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

На правах рукописи

КАШНИК Илья Владимирович

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ И СИНИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук, профессор РАН Брылев Константин Александрович

Новосибирск – 2024

оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ
ВВЕДЕНИЕ
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР12
1.1. Общие особенности строения октаэдрических металлокластерных комплексов 12
1.2. Способы получения октаэдрических кластерных комплексов Мо и Re 15
1.2.1. Сборка кластерного ядра. Строение полимерных соединений 15
1.2.2. Реакции деполимеризации
1.2.3. Замещение и модификация апикальных лигандов
1.2.4. Замена противоиона
1.3. Люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов
1.3.1. Люминесцентные свойства кластерных комплексов молибдена
1.3.2. Люминесцентные свойства кластерных комплексов рения
1.3.3. Примеры объединения октаэдрических кластерных комплексов с другими
люминофорами
1.4. Заключение
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
2.1. Исходные реагенты и материалы 55
2.2. Приборы, оборудование и расчетные формулы
2.3. Синтез органических соединений
2.3.1. Синтез катионных производных тетрафенилэтилена
2.3.2. Синтез комплементарных органических фрагментов 59
2.4. Синтез кластерных соединений
2.5. Получение допированных пленок ПММА
2.6. Получение твердых смесей комплементарных соединений
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ
3.1. Основные подходы
3.2. Ионный подход
3.2.1. Синтез и характеризация катионных производных тетрафенилэтилена 69

3.2.2. Синтез и характеризация гибридов кластерных комплексов с [TPE-Im4]I4 71
3.2.3. Синтез и характеризация гибридов кластерных комплексов с [TPE-Im ₂]I ₂ 80
3.3. Супрамолекулярный подход 89
3.3.1. Синтез органического катиона и функционализация кластерного комплекса. 90
3.3.2. Синтез и характеризация органических флюорофоров
3.3.3. Гибрид на основе монотопного производного антрацена
3.3.4. Гибрид на основе дитопного производного антрацена 100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 109
БЛАГОДАРНОСТИ 126
ПРИЛОЖЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- 2ФП двухфотонное поглощение
- БР безызлучательная релаксация
- вес. % весовые проценты
- ВЗМО высшая занятая молекулярная орбиталь
- ДМСО, DMSO диметилсульфоксид
- ДМФА, DMF N, N'-диметилформамид
- ИКК интеркомбинационная конверсия
- ИП ионный подход
- КСЭ кластерный скелетный электрон
- МС масс-спектрометрия
- МО молекулярная орбиталь
- НСМО низшая свободная молекулярная орбиталь
- ПДМС полидиметилсилоксан
- ПММА полиметилметакрилат
- Пр. гр. пространственная группа
- РСА рентгеноструктурный анализ
- РФА рентгенофазовый анализ
- СМП супрамолекулярный подход
- **ТГА** термогравиметрический анализ
- ТГФ тетрагидрофуран
- ТФЭ тетрафенилэтилен
- $\mathbf{Y}\mathbf{\Phi}$ ультрафиолет
- ЭДРС энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ЭП энергетический перенос
- ЭСП электронная спектроскопия поглощения
- ЯМР спектроскопия ядерного магнитного резонанса
- АІЕ эмиссия, вызванная агрегацией
- ару 4-аминопиридин
- **bpy** 4,4'-бипиридин
- МАС метакрилат анион
- **MeCN** ацетонитрил
- МеОН метанол
- **тіт** метилимидазолиум

РРV – поли(пара-фенилен-винилен)

ру – пиридин

ру⁺ – 1-метил-3-[4-(пирен-1-ил)бутил]-1*Н*-имидазол-3-иум

ТВР – 4-(*трет*-бутил)пиридин

ТМНО – 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандион

 $\lambda_{возб}$ – длина волны возбуждения

 $\lambda_{_{\rm ЭМ}}$ – длина волны, соответствующая максимуму спектра люминесценции

т_{эм} – время жизни люминесценции

 $\boldsymbol{\varPhi}_{\scriptscriptstyle \mathrm{ЭМ}}$ – квантовый выход люминесценции

введение

Актуальность темы

Люминесцентные органические, неорганические и гибридные материалы являются предметом активного изучения для большого числа научных групп в различных странах мира. Это направление исследований одинаково стремительно движется как в сторону расширения фундаментальной базы, содержащей информацию о строении и свойствах веществ, представляющих основу таких материалов, так и в направлении их практического применения.

Одним из перспективных классов соединений для создания люминесцентных материалов являются октаэдрические кластерные комплексы молибдена, вольфрама и рения, общая формула которых может быть представлена как $[\{M_6(\mu_3-Q)_8\}L_6]^m$, где М – металл (Mo, W или Re), Q – внутренние лиганды (Q = Cl, Br или I для Мо или W; Q = S или Se для Re), L – лиганды внешней сферы комплекса. В зависимости от своего состава эти комплексы под действием таких внешних возбудителей, как свет, рентгеновские лучи или электрический ток могут проявлять яркую эмиссию в красной и ближней инфракрасной областях спектра, сопровождаемую микросекундными временами жизни. Наличие этого свойства позволило выдвинуть и экспериментально подтвердить предположения о возможности их использования в качестве компонентов оптических устройств, сенсоров, фотокатализаторов, преобразователей энергии, препаратов для диагностики и борьбы с некоторыми патологиями.

Такие кластерные комплексы обладают интенсивным поглощением в ультрафиолетовом и видимом спектральном диапазонах, вплоть до 550 нм. Их объединение с люминесцирующими в этом диапазоне веществами может приводить к существенной модификации характеристик эмиссии результирующего материала, не только вследствие комбинации спектров эмиссии, но и благодаря явлениям энергетического переноса между двумя эмиссионными центрами. Одними из подходящих для объединения кандидатов могут выступать органические соединения, проявляющие эмиссию в синей области спектра (далее по тексту «синие органические люминофоры»), примеров которых насчитывается огромное количество. Детальное изучение свойств подобных гибридов может привести к расширению существующих границ применимости октаэдрических кластерных комплексов и открыть новые возможности их внедрения в различные области жизни.

Степень разработанности темы исследования

Химия октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения активно развивается с середины прошлого столетия. К настоящему моменту накоплен значительный

объем данных, содержащих информацию о строении и свойствах таких веществ, а также продемонстрирован потенциал их практического применения в различных областях жизни. В перспективные частости, эти соединения зарекомендовали себя как компоненты люминесцентных материалов благодаря своей яркой красной люминесценции. Однако, на сегодняшний день в литературе описано ограниченное число примеров объединения октаэдрических кластерных комплексов с другими люминофорами. Среди них лишь несколько работ посвящены объединению кластерных комплексов с синими органическими люминофорами. При этом в них демонстрируются значительные перспективы использования таких гибридов для получения материалов с заданными люминесцентными характеристиками или цветом эмиссии.

Цель работы

Цель данной работы состоит в поиске синтетических подходов для получения новых гибридных люминесцентных соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров, изучении их строения и физикохимических свойств, а также демонстрации прикладного потенциала таких гибридов.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

• разработка ионного и супрамолекулярного синтетических подходов для объединения октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров;

• разработка методик синтеза катионных производных синих органических люминофоров и их характеризация;

• синтез гибридов на основе анионных кластерных комплексов молибдена и рения и катионных производных органических люминофоров, изучение их строения и люминесцентных свойств;

• разработка методик синтеза комплементарных органических молекул, способных к образованию водородных связей, объединение их с кластерным комплексом для получения супрамолекулярных гибридов, изучение их строения и люминесцентных свойств;

• внедрение полученных гибридов в полимерную матрицу для получения материалов, демонстрирующих прикладной потенциал таких гибридов.

7

Научная новизна работы

Впервые были получены и структурно охарактеризованы соединения, содержащие в своем составе анионные октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения и высокозарядные катионные производные тетрафенилэтилена, изучены люминесцентные свойства таких гибридов. В частности, показана возможность их люминесценции при двухфотонном поглощении.

Впервые была продемонстрирована возможность использования супрамолекулярного подхода, основанного на образовании водородных связей между фрагментами, для объединения октаэдрических кластерных комплексов и производных антрацена. Для полученных таким образом гибридов изучены особенности строения и люминесцентные свойства.

Продемонстрирован потенциал применения полученных гибридов в качестве компонентов материалов, пригодных для оптического нанесения и хранения информации.

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе получены фундаментальные знания о способах синтеза, особенностях строения и некоторых свойствах новых производных антрацена и тетрафенилэтилена. Кроме того, получены фундаментальные знания о способах объединения октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с этими производными. Получены данные о строении и физикохимических свойствах полученных гибридов, детально изучены их люминесцентные свойства. Используемые подходы могут быть успешно распространены для объединения кластерных комплексов с другими люминофорами.

При изучении люминесцентных свойств полученных гибридов продемонстрированы явления эффективного энергетического переноса между люминофорами, оказывающие существенное влияние на их фотофизические характеристики и цвет эмиссии.

Продемонстрировано, что внедрение полученных гибридов В матрицу полиметилметакрилата позволяет получать материалы, обладающие динамическими люминесцентными свойствами и пригодные для оптического нанесения и хранения информации. Данное наблюдение позволяет предположить возможность использования таких материалов в технологиях шифрования и защиты от подделок.

Данные по кристаллическим структурам соединений, полученных в рамках настоящей работы, депонированы в Кембриджской базе структурных данных (Cambridge Structural Database) и доступны для научной общественности.

Методология и методы исследования

Данная работы выполнена в области координационной химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Методология исследования включает в себя разработку и оптимизацию методик синтеза гибридных соединений, содержащих в своем составе октаэдрический кластерный комплекс и синий органический люминофор, а также изучение их физико-химических и люминесцентных свойств. Кроме того, экспериментальна часть работы включает в себя обширный органический синтез производных диаминопиридина, антрацена и тетрафенилэтилена, с полной характеризацией конечных и промежуточных продуктов. Для достоверной характеризации полученных соединений и материалов в работе использовались следующие методы: рентгеноструктурный, рентгенофазовый и элементный анализы, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, термогравиметрический анализ, масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия на ядрах ¹H, ¹³C и ¹⁹F, определение удельной поверхности и пористости, люминесцентная спектроскопия. Значительна часть исследований была проведена диссертантом в химическом институте Ренна (Франция).

Положения, выносимые на защиту

• демонстрация эффективности использования ионного и супрамолекулярного подходов для объединения кластерных комплексов с синими органическими люминофорами;

• методики синтеза новых производных диаминопиридина, антрацена и тетрафенилэтилена, данные по их строению и физико-химическим свойствам;

• методики синтеза гибридных соединений, содержащих в своем составе октаэдрический кластерный комплекс и синий органический люминофор, данные по их строению и физико-химическим свойствам;

• данные по спектроскопическим и фотофизическим свойствам полученных соединений и гибридов;

• методики получения, свойства и демонстрация прикладного потенциала полимерных люминесцентных материалов, допированных полученными гибридами.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности и воспроизводимости экспериментальных данных, полученных различными физико-химическими методами. Основные результаты опубликованы в рецензируемых профильных международных журналах, входящих в списки индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ.

Основные результаты докладывались на следующих конференциях: The S3M Doctoral School Day "Assembly, Structure, and Organization: towards molecular and materials science." (Ренн, 2023); Journée Scientifique SFP-SCF Bretagne & Pays de Loire 2023 (Ренн, 2023); Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый памяти д.ф.-м.н., профессора Станислава Васильевича Борисова (Новосибирск, 2023); XIV Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2024).

