены в несколько шагов. Для начала кластерные комплексы были растворены в воде, после чего при постепенном добавлении 1M HCl выпадал осадок, представляющий собой нейтральный комплекс [{ Re_6Q_8 }(1,2,3-trzH)_4(1,2,3-trz)_2]. После чего нейтральная форма была переведена обратно в анионную, путем растворения в

этаноле с добавлением МОН (M = Na, K). В свою очередь, полученный анионный комплекс был перекристаллизован из его раствора в ДМСО с добавлением этилацетата. В результате данного процесса происходило образование соединений, содержащих 1–2 молекулы ДМСО, которые могут быть удалены путем переосаждения кластерных комплексов из раствора соединений в этаноле хлористым метиленом и последующим высушиванием продукта на воздухе. Состав полученных продуктов был подтвержден рядом физико-химических методов, в том числе элементным анализом и ИК-спектроскопией (Рис. Пб).

Кристаллические структуры соединений

В результате реакций были получены монокристаллы пригодные для PCA трех соединений K₄- $10.6(1,2,3-trz).4H_2O$ и K₄-11.6(1,2,3-trz), которые были отобраны из реакционной смеси до очищения, а для Na₄- $10.4EtOH.10H_2O$ после очищения.

Структура K₄-10·6(1,2,3-trz)·4H₂O (пр.гр. P $\overline{1}$, Таблица Пб) относится к триклинной сингонии, а центры кластеров обладают точечной группой симметрии C_i. Эта структура содержит анионы [{Re₆S₈}(1,2,3-trz)₆]⁴⁻, которые связаны между собой в цепочки за счет слабых взаимодействий, между координированными лигандами сольватными молекулами воды и катионами калия (Рис. 26а), где расстояния контактов N…K равны 2,79 Å и контактов O…K равны 2,64–2,81 Å. Также катионы калия вовлечены во взаимодействия с сольватными молекулами 1,2,3-триазола с расстояниями контактов N…K 2,80 Å и C-H…K (C…K расстояния 3,04 Å) (Рис. 26а). Такие цепочки соединены N–H…N водородными связями между двумя другими лигандами 1,2,3-триазола и сольватными молекулами триазола (N…N расстояния составляют 2,82 Å) (Рис. 26б). Оставшиеся терминальные лиганды также вовлечены в образование водородных связей N–H…N (расстояния N…N составляют 2,78 Å) с оставшимися двумя сольватными молекулами 1,2,3-триазола (Рис. 266).



Рисунок 26. Фрагмент структуры K₄-10·6(1,2,3-trz)·4H₂O. Пунктирная линия показывает контакты между апикальными лигандами, сольватными молекулами 1,2,3-триазола, молекулами воды и катионами калия. Цветовой код: Re (черный), N (синий), C (серый), O (красный), K (бирюзовый), октаэдр Re₆ (бирюзовый), контакты N···K и O···K (пунктирные). Халькогениды и некоторые протоны удалены для лучшей визуализации взаимодействий.

В свою очередь, соединение K₄-11·6(1,2,3-trz) кристаллизуется в тригональной сингонии (пр.гр. R $\overline{3}$, Таблица Пб), центры кластерных комплексов, атомы селена и калия расположены на инверсионных осях третьего порядка, когда остальные атомы находятся в общих кристаллографических позициях. Кластерные анионы связаны между собой через сольватные молекулы 1,2,3-триазола и катионы калия (Рис. 27а). Такие взаимодействия можно описать следующим образом, куб из 4 атомов калия разупорядоченных по 8 позициям, взаимодействующий с 6 апикальными лигандами 1,2,3-триазола разных кластерных комплексов через N…K контакты (Рис. 27а) с расстояниями 2,88 Å, а также взаимодействующий с 6 сольватными 1,2,3-триазола через контакты N…K 3,03-3,12 Å и C-H…K с расстояниями С…K 2,97-3,12 Å (Рис. 276).



Рисунок 27. Фрагмент структуры K₄-**11**·6(1,2,3-trz). Пунктирная линия показывает контакты между апикальными лигандами, сольватными молекулами 1,2,3-триазола и катионами калия. Цветовой код: Re (черный), N (синий), C (серый), K (бирюзовый), контакты N…K (пунктирные красные), C-H…K (пунктирные зеленые. Халькогениды удалены для лучшей визуализации взаимодействий.

Соединение Na4-10·4EtOH·10H₂O кристаллизуется в триклинной сингонии (пр.гр. *P* 1, Таблица Пб), центр кластерного комплекса обладает точечной группой симметрии С_i, а атомы соединения занимают общие кристаллографические позиции. Кластерные анионы 10 связаны сложными цепочками катионов [(EtOH)Na(µ-H₂O)₃Na(EtOH)(µ-H₂O)₂Na(EtOH)(µ-H₂O)₃Na(EtOH)]⁴⁺ (с расстояниями Na…OH₂ 2,35–2,40 Å, Na…OEt 2,32–2,39 Å, Na…S 2,83 Å, Na…N 2,48 Å) (Рис. 28). Эти цепочки также связаны за счет водородных связей между молекулами воды и органическими лигандами, где расстояния N…O равны 2,92 Å. Пустоты между цепочками заняты 2 молекулами воды на один кластерный комплекс (Рис. 28).



Рисунок 28. Фрагмент структуры Na₄-10·4EtOH·10H₂O. Пунктирная линия показывает контакты между апикальными лигандами, сольватными молекулами воды, этанола и катионами натрия. Цветовой код: Re (черный), S (оранжевая), N (синий), C (серый), O (красный), K (бирюзовый), октаэдр Re₆ (бирюзовый), контакты N···K и O···K (пунктирные). Протоны удалены для лучшей визуализации взаимодействий.

83

Исследование методом ЯМР спектроскопии и ESI-MS.

Полученные соединения были охарактеризованы методом ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C и ¹⁵N. Так, согласно данным ¹H ЯМР спектроскопии, при координации 1,2,3-триазола происходит смещение и расщепление сигнала, соответствующего протонам в 4 и 5 положениях. В результате реакции происходит образование только одного изомера, при координации 1,2,3-триазола через атом азота в первом положении, что было подтверждено данными одномерной и двухмерной ЯМР спектроскопии на ядрах 13 С и 15 N. Так в 1 H (Рис. 29a) и 13 С (Рис. П21) спектрах соединений наблюдается сигналы всего двух атомов водорода и углерода соответственно. В спектрах ¹⁵N (Рис. П22) наблюдается три сигнала азота, однако, сложно отнести сигналы первого и второго атомов азота. Соотнесение, показанное на рисунке 29 основано на предположении о деэкранировании кластерным ядром электронной плотности на атомах азота, которое влияет наибольшим образом на первый атом азота, смещая его сигнал в область более слабого поля. При координации положение сигнала водорода 5Н (ближайшего к координированному атому азота) смещен в область более сильного поля с 7,795 до 7,311 м.д. или до 7,210 м.д. для Q = S, Se соответственно (Рис. 29а). В двухмерных спектрах **НМВС** (гетероядерная многосвязная корреляционная спектроскопия) на ядрах ¹H-¹⁵N (Рис. П22), можно заметить проявление пиков на пересечении сигналов соответствующих атомам водорода в 5 положении с сигналами азота в 1, 2 и 3 положениях, когда в свою очередь сигналы водорода соответствующие 5 положению, дают пики при пересечении с сигналами азота в 1 и 3 положении (Рис. П21).

Помимо этого, полученные соединения были исследованы с помощью массспектрометрии с электроспрей распылением. В масс-спектрах были обнаружены формы, соответствующие кластерным комплексам с шестью лигандами 1,2,3-триазолата, а также производные формы, содержащие меньшее количество апикальных лигандов, которые образуются в результате ионизации (Рис. 29б и П13).



Рисунок 29. а) ¹Н ЯМР спектры соединений К₄-10, К₄-11 и 1,2,3-триазола в дейтерированной воде. б) Масс-спектр соединения К₄-10 в воде в сравнении с теоретически рассчитанными сигналами для нескольких форм.

3.3.2 Кластерные комплексы с 1,2,4-триазолом.

Кластерные комплексы с 1,2,4-триазолом были получены по методике описанной для 1,2,3-триазола [149]. В стеклянную ампулу загружали калиевую или натриевую соли кластерных комплексов $[{Re₆Q_8}(OH)_6]^{4-}$ и 1,2,4-триазол, запаивали и грели в течение 48 часов при 200 °C. После чего реакционную смесь растворяли в этаноле и высаживали этилацетатом. Как и в случае с комплексами с 1,2,3-триазолом, получающиеся продукты очищали от сольватных молекул 1,2,4-триазола. Для начала кластерные комплексы были растворены в воде, после чего при постепенном добавлении 1M HCl выпадал осадок, представляющий собой нейтральный комплекс [{Re₆Q₈}(1,2,4-trzH)₄(1,2,4-trz)₂]. После чего нейтральная форма была переведена обратно в анионную, путем растворения в этаноле с добавлением MOH (M = Na, K). В свою очередь, полученный анионный комплекс был перекристаллизован из его раствора в ДМСО с добавлением этилацетата. В результате данного процесса происходило образование соединений, содержащих 1-2 молекулы ДМСО, которые могут быть удалены путем переосаждения кластерных комплексов из раствора соединений в этаноле хлористым метиленом и последующим высушиванием продукта на воздухе. Состав полученных продуктов был подтвержден рядом физико-химических методов, в том числе элементным анализом и ИК-спектроскопией (Рис. Пб). Монокристаллы, пригодные для РСА, получены не были.

85

Исследование методом ЯМР спектроскопии и ESI-MS.

В отличии от кластерных комплексов с 1,2,3-триазолом, ЯМР спектры соединений К4-12 и К4-13 содержат большее количество сигналов. В растворе были обнаружены несколько форм комплексов, отличающихся положением атома азота при координации лиганда к атомам металла. Состав кластерных комплексов может быть описан общей формулой K4[{Re₆Q₈}(1,2,4-trz)^{типI}_n(1,2,4-trz)^{типII}_{6-n}], где тип I – лиганд, координированный через атом азота в 1 первом положении гетероцикла, а тип II – атомом азота в 4 положении (Рис. 30).



Рисунок 30. Тип координации 1,2,4-триазола к атомам рения.

Таким образом, в зависимости от типа координации каждого из 6 терминальных лигандов, возможно образование 10 разных изомеров кластерных комплексов. В ¹Н ЯМР спектрах соединений в растворе дейтерированного ДМСО можно наблюдать три группы сигналов, в области 8,10–8,20 м.д., 8,00–8,10 и 7,55–7,65 м.д. (Рис. П23, П24). Для точного соотнесения сигналов были записаны спектры на ядрах ¹³С и двухмерные спектры НМВС и **HSQC** (гетероядерная одноквантовая корреляционная спектроскопия) на ядрах ¹Н и ¹³С или ¹⁵N. В спектрах ¹³С можно наблюдать три группы сигналов в области от 150 до 160 м.д. (Рис. 30, 31) На основании двухмерных спектров ¹H, ¹³C (HMBC и HSQC) (Рис. П27, П28) и ¹H, ¹⁵N-ЯМR HMBC (Рис. П29) был сделан вывод, что группа сигналов в протонных спектрах находящаяся в самом слабом поле соответствует протонам в положении 3 и 5 при типе координации, и оставшаяся группа сигналов принадлежит протонам в положении 3 молекул 1,2,4-триазола I типа (Рис. П23, П24). Соотнесение атомов азота было проведено на основе химических сдвигов сигналов при координации, как и в случае комплексов с 1,2,3-триазолом. Для лигандов типа I, наблюдаются только сигналы атома 4-N в двухмерных спектрах HMBC на ядрах ¹H, ¹⁵N (Рис. П29). Скорее всего это связано с процессом таутомерного обмена, который делает атомы азота в положении 1 и 2 эквивалентными, в результате чего они не проявляются в двухмерном спектре. Можно заметить, что в обоих случаях при интегрировании интенсивности сигналов координированных лигандов в ¹Н ЯМР спектрах соединений K_4 -12 и K_4 -13, оказывается, что лиганды типа II составляют 55% или 58% для Q = S и Se соответственно. Преобладание координации лиганда типа II демонстрируют, что атом азота в 4 позиции является более сильными нуклеофилом, несмотря на то что лиганды типа I должны статистически координироваться в два раза чаще, ввиду эквивалентности атомов азота в положении 1 и 2. С другой стороны, присутствие комплексов с лигандами І типа в ЯМР спектрах предполагает, координации необратима, образование кластерных реакция когда комплексов что контролируется кинетикой процесса.

Как и в случае с 1,2,3-триазолом в масс-спектрах соединений K₄-12 и K₄-13 были обнаружены сигналы, соответствующие кластерным анионам состава $[{\text{Re}_6\text{Q}_8}(1,2,4-\text{trz})_6]^{4-}$, а также производные формы содержащее меньшее количество терминальных лигандов, образующиеся в процессе ионизации раствора (Рис. 31).



Рисунок 31. Масс-спектр соединения K₄-12 (*слева*) и K₄-13 (*справа*) в воде в сравнении с теоретически рассчитанными сигналами для нескольких форм.

3.3.3 Кластерные комплексы с бензотриазолом.

Синтез И характеризация кластерных комплексов с бензотриазолом K4[{Re₆S₈}(btrz)₆]·3.5EtOH·4H₂O (K4-14·3.5EtOH·4H₂O) и K_{2.75}H_{1.25}[{Re₆Se₈}(btrz)₆]·3EtOH·7H₂O (K₄-15·3EtOH·7H₂O) были опубликованы ранее [11]. С целью убрать токсический эффект от катионов калия, а также увеличить растворимость соединений, были получены натриевые соль кластерных комплексов [149]. Для этого в запаянной стеклянной ампуле смесь Na4[{Re₆Q₈}(OH)₆] и бензотриазола нагревали при 200 °C в течение 48 часов. Продукты реакции растворяли в горячем этаноле, после чего отделяли от осадка и упаривали при 70 °С до образования оранжевых кристаллов. Состав полученных продуктов был подтвержден рядом физико-химических методов, в том числе элементным анализом и ИК-спектроскопией (Рис. Пб).

Исследование методом ЯМР спектроскопии и ESI-MS

Натриевые соли кластерных комплексов 14 и 15 были охарактеризованы с помощью ЯМР спектроскопии в дейтерированном ДМСО на ядрах ¹Н и ¹³С (Рис. П30, П31), а также с помощью двухмерной спектроскопии HMBC и HSQC на ядрах ¹H, ¹³C (Рис. П32). Согласно данным ¹H ЯМР спектроскопии при координации бензотриазола происходит смещение сигналов протонов в область более сильного поля, а также расщепление сигналов, соответствующих протонам в положении 4 и 7 (Рис. П30). В двухмерных спектрах HSQC (Рис. П32), можно заметить, что только сигналы углерода в положениях 3' и 7' не дают пиков при пересечении с сигналами протонов, на основании этого был сделан вывод, что сигналы, находящиеся в самом слабом поле, соответствуют именно этим атомам углерода. Группа сигналов протонов находящаяся в области сильного поля, соответствует атомам водорода в положении 5, 6, т.к. почти не смещается после координации к кластерному комплексу (Рис. П30), а по данным HSQC спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C эти сигналы дают пик при пересечении с сигналами в области 120 м.д., которые соответственно относятся к атомам углерода в положении 5, 6. Оставшиеся два дуплета сигналов принадлежат атомам водорода в 4 и 7 положениях, причем на основании деэкранирующего эффекта кластерного ядра на электронную плотность при координации молекулы к кластеру, можно сделать вывод о том, что сигнал находящийся в области около 8,1 м.д. соответствует протону в 7 положении, а оставшийся протону в 4 положении (Рис. П30).

Изучение электрохимических свойств кластерных комплексов с 1,2,3-, 1,2,4-триазолом и бензотриазолом

Окисление кластерных комплексов 10-15 было исследовано в растворе ДМСО с электродом сравнения Ag/AgCl. На Рисунке 32 представлены циклические вольтамперограммы всех соединений, а в Таблице 11 собраны электрохимические потенциалы. Все комплексы подвергаются обратимому одноэлектронному окислению, давая 23ё кластерные производные. Окислительно-восстановительные потенциалы незначительно зависят от природы апикальных лигандов и в целом обусловлены природой халькогена в кластерном ядре. Селенидные кластерные комплексы более склонны к окислению по сравнению с сульфидными, для которых потенциалы в среднем на 0,2 В больше. Такое поведение типично для октаэдрических 24ē кластеров и обуславливается уменьшением энергии ВЗМО (высшей занятой молекулярной орбитали) с уменьшение электроотрицательности внутреннего лиганда, так как положение молекулярных орбиталей в основном обусловлено вкладом внутренних лигандов и атомов металла. Стоит отметить, что для соединений 12 и 13 анодные переходы значительно шире и менее выражены. Мы связываем это с присутствием большого количества изомеров кластерных комплексов с 1,2,4-триазолом, каждый из которых обладает немного отличающимся от других потенциалом окисления. Помимо одноэлектронного окисления, кластерные комплексы квази-обратимое восстановление при -0,75 претерпевают Β, которое соответствует восстановлению лиганда. Такое же восстановление было описано для комплексов рения с пиридиновыми лигандами И для кластеров молибдена c 3,5-динтитробензолом (Bu₄N)₂[{Mo₆Br₈}(DNBA)₆] (DNBA – 3,5-динитрибензоат) [150, 151].



Рисунок 32. Цикловольтоамперограммы калиевых соединений **10–15** в 0,1 М растворе Bu₄NClO₄ в ДМСО.

Основные электрохимические потенциалы (о	относительно Ag/AgCl) дл	я кластерных комплексов
10–15 в 0,1 М расти	воре Ви4NClO4 в ДМСО.	