Личный вклад автора

Диссертант принимал непосредственное участие в постановке цели и задач настоящего исследования, а также в определении путей их решения. Диссертант лично осуществлял все синтезы, описанные в экспериментальной части. Подготовка образцов и непосредственное проведение различных физико-химических исследований, а также обработка значимого объема полученных экспериментальных данных проводились лично автором данной работы. Запись и анализ спектров ЯМР проводился автором лично или совместно с профессором Янном Моляром (Университет Ренн, Франция). Рентгеноструктурный анализ и депонирование структурных данных проводились к.х.н. Т.С. Сухих (ИНХ СО РАН) или Мари Кордье (Университет Ренн, Франция) при участии диссертанта. Сорбционные измерения и интерпретация изотерм адсорбции проводились совместно с доктором Франком Тессье (Университет Ренн, Франция). Определение люминесцентных свойств полученных соединений (запись спектров люминесценции, определение квантовых выходов и времен жизни эмиссии) проводилось совместно с профессором Янном Моляром (Университет Ренн, Франция) или Грегори Топье (Университет Ренн, Франция). Обсуждение результатов и подготовка публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем, д.х.н., профессором РАН К.А. Брылевым, профессором Янном Моляром (Университет Ренн, Франция) и соавторами работ.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликованы четыре статьи в рецензируемых профильных международных журналах, входящих в списки индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ. Кроме того, результаты представлены в тезисах четырех докладов.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия: 1 – «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе»; 5 – «Взаимосвязь между составом, строением неорганических соединений. Неорганические свойствами наноструктурированные И 7 – «Процессы комплексообразования реакционная способность материалы»; И координационных соединений, Реакции координированных лигандов».

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 130 страницах, включает 64 рисунка и 17 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключения, списка литературы (173 источника) и приложения.

Работа выполнялась в рамках планов научно-исследовательской работы ИНХ СО РАН, а также была поддержана стипендией французского правительства (стипендия Вернадского) и грантами РНФ 19-73-20196 и 19-73-20196-П.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Общие особенности строения октаэдрических металлокластерных комплексов

В настоящее время химия кластерных комплексов переходных металлов является обособленным разделом координационной химии, в рамках которого изучаются особенности получения, строения и свойств этих уникальных соединений. Однако, практически невозможно определить точку в истории, в которой был получен первый металлокластер, поскольку химики прошлого не обладали достаточным набором инструментов физико-химического анализа, чтобы достоверно определять строение полученных ими соединений. Так, например, изначально считавшиеся моноядерными «дигалогениды» MoCl₂ и TaCl₂, при более детальном изучении оказались октаэдрическими кластерными комплексами Mo₆Cl₁₂ и Ta₆Cl₁₂ [1]. Основной импульс к обособлению кластерной химии в отдельное направление, безусловно, был придан развитием методов рентгеноструктурного анализа, которые позволили достоверно доказать наличие связей металл-металл в исследуемых соединениях. Поэтому середину двадцатого столетия можно по праву считать началом широкого и систематического изучения комплексов переходных металлов с таким строением. Неслучайно, именно в это время профессор Франк Альберт Коттон ввел в научную литературу определение «металлокластер», а чуть позже, в 1988 году, уточнил его [2, 3]. Согласно его формулировке, металлокластер можно определить как группу двух или более атомов металла, в которой существуют сильные и прямые связи между атомами металла. При этом в состав комплекса могут входить и тесно связанные с металлокластером атомы неметаллов. С тех пор кластерная химия пополнилась огромным количеством примеров соединений, попадающих под данное определение.

В рамках данного обзора мы сфокусируемся на описании октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, поскольку именно они являются предметом нашего изучения. Строение таких комплексов традиционно описывается следующим образом:

a) в основе находится октаэдрический металлокластер из шести связанных между собой атомов металла (M₆);

б) к каждой грани октаэдра по μ₃-типу присоединен атом неметалла, называемый внутренним лигандом (Q);

в) композиция {M₆(µ₃-Q)₈}ⁿ⁺ называется кластерным ядром, где n – заряд кластерного ядра;
 г) каждый атом металла дополнительно связан с неорганическим или органическим лигандом (L), называемым внешним или апикальным.

Таким образом, состав обсуждаемых соединений можно представить в виде $[{M_6(\mu_3-Q)_8}L_6]^m$, где m – заряд комплекса. Описанное выше строение детально представлено на Рисунке 1.



Рисунок 1. Детализированное строение октаэдрических кластерных комплексов с общей формулой [{M₆(µ₃-Q)₈}L₆]^m

В рамках данного литературного обзора мы рассмотрим особенности строения и свойств только гомометаллических комплексов на основе октаэдрических металлокластеров Мо₆ и Re₆. Однако стоит отметить, что в литературе встречаются и упоминания гетерометаллических шестиядерных кластерных комплексов, содержащих одновременно атомы Мо и Re [4-6]. Типичные расстояния металл–металл в Мо₆ или Re₆ металлокластере лежат в пределах 2,5–2,7 Å [7-12], что короче, чем минимальные межатомные расстояния в металлическом молибдене (2,725 Å) или рении (2,740 Å).

В качестве внутренних лигандов Q обычно выступают элементы 16 и 17 групп таблицы Менделеева (Cl⁻, Br⁻, I⁻, O²⁻, S²⁻, Se²⁻, Te²⁻), при этом расстояния M–Q, как правило, варьируются в диапазоне 2,4–2,7 Å [7, 11, 13-18]. Однако, в смешаннолигандных комплексах ([$\{M_6Q^1_xQ^2_{8-x}\}L_6\}^m$), т.е. тех, в которых содержатся внутренние лиганды разной природы (Q¹ и Q²), может наблюдаться существенное искажение кластерного ядра и, как следствие, значительное отклонение от приведенных выше типичных расстояний [19]. Кластерное ядро $\{M_6Q_8\}^{n+}$ принято считать наиболее устойчивой и во многом определяющей основные физико-химические свойства частью кластерного комплекса. Внутренние лиганды Q являются достаточно инертными по отношению к

замещению, поэтому модификация уже сформированного кластерного ядра требует довольно больших синтетических усилий.

Шесть апикальных лигандов L обусловливают большое разнообразие октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, поскольку могут быть модифицированы либо замещены в относительно мягких экспериментальных условиях. К настоящему моменту в литературе описано большое число примеров кластерных соединений, содержащих различные внешние лиганды неорганической и органической природы [20-22]. Из-за такого разнообразия довольно сложно стандартизировать расстояния М–L, выбрав для них единый диапазон, и, хотя апикальные лиганды, как правило, оказывают незначительное влияние на геометрию кластерного ядра, они, тем не менее, могут существенно модифицировать его свойства.

Вместе кластерное ядро и апикальные лиганды образуют комплексы состава

 $[{M_6(\mu_3-Q)_8}L_6]^m$, которые могут нести положительный или отрицательный заряд или быть нейтральными. В случае заряженного кластерного комплекса противоион, входящий в состав кластерного соединения, может также, хоть и, как правило, в меньшей степени, оказывать влияние на его физико-химические свойства.

Диаграмму молекулярных орбиталей (MO) для $[{M_6(\mu_3-Q)_8}L_6]^m$ можно комплексов теоретически построить из граничных орбиталей шести квадратнопирамидальных фрагментов ML₅, в результате чего 12 связывающих и получается 24 орбитали: 12 разрыхляющих (Рисунок 2). Преимущественный вклад в образование этих МО вносят 12 связей металл-металл, направленных по ребрам октаэдра. Эти орбитали заполнены 24 электронами, называемыми кластерными скелетными электронами (КСЭ). Число 24 является «магическим числом» в химии металлокластеров Мо₆ и







Re₆, так как большинство устойчивых кластерных соединений на их основе имеет именно столько КСЭ. Однако есть и исключения, содержащие меньшее число КСЭ, например, фазы Шевреля или комплексы, претерпевшие одноэлектронное окисление [12, 23-25].

В последующих разделах мы подробно рассмотрим особенности получения кластерных комплексов описанного выше строения и опишем одно из их примечательных свойств – яркую люминесценцию в красной и ближней инфракрасной области спектра.

1.2. Способы получения октаэдрических кластерных комплексов Мо и Re

1.2.1. Сборка кластерного ядра. Строение полимерных соединений

На сегодняшний день устоявшимся подходом к получению октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения $[\{M_6(\mu_3-Q)_8\}L_6]^m$ можно считать многоступенчатый метод, состоящий из следующих этапов:

a) высокотемпературная «самосборка» кластерного ядра путем синтеза полимерных соединений из простых веществ или бинарных соединений;

б) деполимеризация полимеров для получения анионных кластерных комплексов;

в) замещение или модификация апикальных лигандов.

Описанные выше шаги могут быть изменены и дополнены в соответствии с поставленными задачами, однако синтез большинства комплексов, попадающих в рамки нашего литературного обзора, можно представить именно таким образом. В данном разделе мы подробно рассмотрим первый этап – сборку кластерного ядра.

Высокотемпературные методы синтеза позволяют получать металлокластеры Mo₆ и Re₆ из простых веществ и бинарных соединений, не содержащих в своем составе кластерных фрагментов. Именно на этом этапе происходит сборка устойчивого кластерного ядра желаемого состава. В рамках этого подхода температура синтеза чаще всего варьируется в диапазоне 600–1400 °C.

Рассмотрим примеры сборок галогенидных кластерных ядер $\{Mo_6Q_8\}^{4+}$, где Q = Cl, Br или I, являющихся на сегодняшний день, вероятно, одними из наиболее изучаемых среди семейства октаэдрических кластеров молибдена. Хлорид молибдена(II) Mo_6Cl_{12} можно получить несколькими способами: прямым окислением металлического молибдена хлором или фосгеном; восстановлением пентахлорида молибдена алюминием в расплаве смеси NaCl/AlCl₃; диспропорционированием трихлорида молибдена; конпропорционированием трихлорида молибдена; конпропорционированием трихлорида молибдена и металлического молибдена; конпропорционированием пентахлорида молибдена и металлического молибдена; восстановлением пентахлорида молибдена; конпропорционированием трихлорида молибдена и металлического молибдена; восстановлением пентахлорида молибдена пентахлорида молибдена и металлического молибдена; восстановлением пентахлорида молибдена и металлического молибдена; восстановлением пентахлорида молибдена и металлического молибдена; восстановлением пентахлорида молибдена металлическим висмутом [26, 27]. Из приведенных реакций наиболее часто используется взаимодействие MoCl₅ с металлическим Мо, протекающее при температурах 600–700 °C. В результате получается полимерное соединение, в котором четыре апикальных хлоридных лиганда являются мостиковыми между двумя сосседними кластерными ядрами (Рисунок 3а).

Для получения бромида молибдена(II) также существует несколько подходов: взаимодействие металлического молибдена с парами Br₂; сплавление Mo₆Cl₁₂ с бромидом лития; восстановление пентахлорида молибдена алюминием в расплаве смеси NaBr/AlBr₃ [26]. Температуры, используемые для этих превращений, достигают 700 °C. Иодид молибдена(II) может быть получен прямым взаимодействием металлического молибдена и I₂ при температуре 700 °C, разложением иодида молибдена (III) при 400 °C или взаимодействием MoCl₅ с SiI₄ при 600 °C [20]. Строение Mo₆Br₁₂ и Mo₆I₁₂ аналогично описанному выше Mo₆Cl₁₂ и представлено на Рисунке 3. Использование дополнительных реагентов в высокотемпературных синтезах галогенидов молибдена(II) может приводить к понижению размерности получаемых соединений вплоть до дискретных анионных комплексов. Например, добавление NaCl к смеси MoCl₅ и Mo приводит к образованию ионного соединения состава Na₂[{Mo₆Cl₈}Cl₆] [26].



Рисунок 3. Строение галогенидов молибдена(II): a) Mo₆Cl₁₂; б) Mo₆Br₁₂; в) Mo₆I₁₂

Халькогенидные кластерные ядра { Mo_6Q_8 }, где Q = S, Se или Te, также получают методами высокотемпературного синтеза. Соединения Mo_6Se_8 и Mo_6Te_8 были получены взаимодействием простых веществ при температурах 1150 и 950 °C соответственно [28]. В отличие от описанных выше галогенидов, в структурах этих соединений мостиковыми выступают атомы внутренних, а не внешних лигандов (Рисунок 4).

Широко известные фазы Шевреля, общая формула которых $A_xMo_6Q_8$ (A = катион металла; Q = S или Se), получают методами твердотельного высокотемпературного синтеза при температурах 800–1100 °C. В своем составе они содержат кластерные ядра, которые связаны между собой мостиковыми халькогенидными атомами, подобно описанным выше Mo₆Se₈ и Mo₆Te₈. Активное изучение фаз Шевреля в середине-конце XX века было связано с наличием у них выдающихся сверхпроводящих свойств [29].

Высокотемпературные методы синтеза также позволяют получить широкий набор комплексов со смешанными халькогалогенидными ядрами $\{Mo_6Q^1 Q^2 Q_{8-x}\}^m (Q^1 = S, Se или Te; Q^2 = Cl, Br или I)$. В зависимости от соотношения между внутренними лигандами они образуют полимерные соединения разной размерности. Подробное описание таких соединений было представлено в обзоре, опубликованном в 2012 году Андрэ и Кристиан Перрин [23].



Рисунок 4. Строение халькогенидов молибдена: a) Mo₆Se₈; б) Mo₆Te₈

Сборку наиболее изучаемых халькогенидных кластерных ядер металлокластера $Re_6 \{Re_6Q_8\}^{2+}$ (Q = S или Se) чаще всего осуществляют путем реакции стехиометрических количеств рения и соответствующего халькогена в присутствии небольшого избытка Br_2 при температуре 1100 °C. В результате получаются изоструктурные полимерные соединения состава $Re_6S_8Br_2$ и $Re_6Se_8Br_2$, в которых мостиковыми одновременно выступают как атомы апикальных, так и внутренних лигандов [30]. Строение $Re_6S_8Br_2$ представлено на Рисунке 5.



Рисунок 5. Фрагменты структуры Re₆S₈Br₂: а) представление вдоль оси *a*; б) представление вдоль оси *b*

Халькохлоридные соединения Re₆S₈Cl₂ и Re₆Se₈Cl₂ получают при температуре 1100 °C [31, 32]. Для синтеза Re₆Se₈Cl₂ в качестве источника хлора используют ReCl₅, а для Re₆S₈Cl₂ – газообразный Cl₂. Строение Re₆S₈Cl₂ изоструктурно описанным ранее халькобромидным комплексам, в то время как Re₆Se₈Cl₂ имеет отличное строение: в слоях этого полимера связывание между кластерными ядрами осуществляется только за счет атомов халькогена.

Подобно ранее приведенному примеру для соединения Na₂[{Mo₆Cl₈}Cl₆], добавление в реакционную смесь соответствующих галогенидов щелочных металлов может приводить к понижению размерности получающихся кластерных соединений рения. Так, например,

добавление к смеси Re, Q и X₂ соответствующего галогенида цезия в зависимости от используемой стехиометрии приводит к образованию соединений состава $Cs_nRe_6Q_8X_{2+n}$ (n = 1, 2, 4-6; Q = S или Se; X = Br или I) [12]. А в результате реакции ReS₂ и ReSe₂ с цианидом калия (в молярном соотношении 1:2) получаются соединения K₄Re₆S₁₀(CN)₂ (800 °C) и K₄Re₆Se₁₀(CN)₄ (650 °C) соответственно.

Теллурид рения Re₆Te₁₅ получают из металлического рения и теллура при температуре 800 °C [33]. В его структуре каждый из шести атомов рения кластерного ядра {Re₆Te₈}²⁺ дополнительно координирован апикальными атомами теллура, участвующими в образовании необычных спирановых лигандов Te₇ (Рисунок 6).



Рисунок 6. Строение Re₆Te₁₅

Для металлокластера Re_6 также возможно образование смешаннолигандных ядер, где в качестве внутренних лигандов одновременно выступают атомы галогенов и халькогенов. Например, соединения $Re_6Se_5Cl_8$ и $Re_6Se_6Cl_6$ были получены из Re, Se и $ReCl_5$ при температурах 800 и 850 °C соответственно с учетом необходимой стехиометрии [34]. Подробности строения подобных комплексов на основе халькогалогенидных кластерных ядер рения также представлены в ранее упомянутом обзоре [23].

Безусловно, твердотельный высокотемпературный синтез является не единственным методом получения октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Например, известны способы сборки таких ядер из кластеров с меньшей нуклеарностью [35-38]. Преимуществом данных методов можно считать более низкие температуры синтеза, однако широкого распространения они не получили, вероятно, ввиду необходимости предварительного синтеза исходных низконуклеарных кластерных комплексов.

Приведенные выше примеры использования высокотемпературного синтеза для получения октаэдрических кластеров молибдена и рения демонстрируют высокую эффективность этого метода. Получающиеся в рамках этого подхода полимеры используют в реакциях деполимеризации.

1.2.2. Реакции деполимеризации

Реакции деполимеризации – один из механизмов перехода от твердотельной химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения к растворной. В ходе этих реакций происходит «вырезание» кластерного ядра из ранее синтезированных полимерных соединений, при этом само ядро остается неизменным (Рисунок 7).



Рисунок 7. Схематичное изображение реакции деполимеризации кластерного полимера

Необходимо отметить, что деполимеризация неразрывно связана с замещением апикальных лигандов комплекса, поэтому часть таких примеров будет рассмотрена в следующем разделе литературного обзора.

Полимерные галогениды и халькогениды молибдена могут быть деполимеризованы несколькими способами. Хлорид молибдена Mo_6Cl_{12} может быть введен в реакцию с водным раствором галогенводородной кислоты HX (X = Cl, Br, I) для получения соответствующих анионных комплексов состава [{ Mo_6Cl_8 } X_6]²⁻. Противоионом при этом выступает катион гидроксония H₃O⁺ [39]. Нагревание смеси Mo_6X_{12} с соответствующим галогенидом цезия CsX (X = Cl, Br или I) при температурах 680–800 °C приводит к образованию [{ Mo_6X_8 } X_6]²⁻ [40, 41]. В результате реакции Mo_6I_{12} с галогенидом тетрабутиламмония (Bu₄N)X (Bu = бутил; X = F, Cl, Br или I) при кипячении в органических растворителях получаются соответствующие соли состава (Bu₄N)₂[{ Mo_6I_8 } X_6] [42]. Mo_6Se_8 может быть деполимеризован в расплаве цианида калия при температуре 650 °C с образованием кластерного аниона [{ Mo_6Se_8 }(CN)₆]⁷⁻ [43].

Полимерные халькогалогениды рения $\operatorname{Re}_6\operatorname{S}_8\operatorname{Br}_2$ и $\operatorname{Re}_6\operatorname{Se}_8\operatorname{Br}_2$ и теллурид $\operatorname{Re}_6\operatorname{Te}_{15}$ в расплаве цианида калия трансформируются в анионные водорастворимые комплексы $[{\operatorname{Re}}_6\operatorname{Q}_8](\operatorname{CN})_6]^{4-}$ [17, 44, 45]. Несколько позже была также продемонстрирована возможность деполимеризации $\operatorname{Re}_6\operatorname{S}_8\operatorname{Br}_2$ и $\operatorname{Re}_6\operatorname{Se}_8\operatorname{Br}_2$ в расплаве гидроксида калия при температурах 280 °C (для $\operatorname{Re}_6\operatorname{S}_8\operatorname{Br}_2$) и 200 °C (для $\operatorname{Re}_6\operatorname{Se}_8\operatorname{Br}_2$) [46]. В результате этой реакции образуются анионные гидроксокомплексы $[{\operatorname{Re}}_6\operatorname{Q}_8](\operatorname{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se). Кипячение полимерного $\operatorname{Cs}_4[{\operatorname{Re}}_6\operatorname{S}_8](\operatorname{CN})_4\operatorname{S}_{2/2}]$ в водном растворе, содержащем избыток КОН, приводит к образованию *транс*- $[{\operatorname{Re}}_6\operatorname{S}_8](\operatorname{CN})_4(\operatorname{OH})_2]^{4-}$ [47].

Приведенные выше примеры демонстрируют возможность синтеза ионных комплексов из предварительно синтезированных полимерных кластерных соединений. При этом, несмотря на

агрессивные условия, используемые в большинстве реакций, кластерное ядро остается нетронутым.

1.2.3. Замещение и модификация апикальных лигандов

К настоящему моменту библиотека работ, посвященных замещению или модификации апикальных лигандов октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, очень внушительна и продолжает неуклонно расти. За прошедшие 60 лет с момента начала активного развития кластерной химии было предложено множество синтетических подходов, направленных на изменения во внешнем лигандном окружении, и именно они позволили многократно увеличить число известных кластерных комплексов Мо и Re.

Среди октаэдрических кластеров молибдена наиболее удобными прекурсорами для модификации внешнего лигандного окружения можно считать уже упомянутые ранее галогенидные комплексы состава [$\{Mo_6Q_8\}X_6\}^{2-}$ (Q и X = Cl, Br и/или I) и их полимерные предшественники. Еще в 1965 году профессор Коттон с соавторами продемонстрировали возможность замещения хлоридных лигандов в соединении Mo₆Cl₁₂ на молекулы растворителей ДМФА (DMF) и ДМСО (DMSO) [48]. При этом было показано, что при добавлении к раствору AgClO₄ образуются комплексы состава [$\{Mo_6Cl_8\}(DMF)_6\}^{4+}$ и [$\{Mo_6Cl_8\}(DMSO)_6\}^{4+}$, в то время как в отсутствии соли серебра получающиеся в процессе деполимеризации молекулярные комплексы содержат только две молекулы растворителя в своем составе (Рисунок 8).

Использование солей серебра для замещения галогенидных лигандов в кластерных комплексах и по сей день остается одним из главных методов модификации лигандного окружения. Движущей силой этих реакций является образование нерастворимых галогенидов серебра, которые затем легко отделяются от растворимого продукта фильтрованием. Другие широко используемые в качестве стартовых соединений для проведения реакций замещения комплексы [$\{Mo_6Q_8\}(NO_3)_6\}^{2-}$ (Q = Cl, Br или I), содержащие лабильные NO_3^- лиганды, были получены путем взаимодействия соответствующих галогенидных комплексов [$\{Mo_6Q_8\}Q_6\}^{2-}$ с ацетоновым раствором нитрата серебра [49, 50]. Еще одним значимым примером использования солей серебра можно считать синтез большого числа карбоксилатных комплексов, содержащих в качестве апикальных лигандов анионы карбоновых кислот. Наиболее часто используемым ядром в таких превращениях является { Mo_6I_8 }⁴⁺, поскольку получающиеся комплексов состава [$\{Mo_6I_8\}L_6$]²⁻ (L = CH₃COO⁻, (CH₃)₃COO⁻, C₂F₅COO⁻, C₃F₇COO⁻, C₆H₅COO⁻, C₆F₅COO⁻ и др.) был получен из [$\{Mo_6I_8\}I_6$]²⁻ именно с использованием серебряных солей соответствующих карбоновых кислот [20].