Q	L	Процесс	E _a , B	E _c , B	E _{1/2} , B
	1,2,3-trz (10)	Окисление ядра	0,532	0,422	0,477
		Восстановление лиганда	-0,753	-0,895	-0,824
S	$1.2.4 \pm 1.2$	Окисление ядра	_	0,543	_
3	1,2, 4- ti2 (12)	Восстановление лиганда	-0,742	-0,877	-0,810
	btrz (14)	Окисление ядра	0,595	0,410	0,503
		Восстановление лиганда	-0,725	-0,922	-0,824
Se	1.2.3 trz (11)	Окисление ядра	0,335	0,194	0,265
	1,2,5-112 (11)	Восстановление лиганда	-0,753	-0,902	-0,828
	$1.2.4 \pm 1.2$	Окисление ядра	_	0,323	_
	1,2, 4 -ti2 (13)	Восстановление лиганда	-0,742	-0,894	-0,818
	htm: (15)	Окисление ядра	0,357	0,184	0,271
	0u2 (15)	Восстановление лиганда	-0,739	-0,908	-0,824

Фотофизические характеристики кластерных комплексов с 1,2,3-, 1,2,4-триазолом и бензотриазолом.

Люминесцентные свойства комплексов с триазолами аналогичны тем, о которых сообщалось выше, а также данным, опубликованным для кластерных комплексов с бензотриазолом ранее (Рис. ПЗ8). Как и в других случаях, профиль эмиссии зависит от внутреннего лигандного окружения сильнее, чем от внешнего. Это связано с тем, что излучение в октаэдрических кластерах происходит из триплетного возбужденного состояния, которое обусловлено кластерным ядром с очень небольшим вкладом апикальных лигандов. Этот слабый вклад лигандов в люминесценцию также был подтвержден измерениями эмиссии при различных значениях pH (при pH = 7 и pH = 9): хотя лиганды, являясь слабыми основаниями, участвуют в кислотно-основных равновесиях, фотофизические характеристики практически не изменяются. К сожалению, эксперименты с растворами при более кислых значениях рН были невозможны изза плохой растворимости соединений в кислой среде. Примечательно, что квантовый выход люминесценции, измеренный в деаэрированных растворах H₂O, заметно меньше, чем в твердом состоянии, хоть времена жизни сравнимы. Мы полагаем, что уменьшение Фет в водной среде связано с тушением люминесценции за счет безызлучательного переноса энергии на колебания О-Н в молекулах воды. Действительно, эксперименты, проведенные в деаэрированном D₂O, приводят к заметному увеличению как значений квантового выхода фотолюминесценции, так и значений времен жизни (Таблица 12).

Образец	Состояние	λ _{em} , нм	$\tau_{\rm em}$, MKC	$\Phi_{\rm em}$
	Твердое	645	7,4	0,15
10	H_2O деаэр., pH = 7	650	6,6	<0,01
10	H_2O деаэр., pH = 9	650	5,9	<0,01
	D ₂ O деаэр., pH = 9	650	22,6	0,07
	Твердое	667	9,1	0,06
11	H ₂ O деаэр., pH = 7	660	8,5	<0,01
11	H ₂ O деаэр., pH = 9	660	8,4	0,01
	D ₂ O деаэр., pH = 9	660	11,8	0,04
	Твердое	650	8,2	0,20
12	H ₂ O деаэр., pH = 7	645	5,8	<0,01
12	H_2O деаэр., pH = 9	646	7,2	<0,01
	D ₂ O деаэр., pH = 9	650	21,9	0,02
	Твердое	659	9,8	0,23
13	H ₂ O деаэр., pH = 7	655	3,8	0,03
15	H ₂ O деаэр., pH = 9	657	3,2	0,03
	D ₂ O деаэр., pH = 9	659	9,0	0,05
	Траржов	700	7,6	0.075
14	твердое		2,9	0,075
14	H_2O деаэр., pH = 7	705	2,6	0,014
	H ₂ O деаэр., pH = 9	-	-	-
	Тверлое	700	7,7	0.083
15	твердее	700	2,9	0,005
10	H ₂ O деаэр., pH = 7	700	3,4	0,018
	H ₂ O деаэр., pH = 9	-	-	-

Фотофизические характеристики соединений 10-15.

Исследование биологических свойств кластерных комплексов с 1,2,3-, 1,2,4-триазолом и бензотриазолом.

Были исследованы биологические свойства натриевых солей кластерных анионов 10–15, с целью уменьшения возможного токсического эффекта ионов калия. Профиль токсичности изучали на клетках рака шейки матки (HeLa) и на клеточной линии иммортализованных фибробластов человека (CRL-4025) с использованием метода МТТ, результаты представлены на Рисунке 33, а значения IC₅₀ (концентрация полумаксимального ингибирования) собраны в Таблице 13. Согласно полученным данным, все шесть соединений обладают умеренной токсичностью по отношению к любой из клеточных линий, при этом комплексы с бензотриазолом являются наиболее токсичными из всех.



Рисунок 33. Клеточная токсичность натриевых солей комплексов **10–15**, определенная с помощью МТТ-теста на линиях клеток HeLa (а и в) и CRL-4025 (б и г), а также поглощение комплексов этими линиями клеток (д), измеренное с помощью проточной цитометрии.

Таблица 13.

Соединение	IC ₅₀ ±	СОС, мкМ
	HeLa	CRL-4025
Na ₄ -10	370±30	550±30
Na ₄ -11	>650	540±70
Na ₄ -12	370±30	430±40
Na4-13	380±10	350±20
Na4-14	230±20	190±10
Na4-15	140±10	160±10

Значения IC₅₀ кластерных комплексов Na₄-10–15, полученные из данных МТТ-теста.

a – [11]

Поглощение кластерных комплексов клетками изучали с помощью конфокальной микроскопии и проточной цитометрии. Из полученных данных (Рис. 34 и 33д) видно, что обе клеточных линии в среднем обладают более сильной люминесценцией, чем контрольные. Однако наибольшая разница в интенсивности люминесценции клеток наблюдается для соединения Na₄-15, что свидетельствует о более эффективном проникновении этих кластерных комплексов внутрь клеток. Конфокальная микроскопия была использована для изучения внутриклеточного распределения кластерных комплексов. Для эксперимента обе клеточные линии инкубировали с 0,65 мМ растворами кластеров в течение 24 часов и анализировали с помощью конфокальной микроскопии при возбуждении длиной волны 405 нм и регистрации эмиссии при 650–700 нм. Результаты представлены на рисунке 34 и ПЗ9. Согласно полученным изображениям, все кластерные комплексы, а в частности Na₄-15, лучше проникали внутрь клеток раковой линии, чем фибробластов. Более того, Na₄-14, и Na₄-15 также эффективно проникали в ядро, что может

объяснить их большую цитотоксичность по сравнению с остальными комплексами. В свою очередь красная люминесценция менее выражена для линии клеток CRL-4025 (за исключением соединения Na₄-15). Следует также отметить, что эмиссия клеток обработанных бензотриазольными комплексами, отличается от эмиссии клеток, обработанных комплексами с триазолами. Она достаточно равномерно распределена в пределах ядра и перинуклеарной области, тогда как эмиссия триазольных комплексов проявляется точечно в цитоплазме, что может свидетельствовать об агрегации кластеров на поверхности или внутри клеток.



Рисунок 34. Внутриклеточное распределение кластеров на линии клеток Hela. Кластерные ядра окрашены DAPI (синий цвет), люминесценция кластеров – красная.

Установив, что кластерные анионы 14 и 15 действительно имеют преимущественную локализацию в ядре, были проведены исследования способности связывания таких соединений с молекулой ДНК. Для начала были предприняты попытки оценить взаимодействие между кластерами и ДНК с помощью электрофореза. Кластеры с концентрацией 0,04 мкМ инкубировали с плазмидной ДНК при 37 °C в течение 24 часов с последующим проведением электрофореза. Результаты представлены на рисунке П40. Как видно, нет хорошо различимой разницы между следом чистого ДНК и ДНК с кластером, что означает, отсутствие или слабый характер взаимодействия между кластером и ДНК.

Более чувствительным методом, позволяющим детектировать слабые взаимодействия кластер/ДНК, является измерение изменения интенсивности люминесценции комплекса ДНК с бромистым этидием (ЭБ) в присутствии кластерного комплекса. Известно, что этидий бромистый

обладает яркой флуоресценцией в присутствии молекулы ДНК, из-за его прочного включения между соседними парами оснований нуклеиновой кислоты. Тушение люминесценции смеси ЭБ/ДНК в присутствии фрагментов, способных связываться с ДНК, можно использовать для определения степени связывания между второй молекулой и ДНК. Эксперименты по конкурентному связыванию проводили в буферном растворе Трис, поддерживая соотношение [ДНК]:[ЭБ] = 10:1 и варьируя концентрации Na₄-10, Na₄-11, K₄-14 и K₄-15 от 0 до 0,038 мМ, где верхний предел концентрации кластеров был установлен путем проведения отдельной серии экспериментов в отсутствии ДНК. Спектры флуоресценции ЭБ измеряли в пределах 520 и 720 нм с использованием длины волны возбуждения 405 нм. Спектры были проанализированы в соответствии с классическим уравнением Штерна-Фольмера:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}C$$

где I₀ и I – интегральные интенсивности флуоресценции в отсутствии и присутствии тушителя соответственно, С – концентрация тушителя, K_{sv} – линейная константа тушения Штерна-Фольмера. Спектры люминесценции и графики Штерна-Фольмера представлены на рисунке 35. Как видно, кластерные комплексы, содержащие 1,2,3-триазол проявляют незначительную способность к связыванию с ДНК, т. к. практически не влияют интенсивность люминесценции. Это существенно различается с данными полученным для кластерных комплексов с бензотриазолами, которые демонстрируют высокое сродство к ДНК и, как следствие, сильное тушение люминесценции растворов. Константы Штерна-Фольмера для 14 и 15 были составили $(1,6\pm0,2)\times10^3$ мМ⁻¹ и $(3,3\pm0,6)\times10^3$ мМ⁻¹ соответственно. Также согласно этим данным, можно сделать вывод о том, что способность связывания с ДНК комплекса 15 в два раза больше, чем для комплекса 14 указывая на то, что не только апикальные, но и внутренние лиганды играют роль в связывании с молекулами ДНК. Лучшая способность связывания комплекса 15 с ДНК объясняет повышенное накопление именного селенидного кластерного комплекса в ядра, которое наблюдалось с помощью конфокальной микроскопии.



Рисунок 35. Влияние присутствия кластерных анионов 10, 11, 14 и 15 на интенсивность люминесценции комплекса ЭБ-ДНК.

Чтобы подтвердить, что результаты действительно связаны с взаимодействием кластеров с ДНК, мы также провели серию экспериментов в отсутствии ДНК. При концентрациях кластеров 14 и 15 от 0,038 мМ и выше происходило заметное тушение эмиссии ЭБ. Такое тушение (которое может быть также аппроксимировано уравнением Штерна-Фольмера) с $K_{sv} = 15\pm1$ мМ⁻¹ для обоих комплексов свидетельствует о слабом взаимодействии кластеров с ЭБ, по сравнению с взаимодействием кластеров с ДНК (Рис. 36).

95



Рисунок 36. Влияние присутствия кластерных анионов 10, 11, 14 и 15 на интенсивность люминесценции ЭБ.

Несмотря на то, что точный механизм связывания кластеров с ДНК не определен, правдоподобным объяснением сродства комплексов с бензотриазолом по сравнению с триазольными производными может быть взаимодействие большей ароматической системы бензотриазола с нуклеотидными основаниями, а именно π - π стекинг, который усиливает способность интеркалировать в молекулу ДНК. Этот механизм был предложен и ранее при разработке органических молекул и комплексов металлов на основе бензотриазола или бензимидазола с антибактериальной, противогрибковой и противораковой активностью [152-155]. Чтобы понять роль кластеров в связывании с ДНК, была проведена серия экспериментов по конкурентному связыванию в присутствии свободного бензотриазола (Рис.37). Согласно полученным данным, свободный бензотриазол действительно связывается с ДНК, но значительно менее эффективно, чем кластеры: $K_{SV} = 3,9\pm0,7$ мМ⁻¹, т. е. на три порядке ниже. Этот эксперимент продемонстрировал значительную роль ядра кластера. Мы предполагаем, что кластерный комплекс обеспечивает подходящую параллельную ароматическим частям нуклеотидов ориентацию бензотриазольных лигандов, что усиливает степень их взаимодействия с ДНК (Рис. 37).

96



Рисунок 37. Схематическое описание предполагаемого взаимодействия ДНК с рениевым кластерным комплексом (*слева*). Влияние присутствия бензимидазола на интенсивность люминесценции комплекса ЭБ-ДНК (*справа*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате данной работы была получена серия новых октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения с такими терминальными лигандами как: пиразол, 3-метилпиразол, 3,5-диметилпиразол, имидазол, бензимидазол, 1,2,3- и 1,2,4-триазол, бензотриазол. Состав и строение полученные соединений были подробно охарактеризованы различными физико-химическими методами. Изучены люминесцентные свойства и основные фотофизические характеристики всех полученных соединений как в твердом состоянии, так и в растворах.

В частности, для кластерных комплексов с пиразолом и производными, выступающими в качестве терминальных лигандов, было показано, что количество метильных заместителей в пиразоле не влияет на такие характеристики как максимум эмиссии, времена жизни и квантовые выходы люминесценции.

Кластерные комплексы с имидазолом в качестве терминального лиганда, могут быть получены в виде двух форм: 1) катионная – состава [{Re₆Q₈}(imzH)₆]Br₂ и 2) нейтральная – [{Re₆Q₈}(imzH)₄(imz)₂]. Также катионная форма может быть переведена в нейтральную путем ее растворения в водно-этанольной смеси с добавлением щелочи. А нейтральная форма может быть переведена в катионную путем ее растворения в ДМСО с добавлением сильной кислоты.

Было показано, что структура селенидных кластерных комплексов (X = Cl, Br) с бензимидазолом [{Re₆Se₈}(BimzH)₆]X₂, представляет собой трехмерный каркасный полимер, образованный за счет слабых взаимодействий. Причем в данной структуре образуются полости, объем которых составляет до 39% от объема элементарной ячейки.

Было показано, что за счет большего сродства к молекулам ДНК водорастворимые кластерные комплексы с бензотриазолом в качестве терминальных лигандов проявляют большую цитотоксичность на раковых и здоровых линиях клеток по сравнению с комплексами с 1,2,3-триазолом.

выводы

- 1. Получена серия новых октаэдрических кластерных комплексов рения с N-донорными гетероциклическим лигандами азольного ряда (производными пиразола, имидазола и триазола), которые были охарактеризованы рядом физико-химических методов, при этом 18 соединений были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа;
- 2. Установлено, что полученные соединения обладают люминесценцией, характерной для октаэдрических кластерных комплексов рения, с эмиссией в диапазоне от 550 до 950 нм, микросекундными временами жизни возбужденного состояния и квантовыми выходами, достигающими 16%. При изменении внутреннего лиганда с серы на селен происходит гипсохромный сдвиг максимума люминесценции, при этом как галогены, являющиеся противоионами, так и тип азола, не влияют на фотофизические характеристики полученных соединений;
- 3. Показано, что реакция в расплаве имидазола приводит к образованию смеси нейтрального и катионного (протонированного) кластерных комплексов [{Re₆Q₈}(imzH)₄(imz)₂] и [{Re₆Q₈}(imzH)₆]Br₂ соответственно (Q = S, Se). Было продемонстрировано, что в присутствии сильных кислот два координированных имидазолата нейтрального комплекса способны обратимо протонироваться, в то время как добавление спиртового раствора щелочи к катионной форме комплексов приводит к депротонированию 2 из 6 координированных имидазолов;
- 4. Показано, что структура селенидных кластерных комплексов с бензимидазолом [{Re₆Se₈}(BimzH)₆]X₂ (X = Cl, Br), представляет собой трехмерный каркасный полимер, построенный за счет слабых водородных и π-стекинг взаимодействий, таким образом, что в структуре данных соединений образуются полости, объем которых составляет 38 и 39% от объема элементарной ячейки для X = Cl и Br соответственно;
- 5. Продемонстрировано, что наличие расширенной π-системы в комплексах с 1,2,3-бензотриазолом по сравнению с комплексами с 1,2,3- и 1,2,4-триазолами, способствует их проникновению внутрь клеток, локализации в ядре и взаимодействию с молекулой ДНК. Это приводит к их повышенной цитотоксичности по отношению к раковым (HeLa) и здоровым (CRL-4025) линиям клеток по сравнению с комплексами, в которых в качестве терминальных лигандов выступают 1,2,3- и 1,2,4-триазолы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arratia-Pérez, R., Hernández-Acevedo, L. The hexanuclear rhenium cluster ions Re₆S₈X₆⁴⁻ (X=Cl, Br, I): Are these clusters luminescent? // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 110. – N. 5. – P. 2529–2532.

2. Arratia-Pérez, R., Hernández-Acevedo, L. The Re₆Se₆Cl₆⁴⁻ and Re₆Se₆I₆⁴⁻ cluster ions: Another example of luminescent clusters? // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 111. – N. 1. – P. 168–172.

3. Solovieva, A. O., Kirakci, K., Ivanov, A. A., Kubát, P., Pozmogova, T. N., Miroshnichenko, S. M., Vorontsova, E. V., Chechushkov, A. V., Trifonova, K. E., Fufaeva, M. S., Kretov, E. I., Mironov, Y. V., Poveshchenko, A. F., Lang, K., Shestopalov, M. A. Singlet Oxygen Production and Biological Activity of Hexanuclear Chalcocyanide Rhenium Cluster Complexes [$\{Re_6Q_8\}(CN)_6\}^4$ (Q = S, Se, Te) // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56. – N. 21. – P. 13491–13499.

4. 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.

5. Krasilnikova, A. A., Solovieva, A. O., Trifonova, K. E., Brylev, K. A., Ivanov, A. A., Kim, S.-J., Shestopalov, M. A., Fufaeva, M. S., Shestopalov, A. M., Mironov, Y. V., Poveshchenko, A. F., Shestopalova, L. V. Cellular internalization and morphological analysis after intravenous injection of a highly hydrophilic octahedral rhenium cluster complex - a new promising X-ray contrast agent // CMMI – 2016. – V. 11. – N. 6. – P. 459–466.