Рисунок 8. Схема деполимеризации хлорида молибдена(II) с участием молекул растворителей ДМФА и ДМСО

Безусловно, реакции с солями серебра – не единственный способ замещения апикальных лигандов в галогенидных кластерных комплексах молибдена. Например, алкоксидные комплексы $[{Mo_6Q_8}(OR)_6]^{2-}$ (Q = Cl, Br; R = CH₃, C₂H₅) были получены кипячением Mo₆Cl₁₂ и Mo₆Br₁₂ в соответствующем спирте в присутствии метилата или этилата натрия [51]. Нагревание раствора (Bu₄N)₂[{Mo₆I₈}I₆] с избытком цианида натрия в сольвотермальных условиях в метаноле приводит к образованию смешаннолигандного комплекса [{Mo₆I₈}(CN)₄(OMe)₂]²⁻, при этом реакция в воде в аналогичных условиях – к образованию гомолептического комплекса [{Mo₆I₈}I₄(py)₂] получают выдерживанием (Bu₄N)₂[{Mo₆I₈}I₆] в пиридине в сольвотермальных условиях при 110 °C [53].

Долгое время в химии октаэдрических кластеров рения в качестве прекурсоров для проведения реакций замещения так же, как и в случае с молибденом, господствовали галогенидные комплексы состава $[{\text{Re}_6\text{Q}_8}X_6]^{3-/4-}$ (Q = S или Se, X = Cl, Br или I). Так, в 1997 году группой профессора Холма были опубликованы результаты изучения взаимодействия $[{\text{Re}_6\text{Se}_8}I_6]^{3-}$ с триэтилфосфином (PEt₃) [54]. В результате были получены и хроматографически разделены комплексы состава *mpanc*-[{Re₆Se₈}I₂(PEt₃)₄], *цис*-[{Re₆Se₈}I₂(PEt₃)₄] и [{Re₆Se₈}I(PEt₃)₅]⁺, а при добавлении большего избытка PEt₃ образовался комплексе [{Re₆Se₈}(PEt₃)₆]²⁺. В той же публикации авторы использовали соль серебра для замещения иодидных лигандов в полученных смешаннолигандных продуктах и исходном комплексе [{Re₆Se₈}I₆]³⁻. При взаимодействии указанных комплексов с AgBF₄ в растворе CH₂Cl₂/MeCN при

комнатной температуре образовались соединения, в которых молекула ацетонитрила занимала положение ушедшего иодидного лиганда: $[{Re_6Se_8}(MeCN)(PEt_3)_5]^+$, *цис*- $[{Re_6Se_8}(MeCN)_2(PEt_3)_4]$ и $[{Re_6Se_8}(MeCN)_6]^{2+}$. Чуть позже та же группа авторов, используя аналогичный подход, внедрила во внешнее лигандное окружение молекулы других растворителей [55]. В координационной химии широко известна высокая лабильность ацетонитрильных лигандов, и упомянутые выше комплексы не стали исключением. Они были успешно вовлечены в последующие превращения, демонстрирующие селективное замещение ацетонитрильных лигандов [22, 56, 57].

Примерно в то же время профессор Йосимура с соавторами представили цикл работ, демонстрирующих частичное замещение апикальных лигандов в комплексе [{Re₆S₈}Cl₆]³⁻ на молекулы N-гетероциклов [58, 59]. Описанный подход заключается в кипячении раствора соответствующего гетероцикла с исходным кластерным комплексом в ДМФА, и, в зависимости от времени выдерживания, образовывались *цис*- и *транс*-изомеры комплексов $[{Re_6S_8}Cl_4X_2]^{2-}$ 4,4'-бипиридин, 4-метилпиридин (X = пиразин, цианопиридин, пиридин, И 4-(диметиламино)пиридин) и oc-[{Re₆S₈}Cl₃X₃]⁻ (X = пиридин и 4,4'-бипиридин). Несколько позже группой российских ученых была опубликована серия работ, в которой галогенидные лиганды кластера замещались путем реакций в расплавах органических веществ. В частности, используя такой подход, им удалось получить комплексы с 3,5-диметилпиразолом, трифенилфосфином, трифениларсином, трифенилстибином, пиразином и 4-аминопиридином в качестве апикальных лигандов [18, 60-66].

В начале XXI века у халькогалогенидных комплексов рения появилась альтернатива – упомянутые в предыдущем разделе гексагидроксокомплексы [{ Re_6Q_8 }(OH)_6]⁴⁻ (Q = S или Se). На сегодняшний день целый ряд примеров демонстрирует возможность замещения апикальных гидроксолигандов в этих комплексах в водных растворах (Рисунок 9). Так, например, реакции с избытком азида натрия, муравьиной или уксусной кислоты уже при комнатной температуре приводят к полному замещению OH⁻ лигандов на азид-, формиат- или ацетат-ионы соответственно [67-69]. Реакции в кипящих водных растворах, в свою очередь, могут приводить как к полной, так и частичной трансформации лигандного окружения. В результате взаимодействия [{ Re_6Q_8 }(OH)₆]⁴⁻ (Q = S, Se) с избытком сульфита натрия в кипящем водном растворе образуются комплексы [{ Re_6Q_8 }(SO₃)₆]¹⁰⁻, с нетипичным для октаэдрических кластеров высоким отрицательным зарядом [70]. В то же время кипячение водных растворов гидроксолигандов и образованию смешаннолигандных *трансс*-комплексов [{ Re_6S_8 }(CN)₂(OH)₄]⁴⁻ и [{ Re_6S_8 }(CN)₄(OH)₂]⁴⁻ [71, 72]. Ряд реакций гидроксокомплексов с N-гетероциклами в водных растворах также приводит лишь к частичному замещению апикальных лигандов [73, 74] (Рисунок 9). Например, в работе [73] описано взаимодействие [$\{Re_6Q_8\}(OH)_6\}^{4-}$ (Q = S, Se) с 4-(*трет*-бутил)пиридином (TBP), приводящее к образованию нейтральных комплексов [$\{Re_6Q_8\}(OH)_2(TBP)_4$]. Однако, стоит отметить, что в расплаве 1,2,3-бензотриазола OH-лиганды в комплексах [$\{Re_6Q_8\}(OH)_6\}^{4-}$ (Q = S, Se) полностью замещаются на гетероцикл [75].



Рисунок 9. Примеры реакций замещения апикальных лигандов в комплексах [{Re₆Q₈}(OH)₆]⁴⁻, протекающих в водных растворах

В литературе описан также ряд примеров, демонстрирующих трансформацию апикальных лигандов, происходящую без их замещения. Например, комплексы, содержащие в своем составе

апикальный азидный лиганд, могут вступать в реакции циклоприсоединения, что было показано на примерах реакций $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_5(N_3)]^+$ и *цис*- $[{Re_6Se_8}(PEt_3)_4(N_3)_2]$ с диметилацетилендикарбоксилатом (ДМАД) и $[{Mo_6I_8}(N_3)_6]^{2-}$ с ДМАД, метилпропиалатом, бензонитрилом и его фторированным производным [76-78]. Цианидные лиганды комплексов $[{Re_6Q_8}(CN)_6]^{4-}$ (Q = S, Se или Te) могут быть трансформированы путем взаимодействия с сильными алкилирующим агентами, такими как (Me₃O)BF₄ или CF₃SO₃CH₃. В результате образуются изоцианидные комплексы [{Re₆Q_8}(CH₃NC)₆]²⁺ [79].

Приведенные выше примеры демонстрируют лишь часть из того разнообразия реакций, которые могут быть применены для модификации внешнего лигандного окружения октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Учитывая число доступных потенциальных лигандов и современные обширные синтетические возможности, нет сомнений, что количество публикаций, затрагивающих эту тему, будет продолжать свой неуклонный рост.

В завершении этого раздела необходимо упомянуть, что и внутренние лиганды, входящие в состав кластерного ядра, могут быть подвергнуты замещению, хотя число работ, посвященных таким превращениям, несравнимо меньше. Мы не будем подробно останавливаться на этой части химии кластеров молибдена и рения, отсылая к достаточно подробному обзору по этой теме [19].

1.2.4. Замена противоиона

Большинство октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения несут на себе определенный заряд, вклад в который вносят положительный заряд кластерного ядра и заряд апикальных лигандов (он может быть отрицательным или нейтральным). Чаще всего встречаются комплексы с отрицательным зарядом, реже – нейтральные или положительно заряженные. Заряд в конечном итоге должен быть компенсирован соответствующим противоионом, что открывает доступ для дополнительных возможностей модификации структурных и физико-химических свойств кластерных соединений. Как правило, такие реакции проводят смешиванием растворов кластерного комплекса и желаемого противоиона, что в некоторых случаях приводит к осаждению вновь образовавшейся соли.

Например, растворы солей, содержащих катионы Bu_4N^+ и PPh₄⁺, смешивают с водными растворами анионных кластерных комплексов для того, чтобы, с одной стороны, понизить их растворимость в воде, а с другой – увеличить растворимость в органических растворителях. Такой подход удобен для очистки целевых продуктов реакций от примесей и их последующей кристаллизации [12, 52, 80]. Кроме того, перевод образующихся солей в органические растворители позволяет использовать их в реакциях лигандного обмена, требующих проведения в органической среде. Помимо этого, для улучшения процессов кристаллизации нередко катионы

щелочных металлов Na⁺ и K⁺ в солях кластерных комплексов заменяют на более крупный Cs⁺ [17, 45, 81]. Для катионных кластерных комплексов наиболее часто используемыми для тех же целей анионами можно назвать BF_4^- и PF_6^- .

Противоионы могут выступать как связующие блоки для построения каркасов с участием кластерных комплексов. Так, обширный цикл работ был посвящен объединению гексацианидных комплексов $[{\text{Re}_6Q_8}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Q = S, Se или Te) с катионами различных переходных и постпереходных металлов [82-84]. Получающиеся в результате координационные полимеры различной размерности обладают уникальными структурными особенностями. В качестве еще одного примера можно привести объединение цианидных кластерных комплексов рения с органическим поликатионом, содержащим центры, доступные для образования водородных связей, что привело к образованию каркаса, построенного на основе водородных взаимодействий между этими центрами [85].

Использование анионной природы ряда комплексов молибдена и рения позволило объединить их с про-мезогенными органическими катионами для получения жидкокристаллических гибридов, большинство из которых – смектики. Подробный обзор, посвященный таким соединениям, был опубликован в 2016 году [21].

В рамках экспериментальной части диссертационной работы мы также представим несколько примеров объединения анионных кластерных комплексов с функциональными органическими катионами для построения супрамолекулярных ансамблей или модификации фотолюминесцентных свойств.

Подводя промежуточный итог, необходимо отметить, что число возможных способов синтеза новых октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения не ограничивается приведенными выше примерами. Однако, мы постарались отразить наиболее традиционные и устоявшиеся подходы. Кластерная химия на сегодняшний день является активно развивающейся областью, поэтому не исключено, что вскоре будут предложены новые способы получения и модификации кластерных соединений.

1.3. Люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов

Одним из уникальных свойств октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения является их яркая люминесценция в красной и ближней инфракрасной областях спектра. Во многом именно наличие этой особенности определяет высокий интерес к этому классу соединений и открывает широкий набор возможностей для их практического применения. Основными характеристиками кластерной эмиссии можно считать:

а) люминесценцию как в растворах, так и в твердом теле;

б) возможность возбуждения светом с длиной волны вплоть до ~550 нм,
 электрическим током и рентгеновским излучением;

в) широкий профиль спектра эмиссии с максимумом (λ_{эм}) в районе 650–800 нм
 (Рисунок 10);

г) микросекундные времена жизни (τ_{3M} , от единиц до нескольких сотен микросекунд);

д) широкий диапазон квантовых выходов (Φ_{3M} , вплоть до 100%);

е) генерацию синглетного кислорода в процессе эмиссии.

Галогенидные комплексы молибдена, как правило, проявляют более высокие показатели люминесценции (квантовые выходы и времена жизни) по сравнению с халькогенидными комплексами рения.

На сегодняшний день в литературе описано множество примеров люминесцентных кластерных комплексов молибдена и рения, и ниже мы рассмотрим некоторые из них.



Рисунок 10. Типичные спектры эмиссии комплексов на основе ядер ${Mo_6I_8}^{4+}$ (красная линия) и ${Re_6Q_8}^{2+}$ (Q = S или Se, черная линия)

1.3.1. Люминесцентные свойства кластерных комплексов молибдена

Галогенидные кластерные комплексы молибдена [$\{Mo_6Q_8\}Q_6\}^{2-}$ (Q = Cl, Br или I) стали исторически первыми октаэдрическими кластерами, для которых были изучены люминесцентные свойства. В 1981 году группа профессора Грэя представила первые данные для комплекса [$\{Mo_6Cl_8\}Cl_6\}^{2-}$, а чуть позднее появилась информация и для других галогенидных комплексов [86-88]. С тех пор несколько разных научных групп публиковали результаты своих исследований люминесцентных свойств этих соединений. В Таблицах 1 и 2 представлены обобщенные данные с ссылками на соответствующие статьи.

Изучение галогенидных комплексов позволило сделать несколько обобщений, справедливых для большинства октаэдрических кластерных комплексов молибдена, и глубже

26

погрузиться в понимание природы их возбужденного состояния. Данные в приведенных ниже таблицах указывают на подобие фотолюминесцентных характеристик комплексов [$\{Mo_6Q_8\}Q_6\}^{2-}$ (Q = Cl, Br или I), несмотря на значительную разницу в лигандном окружении. В ряду $\{Mo_6Cl_8\}^{4+}-\{Mo_6Br_8\}^{4+}-\{Mo_6I_8\}^{4+}$ наблюдается лишь незначительный гипсохромный сдвиг максимума эмиссии при переходе к более тяжелому кластерному ядру, одновременно с некоторым падением квантовых выходов и времен жизни. Такое подобие свидетельствует о локализации эмиссионного возбужденного состояния на металлокластере Mo₆.

Таблица 1. Люминесцентные характеристики галогенидных комплексов молибдена $[{Mo_6Q_8}Q_6]^{2-}$ (Q = Cl, Br или I) в растворах. Значения приведены для деаэрированных растворителей при комнатной температуре

Растворитель λ _{эм} / нм		<i>т</i> _{эм} ∕ мкс	Ф _{эм}	
	Комплекс [${Mo_6Cl_8}Cl_6]^{2-}$		
ацетонитрил	744 [92] 748 [93] 760 [86] 765 [94] 805 [87]	180 [86-88, 92, 94] 205 [93]	0,04 [86] 0,15 [92] 0,19 [87, 88, 93, 94]	
ДМФА	765 [94]	81,9 [94]	0,099 [94]	
метанол	765 [94]	30 [94]	0,038 [94]	
H ₂ O (6M HCl)	760 [86]	13,5 [94]	0,005 [86]	
	765 [94]	20 [86]	0,017 [94]	
	Комплекс [{M06Br8}Br6] ²⁻		
757 [92] 775 [86] 778 [93] 825 [87]		110 [88] 130 [87] 135 [92] 150 [93]	0,13 [92] 0,14 [93] 0,23 [87, 88]	
Комплекс [{M06I8}I6] ²⁻				
ацетонитрил	730 [92, 95] 738 [93, 96]	65 [95] 83 [96] 84 [88] 90 [92] 95 [93]	0,10 [96] 0,11 [93] 0,12 [92, 95] 0,16 [88]	

Таблица 2. Люминесцентные характеристики бутиламмонийных солей галогенидных комплексов молибдена $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Q_8\}Q_6]$ (Q = Cl, Br или I) в твердом теле при комнатной температуре

Соединение	λ _{эм} / нм	τ _{эм} / мкс (А / %)	Фэм
(Bu4N)2[{Mo6Cl8}Cl6]	728 [97]	120 [86]	
	750 [98]	127 [98]	0 15 [98]
	758 [93]	130 [93]	0,19 [93]
	760 [86]	280 [97]	0,20 [75]
	805 [87]	200 [37]	
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}Br_6]$	700 [99]	66 7 [99]	
	717 [100]	72 [100]	0.15 [93]
	773 [93]	85 [93]	0,20 [70]
	830 [87]	00 [70]	
(Bu4N)2[{M06I8}I6]	727 [96]	19 [95]	0.10 [96]
	734 [95]	18 (55), 67 (45) [96]	0.13 [93]
	735 [93]	50 [93]	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,

Изучение люминесцентных свойств октаэдрических кластеров молибдена неразрывно связано с процессами тушения возбужденного электронного состояния комплексов молекулярным кислородом, в результате которых образуются высокореакционные кислородные производные (синглетный кислород, супероксид-анион) [101]. Присутствие даже незначительных следов О2 в изучаемом растворе, как правило, приводит к заметному понижению квантовых выходов и времен жизни фосфоресценции, вследствие чего для корректного определения фотофизических характеристик изучаемых растворов комплексов требуется их тщательная деаэрация. Добиваются этого в основном либо за счет пропускания инертного газа сквозь раствор в течение 20-40 минут, либо несколько раз осуществляя последовательность замораживание-вакуумирование-оттаивание раствора, во время которой образец (раствор) последовательно замораживается в жидком азоте, вакуумируется, продувается инертным газом и размораживается.

Кроме того, на люминесцентные свойства комплексов может оказывать влияние и ряд других факторов. В Таблице 1 представлены данные, описанные в работе [94], для комплекса [{Mo₆Cl₈}Cl₆]²⁻ в различных растворителях: ацетонитриле, ДМФА, метаноле и в растворе соляной кислоты. При переходе из ацетонитрильного раствора в другие растворители наблюдается существенное падение квантового выхода и времени жизни комплекса. При этом авторы работы отмечают, что, в случае ДМФА и метанола, такое поведение, вероятно, вызвано

фотоиндуцируемым замещением апикальных лигандов комплекса на молекулы растворителя, что подтверждается изменением спектров эмиссии при длительном облучении. При изучении люминесценции кластерных комплексов в твердом теле влияние также могут оказывать дополнительные безызлучательные механизмы релаксации, отсутствующие в растворах.

Для того чтобы продемонстрировать разнообразие известных на сегодняшний день комплексов молибдена с галогенидными кластерными ядрами, для которых изучены люминесцентные свойства, мы объединили данные в таблицах, разделив их по типу лигандов. В Таблице 3 приведены данные для комплексов с неорганическими апикальными лигандами.

Для комплексов с неорганическими апикальными лигандами наблюдается увеличение квантовых выходов и времен жизни в ряду ядер { Mo_6Cl_8 }⁴⁺ < { Mo_6Br_8 }⁴⁺ < { Mo_6I_8 }⁴⁺, одновременно с гипсохромным сдвигом максимумов эмиссии. В 2018 году группа профессора Китамуры, изучая температурную зависимость фотолюминесценции смешанногалогенидных комплексов молибдена [{ Mo_6Q_8 }X₆]²⁻ (Q, X = Cl, Br или I; но Q \neq X), обосновала взаимосвязь люминесцентных свойств кластера и порядкового номера лиганда Q [102]. Согласно предложенной ими модели, уровни T_{1u}, T_{2u} и E_u расщепляются на четыре спиновых подуровня $\Phi_1-\Phi_4$ (Рисунок 11). При переходе к более тяжелому атому Q наблюдается существенное увеличение разницы ΔE_{13} и ΔE_{14} , что приводит к уменьшению вклада высших подуровней Φ_3 и Φ_4 в эмиссию и, как следствие, к изменению люминесцентных характеристик.

Значительное влияние растворителя на люминесцентные свойства было продемонстрировано в работе [105] для комплексов [$\{Mo_6I_8\}(N_3)_6\}^{2-}$ и [$\{Mo_6I_8\}(NCS)_6\}^{2-}$: при переходе из водного раствора в раствор D₂O наблюдается существенный рост времени жизни комплексов (Таблица 3). Авторы объясняют такой эффект отсутствием водородных связей в дейтерированном растворителе, которые в обычной воде могут являться причиной дополнительных механизмов безызлучательный релаксации.

Таблица 3. Люминесцентные характеристики октаэдрических кластерных комплексов молибдена с неорганическими апикальными лигандами при комнатной температуре. Данные для комплексов [$\{Mo_6X_8\}X_6\}^{2-}$ (X = Cl, Br или I) см. в Таблицах 1-2

Образец	λ _{эм} / нм	τ _{эм} / мкс (А / %)	${I\!\!\!\!/}_{_{ m 2M}}$			
B PACTBOPE						
(значения приведены для деаэрированных растворителей)						
Ядро {Mo ₆ Cl ₈ } ⁴⁺						
[{Mo ₆ Cl ₈ }Br ₆] ²⁻ ацетонитрил	787 [93]	170 [93]	0,14 [93]			
[{Mo ₆ Cl ₈ }I ₆] ²⁻ ацетонитрил	813 [93]	100 [93]	0,09 [93]			
[{Mo ₆ Cl ₈ }(N ₃) ₆] ²⁻ ацетонитрил	765 [103]	34,4 (8); 2,6 (92) [103]	0,01 [103]			
Ядро {Mo ₆ Br ₈ } ⁴⁺						
[{Mo ₆ Br ₈ }Cl ₆] ²⁻ ацетонитрил	747 [93]	220 [93]	0,22 [93]			
[{Mo ₆ Br ₈ }I ₆] ²⁻ ацетонитрил	812 [93]	85 [93]	0,09 [93]			
$[{Mo_6Br_8}(NCO)_6]^{2-}$ CH ₂ Cl ₂	664 [104]	_	_			
$\frac{[\{Mo_6Br_8\}(SCN)_6]^{2-}}{CH_2Cl_2}$	682 [104]	_	_			
[{Mo ₆ Br ₈ }(N ₃) ₆] ²⁻ ацетонитрил	735 [103]	167 [103] 0,07 [103]				
Ядро {Mo ₆ I ₈ } ⁴⁺						
[{Mo ₆ I ₈ }Cl ₆] ²⁻ ацетонитрил	705 [93]	300 [93]	0,47 [93]			
[{Mo ₆ I ₈ }Br ₆] ²⁻ ацетонитрил	713 [93]	205 [93]	0,23 [93]			
[{Mo ₆ I ₈ }(NO ₃) ₆] ²⁻ ацетонитрил	669 [50]	185 [50]	0,25 [50]			

Таблица 3. Продолжение. Люминесцентные характеристики октаэдрических кластерных комплексов молибдена с неорганическими апикальными лигандами при комнатной температуре. Данные для комплексов [{Mo₆X₈}X₆]^{2–} (X = Cl, Br или I) см. в Таблицах 1-2