6. 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 Na₄[{Re₆Te₈}(CN)₆] – In terms of a new promising luminescent and X-ray contrast agent // Nanomedicine. – 2017. – V. 13. – N. 2. – P. 755–763.

7. Litvinova, Y. M., Gayfulin, Y. M., Samsonenko, D. G., Mironov, Y. V. Metal-organic frameworks based on $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ cluster anions, Yb^{3+} cations, and thiophene-2,5-dicarboxylate linkers // Russ. Chem. Bull. – 2020. – V. 69. – N. 7. – P. 1264–1271.

8. Naumov, N. G., Ostanina, E. V., Virovets, A. V., Schmidtman, M., Müller, A., Fedorov, V. E. 23-Electron Re₆ metal clusters: syntheses and crystal structures of $(Ph_4P)_3[Re_6S_8(CN)_6]$, $(Ph_4P)_2(H)[Re_6Se_8(CN)_6]\cdot 8H_2O$, and $(Et_4N)_2(H)[Re_6Te_8(CN)_6]\cdot 2H_2O$ // Russ. Chem. Bull. – 2002. – V. 51. – N. 5. – P. 866–871. Molard, Y., Dorson, F., Brylev, K. A., Shestopalov, M. A., Le Gal, Y., Cordier, S., Mironov,
 Y. V., Kitamura, N., Perrin, C. Red-NIR Luminescent Hybrid Poly(methyl methacrylate) Containing
 Covalently Linked Octahedral Rhenium Metallic Clusters // Chem. Eur. J. – 2010. – V. 16. – N. 19. – P.
 5613–5619.

10. Mironov, Y. V., Brylev, K. A., Shestopalov, M. A., Yarovoi, S. S., Fedorov, V. E., Spies, H., Pietzsch, H.-J., Stephan, H., Geipel, G., Bernhard, G., Kraus, W. Octahedral rhenium cluster complexes with organic ligands: Synthesis, structure and properties of [Re₆Q₈(3,5-Me₂PzH)₆]Br₂·2(3,5-Me₂PzH) (Q=S, Se) // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – V. 359. – N. 4. – P. 1129–1134.

11. Shestopalov, M. A., Zubareva, K. E., Khripko, O. P., Khripko, Y. I., Solovieva, A. O., Kuratieva, N. V., Mironov, Y. V., Kitamura, N., Fedorov, V. E., Brylev, K. A. The First Water-Soluble Hexarhenium Cluster Complexes with a Heterocyclic Ligand Environment: Synthesis, Luminescence, and Biological Properties // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53. – N. 17. – P. 9006–9013.

12. Krasilnikova, A. A., Solovieva, A. O., Ivanov, A. A., Brylev, K. A., Pozmogova, T. N., Gulyaeva, M. A., Kurskaya, O. G., Alekseev, A. Y., Shestopalov, A. M., Shestopalova, L. V., Poveshchenko, A. F., Efremova, O. A., Mironov, Y. V., Shestopalov, M. A. A comparative study of hydrophilic phosphine hexanuclear rhenium cluster complexes' toxicity // Toxicol. Res. (Camb). – 2017. – V. 6. – N. 4. – P. 554–560.

13. Pozmogova, T. N., Krasil'nikova, A. A., Ivanov, A. A., Shestopalov, M. A., Gyrylova, S. N., Shestopalova, L. V., Shestopaloiv, A. M., Shkurupy, V. A. Studying the Effect of a Composition of the Cluster Core in High-Radiopacity Cluster Complexes of Rhenium on Their Acute Toxicity In Vivo // Bull. Exp. Biol. Med. – 2016. – V. 161. – N. 1. – P. 64–68.

14. Brylev, K. A., Shestopalov, M. A., Khripko, O. P., Trunova, V. A., Zvereva, V. V., Wang,
C. C., Mironov, Yu. V., Fedorov, V. E. Biodistribution of Rhenium Cluster Complex K₄[Re₆S₈(CN)₆]
in the Body of Laboratory Rats // Bull. Exp. Biol. Med. – 2013. – V. 155. – N. 6. – P. 741–744.

15. 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. – N. 20. – P. 833–849.

16. Cordier, S., Molard, Y., Brylev, K. A., Mironov, Y. V., Grasset, F., Fabre, B., Naumov, N.
G. Advances in the Engineering of Near Infrared Emitting Liquid Crystals and Copolymers, Extended Porous Frameworks, Theranostic Tools and Molecular Junctions Using Tailored Re₆ Cluster Building Blocks // J. Clust. Sci. – 2015. – V. 26. – N. 1. – P. 53–81.

17. Falaise, C., Ivanov, A. A., Molard, Y., Amela Cortes, M., Shestopalov, M. A., Haouas, M., Cadot, E., Cordier, S. From supramolecular to solid state chemistry: Crystal engineering of luminescent materials by trapping molecular clusters in an aluminium-based host matrix // Mater. Horiz. – 2020. – V. 7. – N. 9. – P. 2399–2406.

18. Molard, Y., Ledneva, A., Amela-Cortes, M., Cîrcu, V., Naumov, N. G., Mériadec, C., Artzner, F., Cordier, S. Ionically Self-Assembled Clustomesogen with Switchable Magnetic/Luminescence Properties Containing [Re₆Se $_8(CN)_6$]^{*n*-}(*n* = 3, 4) Anionic Clusters // Chem. Mater.. – 2011. – V. 23. – N. 23. – P. 5122–5130.

19. Svezhentseva, E. V., Ivanov, A. A., Vorotnikov, Y. A., Gyrylova, S. N., Kurskaya, O. G., Gulyaeva, M. A., Alekseev, A. Y., Mironov, Y. V., Shestopalov, M. A., Shestopalov, A. M. Materials based on X-ray contrast octahedral metal cluster complexes and hydrophilic polymers // Mater. Today: Proc. – 2017. – V. 4. – N. 11. – P. 11430–11436.

20. Shestopalov, M. A., Mironov, Yu. V., Brylev, K. A., Fedorov, V. E. First molecular octahedral rhenium cluster complexes with terminal As- and Sb-donor ligands // Russ. Chem. Bull. – 2008. – V. 57. – N. 8. – P. 1644–1649.

21. Rabanal-León, W. A., Murillo-López, J. A., Páez-Hernández, D., Arratia-Pérez, R. Understanding the influence of terminal ligands on the electronic structure and bonding nature in $[\text{Re}_6(\mu_3-\text{Q}_8)]^{2+}$ clusters // J. Phys. Chem. – 2014. – V. 118. – N. 46. – P. 11083–11089.

22. Slougui, A., Mironov, Y., Perrin, A., Fedorov, V. An octahedral rhenium cluster with (CN) ligands: the crystals structure of KCs₃Re₆S₈(CN)₆ // Croat. Chem. Acta. – 1995. – V. 68. – N. 4. – P. 885–890.

23. Mironov, Y. V., Cody, J. A., Albrecht-Schmitt, T. E., Ibers, J. A. Cocrystallized Mixtures and Multiple Geometries: Syntheses, Structures, and NMR Spectroscopy of the Re₆ Clusters $[NMe_4]_4[Re_6(Te_{8-n} Se_n)(CN)_6]$ (n = 0-8) // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V. 119. – N. 3. – P. 493–498.

24. Naumov, N. G., Virovets, A. V., Podberezskaya, N. V., Fedorov, V. E. Synthesis and crystal structure of K₄[Re₆Se₈(CN)₆]·3.5H₂O // J. Struct. Chem. – 1997. – V. 38. – N. 5. – P. 857–862.

25. Beauvais, L. G., Shores, M. P., Long, J. R. Cyano-bridged Re_6Q_8 (Q = S, Se) cluster-metal framework solids: A new class of porous materials // Chem. Mater. – 1998. – V. 10. – N. 12. – P. 3783–3786.

26. Ulantikov, A. A., Sukhikh, T. S., Gribov, E. N., Maltseva, N. V., Brylev, K. A., Mironov, Y. V., Gayfulin, Y. M. Thermally controlled synthesis of octahedral rhenium clusters with 4,4'-bipyridine and CN⁻ apical ligands // Symmetry. – 2021. – V. 13. – N. 11.

27. Mikhaylov, M. A., Mironova, A. D., Brylev, K. A., Sukhikh, T. S., Eltsov, I. V., Stass, D. V., Gushchin, A. L., Kitamura, N., Sokolov, M. N. Functionalization of $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ clusters by methylation of cyanide ligands // New J. Chem – 2019. – V. 43. – N. 41. – P. 16338–16348.

28. Orto, P. J., Nichol, G. S., Wang, R., Zheng, Z. Cluster Carbonyls of the $[Re_6(\mu_3-Se)_8]^{2+}$ Core // Inorg. Chem. – 2007. – V. 46. – N. 21. – P. 8436–8438.

29. Orto, P. J., Nichol, G. S., Okumura, N., Evans, D. H., Arratia-Pérez, R., Ramirez-Tagle, R., Wang, R., Zheng, Z. Cluster carbonyls of the $[Re_6(\mu_3-Se)_8]^{2+}$: dual noncovalent expression of th core: synthesis, structural characterization, and computational analysis // Dalton Trans. – 2008. – N. 32. – P. 4247.

30. Durham, J. L., Wilson, W. B., Huh, D. N., McDonald, R., Szczepura, L. F. Organometallic rhenium(III) chalcogenide clusters: coordination of N-heterocyclic carbenes // Chem. Comm.. – 2015. – V. 51. – N. 52. – P. 10536–10538.

31. Zheng, Z., Long, J. R., Holm, R. H. A Basis Set of Re₆Se₈ Cluster Building Blocks and Demonstration of Their Linking Capability: Directed Synthesis of an Re₁₂Se₁₆ Dicluster // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V. 119. – N. 9. – P. 2163–2171.

32. Zheng, Z., Holm, R. H. Cluster Condensation by Thermolysis: Synthesis of a Rhomb-Linked Re₁₂Se₁₆ Dicluster and Factors Relevant to the Formation of the Re₂₄Se₃₂ Tetracluster // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36. – N. 23. – P. 5173–5178.

33. Zheng, Z., Gray, T. G., Holm, R. H. Synthesis and structures of solvated monoclusters and bridged Di- and triclusters based on the cubic building block $[\text{Re}_6(\mu_3-\text{Se})_8]^{2+}$ // Inorg. Chem. – 1999. – V. 38. – N. 21. – P. 4888–4895.

34. Selby, H. D., Zheng, Z., Gray, T. G., Holm, R. H. Bridged multiclusters derived from the face-capped octahedral $[Re_6^{III}(\mu_3-Se)_8]^{2+}$ cluster core // Inorg. Chim. Acta. – 2001. – V. 312. – N. 1–2. – P. 205–209.

35. Chen, Z.-N., Yoshimura, T., Abe, M., Sasaki, Y., Ishizaka, S., Kim, H.-B., Kitamura, N. Chelate Formation around a Hexarhenium Cluster Core by the Diphosphane Ligand Ph₂P(CH₂)₆PPh₂ // Angew. Chem., Int. Ed. – 2001. – V. 40. – N. 1. – P. 239–242.

36. Chen, Z.-N., Yoshimura, T., Abe, M., Tsuge, K., Sasaki, Y., Ishizaka, S., Kim, H.-B., Kitamura, N. Octa(μ₃-selenido)hexarhenium(III) Complexes Containing Axial Monodentate Diphosphine or Diphosphine-Monoxide Ligands // Chem. Eur. J. – 2001. – V. 7. – N. 20. – P. 4447–4455.

37. Roland, B. K., Selby, H. D., Carducci, M. D., Zheng, Z. Built to order: Molecular tinkertoys from the $[Re_6(\mu_3-Se)_8]^{2+}$ clusters // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124. – N. 13. – P. 3222–3223.

38. Roland, B. K., Carter, C., Zheng, Z. Routes to metallodendrimers of the $[Re_6(\mu_3-Se)_8]^{2+}$ corecontaining clusters // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124. – N. 22. – P. 6234–6235.

39. Itasaka, A., Abe, M., Yoshimura, T., Tsuge, K., Suzuki, M., Imamura, T., Sasaki, Y. Octahedral Arrangement of Porphyrin Moieties around Hexarhenium(III) Cluster Cores: Structure of $(\mu_3$ -Selenido)hexa(5-(4-pyridyl)-10,15,20-tritolylporphyrin)hexarhenium(III) (2+) // Angew. Chem., Int. Ed. – 2002. – V. 41. – N. 3. – P. 463–466.

40. Roland, B. K., Selby, H. D., Cole, J. R., Zheng, Z. Hydrogen-bonded supramolecular arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3-\text{Se})_8]^{2+}$ core-containing clusters // Dalton Trans. – 2003. – N. 22. – P. 4307–4312.

41. Corbin, W. C., Nichol, G. S., Zheng, Z. $[Re_6(\mu_3-Se)_8]^{2+}$ Core-Containing Cluster Complexes with Isonicotinic Acid: Synthesis, Structural Characterization, and Hydrogen-Bonded Assemblies // J. Clust. Sci. – 2015. – V. 26. – N. 1. – P. 279–290.

42. El Osta, R., Demont, A., Audebrand, N., Molard, Y., Nguyen, T. T., Gautier, R., Brylev, K. A., Mironov, Y. V., Naumov, N. G., Kitamura, N., Cordier, S. Supramolecular Frameworks Built up from Red-Phosphorescent *trans*-Re₆ Cluster Building Blocks: One Pot Synthesis, Crystal Structures, and DFT Investigations // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2015. – V. 641. – N. 6. – P. 1156–1163.

43. Audebrand, N., Demont, A., El Osta, R., Mironov, Y. V., Naumov, N. G., Cordier, S. Supramolecular Frameworks Based on Rhenium Clusters Using the Synthons Approach // Molecules. – 2021. – V. 26. – N. 9. – P. 2662.

44. Perruchas, S., Avarvari, N., Rondeau, D., Levillain, E., Batail, P. Multielectron Donors Based on TTF–Phosphine and Ferrocene–Phosphine Hybrid Complexes of a Hexarhenium(III) Octahedral Cluster Core // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. – N. 10. – P. 3459–3465.

45. Tu, X., Nichol, G. S., Wang, R., Zheng, Z. Complexes of the $[Re_6(\mu_3-Se)_8]^{2+}$ core-containing clusters with the water-soluble 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) ligand: unexpected ligand protonation and related studies // Dalton Trans. – 2008. – N. 43. – P. 6030.

46. Mironov, Yu. V., Naumov, N. G., Yarovoi, S. S., Cordier, S., Perrin, C., Fedorov, V. E. First example of the cluster ammine complex $[Re_6Se_7Br(NH_3)_6]^{3+}$: synthesis and structure of the $[Re_6Se_67Br(NH_3)_6][Re_6Se_7BrBr_6]\cdot 12H_2O$ salt // Russ. Chem. Bull. – 2002. – V. 51. – N. 10. – P. 1919–1923.

47. Yoshimura, T., Chen, Z.-N., Itasaka, A., Abe, M., Sasaki, Y., Ishizaka, S., Kitamura, N., Yarovoi, S. S., Solodovnikov, S. F., Fedorov, V. E. Preparation, Structures, and Redox and Emission Characteristics of the Isothiocyanate Complexes of Hexarhenium(III) Clusters $[Re_6(\mu_3-E) \ 8(NCS)_6]^{4-}$ (E = S, Se) // Inorg. Chem. – 2003. – V. 42. – N. 16. – P. 4857–4863.

48. Pilet, G., Cordier, S., Golhen, S., Perrin, C., Ouahab, L., Perrin, A. Syntheses and structures of two new $M_6L_6^i(N_3)_6^a$ cluster-unit based compounds: $Cs_4Re_6S_8(N_3)_6\cdot H_2O$ and $Na_2Mo_6Br_8(N_3)_6\cdot 2H_2O$ // Solid State Sci. – 2003. – V. 5. – N. 9. – P. 1263–1270.

49. Gandubert, A., Brylev, K. A., Thuong Nguyen, T., Naumov, N. G., Kitamura, N., Molard, Y., Gautier, R., Cordier, S. Synthesis and Crystal Structure of the Azide $K_4[Re_6Se^i_8(N_3)^a_6] \cdot 4H_2O$; Luminescence, Redox, and DFT Investigations of the $[Re_6Se^i_8(N_3)^a_6]^{4-}$ Cluster Unit // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2013. – V. 639. – N. 10. – P. 1756–1762.

50. Mironov, Y. V., Shestopalov, M. A., Brylev, K. A., Yarovoi, S. S., Romanenko, G. V., Fedorov, V. E., Spies, H., Pietzsch, H., Stephan, H., Geipel, G., Bernhard, G., Kraus, W. [Re₆Q₇O(3,5-Me₂PzH)₆]Br₂·3,5-Me₂PzH (Q = S, Se) – New Octahedral Rhenium Cluster Complexes with Organic Ligands: Original Synthetic Approach and Unexpected Ligand Exchange in the Cluster Core // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – V. 2005. – N. 4. – P. 657–661.

51. Mironov, Y. V., Fedorov, V. E., Bang, H., Kim, S. The First Coordination Polymers Based on Octahedral Hexahydroxo Rhenium Cluster Complexes $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ (Q = S, Se) and Alkaline Earth Metal Cations // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – V. 2006. – N. 3. – P. 553–557.

52. Shestopalov, M. A., Mironov, Y. V., Brylev, K. A., Kozlova, S. G., Fedorov, V. E., Spies, H., Pietzsch, H.-J., Stephan, H., Geipel, G., Bernhard, G. Cluster Core Controlled Reactions of Substitution of Terminal Bromide Ligands by Triphenylphosphine in Octahedral Rhenium Chalcobromide Complexes // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – N. 12. – P. 3714–3721.

53. Ivanov, A. A., Shestopalov, M. A., Brylev, K. A., Khlestkin, V. K., Mironov, Y. V. A family of octahedral rhenium cluster complexes trans-[$\{Re_6Q_8\}(PPh_3)_4X_2$] (Q = S or Se, X = Cl, Br or I): Preparation and halide-dependent luminescence properties // Polyhedron. – 2014. – V. 81. – P. 634–638.