Образец	λ _{эм} / нм	τ _{эм} / мкс (А / %)	${I\!\!\!\!/}_{{}_{{ m 3M}}}$	
$[\{Mo_6I_8\}(N_3)_6]^{2-}$	697 [105]	108 (в H ₂ O) [105]	0 202 [105]	
H_2O	087 [103]	402 (в D ₂ O) [105]	0,202 [105]	
$[{Mo_6I_8}(N_3)_6]^{2-}$	716 [103]	225 [103]	0.32 [103]	
ацетонитрил	/10[105]	225 [105]	0,32 [103]	
$[{Mo_6I_8}(NCS)_6]^{2-}$	672 [105]	38 (в H ₂ O) [105]	0.074 [105]	
H ₂ O	072 [105]	273 (в D ₂ O) [105]	0,074 [105]	
$[{Mo_6I_8}(CN)_6]^{2-}$	695 [52]	162 [52]	0.02 [52]	
ацетонитрил	083 [32]	102 [32]	0,02 [32]	
	В ТВЕРДО	М ТЕЛЕ		
Ядро {M06Cl8} ⁴⁺				
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}Br_6]$	778 [93]	105 [93]	0,17 [93]	
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}I_6]$	810 [93]	55 [93]	0,08 [93]	
	765 [102]	27,3 (34); 10,1 (66)	0.02 [102]	
$(\text{Du}_{41}^{1}\text{v}_{21}^{1}\text{v}_{106}^{1}\text{C}_{18}^{1})(1^{3})_{6}^{3}$	705 [105]	[103]	0,02 [105]	
Ядро {M06Br8} ⁴⁺				
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}F_6]$	745 [106]	-	_	
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}Cl_6]$	742 [93]	115 [93]	0,21 [93]	
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}I_6]$	812 [93]	50 [93]	0,10 [93]	
$(\mathbf{B}\mathbf{u},\mathbf{N}) = [\{\mathbf{M}\mathbf{o},\mathbf{B}\mathbf{r}_{0}\}(\mathbf{N}\mathbf{o})\}$	725 [103]	133 (38); 32,9 (62)	0 11 [103]	
	725 [105]	[103]	0,11 [105]	
Ядро {M06I8} ⁴⁺				
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}Cl_6]$	707 [93]	170 [93]	0,57 [93]	
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}Br_6]$	713 [93]	130 [93]	0,24 [93]	
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$	666 [50]	93 (70), 26 (30) [50]	0,26 [50]	
$(Bu_4N)_2[{Mo_6I_8}(NCS)_6]$	690 [107]	82 [107]	_	
$(Bu_{1}N) = \{M_{0}, I_{0}\} (N_{0}) = 1$	716 [103]	99,2 (33), 26,7 (67)	0.21 [103]	
(Bu41N)2[{1V10618}(1N3)6]	/10[103]	[103]	0,21 [103]	
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NCO)_6]$	712 [108]	187 [108]	_	



Рисунок 11. Модель четырех спиновых подуровней из работы [102]

На сегодняшний день бесспорное лидерство в рамках изучения фотолюминесцентных свойств принадлежит комплексам с карбоксилатными апикальными лигандами. Их разнообразие представлено в Таблице 4.

Таблица 4. Люминесцентные характеристики октаэдрических кластерных комплексов молибдена с карбоксилатными апикальными лигандами при комнатной температуре

Образец	λ _{эм} / нм	<i>т</i> эм ∕ мкс (А / %)	${I\!\!\!\!/}_{{}_{{ m SM}}}$		
В РАСТВОРЕ					
(значения приведены для д	цеаэрированны	х растворителей)			
Ядро {Mo ₆ Cl ₈ } ⁴⁺					
[{Mo ₆ Cl ₈ }(C ₃ F ₇ COO) ₆] ²⁻ ацетонитрил	745 [109]	1,7; 0,4 [109]	<0,01 [109]		
[{Mo ₆ Cl ₈ }(CF ₃ COO) ₆] ²⁻ ацетонитрил	672 [92]	290 [92]	0,008 [92]		
Ядро {Mo ₆ Br ₈ } ⁴⁺					
[{Mo ₆ Br ₈ }((CH ₃) ₃ CCOO) ₆] ²⁻ ацетон	745 [110]	50 [110]	0,02 [110]		
[{Mo ₆ Br ₈ }(CH ₃ COO) ₆] ²⁻ ацетон	740 [110]	50 [110]	0,03 [110]		
[{Mo ₆ Br ₈ }(C ₆ H ₅ COO) ₆] ²⁻ ацетон	735 [110]	80 [110]	0,06 [110]		

Образец	λ _{эм} / нм	<i>τ</i> _{эм} / мкс (А / %)	${I\!\!\!\!/}_{{}_{{ m 3M}}}$
[{Mo ₆ Br ₈ }(3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ COO) ₆] ²⁻ ацетон	739 [110]	50 [110]	0,03 [110]
[{Mo ₆ Br ₈ }(3,5-(NO ₃) ₂ -C ₆ H ₃ COO) ₆] ²⁻ ацетонитрил	705 [111]	64 [111]	0,048 [111]
[{Mo ₆ Br ₈ }(4-(NO ₃)-C ₆ H ₄ COO) ₆] ²⁻ ацетонитрил	708 [111]	112 [111]	0,066 [111]
[{Mo ₆ Br ₈ }(4-(CN)-C ₆ H ₄ COO) ₆] ²⁻ ацетонитрил	710 [111]	149 [111]	0,086 [111]
[{Mo ₆ Br ₈ }(3,5-(OMe) ₂ -C ₆ H ₃ COO) ₆] ²⁻ ацетонитрил	715 [111]	60 [111]	0,040 [111]
[{Mo ₆ Br ₈ }(4-(OMe)-C ₆ H ₄ COO) ₆] ²⁻ ацетонитрил	717 [111]	48 [111]	0,023 [111]
[{Mo ₆ Br ₈ }((C ₁₀ H ₇ COO) ₆] ²⁻ ацетон C ₁₀ H ₇ COO = α-нафтоат	735 [110]	50 [110]	0,03 [110]
[{Mo ₆ Br ₈ }(C4H ₃ OCOO) ₆] ²⁻ ацетон C4H ₃ OCOO = 2-фуранкарбоксилат	734 [110]	150 [110]	0,09 [110]
[{Mo ₆ Br ₈ }(Py-3-COO) ₆] ²⁻ ацетонитрил Py-3-COO = пиридин-3-карбоксилат	711 [112]	64 [112]	0,008 [112]
[{Mo ₆ Br ₈ }(Py-4-COO) ₆] ²⁻ ацетонитрил Py-4-COO = пиридин-4-карбоксилат	711 [112]	85 [112]	0,012 [112]
[{Mo ₆ Br ₈ }(C ₃ F ₇ COO) ₆] ²⁻ ацетонитрил	715 [109]	370 [109]	0,36 [109]
[{Mo ₆ Br ₈ }(C ₃ F ₇ COO) ₆] ²⁻ ацетон	727 [110]	390 [110]	0,26 [110]
[{Mo ₆ Br ₈ }(CF ₃ COO) ₆] ²⁻ ацетонитрил	708 [92]	335 [92]	0,30 [92]

Таблица 4. Продолжение. Люминесцентные характеристики октаэдрических кластерных комплексов молибдена с карбоксилатными апикальными лигандами при комнатной температуре

Образец	λ _{эм} / нм	τ _{эм} / мкс (А / %)	${I\!\!\!\!/}_{}_{{\scriptscriptstyle {\rm JM}}}$
[{Mo ₆ Br ₈ }(CF ₃ COO) ₆] ²⁻ ацетон	728 [110]	350 [110]	0,23 [110]
$[{Mo_6Br_8}(C_6F_5COO)_6]^{2-}$	727 [110]	360 [110]	0.24 [110]
ацетон]	•,= • [•]
Ядро {Мо ₆ I ₈ } ⁴⁺			
$[{Mo_6I_8}(CH_3COO)_6]^{2-}$	705 [113]	288 [113]	0 48 [113]
ацетонитрил	,00 [110]	200 [110]	0,10[110]
$[{Mo_6I_8}(CH_3COO)_6]^{2-}$	710 [110]	270 [110]	0.38 [110]
ацетон	,10[110]	270 [110]	0,50 [110]
Образец	λ _{эм} / нм	<i>τ</i> _{эм} / мкс (А / %)	${I\!\!\!\!/}_{_{ m 2M}}$
$[{Mo_6I_8}((CH_3)_3CCOO)_6]^{2-}$	711 [113]	285 [113]	0.51 [113]
ацетонитрил			.,
$[{Mo_6I_8}((CH_3)_3CCOO)_6]^{2-}$	716 [110]	270 [110]	0.35 [110]
ацетон			· L J
$[{Mo_6I_8}(C_6H_5COO)_6]^{2-}$	702 [113]	299 [113]	0,62 [113]
ацетонитрил			
$[{Mo_6I_8}(C_6H_5COO)_6]^{2-}$	706 [110]	280 [110]	0,42 [110]
ацетон			
$[{Mo_6I_8}(3,5-(CH_3)-C_6H_3COO)_6]^{2-}$	708 [110]	280 [110]	0,42 [110]
ацетон			
$[{Mo_6I_8}(C_4H_3OCOO)_6]^{2-}$			
ацетонитрил	696 [113]	283 [113]	0,58 [113]
$C_4H_3OCOO = 2-фуранкарбоксилат$			
$[{Mo618}(C4H_3OCOO)_6]^{2-}$		000 51103	0.4651101
ацетон	705 [110]	290 [110]	0,46 [110]
$C_4H_3OCOO = 2-фуранкарбоксилат$			
$[{Mo_{6}I_{8}}(C_{10}H_{7}COO)_{6}]^{2^{-1}}$	701 [110]	207 [112]	0 50 51123
ацетонитрил	/01 [113]	297 [113]	0,59 [113]
$C_{10}H_7COO = \alpha$ -нафтоат			

Таблица 4. Продолжение. Люминесцентные характеристики октаэдрических кластерных комплексов молибдена с карбоксилатными апикальными лигандами при комнатной температуре

Образец	λ _{эм} / нм	<i>τ</i> _{эм} / мкс (А / %)	${I\!\!\!\!D}_{{}_{{ m 3M}}}$
$[{Mo_6I_8}(C_{10}H_7COO)_6]^{2-}$			
ацетон	705 [110]	290 [110]	0,45 [110]
$C_{10}H_7COO = \alpha$ -нафтоат			
[{Mo ₆ I ₈ }(1-ООС-1,2-клозо-С ₂ B ₁₀ H ₁₁) ₆] ²⁻	685 [114]	320 [114]	0 73 [114]
ацетонитрил	005 [114]	520 [114]	0,75 [114]
[{Mo ₆ I ₈ }(1-ООС-1,7-клозо-С ₂ B ₁₀ H ₁₁) ₆] ²⁻	685 [114]	320 [114]	0.93 [114]
ацетонитрил	000 [111]	520 [111]	0,95 [111]
[{Mo6I8}(1-ООС-1,12-клозо-С2В10H11)6] ²⁻	685 [114]	330 [114]	0 77 [114]
ацетонитрил	000 [111]	550[111]	0,77 [111]
$[{Mo_6I_8}(C_{16}H_9COO)_6]^{2-}$			
ΤΓΦ	698 [115]	210 [115]	0,60 [115]
C ₁₆ H ₉ = пирен			
$[{Mo_6I_8}(C_{14}H_9COO)_6]^{2-}$			
ΤΓΦ	700 [115]	1200 [115]	0,02 [115]
$C_{14}H_9 = $ антрацен			
$[{Mo_6I_8}(C_{10}H_{15}COO)_6]^{2-}$			
ΤΓΦ	710 [116]	225 [116]	0,76 [116]
$C_{10}H_{15} =$ адамантан			
$[{Mo_6I_8}(OOC-C_4H_8-PPh_3)_6]^{4+}$	700 [117]	119 [117]	0 24 [117]
H ₂ O	,00[11,]	,[,]	0,21[117]
$[{Mo_6I_8}(OOC-C_5H_4N-CH_3)_6]^{4+}$	685 [117]	22 [117]	0.01 [117]
H ₂ O	000 [117]	[11,]	0,01[117]
[{Mo ₆ I ₈ }(4'-карбоксибензо-15-краун-5) ₆] ²⁻	710 [118]	231 [118]	0.71 [118]
ДМСО	,10[110]	251[110]	0,71[110]
[{Mo ₆ I ₈ }(холат) ₆] ²⁻	705 [118]	221 [118]	0.64 [118]
ДМСО	,00 [110]	221[110]	0,01[110]
[{Mo ₆ I ₈ }(2-[2-			
(метоксиэтокси)этокси]ацетат) ₆] ²⁻	700 [119]	232 [119]	0,71 [119]
ДМСО			
$[{Mo_6I_8}(C_3F_7COO)_2]^{2-}$	668 [109,	303 [109]	0,59 [109]
ацетонитрил	113]	359 [113]	0,60 [113]