54. Shestopalov, M. A., Ivanov, A. A., Smolentsev, A. I., Mironov, Y. V. Crystal structure of the octahedral cluster complex trans-[$\{Re_6S_8\}(pyz)4I_2$]·2pyz // J. Struct. Chem. – 2014. – V. 55. – N. 1. – P. 139–141.

55. Ulantikov, A. A., Gayfulin, Ya. M., Sukhikh, T. S., Ryadun, A. A., Ryzhikov, M. R., Mironov, Yu. V. SYNTHESIS, STRUCTURE, AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF MOLECULAR RHENIUM CLUSTER COMPLEXES WITH 4-PHENYLPYRIDINE MOLECULES AS TERMINAL LIGANDS // J. Struct. Chem. – 2021. – V. 62. – N. 7. – P. 1009–1019.

56. Ulantikov, A. A., Brylev, K. A., Sukhikh, T. S., Mironov, Y. V., Muravieva, V. K., Gayfulin, Y. M. Octahedral Rhenium Cluster Complexes with 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene and 1,3-Bis(4-pyridyl)propane as Apical Ligands // Molecules. – 2022. – V. 27. – N. 22. – P. 7874.

57. Ivanov, A. A., Konovalov, D. I., Pozmogova, T. N., Solovieva, A. O., Melnikov, A. R., Brylev, K. A., Kuratieva, N. V., Yanshole, V. V., Kirakci, K., Lang, K., Cheltygmasheva, S. N., Kitamura, N., Shestopalova, L. V., Mironov, Y. V., Shestopalov, M. A. Water-soluble Re₆-clusters with aromatic phosphine ligands-from synthesis to potential biomedical applications // Inorg. Chem. Front. – 2019. – V. 6. – N. 4. – P. 882–892.

58. Roland, B. K., Flora, W. H., Carducci, M. D., Armstrong, N. R., Zheng, Z. An Inorganic-Organic Hybrid Composite Featuring Metal-Chalcogenide Clusters // J. Clust. Sci. – 2003. – V. 14. – N. 4. – P. 449–458.

59. Yoshimura, T., Umakoshi, K., Sasaki, Y., Ishizaka, S., Kim, H.-B., Kitamura, N. Emission and Metal- and Ligand-Centered-Redox Characteristics of the Hexarhenium(III) Clusters *trans*- and *cis*- $[\text{Re}_6(\mu_3-S)_8\text{Cl}_4(L)_2]^2$, Where L Is a Pyridine Derivative or Pyrazine // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39. – N. 8. – P. 1765–1772.

60. Yoshimura, T., Ishizaka, S., Kashiwa, T., Ito, A., Sakuda, E., Shinohara, A., Kitamura, N. Direct Observation of a { $Re_6(\mu_3-S)_8$ } Core-to-Ligand Charge-Transfer Excited State in an Octahedral Hexarhenium Complex // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50. – N. 20. – P. 9918–9920.

61. Yoshimura, T., Umakoshi, K., Sasaki, Y., Sykes, A. G. Synthesis, Structures, and Redox Properties of Octa(μ₃-sulfido)hexarhenium(III) Complexes Having Terminal Pyridine Ligands // Inorg. Chem. – 1999. – V. 38. – N. 24. – P. 5557–5564.

62. Yoshimura, T., Ikai, T., Takayama, T., Sekine, T., Kino, Y., Shinohara, A. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Properties, and Electronic Structures of Octahedral Hexatechnetium(III) Clusters $[Tc {}_{6}Q_{8}(CN)_{6}]^{4-}$ (Q = S, Se) // Inorg. Chem. – 2010. – V. 49. – N. 13. – P. 5876–5882.

63. Ledneva, A. Yu., Naumov, N. G., Virovets, A. V., Cordier, S., Molard, Y. Crystal structures of trans-[Re₆S₈(CN)₂L₄] complexes, L = pyridine or 4-methylpyridine // J. Struct. Chem. – 2012. – V. 53. – N. 1. – P. 132–137.

64. Szczepura, L. F., Oh, M. K., Knott, S. A. Synthesis and electrochemical study of the first tetrazolate hexanuclear rhenium cluster complex // Chem. Comm. – 2007. – N. 44. – P. 4617.

65. Chin, C. P., Ren, Y., Berry, J., Knott, S. A., McLauchlan, C. C., Szczepura, L. F. Small molecule activation of nitriles coordinated to the $[Re_6Se_8]^{2+}$ core: formation of oxazine, oxazoline and carboxamide complexes // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – N. 13. – P. 4653–4660.

66. Knott, S. A., Templeton, J. N., Durham, J. L., Howard, A. M., McDonald, R., Szczepura, L. F. Azide alkyne cycloaddition facilitated by hexanuclear rhenium chalcogenide cluster complexes // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – N. 22. – P. 8132.

67. Tu, X., Boroson, E., Truong, H., Muñoz-Castro, A., Arratia-Pérez, R., Nichol, G. S., Zheng, Z. Cluster-Bound Nitriles Do Not Click with Organic Azides: Unexpected Formation of Imino Complexes of the $[\text{Re}_6(\mu_3-\text{Se})_8]^{2+}$ Core-Containing Clusters // Inorg. Chem. – 2010. – V. 49. – N. 2. – P. 380–382.

68. Tu, X., Truong, H., Alster, E., Muñoz-Castro, A., Arratia-Pérez, R., Nichol, G. S., Zheng, Z. Geometrically Specific Imino Complexes of the [Re $_6$ (μ_3 -Se) $_8$] ²⁺ Core-Containing Clusters // Chem. Eur. J. – 2011. – V. 17. – N. 2. – P. 580–587.

69. Durham, J. L., Tirado, J. N., Knott, S. A., Oh, M. K., McDonald, R., Szczepura, L. F. Preparation of a Family of Hexanuclear Rhenium Cluster Complexes Containing 5-(Phenyl)tetrazol-2yl Ligands and Alkylation of 5-Substituted Tetrazolate Ligands // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51. – N. 14. – P. 7825–7836.

70. Ly, G. T., Choi, J., Kim, Y., Kim, Y., Kim, S., Yang, S.-H., Kim, S.-J. One-dimensional lead iodide hybrid stabilized by inorganic hexarhenium cluster cations as a new broad-band emitter // RSC Adv. – 2021. – V. 11. – N. 40. – P. 24580–24587.

71. Chen, L., Cotton, F. A. New Hexazirconium Clusters Containing Hydrogen Atoms // J. Clust. Sci. – 1998. – V. 9. – N. 1. – P. 63–91.

72. Fedin, V. P., Virocets, A. A., Sykes, A. G. Synthesis of the first sulfido-bridged octahedral rhenium(III) aqua ion [Re₆S₈(H₂O)₆]²⁺ // Inorg. Chim. Acta. – 1998. – V. 271. – N. 1–2. – P. 228–230.

73. Zheng, Z., Selby, H. D., Roland, B. K. The first 'hexaaqua-' complex of the [Re 6 Se 8] 2+ cluster core, [Re 6 Se 8 (OH) 2 (H 2 O) 4] · 12H 2 O // Acta. Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online. – 2001. – V. 57. – N. 9. – P. i77–i79.

74. Yarovoi, S. S., Mironov, Y. V., Naumov, D. Y., Gatilov, Y. V., Kozlova, S. G., Kim, S., Fedorov, V. E. Octahedral Hexahydroxo Rhenium Cluster Complexes $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-\cdot}$ (Q = S, Se): Synthesis, Structure, and Properties // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – V. 2005. – N. 19. – P. 3945–3949.

75. Brylev, K. A., Mironov, Y. V., Yarovoi, S. S., Naumov, N. G., Fedorov, V. E., Kim, S.-J., Kitamura, N., Kuwahara, Y., Yamada, K., Ishizaka, S., Sasaki, Y. A Family of Octahedral Rhenium Cluster Complexes $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-4}$ (Q = S, Se; n = 0-6): Structural and pH–Dependent Spectroscopic Studies // Inorg. Chem. – 2007. – V. 46. – N. 18. – P. 7414–7422.

76. Brylev, K. A., Mironov, Y. V., Kozlova, S. G., Fedorov, V. E., Kim, S.-J., Pietzsch, H.-J., Stephan, H., Ito, A., Ishizaka, S., Kitamura, N. The First Octahedral Cluster Complexes With Terminal Formate Ligands: Synthesis, Structure, and Properties of K ₄[Re₆S₈(HCOO)₆] and Cs₄[Re₆S₈(HCOO)₆] // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – N. 5. – P. 2309–2315.

77. Brylev, K. A., Mironov, Y. V., Fedorov, V. E., Kim, S.-J., Pietzsch, H.-J., Stephan, H., Ito, A., Kitamura, N. A new hexanuclear rhenium cluster complex with six terminal acetate ligands: Synthesis, structure, and properties of $K_4[Re_6S_8(CH_3COO)_6]\cdot 8H_2O$ // Inorg. Chim. Acta. – 2010. – V. 363. – N. 11. – P. 2686–2691.

78. Dorson, F., Molard, Y., Cordier, S., Fabre, B., Efremova, O., Rondeau, D., Mironov, Y., Cîrcu, V., Naumov, N., Perrin, C. Selective functionalisation of Re₆ cluster anionic units: from hexa-hydroxo $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S, Se) to neutral trans- $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_4\text{L}'_2]$ hybrid building blocks // Dalton Trans. – 2009. – N. 8. – P. 1297.

79. Choi, S.-J., Brylev, K. A., Xu, J.-Z., Mironov, Y. V., Fedorov, V. E., Sohn, Y. S., Kim, S.-J., Choy, J.-H. Cellular uptake and cytotoxicity of octahedral rhenium cluster complexes // J. Inorg. Biochem. – 2008. – V. 102. – N. 11. – P. 1991–1996.

80. Ledneva, A. Yu., Brylev, K. A., Smolentsev, A. I., Mironov, Y. V., Molard, Y., Cordier, S., Kitamura, N., Naumov, N. G. Controlled synthesis and luminescence properties of trans- $[Re_6S_8(CN)_4(OH)_{2-n}(H_2O)_n]^{n-4}$ octahedral rhenium(III) cluster units (n=0, 1 or 2) // Polyhedron. – 2014. – V. 67. – P. 351–359.

81. Efremova, O. A., Brylev, K. A., Kozlova, O., White, M. S., Shestopalov, M. A., Kitamura, N., Mironov, Y. V., Bauer, S., Sutherland, A. J. Polymerisable octahedral rhenium cluster complexes as
precursors for photo/electroluminescent polymers // J. Mater. Chem. C. – 2014. – V. 2. – N. 40. – P. 8630–8638.

82. Mironov, Y. V., Brylev, K. A., Smolentsev, A. I., Ermolaev, A. V., Kitamura, N., Fedorov, V. E. New mixed-ligand cyanohydroxo octahedral cluster complex trans- $[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4]^{4-}$, its luminescence properties and chemical reactivity // RSC Adv. – 2014. – V. 4. – N. 105. – P. 60808–60815.

83. Mironov, Y. V., Brylev, K. A., Kim, S.-J., Kozlova, S. G., Kitamura, N., Fedorov, V. E. Octahedral cyanohydroxo cluster complex trans-[Re₆Se₈(CN)₄(OH)₂]⁴⁻: Synthesis, crystal structure, and properties // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – V. 370. – N. 1. – P. 363–368.

84. Edwards, J. A., McDonald, R., Szczepura, L. F. Crystal structure of octa- μ_3 -selenido-(*p*-toluenesulfonato- κO)pentakis(triethylphosphane- κP)-*octahedro*-hexarhenium(III)*p*-toluenesulfonate dichloromethane disolvate // Acta Crystallogr. E Crystallogr. Commun. – 2015. – V. 71. – N. 9. – P. m158–m159.

85. Soto, E., Helmink, K. L., Chin, C. P., Ferguson, M., Peters, S. J., Szczepura, L. F. Rhenium Selenide Clusters Containing Alkynyl Ligands: Unexpected Reactivity of σ-Bound Phenylacetylide // Organometallics. – 2022. – V. 41. – N. 19. – P. 2688–2697.

86. Nagashima, S., Kawada, S., Kobayashi, H. Crystal Structure of the Octahedral Rhenium Cluster Complex (Bu₄N)₄[Re₆S₈(OC₆H₄-p-NO₂)₆] // J. Struct. Chem. – 2019. – V. 60. – N. 2. – P. 299–301.

87. Bronger, W., Miessen, H.-J. SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF Ba₂Re₆S₁₁ AND Sr₂Re₆S₁₁, COMPOUNDS CONTAINING [Re₆S₈] CLUSTERS // J. less-common met. – 1982. – V. 38. – P. 29–38.

88. Bronger, W., Mie β en, H.-J., Schmitz, D. Eu₂Re₆S₁₁, darstellung, kristallstruktur und magnetische eigenschaften // J. less-common met. – 1983. – V. 95. – N. 2. – P. 275–282.

89. Bronger, W., Schuster, T. $Cs_6Re_6S_{15}$ - eine Verbindung, in der $[Re_6S_8]$ - Baueinheiten uber Disulfidbrucken verknupft eine Geruststruktur bilden // Z. anorg. allg. Chem. – 1990. – V. 587. – P. 74– 79.

90. Bronger, W., Miessen, H.-J., Neugraschel, R., Schmitz, D., Spangenberg, M. Alkalimetallrheniumsulfide und -selenide mit $[Re_6X_8]$ -Baueinheiten // Z. anorg. allg. Chem. – 1985. – V. 525. – N. 6. – P. 41–53.

91. Bronger, W., Kanert, M., Loevenich, M., Schmitz, D. Isolierte [M₆S₁₄]-Baueinheiten in ternaren Sulfiden des Technetiums und Rheniums // Z. anorg. allg. Chem. – 1993. – V. 619. – N. 12. – P. 2015–2020.

92. Mironov, Y. V., Fedorov, V. E., McLauchlan, C. C., Ibers, J. A. Layered $K_4[Re_6S_{10}(CN)_2]$ and chainlike $K_4[Re_6Se_{10}(CN)_4]$: New types of chalcocyanide cluster compounds with bridging chalcogenide ligands // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39. – N. 8. – P. 1809–1811.

93. Naumov, N. G., Kim, S.-J., Virovets, A. V., Mironov, Y. V., Fedorov, V. E. New Rhenium Octahedral Cluster Sulfido-cyanide Chain Polymer: The Synthesis and Crystal Structure of Cs4[{Re₆S₈}(CN)₄S_{2/2}] // Bull. Korean Chem. Soc. – 2006. – V. 27. – N. 5. – P. 635–636.

94. Brylev, K. A., Akhmadeev, B. S., Elistratova, J. G., Nizameev, I. R., Gubaidullin, A. T., Kholin, K. V., Kashnik, I. V., Kitamura, N., Kim, S.-J., Mironov, Y. V., Mustafina, A. R. $[{Re_6Q_8}SO_3)_6]^{10-}$ (Q = S or Se): Facile Synthesis and Properties of the Most Highly Charged Octahedral Cluster Complexes and High Magnetic Relaxivity of Their Colloids with Gd³⁺ Ions // Inorg. Chem. – 2019. – V. 58. – N. 23. – P. 15889–15897.

95. Klaiber, F., Petter, W., Hulliger, F. The structure type of Re_2Te_5 , a new [M₆X₁₄] cluster compound // J. Solid State Chem. – 1983. – V. 46. – N. 1. – P. 112–120.

96. Fedorov, V. E., Podberezskaya, N. V., Mischenko, A. V., Khudorozko, G. F., Asanov, I. P. A physico-chemical characterization of the cluster-type rhenium telluride Re₆Te₁₅ // Mater. Res. Bull. – 1986. – V. 21. – N. 11. – P. 1335–1342.

97. Harbrecht, B., Selmer, A. Rheniumselenidtelluride Re₂Se_xTe_{5-x}: Die Struktur von Re₆Se₈Te₇ // Z. anorg. allg. Chem. – 1994. – V. 620. – N. 11. – P. 1861–1866.

98. Mironov, Y. V., Pell, M. A., Ibers, J. A. Te₆, $[Te_8Cl_{18}]^{2-}$, and $[TeCl_3]^-$: New Tellurium and Chlorotellurato Ligands in the Re6 Solid-State Cluster Compounds Re₆Te₁₆Cl₁₈ and Re₆Te₁₆Cl₆ // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1996. – V. 35. – N. 2324. – P. 2854–2856.

99. Mironov, Y. V., Kim, S.-J., Fedorov, V. E. Rhenium Tellurobromide $Re_6Te_{16}Br_6$ // ChemInform. – 2006. – V. 37. – N. 47. – P. 939–940.

100. Fedin, V. P., Fedorov, V. E., Imoto, H., Saito, T. The first complex with TeI_2 ligands: synthesis and structure of $[Re_6Te_8(TeI_2)_6]I_2$ // Polyhedron. – 1997. – V. 16. – N. 10. – P. 1615–1619.

101. Mironov, Y. V., Pell, M. A., Ibers, J. A. The New Inorganic Ligands $TeCl_2$ and TeBr₂: Syntheses and Crystal Structures of Re₆Te₆Cl₆ (TeCl₂)₂ and [Re₆Te₈(TeBr₂)₆]Br₂ // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35. – N. 10. – P. 2709–2710.

102. Опаловский, А. А., Федоров, В. Е., Лобков, Е. У. Взаимодействие селенидов молибдена, вольфрама и рения с газообразным бромом // Журн. неорг. химии. – 1971. – V. 16. – N. 6. – Р. 1494–1496.

103. Опаловский, А. А., Федоров, В. Е., Лобков, Е. У., Эренбург, Б. Г. Новые галогенхалькогениды рения // Журн. неорг. химии. – 1971. – V. 16. – N. 11. – Р. 3175–3177.

104. Gabriel, J. C. P., Boubekeur, K., Uriel, S., Batail, P. Chemistry of hexanuclear rhenium chalcohalide clusters // Chem. Rev. – 2001. – V. 101. – N. 7. – P. 2037–2066.