Таблица 4. Продолжение. Люминесцентные характеристики октаэдрических кластерных комплексов молибдена с карбоксилатными апикальными лигандами при комнатной температуре

Образец	λ _{эм} / нм	$ au_{ m 3M}$ / мкс (A / %)	Ф _{эм}
[{Mo ₆ I ₈ }(C ₃ F ₇ COO) ₂] ²⁻ ацетон	675 [110]	340 [110]	0,64 [110]
[{Mo ₆ I ₈ }(C ₂ F ₅ COO) ₆] ²⁻ ацетонитрил	668 [113]	353 [113]	0,73 [113]
$[{Mo_6I_8}(CF_3COO)_6]^{2-}$	673 [95]	182 [95]	1,0 [95]
ацетонитрил	668 [113]	333 [113]	0,67 [113]
[{Mo ₆ I ₈ }(CF ₃ COO) ₆] ²⁻ ацетон	678 [110]	330 [110]	0,60 [110]
[{Mo ₆ I ₈ }(C ₆ F ₅ COO) ₆] ²⁻ ацетон	686 [110]	320 [110]	0,56 [110]
B TBEI	РДОМ ТЕЛЕ		
Ядро {Mo ₆ Cl ₈ } ⁴⁺			
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}(CH_2=CHCOO)]$	706 [97]	260 [97]	_
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}(CF_3COO)_6]$	713 [92, 97]	300 [92, 97]	_
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Cl_8\}(C_3F_7COO)_6]$	730 [109]	124; 36 [109]	0,08 [109]
Ядро {Mo ₆ Br ₈ } ⁴⁺			
$(Bu_4N)_2[{Mo_6Br_8}(CH=C-COO)_6]$	680 [120]	225 [120]	0,14 [120]
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}(C_3F_7COO)_6]$	700 [109]	206 [109]	0,23 [109]
Ядро {Мо ₆ I ₈ } ⁴⁺			
(Bu4N)2[{Mo6I8}(C3F7COO)6]	659 [109, 113]	150 [109] 166 (64); 124 (36) [113]	0,36[109, 113]
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$	661 [113]	133 (57); 47 (43) [113]	0,32 [113]
$Cs_{2}[\{Mo_{6}I_{8}\}(C_{2}F_{5}COO)_{6}]$	650 [121]	8,1; 76 [122] 35 (48); 116 (52) [123]	0,193 [122] 0,35 [121, 123]
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CF_3COO)_6]$	670 [95] 667 [113]	215 [95] 52 (55); 29 (45) [113]	0,13 [113]
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(CH_3COO)_6]$	699 [113]	122 (44); 35 (56) [113]	0,18 [113]

Таблица 4. Продолжение. Люминесцентные характеристики октаэдрических кластерных комплексов молибдена с карбоксилатными апикальными лигандами при комнатной температуре
Образец	λ _{эм} / нм	<i>τ</i> _{эм} / мкс (А / %)	${I\!\!\!\!/}_{ m SM}$	
$(Bu_4N)_2[M_{OC}I_2](CH_2)_2CCOO)_2]$	704 [113]	80 (37); 24 (63)	0 16 [113]	
	/04[115]	0,10[115]		
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(C_4H_3OCOO)_6]$	696 [113]	149 (69); 43 (31)	0,34 [113]	
С4H3OCOO = 2-фуранкарбоксилат	090[115]	[113]		
(BuyN) [MorIel(CrHrCOO)] · 2CH2Ch	698 [113]	128 (40); 50 (60)	0,30 [113]	
	070 [115]	[113]		
$(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(C_{10}H_7COO)_6]$	704 [113]	139 (44); 40 (56)	0 18 [113]	
$C_{10}H_7COO = \alpha$ -нафтоат	/0+[113]	[113]	0,10 [115]	

Таблица 4. Продолжение. Люминесцентные характеристики октаэдрических кластерных комплексов молибдена с карбоксилатными апикальными лигандами при комнатной температуре

Работой, положившей начало активному изучению кластерных комплексов молибдена с карбоксилатными апикальными лигандами, можно считать статью, опубликованную в 2011 году профессором Соколовым с соавторами [109]. В этой работе были описаны методики синтеза и фотофизические характеристики комплексов $[{Mo_6Q_8}(C_3F_7COO)_6]^{2-}$ (Q = Cl, Br или I). Оказалось, что внедрение перфторированного производного бутановой кислоты во внешнюю лигандную сферу комплекса приводит к существенному увеличению времени жизни и квантового выхода для комплексов с бромидным и иодидным кластерным ядром. Например, значение квантового выхода для комплекса $[{Mo_6I_8}(C_3F_7COO)_6]^{2-}$ в деаэрированном ацетонитрильном растворе достигает 59%, что на момент публикации оказалось самым высоким из известных значений для октаэдрических комплексов молибдена. Позднее группе профессора Соколова также удалось выявить зависимость фотофизических характеристик комплексов [{Mo₆I₈}L₆]²⁻ от природы соответствующей карбоновой кислоты, выступающей в качестве лиганда [113]. Авторы продемонстрировали наличие линейной корреляции между энергией, квантовым выходом и временем жизни эмиссии комплексов и значением показателя кислотности кислоты (pK_a) (Рисунок 12). Позднее эта работа была дополнена исследованием группы японских ученых, расширивших число используемых карбоновых кислот и продемонстрировавших аналогичную линейную корреляцию свойств для комплексов молибдена с бромидным кластерным ядром [110]. Благодаря обнаруженным зависимостям, можно еще на этапе планирования синтеза предсказывать приблизительный диапазон значений фотофизических характеристик кластерного комплекса в зависимости от природы выбранной карбоновой кислоты, анион которой предполагается координировать к кластерному ядру.

На сегодняшний день наивысшее значение квантового выхода среди всего семейства октаэдрических кластерных комплексов, равное 100%, принадлежит комплексу

 $[{Mo_6I_8}(CF_3COO)_6]^{2-}$, описанному в работе [95]. Однако, в более поздних публикациях значение $\Phi_{_{3M}}$ этого комплекса было уточнено до 67%. Такое различие, вероятно, связано с методикой определения, поскольку в указанной работе квантовый выход рассчитывался относительно стандарта (относительный квантовый выход), в то время как в последующих публикациях оценку проводили напрямую, то есть определялся абсолютный квантовый выход.

Выдающимся, с точки зрения значения времени жизни эмиссии, стал результат, опубликованный группой чешских ученых в 2014 году [115]. Комплекс, содержащий в своем составе 6 апикальных карбоксиантраценовых лигандов $[{Mo₆I₈}(C₁₄H₉COO)₆]²⁻, продемонстрировал <math>\tau_{3M}$ равное 1,2 мс в деаэрированном ТГФ, что значительно превосходит типичные значения для всех известных октаэдрических кластеров. Поскольку данная работа является редким примером объединения люминесцентных кластерных комплексов с другими люминофорами, она будет подробно обсуждена в одном из следующих разделов данного литературного обзора.



Рисунок 12. Зависимость энергии эмиссии (a), Φ_{эм} (б) и τ_{эм} (в) карбоксилатных комплексов [{Mo₆I₈}L₆]²⁻ в деаэрированном ацетонитриле от значения показателя кислотности соответствующей кислоты HL

Высокие значения фотофизических характеристик и относительная простота синтеза кластерных комплексов молибдена, содержащих в своем составе карбоксилатные апикальные лиганды, сделали их невероятно привлекательными для поиска различных практических

приложений, поэтому можно с уверенностью предположить, что они еще надолго сохранят свое господство в химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена.

1.3.2. Люминесцентные свойства кластерных комплексов рения

Изучение фотолюминесценции октаэдрических кластерных комплексов рения началось на рубеже XX-XXI веков с работ, посвященных теоретическому обоснованию возможности эмиссии для халькогалогенидных комплексов [{Re₆S₈}X₆]⁴⁻ (X = Cl, Br или I) и [{Re₆Se₈}X₆]⁴⁻ (X = Cl или I) [124, 125]. Исходя из проведенных расчетов, авторы установили подобие электронного строения указанных комплексов ранее изученным люминесцентным галогенидным октаэдрическим кластерным комплексам вольфрама. Такое подобие позволило предположить наличие люминесцентных свойств и для комплексов рения. С тех пор в научной литературе описано множество примеров люминесцентных соединений с металлокластером Re₆, для которых были записаны спектры эмиссии и экспериментально определены фотофизические характеристики.

Важно отметить, что эмиссия кластерных комплексов рения так же, как и комплексов молибдена, чувствительна к присутствию молекулярного кислорода. Тушение люминесценции кислородом особенно выраженно проявляется в растворах. Поэтому для корректного определения фотофизических характеристик необходимо проводить эксперимент в бескислородной (деаэрированной) среде.

В Таблице 5 приведены обобщенные данные для октаэдрических кластерных комплексов рения с неорганическими апикальными лигандами.

Образец	λ _{эм} / нм	τ _{эм} / мкс (А / %)	${I\!\!\!\!/}_{{}_{{ m {\cal S}M}}}$	
B PACTBOPE				
(значения приведени	ы для деаэриров	анных растворителей)		
Ядро {Re ₆ S ₈ } ²⁺				
$[{Re_6S_8}Cl_6]^{4-}$	770 [126]	6 3 [126]	0 039 [126]	
ацетонитрил	660 [127]	0,5 [120]	0,059 [120]	
$[{Re_6S_8}Cl_6]^{4-}$	754 [128,	5 1 [128 120]	0,031 [128,	
CH_2Cl_2	129]	5,1 [120, 129]	129]	

Таблица 5. Люминесцентные характеристики октаэдрических кластерных комплексов рения с неорганическими апикальными лигандами при комнатной температуре