105. Leduc, L., Padiou, J., Perrin, A., Sergent, M. Synthèse et caractérisation d'un nouveau chalcohalogénure à clusters octaédriques de rhénium à caractère bidimensionnel: Re₆Se₈Cl₂ // J. less-common met. – 1983. – V. 95. – N. 1. – P. 73–80.

106. Leduc, L., Perrin, A., Sergent, M. Structure of hexarhenium octaselenide dichloride, Re₆Se₈Cl₂: bidimensional compound with Re₆ octahedral clusters // Acta Crystallogr. C. – 1983. – V.
39. – N. 11. – P. 1503–1506.

107. Яровой, С. С., Миронов, Ю. В., Ткачев, С. В., Федоров, В. Е. Фазообразование в системах Re-Se-Br-MBr (M = Li, Na, K, Rb, Cs) // Журн. неорг. химии. – 2009. – V. 54. – N. 2. – Р. 344–349.

108. Long, J. R., Williamson, A. S., Holm, R. H. Dimensional Reduction of Re₆Se₈Cl₂: Sheets, Chains, and Discrete Clusters Composed of Chloride-Terminated $[Re_6Q_8]^{2+}$ (Q= S, Se) Cores // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1995. – V. 34. – N. 2. – P. 226–229.

109. Slougui, A., Perrin, A., Sergent, M. Trinegative $[Re_6S_7Br_7]^{3-}$ Anionic Cluster Unit Synthesized via Direct High-Temperature Route in the Quaternary System M–Re–S–Br (M=Alkaline) and Its Tetrahydrate Rb₃[Re₆S₇Br₇]·4H₂O // J. Solid State Chem. – 1999. – V. 147. – N. 1. – P. 358– 365.

110. Yarovoi, S. S., Mironov, Yu. V., Solodovnikov, S. F., Virovets, A. V., Fedorov, V. E. Synthesis and crystal structure of a new octahedral rhenium cluster compound $Cs_3Re_6Se_7Br_7 \cdot H_2O$ // Mater. Res. Bull. – 1999. – V. 34. – N. 8. – P. 1345–1351.

111. Uriel, S., Boubekeur, K., Gabriel, J. C. P., Orduna, J. A concave, cubic diamond coordination polymer in the versatile chemister of the aqua-alkaline-earh complex salts of molecular hexanuclear chalcohalide rhenium cluster, $[Ca(H_2O)_n]Re_6Q_6Cl_8 \cdot mH_2O$ and $[Mg(H_2O)_6]Re_6Q_6Cl_9 \cdot 2H_2O$ (Q = S, Se) // Bull. Soc. Chim. Franc. – 1996. – V. 133. – N. 7–8. – P. 783–794.

112. Slougui, A., Ferron, S., Perrin, A., Sergent, M. Anionic charge effects on the crystal structures of Re₆ octahedral cluster based compounds: The structure of the cubic bromide $K_2Re_6S_6Br_8$ // J. Clust. Sci. – 1997. – V. 8. – N. 3. – P. 349–359.

113. Pilet, G., Cordier, S., Perrin, C., Perrin, A. Single-crystal structure of $Cs_2Re_6S_6Br_8$ rhenium thiobromide with acentric Re_6 octahedral cluster units // J. Struct. Chem. – 2007. – V. 48. – N. 4. – P. 680–689.

114. Fontaine, B., Gautier, R., Pilet, G., Cordier, S., Perrin, C., Perrin, A., Mironov, Y. V. Isomery of [Re₆S₆Br₈] and [Re₆S₅Br₉] Units in a Rhenium Cluster Thiobromide: Experimental and Theoretical Approaches // J. Clust. Sci. – 2009. – V. 20. – N. 1. – P. 145–151.

115. Slougui, A., Perrin, A., Sergent, M. Structure of potassium hexarhenium nonabromide pentasulfide: KRe₆S₅Br₉ // Acta Crystallogr. C. – 1992. – V. 48. – N. 11. – P. 1917–1920.

116. Long, J. R., McCarty, L. S., Holm, R. H. A Solid-State Route to Molecular Clusters: Access to the Solution Chemistry of $[Re_6Q_8]^{2+}$ (Q = S, Se) Core-Containing Clusters via Dimensional Reduction // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118. – N. 19. – P. 4603–4616.

117. Yarovoi, S. S., Mironov, Yu. I., Mironov, Yu. V., Virovets, A. V., Fedorov, V. E., Pack, U.-H., Shin, S. C., Seo, M.-L. Synthesis of octahedral rhenium cluster chalcobromides $Re_6X_4Br_{10}$ and $Re_6X_8Br_2$ (X = S, Se, Te) by condensation from triangular rhenium bromide Re_3Br_9 // Mater. Res. Bull. – 1997. – V. 32. – N. 9. – P. 1271–1277.

118. Солодовников, С. Ф., Миронов, Ю. В., Яровой, С. С., Вировец, А. В., Федоров, В. Е. Кристаллохимия октаэдрических халькогалогенидов рения $\text{Re}_6 X_6 Y_{10}$ (X = S, Se, Te; Y = Cl, Br) // Хим. инт. уст. разв. – 2000. – V. 8. – N. 1–2. – Р. 285–290.

119. Perricone, A., Slougui, A., Perrin, A. Rhenium octahedral clusters: the systems Re-S-Br and M-Re-S-Br (M = Na, K, RB, Cs) // Solid State Sci. – 1999. – V. 1. – N. 7–8. – P. 657–666.

120. Ivanov, A. A., Shestopalov, M. A., Brylev, K. A., Vorotnikov, Yu. A., Plyusnin, P. E., Mironov, Yu. V. Synthesis, structure, and properties of compounds containing both octahedral rhenium cluster cations and anions // Russ. Chem. Bull. – 2017. – V. 66. – N. 3. – P. 426–431.

121. Shestopalov, M. A., Cordier, S., Hernandez, O., Molard, Y., Perrin, C., Perrin, A., Fedorov, V. E., Mironov, Y. V. Self-Assembly of Ambivalent Organic/Inorganic Building Blocks Containing Re
6 Metal Atom Cluster: Formation of a Luminescent Honeycomb, Hollow, Tubular Metal-Organic Framework // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – N. 4. – P. 1482–1489.

122. Ivanov, A. A., Khlestkin, V. K., Brylev, K. A., Eltsov, I. V., Smolentsev, A. I., Mironov, Y. V., Shestopalov, M. A. Synthesis, structure and luminescence properties of new chalcogenide octahedral rhenium cluster complexes with 4-aminopyridine $[{Re_6Q_8}(4-NH_2-py)_6]^{2+}// J.$ Coord. Chem. – 2016. – V. 69. – N. 5. – P. 841–850.

123. Szczepura, L. F., Cedeño, D. L., Johnson, D. B., McDonald, R., Knott, S. A., Jeans, K. M., Durham, J. L. Substitution of the Terminal Chloride Ligands of $[Re_6S_8Cl_6]^{4-}$ with Triethylphosphine: Photophysical and Electrochemical Properties of a New Series of $[Re_6S_8]^{2+}$ Based Clusters // Inorg. Chem. – 2010. – V. 49. – N. 24. – P. 11386–11394.

124. Ivanov, A. A., Kuratieva, N. V., Shestopalov, M. A., Mironov, Y. V. Crystal structure of a $[CsK_2(\mu_3-DMF)_2(\mu-DMF)_3(DMF)_4][{Re_6(\mu_3-Se)_8}Br_6]$ cluster complex // J. Struct. Chem. – 2017. – V. 58. – N. 5. – P. 989–993.

125. Bardin, V. A., Ivanov, A. A., Konovalov, D. I., Smolentsev, A. I., Shestopalov, M. A. Crystal Structure And Luminescent Properties Of Rhenium Clusters [$\{Re_6(\mu_3-Q)_8\}(imz-[1,2-a]py)_6]Br_2$ // J. Struct. Chem. – 2020. – V. 61. – N. 10. – P. 1624–1629.

126. Ulantikov, A. A., Gayfulin, Y. M., Ivanov, A. A., Sukhikh, T. S., Ryzhikov, M. R., Brylev,
K. A., Smolentsev, A. I., Shestopalov, M. A., Mironov, Y. V. Soluble Molecular Rhenium Cluster
Complexes Exhibiting Multistage Terminal Ligands Reduction // Inorg. Chem. – 2020. – V. 59. – N. 9.
– P. 6460–6470.

127. Konovalov, D. I., Ivanov, A. A., Vorotnikov, Y. A., Brylev, K. A., Eltsov, I. V., Kuratieva, N. V., Kitamura, N., Mironov, Y. V., Shestopalov, M. A. Synthesis and luminescence properties of apically homoleptic octahedral rhenium clusters with pyrazole and 3,5-dimethylpyrazole // Inorg. Chim. Acta. – 2019. – V. 498. – P. 119128.

128. Ryzhikov, M. R., Gayfulin, Y. M., Ulantikov, A. A., Arentov, D. O., Kozlova, S. G., Mironov, Y. V. Evolution of the Electronic Structure of the trans-[Re₆S₈bipy₄Cl₂] Octahedral Rhenium Cluster during Reduction // Molecules. – 2023. – V. 28. – N. 9. – P. 3658.

129. Mironov, Y. V., Yarovoi, S. S., Naumov, D. Y., Simon, A., Fedorov, V. E. Octahedral aqua fluoride rhenium cluster complexes $K[Re_6S_8F_3(H_2O)_3]$ ·7H₂O, H₃O[Re₆Se_8F_3(H_2O)_3]·7H₂O and [Re₆Q_8F₂(H₂O)₄]·12H₂O (Q=S, Se): Synthesis and structure // Inorg. Chim. Acta. – 2007. – V. 360. – N. 9. – P. 2953–2957.

130. Rabanal-León, W. A., Murillo-López, J. A., Páez-Hernández, D., Arratia-Pérez, R. Exploring the nature of the excitation energies in $[\text{Re}_6(\mu_3-\text{Q}_8)\text{X}_6]^{4-}$ clusters: A relativistic approach // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17. – N. 27. – P. 17611–17617.

131. Fischer, C., Alonso-Vante, N., Fiechter, S., Tributsch, H., Reck, G., Schulz, W. Structure and photoelectrochemical properties of semiconducting rhenium cluster chalcogenides: Re₆X₈Br₂ (X= S, Se) // J. Alloys. Compd. – 1992. – V. 178. – N. 1–2. – P. 305–314.

132. Konovalov, D. I., Ivanov, A. A., Vorotnikov, Y. A., Brylev, K. A., Eltsov, I. V., Yanshole,
V. V., Kuratieva, N. V., Kitamura, N., Shestopalov, M. A. Apically homoleptic octahedral rhenium cluster complexes with 3-methylpyrazole // Inorg. Chim. Acta. – 2020. – V. 510. – P. 119738.

133. Kitamura, N., Kuwahara, Y., Ueda, Y., Ito, Y., Ishizaka, S., Sasaki, Y., Tsuge, K., Akagi, S. Excited Triplet States of $[\{Mo_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$, $[\{Re_6S_8\}Cl_6]^{4-}$, and $[\{W_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ Clusters // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2017. – V. 90. – N. 10. – P. 1164–1173.

134. Yoshimura, T., Ishizaka, S., Umakoshi, K., Sasaki, Y., Kim, H.-B., Kitamura, N. Hexarhenium(III) Clusters $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-}S)_8X_6]^{4-}$ (X⁻ = Cl⁻, Br⁻, l⁻) are Luminescent at Room Temperature // Chem. Lett. – 1999. – V. 28. – N. 7. – P. 697–698.

135. Yoshimura, T., Suo, C., Tsuge, K., Ishizaka, S., Nozaki, K., Sasaki, Y., Kitamura, N., Shinohara, A. Excited-State Properties of Octahedral Hexarhenium(III) Complexes with Redox-active N-heteroaromatic Ligands // Inorg. Chem. – 2010. – V. 49. – N. 2. – P. 531–540.

136. Yoshimura, T., Ishizaka, S., Sasaki, Y., Kim, H.-B., Kitamura, N., Naumov, N. G., Sokolov, M. N., Fedorov, V. E. Unusual Capping Chalcogenide Dependence of the Luminescence Quantum Yield of the Hexarhenium(III) Cyano Complexes $[\text{Re}_6(\mu_3-\text{E})_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{E}^{2-} = \text{Se}^{2-}$; S^{2-} ; Te^{2-} // Chem. Lett. – 1999. – V. 28. – N. 10. – P. 1121–1122.

137. Kitamura, N., Ueda, Y., Ishizaka, S., Yamada, K., Aniya, M., Sasaki, Y. Temperature Dependent Emission of Hexarhenium(III) Clusters $[\text{Re}_6(\mu_3-\text{S})_8\text{X}_6]^{4-}$ (X = Cl⁻, Br⁻, and I⁻): Analysis by Four Excited Triplet-State Sublevels // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. – N. 18. – P. 6308–6313.

138. Gao, L., Peay, M. A., Gray, T. G. Encapsulation of Phosphine-Terminated Rhenium(III) Chalcogenide Clusters in Silica Nanoparticles // Chem. Mater. – 2010. – V. 22. – N. 23. – P. 6240–6245.

139. Konovalov, D. I., Ivanov, A. A., Vorotnikov, Y. A., Smolentsev, A. I., Eltsov, I. V., Efremova, O. A., Kitamura, N., Mironov, Y. V., Shestopalov, M. A. Octahedral chalcogenide rhenium cluster complexes with imidazole // Polyhedron. – 2019. – V. 165. – P. 79–85.

140. Konovalov, D. I., Ivanov, A. A., Vorotnikov, Y. A., Kuratieva, N. V., Eltsov, I. V., Kovalenko, K. A., Shestopalov, M. A. Self-Assembled Microporous M-HOFs Based on an Octahedral Rhenium Cluster with Benzimidazole // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60. – N. 19. – P. 14687–14696.

141. Fedorov, V. Metal Clusters. As They Were Born in Siberia // J. Clust. Sci. – 2015. – V. 26. – N. 1. – P. 3–15.

142. Fedorov, V. E., Naumov, N. G. Octahedral Chalcogenide Rhenium Clusters: From Solids to Isolated Cluster Complexes // Struct. Bond. – 2019. – V. 179. – P. 31–74.

143. Bennett, M. V., Beauvais, L. G., Shores, M. P., Long, J. R. Expanded Prussian Blue Analogues Incorporating [Re₆Se₈(CN)₆]^{3-/4-} Clusters: Adjusting Porosity via Charge Balance // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123. – N. 33. – P. 8022–8032.

144. Litvinova, Y. M., Gayfulin, Y. M., Kovalenko, K. A., Samsonenko, D. G., van Leusen, J., Korolkov, I. V., Fedin, V. P., Mironov, Y. V. Multifunctional Metal–Organic Frameworks Based on Redox-Active Rhenium Octahedral Clusters // Inorg. Chem. – 2018. – V. 57. – N. 4. – P. 2072–2084.

145. Yan, W., Yu, X., Yan, T., Wu, D., Ning, E., Qi, Y., Han, Y.-F., Li, Q. A triptycene-based porous hydrogen-bonded organic framework for guest incorporation with tailored fitting // Chem. Comm... – 2017. – V. 53. – N. 26. – P. 3677–3680.

146. Chui, S. S.-Y., Lo, S. M.-F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G., Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ // Science. – 1999. – V. 283. – N. 5405. – P. 1148–1150.

147. Lysova, A. A., Samsonenko, D. G., Kovalenko, K. A., Nizovtsev, A. S., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P. A Series of Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Tunable Windows Sizes and Exceptionally High Ethane over Ethylene Adsorption Selectivity // Angew. Chem., Int. Ed. – 2020. – V. 59. – N. 46. – P. 20561–20567.

148. Yoshimura, T., Matsuda, A., Ito, Y., Ishizaka, S., Shinoda, S., Tsukube, H., Kitamura, N., Shinohara, A. Photoluminescent Properties of Chalcobromide–capped Octahedral Hexarhenium(III) Complexes $[{\text{Re}_{6}\text{Q}_{8-n}\text{Br}_{n}}]^{n-4}$ (Q = Se, n = 1-3; Q = S, n = 1, 2) // Inorg. Chem. – 2010. – V. 49. – N. 7. – P. 3473–3481.

149. Konovalov, D. I., Ivanov, A. A., Frolova, T. S., Eltsov, I. V., Gayfulin, Y. M., Plunkett, L., Bazzar, M., Adawi, A. M., Bouillard, J. G., Baiborodin, S. I., Sinitsyna, O. I., Kuratieva, N. V., Yanshole, V. V., Efremova, O. A., Shestopalov, M. A. Water-Soluble Rhenium Clusters with Triazoles: The Effect of Chemical Structure on Cellular Internalization and the DNA Binding of the Complexes // Chem. Eur. J. – 2020. – V. 26. – N. 61. – P. 13904–13914.

150. Fujii, S., Horiguchi, T., Akagi, S., Kitamura, N. Quasi-One-Step Six-Electron Electrochemical Reduction of an Octahedral Hexanuclear Molybdenum(II) Cluster // Inorg. Chem. – 2016. – V. 55. – N. 20. – P. 10259–10266.

151. Yoshimura, T., Umakoshi, K., Sasaki, Y., Sykes, A. G. Synthesis, Structures, and Redox Properties of Octa(μ₃-sulfido)hexarhenium(III) Complexes Having Terminal Pyridine Ligands // Inorg. Chem. – 1999. – V. 38. – N. 24. – P. 5557–5564.

152. Ling, N., Wang, X., Zeng, D., Zhang, Y.-W., Fang, X., Yang, H.-X. Synthesis, characterization and biological assay of three new benzotriazole-based Zn(II) complexes // J. Mol. Struct. – 2020. – V. 1206. – P. 127641.

153. Onar, G., Gürses, C., Karataş, M. O., Balcıoğlu, S., Akbay, N., Özdemir, N., Ateş, B., Alıcı,
B. Palladium(II) and ruthenium(II) complexes of benzotriazole functionalized N-heterocyclic carbenes:
Cytotoxicity, antimicrobial, and DNA interaction studies // J. Organomet. Chem. – 2019. – V. 886. – P.
48–56.

154. Onar, G., Karataş, M. O., Balcıoğlu, S., Tok, T. T., Gürses, C., Kılıç-Cıkla, I., Özdemir, N., Ateş, B., Alıcı, B. Benzotriazole functionalized N-heterocyclic carbene–silver(I) complexes: Synthesis, cytotoxicity, antimicrobial, DNA binding, and molecular docking studies // Polyhedron. – 2018. – V. 153. – P. 31–40.

155. Liu, H., Gopala, L., Avula, S. R., Jeyakkumar, P., Peng, X., Zhou, C., Geng, R. Chalcone-Benzotriazole Conjugates as New Potential Antimicrobial Agents: Design, Synthesis, Biological Evaluation and Synergism with Clinical Drugs // Chin. J. Chem. – 2017. – V. 35. – N. 4. – P. 483–496.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Шестопалову Михаилу Александровичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов; Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по характеризации кластерных комплексов; коллегам из ИНХ СО РАН: д.х.н. Брылеву Константину Александровичу и к.х.н. Воротникову Юрию Андреевичу за запись и интерпретацию результатов люминесценции; к.х.н. Троицкой Ирине Баязитовне за проведение CHN/S анализа; к.х.н. Куратьевой Наталье Владимировне и к.х.н. Смоленцеву Антону Ивановичу за проведение рентгеноструктурного анализа; к.х.н. Коваленко Константину Александровичу за изучение сорбционных свойств; к.х.н. Гайфулину Якову Максумовичу за изучение электрохимических свойств; Позмоговой Татьяне Николаевне за проведение биологических исследований. Также автор благодарен к.б.н. Голубевой Татьяне Сергеевне (ИЦиГ СО РАН) за проведение биологических исследований, к.ф.-м.н. Яньшоле Вадиму Владимировичу (МТЦ СО РАН) за проведение масс-спектрометрических исследований, к.х.н. Ельцову Илье Владимировичу (НГУ) за запись и помощь в интерпретации ЯМР-спектров. Отдельная благодарность выражается Лаппи Татьяне Игоревне и к.х.н. Иванову Антону Андреевичу за неоценимую помощь в обсуждении результатов и поддержку на всех этапах выполнения работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Основные кристаллографические параметры полученных соединений и детали

рентгеноструктурных экспериментов

Таблица П1.

Параметр	1Br ₂ ·4pzH	2 Cl ₂	2 Br₂·4pzH
Эмпирическая формула	$C_{30}H_{40}Br_2N_{20}Re_6S_8$	$C_{18}H_{24}Cl_2N_{12}Re_6Se_8$	$C_{30}H_{40}Br_2N_{20}Re_6Se_8$
Молекулярная масса	2214.32	2228.27	2589.52
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр.гр.	$P \overline{1}$	$P2_{1}/c$	$P \overline{1}$
a, Å	11,0255(2)	11,156(1)	11,4459(6)
b, Å	11,1869(2)	16,637(2)	11,5271(6)
$c, \mathrm{\AA}$	11,5437(2)	20,729(3)	11,5348(5)
α, °	74,370(1)	90	74,662(1)
β, °	68,650(1)	99,722(4)	64,325(1)
γ, °	88,990(1)	90	88,030(2)
$V, Å^3$	1271,92(4)	3792,1(8)	1317,1(1)
Z	1	4	1
$ ho_{ m выч,}, ho/cm^3$	2,891	3,903	3,265
μ, мм-1	16,166	26,929	20,821
F(000)	1008	3888	1152
Размер кристалла	$0,15 \times 0,12 \times 0,10$	0,18 × 0,08 × 0,06	$0,20 \times 0,15 \times 0,12$
Диапазон θ, °	4,567 - 26,372	1,578 - 28,404	1,840 - 27,101
	$-13 \le h \le 13$	$-14 \le h \le 14$	$-13 \le h \le 14$
Диапазон индексов	$-13 \le k \le 13$	$-21 \le k \le 22$	$-14 \leq k \leq 14$
	$-14 \le l \le 14$	$-27 \le l \le 27$	$-14 \le l \le 14$
Измеренных отражений	9858	36128	11457
Независимых отражений	$5019 (R_{int} = 0,0312)$	9411 ($R_{\rm int} = 0.0463$)	5785 ($R_{\rm int} = 0,0233$)
Наблюдаемых отражений	4611 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	7400 [$I > 2\sigma(I)$]	4891 [$I > 2\sigma(I)$]
Значение S-фактора по F ²	1,025	1,049	0,998
Число уточняемых параметров	298	403	355
$R_1 / wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$	0,0217 / 0,0548	0,0393 / 0,0866	0,0235/0,0521
R_1 / wR_1 (все данные)	0,0246/0,0560	0,0554/0,0913	0,0304 / 0,0541
$\Delta \rho_{\text{max}}, \Delta \rho_{\text{min}} (e \cdot \text{\AA}^{-3})$	1,373 / -1,248	4,062 / -3,296	2,134 / -1,235

Эмпирическая формула $C_{42}H_{o1}J_{2}N_{2}Re_{6}S_{8}$ $C_{24}H_{3}Cl_{2}N_{12}Re_{6}Se_{8}$ $C_{24}H_{3}Br_{2}N_{12}Re_{6}Se_{8}$ Молекулярная масса 2489,61 2312,43 2401,35 Температура, K 150(2) 298(2) 150(2) Сингония Моноклинная Триклинная Моноклинная Пр.гр. Cc P P P_{21}/n a, Λ 16,0387(6) 10,244(1) 10,974(2) b, Λ 16,0511(4) 10,811(2) 11,905(2) c, Λ 28,3680(9) 11,620(1) 17,395(3) a, \circ 90 85,322(4) 90 β, \circ 96,209(1) 64,936(3) 103,204(6) γ, \circ 90 72,165(4) 90 V, Λ^3 7260,2(4) 1108,1(2) 2212,6(7) Z 4 1 2 $\rho_{asve,r}r/c M^3$ 2,278 3,465 3,604 μ, Md^{-1} 11,088 23,045 24,769 F(000) 4584 1020 2112 <	Параметр	3 I ₂ ·4.5(3-MepzH)	4 Cl ₂	4 B r ₂
Молекулярная масса2489,612312,432401,35Температура, К150(2)298(2)150(2)СингонияМоноклиннаяТриклиннаяМоноклиннаяПр.гр. Cc P I $P_{21/n}$ $a, Å$ 16,0387(6)10,244(1)10,974(2) $b, Å$ 16,0511(4)10,811(2)11,905(2) $c, Å$ 28,3680(9)11,620(1)17,395(3) $a, °$ 9085,322(4)90 $\beta, °$ 96,209(1)64,936(3)103,204(6) $\gamma, °$ 9072,165(4)90 $\gamma, °$ 9072,165(4)90 $V, Å^3$ 7260,2(4)1108,1(2)2212,6(7) Z 412 $\rho_{uex, r}/cm^3$ 2,2783,4653,604 μ, mm^4 11,08823,04524,769F(000)458410202112Рамер кристалла0,10 × 0,10 × 0,020,28 × 0,15 × 0,050,22 × 0,17 × 0,07Диапазон 0, °1,8 - 28,341,938 - 27,702,008 - 30,577 $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l < 23$ Измеренных отражений308061008923433Независимых отражений14571 [$l > 2a(l)$]4055 [$l > 2a(l)$]5719 [$l > 2a(l)$]Значение S-фактора по F^2 0,9820,9761,041Число уточняемых730239238 $rapamerpos$ 730239238 R_1 / wR_l (Rec данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09	Эмпирическая формула	$C_{42}H_{63}I_2N_{21}Re_6S_8$	$C_{24}H_{36}Cl_2N_{12}Re_6Se_8$	$C_{24}H_{36}Br_2N_{12}Re_6Se_8$
Температура, К150(2)298(2)150(2)СингонияМоноклиннаяТриклиннаяМоноклиннаяПр.гр. Cc P I $P_{2/n}$ $a, Å$ 16.0387(6)10.244(1)10.974(2) $b, Å$ 16.0511(4)10.811(2)11.905(2) $c, Å$ 28.3680(9)11.620(1)17.395(3) $a, °$ 9085.322(4)90 $\beta, °$ 96.209(1)64.936(3)103.204(6) $\gamma, °$ 9072.165(4)90 $V, Å^3$ 7260.2(4)1108.1(2)2212.6(7) Z 412 $\rho_{mets, 7}/cM^3$ 2.2783.4653.604 μ, mM^{-1} 11.08823.04524.769 $F(000)$ 458410202112Размер кристалла0.10 × 0.020.28 × 0.15 × 0.050.22 × 0.17 × 0.07Диапазон индексов $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 13$ $-15 \le h \le 15$ $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 12$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений17915 ($R_{int} = 0.0383$)5131 ($R_{int} = 0.0317$)6749 ($R_{int} = 0.0380$)Наблюдаемых отражений14571 ($l > 2a(l)$)4055 ($l > 2a(l)$)5719 ($l > 2a(l)$)Значение S-фактора по F^2 0.9820.9761.041Число уточняемых730239238парамстров730239238 R_l / WR_l (kez данныс)0.0608 / 0.0940 <td>Молекулярная масса</td> <td>2489,61</td> <td>2312,43</td> <td>2401,35</td>	Молекулярная масса	2489,61	2312,43	2401,35
СингонияМоноклиннаяТриклиннаяМоноклиннаяПр.гр. Cc P $\overline{1}$ $P_{1/n}$ a, \overline{A} 16,0387(6)10,244(1)10,974(2) b, \overline{A} 16,0511(4)10,811(2)11,905(2) c, \overline{A} 28,3680(9)11,620(1)17,395(3) a, \circ 9085,322(4)90 β, \circ 96,209(1)64,936(3)103,204(6) γ, \circ 9072,165(4)90 γ, \overline{A}^3 7260,2(4)1108,1(2)2212,6(7) Z 412 $\rho_{marts}, r/cm^3$ 2,2783,4653,604 μ, mm^{-1} 11,08823,04524,769F(000)458410202112Размер кристалла0,10 × 0,020,28 × 0,15 × 0,050,22 × 0,17 × 0,07Диапазон 0, \circ 1,8 - 28,341,938 - 27,702,008 - 30,577 $-21 \le h \le 21$ $-13 \le h \le 13$ $-15 \le h \le 15$ $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений17915 ($R_{int} = 0,0383$)5131 ($R_{int} = 0,0317$)6749 ($R_{int} = 0,0380$)Наблюдаемых отражений14571 [$l > 2\sigma(l)$]4055 [$l > 2\sigma(l)$]5719 [$l > 2\sigma(l)$]Значение S-фактора по F^2 0,9820,9761,041Число уточняемых730239238гараметров730239238 R_l / wR_l (все данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 R_l / wR_l (все данные) </td <td>Температура, К</td> <td>150(2)</td> <td>298(2)</td> <td>150(2)</td>	Температура, К	150(2)	298(2)	150(2)
Пр.гр. Cc P I $P_{1/n}$ $a, Å$ 16,0387(6)10,244(1)10,974(2) $b, Å$ 16,0511(4)10,811(2)11,905(2) $c, Å$ 28,3680(9)11,620(1)17,395(3) $a, °$ 9085,322(4)90 $\beta, °$ 96,209(1)64,936(3)103,204(6) $\gamma, °$ 9072,165(4)90 $\gamma, °$ 902,2783,465 $3,604$ 10202112Pasmep kpurtanna0,10 × 0,020,28 × 0,15 × 0,050,22 × 0,17 × 0,07Диапазон $\theta, °$ 1,8 - 28,341,938 - 27,702,008 - 30,577 $-21 \le h \le 21$ $-13 \le h \le 13$ $-15 \le h \le 15$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l < 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений1308061008923433Независимых отражений14571 [J > 2 $\sigma(J)$]4055 [J > 2 $\sigma(J)$]5719 [J > 2 $\sigma(J)$]Значе	Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
$a, Å$ 16,0387(6)10,244(1)10,974(2) $b, Å$ 16,0511(4)10,811(2)11,905(2) $c, Å$ 28,3680(9)11,620(1)17,395(3) $a, °$ 9085,322(4)90 $\beta, °$ 96,209(1)64,936(3)103,204(6) $\gamma, °$ 9072,165(4)90 $V, Å^3$ 7260,2(4)1108,1(2)2212,6(7) Z 412 $\rho_{\text{виж, г/см}^3}$ 2,2783,4653,604 $\mu, \text{ MM}^{c1}$ 11,08823,04524,769F(000)458410202112Размер кристалла0,10 × 0,10 × 0,020,28 × 0,15 × 0,050,22 × 0,17 × 0,07Диапазон $\theta, °$ 1,8 - 28,341,938 - 27,702,008 - 30,577Диапазон $\theta, °$ 1,8 - 28,341,938 - 27,702,008 - 30,577Диапазон индексов $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 15$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \ge 23$ Измеренных отражений17915 ($R_{int} = 0,0383$)5131 ($R_{int} = 0,0317$)6749 ($R_{int} = 0,0380$)Наблюдаемых отражений14571 [$l > 2\sigma(l)$]4055 [$l > 2\sigma(l)$]5719 [$l > 2\sigma(l)$]Значение S-фактора по F20,9820,9761,041Число уточняемых параметров730239238 $R_l / wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$ 0,0436 / 0,08880,0333 / 0,08750,0251 / 0,0490 $R_l / wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$ 0,0436 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $R_h / wR_1 (hec данныс)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,0929$	Пр.гр.	Сс	P 1	$P2_{1}/n$
b, Å16,0511(4)10,811(2)11,905(2)c, Å28,3680(9)11,620(1)17,395(3)a, °9085,322(4)90 β , °96,209(1)64,936(3)103,204(6) γ , °9072,165(4)90 $V, Å^3$ 7260,2(4)1108,1(2)2212,6(7)Z412 $\rho_{\text{выж, Г/СМ}^3}$ 2,2783,4653,604 μ , мм ⁻¹ 11,08823,04524,769F(000)458410202112Размер кристалла0,10 × 0,020,28 × 0,15 × 0,050,22 × 0,17 × 0,07Днапазон θ, °1,8 - 28,341,938 - 27,702,008 - 30,577Диапазон индексов $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ 23433Независимых отражений14571 [$l \ge 2\sigma(l)$]4055 [$l \ge 2\sigma(l)$]5719 [$l \ge 2\sigma(l)$]Значение S-фактора по F^2 0,9820,9761,041Число уточняемых730239238R _l / wR _l (все данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $\Lambda_{Do-cr}(c, Å^{-3})$ 1.854 / -1 5892653 / -2 1521.522 / -1 546	<i>a</i> , Å	16,0387(6)	10,244(1)	10,974(2)
$c, Å$ 28,3680(9)11,620(1)17,395(3) a, \circ 9085,322(4)90 β, \circ 96,209(1)64,936(3)103,204(6) γ, \circ 9072,165(4)90 γ, \circ 9072,165(4)90 $V, Å^3$ 7260,2(4)1108,1(2)2212,6(7) Z 412 $\rho_{mart,a}, r/cm^3$ 2,2783,4653,604 μ, mm^{-1} 11,08823,04524,769 $F(000)$ 458410202112Размер кристалла0,10 × 0,020,28 × 0,15 × 0,050,22 × 0,17 × 0,07Диапазон θ, \circ 1,8 - 28,341,938 - 27,702,008 - 30,577 $-21 \le h \le 21$ $-13 \le h \le 13$ $-15 \le h \le 15$ $-21 \le k \le 21$ $-13 \le h \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений17915 ($R_{int} = 0,0383$)5131 ($R_{int} = 0,0317$)6749 ($R_{int} = 0,0380$)Наблюдаемых отражений14571 [$l > 2\sigma(l)$]4055 [$l > 2\sigma(l)$]5719 [$l > 2\sigma(l)$]Значение S-фактора по F^2 0,9820,9761,041Число уточняемых параметров730239238 R_l / wR_l (lec данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,0290,0335 / 0,0507 $\Lambda_{\Delta a, lec} (h^{-3})$ 1,854 / -15892,653 / -21521,522 / -1,546	b, Å	16,0511(4)	10,811(2)	11,905(2)
$a, °$ 90 $85,322(4)$ 90 $\beta, °$ 96,209(1) $64,936(3)$ $103,204(6)$ $\gamma, °$ 90 $72,165(4)$ 90 $V, Å^3$ $7260,2(4)$ $1108,1(2)$ $2212,6(7)$ Z 412 $\rho_{\text{Intell,}}, 1'\text{CM}^3$ $2,278$ $3,465$ $3,604$ μ, MM^1 $11,088$ $23,045$ $24,769$ $F(000)$ 4584 1020 2112 Размер кристалла $0,10 \times 0,10 \times 0,02$ $0,28 \times 0,15 \times 0,05$ $0,22 \times 0,17 \times 0,07$ Диапазон $\theta, °$ $1,8 - 28,34$ $1,938 - 27,70$ $2,008 - 30,577$ $-21 \le h \le 21$ $-13 \le h \le 13$ $-15 \le h \le 15$ $-21 \le h \le 21$ $-13 \le h \le 14$ $-15 \le h \le 15$ $-21 \le k \le 21$ $-13 \le h \le 14$ $-15 \le h \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений 30806 10089 23433 Независимых отражений $17915 (R_{int} = 0,0383)$ $5131 (R_{int} = 0,0317)$ $6749 (R_{int} = 0,0380)$ Наблюдаемых отражений $14571 [I \ge 2\sigma(I)]$ $4055 [I \ge 2\sigma(I)]$ $5719 [I \ge 2\sigma(I)]$ Значение S-фактора по F^2 $0,982$ $0,976$ $1,041$ Число уточняемых 730 239 238 $R_I / wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$ $0,0436 / 0,0848$ $0,0333 / 0,0875$ $0,0251 / 0,0490$ $R_I / wR_2 (I \ge 2\pi(I))$ $0,0608 / 0,0940$ $0,0445 / 0,0292$ $0,0335 / 0,0507$	<i>c</i> , Å	28,3680(9)	11,620(1)	17,395(3)
β , °96,209(1)64,936(3)103,204(6) γ , °9072,165(4)90 V , ų7260,2(4)1108,1(2)2212,6(7) Z 412 $\rho_{\text{ивчч.}}, \Gamma/\text{CM}^3$ 2,2783,4653,604 μ , мм ⁻¹ 11,08823,04524,769 $F(000)$ 458410202112Размер кристалла0,10 × 0,10 × 0,020,28 × 0,15 × 0,050,22 × 0,17 × 0,07Диапазон θ , °1,8 - 28,341,938 - 27,702,008 - 30,577Диапазон индексов-21 ≤ k ≤ 21 $-13 ≤ k ≤ 13$ $-15 ≤ k ≤ 15$ $-21 ≤ k ≤ 21$ $-13 ≤ k ≤ 14$ $-15 ≤ k ≤ 17$ $-37 ≤ l ≤ 37$ $-15 ≤ l ≤ 15$ $-24 ≤ l ≤ 23$ Измеренных огражений17915 ($R_{int} = 0,0383$)5131 ($R_{int} = 0,0317$)6749 ($R_{int} = 0,0380$)Наблюдаемых отражений14571 [$l > 2\sigma(l)$]4055 [$l > 2\sigma(l)$]5719 [$l > 2\sigma(l)$]Значение S-фактора по F^2 0,9820,9761,041Число уточняемых730239238 R_l / wR_l (I>c2a(I))0,0436 / 0,08480,0333 / 0,08750,0251 / 0,0490 R_l / wR_l (Ise данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $\Delta m_{el} / \Delta m_{el} / mR_l$ 1854 / -15892.653 / -21521.527 / -1.546	α, °	90	85,322(4)	90
γ , °9072,165(4)90 V , ų7260,2(4)1108,1(2)2212,6(7) Z 412 $\rho_{\text{вылч, r}, r' \text{см}^3}$ 2,2783,4653,604 μ , мм ⁻¹ 11,08823,04524,769 $F(000)$ 458410202112Размер кристалла0,10 × 0,10 × 0,020,28 × 0,15 × 0,050,22 × 0,17 × 0,07Диапазон θ , °1,8 - 28,341,938 - 27,702,008 - 30,577 $-21 \le h \le 21$ $-13 \le h \le 13$ $-15 \le h \le 15$ Диапазон индексов $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений308061008923433Независимых отражений14571 [$l > 2\sigma(l)$]4055 [$l > 2\sigma(l)$]5719 [$l > 2\sigma(l)$]Значение S-фактора по F²0,9820,9761,041Число уточняемых730239238 R_l / wR_l (Isez данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $A_0 /A_{D_1} (c, Å^{-3})$ 1.854 / -15892.653 / -2.1521.522 / -1.546	β, °	96,209(1)	64,936(3)	103,204(6)
$V, Å^3$ 7260,2(4)1108,1(2)2212,6(7)Z412 $\rho_{\text{пачк, r}}$, г/см32,2783,4653,604 $\mu, \text{ MM}^{-1}$ 11,08823,04524,769F(000)458410202112Размер кристалла0,10 × 0,10 × 0,020,28 × 0,15 × 0,050,22 × 0,17 × 0,07Диапазон θ, \circ 1,8 - 28,341,938 - 27,702,008 - 30,577Диапазон индексов $-21 \le h \le 21$ $-13 \le h \le 13$ $-15 \le h \le 15$ $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений308061008923433Независимых отражений14571 [$l > 2\sigma(l)$]4055 [$l > 2\sigma(l)$]5719 [$l > 2\sigma(l)$]Значение S-фактора по F ² 0,9820,9761,041Число уточняемых параметров730239238 R_l / wR_l (все данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $\Lambda_0 = \sqrt{\Delta n + (e^{-\frac{1}{\Delta}^2)}}$ 1.854 / -1.5892.653 / -2.1521.522 / -1.546	γ, °	90	72,165(4)	90
Z412 $\rho_{выч,, г}/см^3$ 2,2783,4653,604 $\mu, мм^{-1}$ 11,08823,04524,769F(000)458410202112Размер кристалла0,10 × 0,020,28 × 0,15 × 0,050,22 × 0,17 × 0,07Диапазон θ, °1,8 - 28,341,938 - 27,702,008 - 30,577Диапазон индексов-21 ≤ h ≤ 21-13 ≤ h ≤ 13-15 ≤ h ≤ 15-21 ≤ k ≤ 21-13 ≤ k ≤ 14-15 ≤ k ≤ 17-37 ≤ l ≤ 37-15 ≤ l ≤ 15-24 ≤ l ≤ 23Измеренных отражений308061008923433Независимых отражений17915 (R _{int} = 0,0383)5131 (R _{int} = 0,0317)6749 (R _{int} = 0,0380)Наблюдаемых отражений14571 [I > 2 $\sigma(I)$]4055 [I > 2 $\sigma(I)$]5719 [I > 2 $\sigma(I)$]Значение S-фактора по F ² 0,9820,9761,041Число уточняемых параметров730239238 R_I / wR_I (все данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $\Lambda_0 \dots / \Delta \dots (e^{\frac{\Lambda^{-3}}{2})$ 1.854 / -15892.653 / -2.1521.522 / -1.546	$V, Å^3$	7260,2(4)	1108,1(2)	2212,6(7)
$\rho_{\text{выч., 1}}$, r/cm^3 2,2783,4653,604 μ , mm^{-1} 11,08823,04524,769F(000)458410202112Размер кристалла0,10 × 0,020,28 × 0,15 × 0,050,22 × 0,17 × 0,07Диапазон θ , °1,8 - 28,341,938 - 27,702,008 - 30,577Диапазон индексов $-21 \le h \le 21$ $-13 \le h \le 13$ $-15 \le h \le 15$ $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений308061008923433Независимых отражений17915 ($R_{int} = 0,0383$)5131 ($R_{int} = 0,0317$)6749 ($R_{int} = 0,0380$)Наблюдаемых отражений14571 [$l > 2\sigma(l)$]4055 [$l > 2\sigma(l)$]5719 [$l > 2\sigma(l)$]Значение S-фактора по F^2 0,9820,9761,041Число уточняемых параметров730239238 R_l / wR_2 (I>2 $\sigma(I)$)0,0436 / 0,08880,0333 / 0,08750,0251 / 0,0490 R_l / wR_l (все данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $\Delta p_{er}/\Delta p_{er}$ 1,854 / -15892,653 / -21521,522 / -1,546	Z	4	1	2
μ , мм ⁻¹ 11,08823,04524,769F(000)458410202112Размер кристалла $0,10 \times 0,10 \times 0,02$ $0,28 \times 0,15 \times 0,05$ $0,22 \times 0,17 \times 0,07$ Диапазон θ , ° $1,8 - 28,34$ $1,938 - 27,70$ $2,008 - 30,577$ Диапазон индексов $-21 \le h \le 21$ $-13 \le h \le 13$ $-15 \le h \le 15$ Диапазон индексов $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений17915 ($R_{int} = 0,0383$) $5131 (R_{int} = 0,0317)$ $6749 (R_{int} = 0,0380)$ Наблюдаемых отражений14571 [$I \ge c\sigma(I)$]4055 [$I \ge 2\sigma(I)$] $5719 [I \ge 2\sigma(I)$]Значение S-фактора по F ² $0,982$ $0,976$ $1,041$ Число уточняемых730239238параметров $R_I / wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$ $0,0436 / 0,0888$ $0,0333 / 0,0875$ $0,0251 / 0,0490$ R_I / wR_I (все данные) $0,0608 / 0,0940$ $0,0445 / 0,0929$ $0,0335 / 0,0507$	$ ho_{выч,}, \Gamma/c M^3$	2,278	3,465	3,604
F(000)458410202112Размер кристалла $0,10 \times 0,10 \times 0,02$ $0,28 \times 0,15 \times 0,05$ $0,22 \times 0,17 \times 0,07$ Диапазон θ , ° $1,8 - 28,34$ $1,938 - 27,70$ $2,008 - 30,577$ Диапазон индексов $-21 \le h \le 21$ $-13 \le h \le 13$ $-15 \le h \le 15$ Диапазон индексов $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений 30806 10089 23433 Независимых отражений $17915 (R_{int} = 0,0383)$ $5131 (R_{int} = 0,0317)$ $6749 (R_{int} = 0,0380)$ Наблюдаемых отражений $14571 [I > 2\sigma(I)]$ $4055 [I > 2\sigma(I)]$ $5719 [I > 2\sigma(I)]$ Значение S-фактора по F ² $0,982$ $0,976$ $1,041$ Число уточняемых параметров 730 239 238 $R_I / wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$ $0,0436 / 0,0888$ $0,0333 / 0,0875$ $0,0251 / 0,0490$ $R_I / wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$ $0,0608 / 0,0940$ $0,0445 / 0,0929$ $0,0335 / 0,0507$ $\Delta p_{er} / \Delta p_{er} (e; \Delta^{-3})$ $1854 / -1589$ $2.653 / -2152$ $1.522 / -1.546$	μ, мм-1	11,088	23,045	24,769
Размер кристалла $0,10 \times 0,10 \times 0,02$ $0,28 \times 0,15 \times 0,05$ $0,22 \times 0,17 \times 0,07$ Диапазон θ , ° $1,8 - 28,34$ $1,938 - 27,70$ $2,008 - 30,577$ Диапазон индексов $-21 \le h \le 21$ $-13 \le h \le 13$ $-15 \le h \le 15$ Диапазон индексов $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений 30806 10089 23433 Независимых отражений $17915 (R_{int} = 0,0383)$ $5131 (R_{int} = 0,0317)$ $6749 (R_{int} = 0,0380)$ Наблюдаемых отражений $14571 [I \ge 2\sigma(I)]$ $4055 [I \ge 2\sigma(I)]$ $5719 [I \ge 2\sigma(I)]$ Значение S-фактора по F ² $0,982$ $0,976$ $1,041$ Число уточняемых параметров 730 239 238 $R_I / wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$ $0,0436 / 0,0888$ $0,0333 / 0,0875$ $0,0251 / 0,0490$ R_I / wR_1 (все данные) $0,0608 / 0,0940$ $0,0445 / 0,0929$ $0,0335 / 0,0507$	F(000)	4584	1020	2112
Диапазон θ , ° $1,8-28,34$ $1,938-27,70$ $2,008-30,577$ Диапазон индексов $-21 \le h \le 21$ $-13 \le h \le 13$ $-15 \le h \le 15$ $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений 30806 10089 23433 Независимых отражений $17915 (R_{int} = 0,0383)$ $5131 (R_{int} = 0,0317)$ $6749 (R_{int} = 0,0380)$ Наблюдаемых отражений $14571 [I > 2\sigma(I)]$ $4055 [I > 2\sigma(I)]$ $5719 [I > 2\sigma(I)]$ Значение S-фактора по F^2 $0,982$ $0,976$ $1,041$ Число уточняемых параметров 730 239 238 $R_I / wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$ $0,0436 / 0,0888$ $0,0333 / 0,0875$ $0,0251 / 0,0490$ R_I / wR_1 (все данные) $0,0608 / 0,0940$ $0,0445 / 0,0929$ $0,0335 / 0,0507$	Размер кристалла	$0,\!10\times0,\!10\times0,\!02$	0,28 imes 0,15 imes 0,05	$0,\!22\times0,\!17\times0,\!07$
Диапазон индексов $-21 \le h \le 21$ $-13 \le h \le 13$ $-15 \le h \le 15$ $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений308061008923433Независимых отражений17915 ($R_{int} = 0,0383$) $5131 (R_{int} = 0,0317)$ $6749 (R_{int} = 0,0380)$ Наблюдаемых отражений14571 [$I > 2\sigma(I)$]4055 [$I > 2\sigma(I)$] $5719 [I > 2\sigma(I)$]Значение S-фактора по F^2 0,9820,9761,041Число уточняемых параметров730239238 R_I / wR_2 (I>2 $\sigma(I)$)0,0436 / 0,08880,0333 / 0,08750,0251 / 0,0490 R_I / wR_I (все данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $\Delta r_{int} (c; A^{-3})$ 1.854 / -1.5892.653 / -2.1521.522 / -1.546	Диапазон ө, °	1,8-28,34	1,938 - 27,70	2,008 - 30,577
Диапазон индексов $-21 \le k \le 21$ $-13 \le k \le 14$ $-15 \le k \le 17$ $-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений308061008923433Независимых отражений17915 ($R_{int} = 0,0383$)5131 ($R_{int} = 0,0317$)6749 ($R_{int} = 0,0380$)Наблюдаемых отражений14571 [$I > 2\sigma(I)$]4055 [$I > 2\sigma(I)$]5719 [$I > 2\sigma(I)$]Значение S-фактора по F ² 0,9820,9761,041Число уточняемых параметров730239238 R_I / wR_2 (I>2 $\sigma(I)$)0,0436 / 0,08880,0333 / 0,08750,0251 / 0,0490 R_I / wR_I (все данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $\Delta n_{ex} / \Delta n_{ex}$ (c; $\frac{\lambda^{-3}}{2}$)1.854 / -1.5892.653 / -2.1521.522 / -1.546		$-21 \le h \le 21$	$-13 \le h \le 13$	$-15 \le h \le 15$
$-37 \le l \le 37$ $-15 \le l \le 15$ $-24 \le l \le 23$ Измеренных отражений308061008923433Независимых отражений17915 ($R_{int} = 0,0383$)5131 ($R_{int} = 0,0317$)6749 ($R_{int} = 0,0380$)Наблюдаемых отражений14571 [$I > 2\sigma(I)$]4055 [$I > 2\sigma(I)$]5719 [$I > 2\sigma(I)$]Значение S-фактора по F ² 0,9820,9761,041Число уточняемых параметров730239238 R_I / wR_2 (I>2 $\sigma(I)$)0,0436 / 0,08880,0333 / 0,08750,0251 / 0,0490 R_I / wR_I (все данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $\Delta nuc/\Delta nuc (r; Å^{-3})$ 1.854 / -1.5892.653 / -2.1521.522 / -1.546	Диапазон индексов	$-21 \le k \le 21$	$-13 \le k \le 14$	$-15 \le k \le 17$
Измеренных отражений308061008923433Независимых отражений17915 ($R_{int} = 0,0383$)5131 ($R_{int} = 0,0317$)6749 ($R_{int} = 0,0380$)Наблюдаемых отражений14571 [$I > 2\sigma(I)$]4055 [$I > 2\sigma(I)$]5719 [$I > 2\sigma(I)$]Значение S-фактора по F ² 0,9820,9761,041Число уточняемых параметров730239238 R_I / wR_2 (I>2 $\sigma(I)$)0,0436 / 0,08880,0333 / 0,08750,0251 / 0,0490 R_I / wR_I (все данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $\Delta_{Dum}/\Delta_{Dum}$ ($fe: Å^{-3}$)1.854 / -1.5892.653 / -2.1521.522 / -1.546		$-37 \le l \le 37$	$-15 \le l \le 15$	$-24 \le l \le 23$
Независимых отражений17915 ($R_{int} = 0.0383$)5131 ($R_{int} = 0.0317$)6749 ($R_{int} = 0.0380$)Наблюдаемых отражений14571 [$I > 2\sigma(I)$]4055 [$I > 2\sigma(I)$]5719 [$I > 2\sigma(I)$]Значение S-фактора по F ² 0,9820,9761,041Число уточняемых параметров730239238 R_I / wR_2 (I>2 $\sigma(I)$)0,0436 / 0,08880,0333 / 0,08750,0251 / 0,0490 R_I / wR_I (все данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $\Delta_{0,me}/\Delta_{0,me}$ ($c; Å^{-3}$)1.854 / -1.5892.653 / -2.1521.522 / -1.546	Измеренных отражений	30806	10089	23433
Наблюдаемых отражений14571 $[I > 2\sigma(I)]$ 4055 $[I > 2\sigma(I)]$ 5719 $[I > 2\sigma(I)]$ Значение S-фактора по F20,9820,9761,041Число уточняемых параметров730239238 R_I / wR_2 (I>2 $\sigma(I)$)0,0436 / 0,08880,0333 / 0,08750,0251 / 0,0490 R_I / wR_I (все данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $\Delta_{0.00} / \Delta_{0.00} (c; Å^{-3})$ 1,854 / -1,5892,653 / -2,1521,522 / -1,546	Независимых отражений	17915 ($R_{\rm int} = 0.0383$)	5131 ($R_{\rm int} = 0.0317$)	$6749 \ (R_{\rm int} = 0.0380)$
Значение S-фактора по F^2 0,9820,9761,041Число уточняемых параметров730239238 R_1 / wR_2 (I>2 σ (I))0,0436 / 0,08880,0333 / 0,08750,0251 / 0,0490 R_1 / wR_1 (все данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $\Delta_{0,we}/\Delta_{0,w}$ (c: Å-3)1,854 / -1,5892,653 / -2,1521,522 / -1,546	Наблюдаемых отражений	14571 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	$4055 [I > 2\sigma(I)]$	5719 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Число уточняемых параметров730239238 R_1 / wR_2 (I>2 σ (I))0,0436 / 0,08880,0333 / 0,08750,0251 / 0,0490 R_1 / wR_1 (все данные)0,0608 / 0,09400,0445 / 0,09290,0335 / 0,0507 $\Delta_{0,wr}/\Delta_{0,wr}$ (c: Å-3)1,854 / -1,5892,653 / -2,1521,522 / -1,546	Значение S-фактора по F ²	0,982	0,976	1,041
R_1 / wR_2 (I>2 σ (I)) 0,0436 / 0,0888 0,0333 / 0,0875 0,0251 / 0,0490 R_1 / wR_1 (все данные) 0,0608 / 0,0940 0,0445 / 0,0929 0,0335 / 0,0507 $\Delta_{0.we}/\Delta_{0.we}$ (c: Å-3) 1.854 / -1.589 2.653 / -2.152 1.522 / -1.546	Число уточняемых	730	239	238
R_1 / wR_1 (все данные) 0,0608 / 0,0940 0,0445 / 0,0929 0,0335 / 0,0507 $\Delta_{0,m} / \Delta_{0,m}$ (с: Å-3) 1.854 / -1.589 2.653 / -2.152 1.522 / -1.546	$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0,0436/0.0888	0,0333/0.0875	0,0251/0.0490
$\frac{1}{2} = \frac{1}{2} = \frac{1}$	R_1 / wR_1 (все ланные)	0.0608 / 0.0940	0.0445 / 0.0929	0.0335 / 0.0507
$\Box = \Box =$	$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}} (e^{-\hat{A}^{-3}})$	1,854 / -1,589	2,653 / -2,152	1,522 / -1,546

Параметр	5Cl ₂ ·2Me ₂ pzH	6Cl ₂ ·2Me ₂ pzH	6I ₂ ·2Me ₂ pzH
Эмпирическая формула	$C_{40}H_{64}Cl_2N_{16}Re_6S_8$	$C_{40}H_{64}Cl_2N_{16}Re_6Se_8$	$C_{40}H_{64}I_2N_{16}Re_6Se_8$
Молекулярная масса	2213,65	2588,85	2771,75
Температура, К	150(2)	293(2) K	150(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр.гр.	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/c$
<i>a</i> , Å	11,8451(2)	12,012(1)	11,9862(3)
b, Å	17,9278(4)	18,418(2)	18,3423(4)
<i>c</i> , Å	13,5985(3)	13,578(2)	13,9478(3)
α, °	90	90	90
β, °	92,494(1)	92,312(4)	93,842(1)
γ, °	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	2885,0(1)	3001,3(6)	3059,6(1)
Z	2	2	2
$ ho_{\rm выч,}, r/cm^3$	2,548	2,865	3,009
μ, мм-1	12,965	17,036	17,633
F(000)	2056	2344	2488
Размер кристалла	0,22 imes 0,18 imes 0,18	$0,\!16\times0,\!12\times0,\!08$	0,08 imes 0,08 imes 0,08
Диапазон ө, °	2,062 - 27,526	2,025 - 27,634	2,033 - 27,622
	$-15 \le h \le 15$	$-15 \le h \le 15$	$-15 \le h \le 15$
Диапазон индексов	$-23 \le k \le 22$	$-23 \le k \le 23$	$-23 \le k \le 22$
	$-17 \le l \le 17$	$-17 \le l \le 17$	$-18 \le l \le 11$
Измеренных отражений	26126	35241	22428
Независимых отражений	$6626 \ (R_{\rm int} = 0.0268)$	$6901 \ (R_{\rm int} = 0.0320)$	7045 ($R_{\rm int} = 0.0350$)
Наблюдаемых отражений	$6178 [I > 2\sigma(I)]$	5864 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	5899 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Значение S-фактора по F ²	1,090	1,029	0,974
Число уточняемых параметров	332	333	333
$\frac{1}{R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))}$	0,0164 / 0,0343	0,0186 / 0,0413	0,0231 / 0,0423
R_I / wR_I (все данные)	0,0187/0,0348	0,0260 / 0,0431	0,0318/0,0441
$\Delta ho_{max} / \Delta ho_{min} \left(e \cdot { m \AA}^{-3} ight)$	0,588 / -0,718	0,770 / -1,043	1,157 / -0,880

Параметр	7	7·2DMSO	8·2HCl·4DMSO
Эмпирическая формула	$C_{18}H_{22}N_{12}Re_6S_8$	$C_{22}H_{34}N_{12}O_2Re_6S_{10}$	$C_{26}H_{48}Cl_2N_{12}O_4Re_6S_4Se_8\\$
Молекулярная масса	1780,16	1936,41	2540,78
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр.гр.	P 1	<i>P</i> 2 ₁ /c	P 1
<i>a</i> , Å	10,9311(2)	11,6291(6)	11,1802(9)
b, Å	11,5522(3)	14,2902(8)	11,6187(10)
<i>c</i> , Å	14,0929(3)	12,9396(7)	12,1118(11)
α, °	90,685(1)	90	62,030(3)
β, °	109,124(1)	107,097(2)	74,058(3)
γ, °	109,099(1)	90	85,394(3)
<i>V</i> , Å ³	1574,64(6)	2055,3(2)	1333,9(2)
Z	1	2	1
ρ _{выч} , г/см ³	3,755	3,129	3,163
μ, мм-1	23,537	18,148	19,316
F(000)	1584	1752	1140
Размер кристалла	$0,\!12\times0,\!12\times0,\!02$	$0,\!25\times0,\!07\times0,\!05$	$0,10 \times 0,06 \times 0,02$
Диапазон θ, °	1,54 - 27,53	2,18 - 27,55	1,90 – 27,60
	$-14 \le h \le 14$	$-15 \le h \le 15$	$-14 \le h \le 14$
Диапазон индексов	$-15 \le k \le 15$	$-18 \le k \le 17$	$-12 \le k \le 15$
	$-18 \le l \le 18$	$-14 \le l \le 16$	$-14 \le l \le 15$
Измеренных отражений	17439	17450	13051
Независимых отражений	7242 ($R_{int} = 0,0275$)	4732 ($R_{\rm int} = 0.0357$)	$6147 \ (R_{\rm int} = 0.0479)$
Наблюдаемых отражений	6367 [$I > 2\sigma(I)$]	$3819 [I > 2\sigma(I)]$	3588 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Значение S-фактора по F ²	1,041	1,062	0,922
Число уточняемых параметров	397	252	284
$R_1 / wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$	0,0223 / 0,0481	0,0393 / 0,1000	0,0413 / 0,0787
R_1 / wR_1 (все данные)	0,0285 / 0,0497	0,0546 / 0,1056	0,0929 / 0,0884
$\Delta ho_{max} / \Delta ho_{min} (e \cdot \text{\AA}^{-3})$	2,398 / -1,237	3,879 / -2,043	2,356 / -1,761

Параметр	8·2HBr·4DMSO	9 Cl ₂	9 Br ₂
Эмпирическая формула	$C_{26}H_{48}Br_2N_{12}O_4Re_6S_4Se_8$	$C_{42}H_{36}Cl_2N_{12}Re_6Se_8\\$	$C_{42}H_{36}Br_2N_{12}Re_6Se_8$
Молекулярная масса	2629,70	2528,61	2617,53
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр.гр.	P 1	P 1	P 1
<i>a</i> , Å	11,0938(5)	13,4191(6)	13,3724(5)
b, Å	11,6179(4)	13,4205(6)	13,4544(5)
<i>c</i> , Å	12,1781(5)	13,4212(6)	13,5139(4)
α, °	63,671(1)	66,471(1)	67,981(1)
β, °	74,021(1)	66,383(1)	65,617(1)
γ, °	85,439(1)	66,518(1)	69,234(1)
$V, Å^3$	1357,04(9)	1946,9(2)	1994,7(1)
Z	1	1	1
$ ho_{ m выч,,}$ г/см 3	3,218	2,157	2,179
μ, мм ⁻¹	20,361	13,127	13,747
F(000)	1176	1128	1164
Размер кристалла	$0,44 \times 0,05 \times 0,05$	$0,\!12\times0,\!12\times0,\!06$	0,1 imes 0,08 imes 0,04
Диапазон θ, °	1,91 - 27,61	1,726 - 27,634	2,675 - 26,791
	$-14 \le h \le 14$	$-17 \leq h \leq 17$	$-16 \le h \le 16$
Диапазон индексов	$-15 \le k \le 15$	$-17 \leq k \leq 17$	$-17 \leq k \leq 17$
	$-15 \le l \le 15$	$-17 \le l \le 17$	$-16 \le l \le 17$
Измеренных отражений	14519	19148	16391
Независимых отражений	$6274 \ (R_{\rm int} = 0.0266)$	$8936 (R_{int} = 0.0264)$	8379 ($R_{\rm int} = 0.0399$)
Наблюдаемых отражений	5004 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	8936 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	8379 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Значение S-фактора по F ²	1,138	1,088	1,108
Число уточняемых параметров	284	316	316
$R_1 / wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$	0,0348 / 0,0988	0,0621/0,1817	0,0467/0,1382
R_1 / wR_1 (все данные)	0,0467/0,1042	0,0968 / 0,2059	0,0798 / 0,1498
$\Delta ho_{ m max} / \Delta ho_{ m min} \left(e \cdot { m \AA}^{-3} ight)$	2,717 / -2,017	10,308 / -2,810	2,306 / -1,866

	K ₄ -10·6(1,2,3-		Na ₄ -
Параметр	trzH)·4H ₂ O	K ₄ - 11 ·6(1,2,3-trzH)	10 ·4(C ₂ H ₅ OH)·10(H ₂ O)
Эмпирическая формула	$C_{24}H_{38}K_4N_{36}O_4Re_6S_8$	$C_{24}H_{30}K_4N_{36}Re_6Se_8$	$C_{20}H_{56}N_{18}Na_4O_{14}Re_6S_8$
Молекулярная масса	2424,98	2728,12	2238,46
Температура, К	150(2)	298(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Тригональная	Триклинная
Пр.гр.	P 1	$R \overline{3}$	P 1
<i>a</i> , Å	11,1568(3)	17,284(3)	10,7310(3)
b, Å	11,4872(3)	17,284(3)	11,1082(3)
<i>c</i> , Å	11,8623(3)	17,803(3)	13,8254(4)
α, °	100,531(1)	90	70,5250(1)
β, °	93,809(1)	90	83,6020(1)
γ, °	94,130(1)	120	62,8540(1)
<i>V</i> , Å ³	1485,87(7)	4606(2)	1380,95(7)
Z	1	3	1
ρ _{выч} , г/см ³	2,710	2,951	2,692
μ, мм-1	12,800	16,848	13,497
F(000)	1120	3672	1036
Размер кристалла	$0,15 \times 0,10 \times 0,04$	$0,\!12\times0,\!12\times0,\!07$	$0,\!24\times0,\!18\times0,\!18$
Диапазон θ, °	2,269 - 27,657	1,777 – 26,368	2,135 - 27,371
	$-13 \le h \le 14$	$-21 \le h \le 21$	$-13 \le h \le 14$
Диапазон индексов	$-14 \le k \le 14$	$-21 \le k \le 20$	$-12 \le k \le 14$
	$-15 \le l \le 15$	$-13 \le l \le 22$	$-18 \le l \le 18$
Измеренных отражений	16462	9205	12733
Независимых отражений	$6828 \ (R_{\rm int} = 0.0312)$	2092 ($R_{\text{int}} = 0,0436$)	$6411 \ (R_{\rm int} = 0.0172)$
Наблюдаемых отражений	$6115 [I > 2\sigma(I)]$	$1521 [I > 2\sigma(I)]$	5955 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Значение S-фактора по F ²	1,044	1,081	1,104
Число уточняемых параметров	386	106	375
$R_{I} / wR_{2} (I \geq 2\sigma(I))$	0,0209 / 0,0496	0,0567 / 0,1359	0,0186 / 0,035
R_1 / wR_1 (все данные)	0,0252/0,0510	0,0788 / 0,1420	0,0215 / 0,0402
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}} (e \cdot \text{\AA}^{-3})$	1,393 / -1,131	1,864 / -1,528	1,128 / -0,839





Рисунок П1. ИК-спектры комплексов 1X₂, 2X₂ и пиразола.



Рисунок П2. ИК-спектры комплексов **3**X₂, **4**X₂ и 3-метилпиразола.



Рисунок ПЗ. ИК-спектры комплексов 5Х2, 6Х2 и 3,5-диметилпиразола.



Рисунок П4. ИК-спектры комплексов 7, 8 и имидазола.



Рисунок П5. ИК-спектры комплексов 9Cl₂, 9Cl₂·2.5BimzH, 9Br₂, 9Br₂·2.7BimzH и бензимидазола.



Рисунок Пб. ИК-спектры комплексов К₄-10-13, Na₄-14-15, 1,2,3-триазола, 1,2,4-триазола и бензотриазола.





Рисунок П7. Масс-спектр соединения 3Cl₂, экспериментальный спектр (черный) и симулированные формы (цветные).



Рисунок П8. Масс-спектр соединения **3**Вг₂, экспериментальный спектр (черный) и симулированные формы (цветные).

127



Рисунок П9. Масс-спектр соединения **3**I₂, экспериментальный спектр (черный) и симулированные формы (цветные).



Рисунок П10. Масс-спектр соединения 4Br₂, экспериментальный спектр (черный) и симулированные формы (цветные).

128



Рисунок П11. Масс-спектр соединения 4I₂, экспериментальный спектр (черный) и симулированные формы (цветные).



Рисунок П12. Масс-спектр соединения К₄-10, экспериментальный спектр (черный) и симулированные формы (цветные).



Рисунок П13. Масс-спектр соединения K₄-11, экспериментальный спектр (черный) и симулированные формы (цветные).



Рисунок П14. Масс-спектр соединения K₄-12, экспериментальный спектр (черный) и симулированные формы (цветные).



Рисунок П15. Масс-спектр соединения К₄-13, экспериментальный спектр (черный) и симулированные формы (цветные).





Рисунок П16. Взаимодействие цепочек кластерных комплексов между собой в структурах соединений 1Br₂·4pzH и 2Br₂·4pzH.



Рисунок П17. л-л стекинг и контакты Se…Se наблюдаемые в структуре 2Cl₂.



Рисунок П18. Упаковка слоев в кристаллической структуре 4Cl₂.



Рисунок П19. Упаковка слоев в кристаллической структуре 4Br₂.



Рисунок П20. л-л стекинг и упаковка слоев в кристаллической структуре 7.





Рисунок П21. ¹³С ЯМР спектры соединений К₄-10 (*сверху*) и К₄-11 (*снизу*) в ДМСО-d₆.



Рисунок П22. ¹H,¹⁵N-ЯМР НМВС спектры of K₄-**10** (*слева*) и K₄-**11** (*справа*)) и ¹⁵N проекции (*снизу*) в ДМСО-d₆.



Рисунок П23. ¹Н ЯМР спектр К₄-12 в ДМСО-d₆.



Рисунок П24. ¹Н ЯМР спектр К₄-13 в ДМСО-d₆.



Рисунок П25. ¹³С ЯМР спектр К₄-12 в ДМСО-d₆.



Рисунок П26. ¹³С ЯМР спектр К₄-13 в ДМСО-d₆.



Рисунок П27. ¹Н,¹³С-ЯМР корреляция спектров (НМВС – черный, HSQC – красный) К₄-12 в ДМСО-d₆.



Рисунок П28. ¹Н,¹³С-ЯМР корреляция спектров (НМВС – черный, HSQC – красный) К₄-13 в ДМСО-d₆.

140



Рисунок П29. ¹Н,¹⁵N-ЯМР НМВС спектры of K₄-**10** (*слева*) и K₄-**11** (*справа*) и ¹⁵N проекции (*снизу*) в ДМСО-d₆.



Рисунок ПЗО. ¹Н ЯМР спектры соединений Na₄-14 (*сверху*) и Na₄-15 (*снизу*) в ДМСО-d₆.



Рисунок П31. ¹³С ЯМР спектры соединений Na₄-14 (*сверху*) и Na₄-15 (*снизу*) в ДМСО-d₆.



Рисунок П32. ¹H,¹³C-ЯМР корреляция спектров (НМВС – черный, HSQC – красный) Na₄-14 (*сверху*) и Na₄-15 (*снизу*) в ДМСО-d₆.
Спектры люминесценции



Рисунок ПЗЗ. Нормализованные спектры люминесценции кластерных комплексов 1X₂, 2X₂ (X = Cl, Br, I) в твердом состоянии (*слева*), в ДМСО (*посередине*), в деаэрированном ДМСО (*справа*) возбуждение длинной волны 355 нм.



Рисунок П34. Нормализованные спектры люминесценции кластерных комплексов $3X_2$, $4X_2$ (X = Cl, Br, I) в твердом состоянии (*слева*), в ДМСО (*посередине*), в деаэрированном ДМСО (*справа*) возбуждение длинной волны 355 нм.



Рисунок П35. Нормализованные спектры люминесценции кластерных комплексов 5X₂, 6X₂ (X = Cl, Br, I) в твердом состоянии (*слева*), в ДМСО (*посередине*), в деаэрированном ДМСО (*справа*) возбуждение длинной волны 355 нм.



Рисунок ПЗ6. Нормализованные спектры люминесценции кластерных комплексов 7, 8 в твердом состоянии, возбуждение длинной волны 355 нм.

146



Рисунок П37. Нормализованные спектры люминесценции кластерных комплексов 9Cl₂, 9Br₂ в твердом состоянии (*слева*), в ДМСО (*посередине*), в деаэрированном ДМСО (*справа*), возбуждение длинной волны 355 нм.



Рисунок П38. Нормализованные спектры люминесценции кластерных комплексов K₄-10-14 в твердом состоянии (*слева*, *сверху*), при pH=7 (*слева*, *справа*), при pH=9 (*слева*, *снизу*) и в D₂O (*справа*, *снизу*), возбуждение длинной волны 355 нм.

148

Разное



Рисунок П39. Внутриклеточное распределение кластеров на линии клеток CRL-4025. Кластерные ядра окрашены DAPI (синий цвет), люминесценция кластеров – красная.



Рисунок П40. Электрофорез плазмиды pUC19 с кластерами в агарозном геле: дорожка 1 – лестница ДНК длиной 100 млрд⁻¹.; дорожка 2 – гидролизованная плазмида pUC19; дорожка 3 – плазмида pUC19; дорожка 4 – плазмида Na₄-10 + плазмида pUC19; дорожка 5 – Na₄-11 + плазмида pUC19; дорожка 6 – Na₄-12 + плазмида pUC19; дорожка 7 – Na₄-13 + плазмида pUC19; дорожка 8 – Na₄-14+ плазмида pUC19; полоса 9 – пустая; дорожка 10 -Na₄-15 + плазмида pUC19.