Образец	λ _{эм} / нм	τ _{эм} / мкс (А / %)	Ф _{эм}	
$[{Re_6S_8}Br_6]^{4-}$	780 [126]	5.4 [126]	0.018 [126]	
ацетонитрил	,[1_0]	0, [1=0]	0,010[1_0]	
$[{Re_6S_8}Br_6]^{4-}$	778 [128,	3 0 [128 120]	0,012 [128,	
CH_2Cl_2	129]	5,9 [126, 129]	129]	
$[{Re_6S_8}I_6]^{4-}$	800 [126]	4,4 [126]	0.015 [126]	
ацетонитрил		/ L ·J		
$[{Re_6S_8}I_6]^{4-}$	800 [128,	26[128 129]	0,011 [128,	
CH ₂ Cl ₂	129]	2,0 [120, 129]	129]	
$[{Re_6S_8}(OH)_6]^{4-}$	685 [130]	2 35 [130]	0.005 [130]	
$H_2O, pH = 1$	005 [150]	2,55 [150]	0,005 [150]	
$[{Re_6S_8}(OH)_6]^4$	665 [130]	1 1 [130]	0.003 [130]	
$H_2O, pH = 7$	005 [150]	1,1 [150]	0,003 [130]	
$[{Re_6S_8}(OH)_6]^4$	655 [130]	2 2 [130]	0.010 [130]	
$H_2O, pH = 13$	055 [150]	2,2 [150]	0,010 [150]	
$mpahc-[{Re_6S_8}(CN)_2(OH)_4]^{4-}$	720 [72]	16[72]	0.014 [72]	
$H_2O, pH = 1$	/20[/2]	1,0 [72]	0,014 [72]	
$mpa_{Hc}-[{Re_6S_8}(CN)_2(OH)_4]^{4-}$	715 [72]	1 1 [72]	0 011 [72]	
$H_2O, pH = 7$	/15 [/2]	1,1 [72]	0,011 [72]	
$mpahc-[{Re_6S_8}(CN)_2(OH)_4]^{4-}$	710 [72]	1 2 [72]	0.012 [72]	
$H_2O, pH = 13$	/10[/2]	1,2 [72]	0,012 [72]	
<i>mpahc</i> -[{ Re_6S_8 }(CN) ₄ (OH) ₂] ⁴⁻	730 [131]	1.1 [131]	0.005 [131]	
H ₂ O, pH = 1, 7 или 13	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	1,1 [101]	0,005 [151]	
$[{Re_6S_8}(CN)_6]^{4-}$	720 [80 131]	1 2 [80 131]	0 009 [80 131]	
H ₂ O, pH = 1, 7 или 13	,20 [00, 101]	1,2 [00, 101]	0,009 [00, 191]	
$[{Re_6S_8}(CN)_6]^4$	720 [80]	11.2 [80]	0.056 [80]	
ацетонитрил	/20 [80]	11,2 [00]	0,050 [80]	
$[{Re_6S_8}(CN)_6]^4$	739 [128]	8 8 [128]	0.039[128]	
CH ₂ Cl ₂	, , , , [120]	0,0 [120]	0,039 [128]	
$[{Re_6S_8}(NCS)_6]^{4-}$	745 [132]	10 1 [132]	0 091 [132]	
ацетонитрил		10,1 [152]	0,071 [132]	

Таблица 5. Продолжение. Люминесцентные характеристики октаэдрических кластерных комплексов рения с неорганическими апикальными лигандами при комнатной температуре

Образец	λ _{эм} / нм	τ _{эм} / мкс (А / %)	${I\!\!\!\!D}_{{}_{{ m 3M}}}$
$[{Re_6S_8}(SO_3)_6]^{10-}$ H ₂ O	735 [70]	735 [70] 1,6 [70]	
Ядро {Re ₆ Se ₈ } ²⁺			
$[{Re_6Se_8}(OH)_6]^{4-}$ H ₂ O, pH = 1	660 [130]	0,74 (70); 0,16 (30) [130]	0,003 [130]
$[{Re_6Se_8}(OH)_6]^{4-}$ H ₂ O, pH = 13	660 [130]	1,8 (88); 0,45 (12) [130]	0,017 [130]
$mpahc-[{Re_6Se_8}(CN)_4(OH)_2]^{4-}$ H ₂ O, pH = 7	710 [71]	1,3 (33); 0,38 (67) [71]	0,006 [71]
$mpahc-[{Re_6Se_8}(CN)_4(OH)_2]^4-$ H ₂ O, pH = 13	710 [71]	1,6 [71]	0,014 [71]
$[{Re_6Se_8}(CN)_6]^{4-}$ H ₂ O	720 [80]	1,9 [80]	0,015 [80]
[{Re ₆ Se ₈ }(CN) ₆] ⁴⁻ ацетонитрил	720 [80]	17,1 [80]	0,140 [80]
$[\{\operatorname{Re}_6\operatorname{Se}_8\}(\operatorname{CN})_6]^{4-}$ $\operatorname{CH}_2\operatorname{Cl}_2$	725 [128]	11,6 [128]	0,115 [128]
[{Re ₆ Se ₈ }(NCS) ₆] ⁴⁻ ацетонитрил	730 [132]	11,8 [132]	0,150 [132]
[{Re ₆ Se ₈ }(N ₃) ₆] ⁴⁻ ацетонитрил	690 [67]	14,3 [67]	0,04 [67]
$[{Re_6Se_8}(SO_3)_6]^{10-}$ H ₂ O	725 [70]	2,1 [70]	0,034 [70]
Ядро {Re ₆ Te ₈ } ²⁺			
$[{Re_6Te_8}(CN)_6]^{4-}$ H ₂ O	750 [80]	0,57 [80]	0,004 [80]
[{Re ₆ Te ₈ }(CN) ₆] ⁴⁻ ацетонитрил	750 [80]	0,42 [80]	0,004 [80]

Таблица 5. Продолжение. Люминесцентные характеристики октаэдрических кластерных комплексов рения с неорганическими апикальными лигандами при комнатной температуре

Образец	λ _{эм} / нм	τ _{эм} / мкс (А / %)	${I\!\!\!\!/}_{}_{ m 3M}$		
В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ					
Ядро {Re ₆ S ₈ } ²⁺					
$(\mathbf{D}_{\mathbf{u}},\mathbf{N})$, $[(\mathbf{D}_{\mathbf{u}},\mathbf{S}_{\mathbf{u}}),\mathbf{C}]$	769 [109]	5,6 [126]	0.027 [128]		
(Du41N)4[{KC638}C16]	/08 [128]	6,90 [128]	0,027 [128]		
$(Bu_N)_{4}[\{Be_{c}S_{0}\}Br_{c}]$	779 [128]	4,4 [126]	0.007 [128]		
		9,52 [128]	0,007 [120]		
$Cs_{4}[{Re_{6}S_{8}}Br_{6}]$	800 [133]	_	_		
(BuaN)4[{ReeSv}Ie]	820 [128]	2,51 [128]	0 003 [128]		
	020 [120]	3,4 [126]	0,005 [120]		
$K_{4}[{Re_{6}S_{8}}(OH)_{6}]$	680 [133]	_	_		
$K_4[{Re_6S_8}(OH)_6]\cdot 8H_2O$	618 [46, 134]	_	_		
$Cs_{2,37}K_{1,33}[{Re_6S_8}(CN)_2(OH)_4]\cdot 4H_2O$	715 [72]	2,2 [72]	0,038 [72]		
$Cs_{1,68}K_{2,32}[{Re_6S_8}(CN)_4(OH)_2]$	750 [133]	_	_		
$(Bu_4N)_4[{Re_6S_8}(CN)_6]$	746 [128]	5,85 [128]	0,021 [128]		
$Na_{10}[{Re_6S_8}(SO_3)_6 \cdot 37H_2O$	715 [70]	5,9 (8); 3,1 (92) [70]	0,02 [70]		
Ядро {Re ₆ Se ₈ } ²⁺					
$K_4[{Re_6Se_8}(OH)_6]$	675 [133]	_	_		
$K_4[{Re_6Se_8}(OH)_6]\cdot 8H_2O$	635 [46]	_	_		
$Cs_{2,75}K_{1,25}[{Re_6Se_8}(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$	710 [71]	2,3 (62); 0,69 (38) [71]	0,056 [71]		
$(Bu_4N)_4[{Re_6Se_8}(CN)_6]$	737 [128]	14,1 [128]	_		
$K_4[{Re_6Se_8}(CN)_6]$	685 [121]	_	0,07 [121]		
$K_4[\{\mathbf{R}_{e}, \mathbf{S}_{e}\}(\mathbf{N}_2)\}$	680 [67]	1,88 (3); 0,79 (19);	0.02 [67]		
K4[{K66568}(143)6] 41120	000 [07]	0,24 (78) [67]	0,02 [07]		
$Na_{10}[{Re_6Se_8}(SO_3)_6 \cdot 36H_2O$	715 [70]	10,0 (8); 3,8 (92) [70]	0,06 [70]		
Ядро {Re ₆ Te ₈ } ²⁺					
$K_{4}[{Re_{6}Te_{8}}(CN)_{6}]$	755 [135]	_	_		

Таблица 5. Продолжение. Люминесцентные характеристики октаэдрических кластерных комплексов рения с неорганическими апикальными лигандами при комнатной температуре

Как видно из приведенных выше значений, для комплексов $[{Re_6Q_8}L_6]^4$ (где Q = S, Se или Te; L = неорганический апикальный лиганд) как в растворе, так и в твердом теле времена жизни лежат в диапазоне от 0,1 до 17 мкс, а квантовые выходы не превышают 15%, при этом значения фотофизических характеристик для комплексов на основе ядра ${Re_6Se_8}^{2+}$ в

большинстве случаев выше, чем для комплексов с аналогичными апикальными лигандами на основе сульфидного либо теллуридного кластерного ядра. Наивысшие значения τ_{3M} и Φ_{3M} были определены для халькоцианидных комплексов [{Re₆Q₈}(CN)₆]^{4–} (Q = S или Se), и они же считаются одними из наиболее ярко люминесцирующих среди всего семейства октаэдрических кластерных комплексов рения. В работе [128] для этих комплексов, а также для комплексов [{Re₆S₈}X₆]^{4–} (X = Cl, Br или I) были проведены расчеты электронного строения, которые показали, что их B3MO в основном формируются за счет орбиталей рения и внутренних халькогенидных лигандов, в то время как вклад орбиталей апикальных лигандов незначителен и находится на уровне 1–3%. В образование НСМО этих комплексов вносят вклад только орбитали металла.

Группой японских ученых в 2005 году была опубликована статья, посвященная изучению температурных зависимостей люминесценции порошковых образцов $(Bu_4N)_4[{Re_6S_8}X_6](X = Cl, Br или I)$ [136]. Согласно выводам, приведенным в данной работе, эмиссия этих комплексов обуславливается переходами с четырех подуровней возбужденного триплетного состояния. Схематичное изображение этих переходов представлено на Рисунке 13.

Для кластерных комплексов рения с органическими апикальными лигандами справедливы примерно те же диапазоны значений τ_{3M} и Φ_{3M} , что и для комплексов, где апикальным является лиганд неорганической природы. Наибольшие значения описаны для комплексов [{Re₆Se₈}L₆]²⁺, где L = ацетонитрил, ДМФА или ДМСО (Таблица 6). Однако использование этих комплексов затруднено ввиду их низкой устойчивости, обусловленной высокой лабильностью апикальных лигандов.

Образец	λ _{эм} / нм	<i>т</i> эм ∕ мкс	${I\!$		
	B PACTBOPE				
(значения приведенн	ы для деаэриров	анных растворителей)			
$[{Re_6Se_8}(MeCN)_6]^{2+}$	694 [128,	1/ 8 [128 120]	0,100 [128,		
ацетонитрил	129]	14,0 [120, 129]	129]		
$[{Re_6Se_8}(DMF)_6]^{2+}$	680 [128,	18 0 [128 120]	0,203 [128,		
ДМФА	129]	10,7 [120, 127]	129]		
$[{Re_6Se_8}(DMSO)_6]^{2+}$	662 [128,	22 / [128 120]	0,238 [128,		
ДМСО	129]	22,7 [120, 127]	129]		

Таблица 6. Люминесцентные характеристики комплексов $[{Re_6Se_8}L_6]^{2+}$ (L = ацетонитрил, ДМФА или ДМСО)

Интересно отметить, что координация анионов карбоновых кислот к ядру $\{\text{Re}_6\overline{S}_8\}^{2^+}$ не привела к увеличению фотофизических характеристик, как это наблюдалось для описанных

ранее молибденовых кластеров. Средние времена жизни для комплексов $[{Re_6S_8}(HCOO)_6]^{4-}$ и $[{Re_6S_8}(CH_3COO)_6]^{4-}$, определенные в деаэрированном водном растворе, оказались равны 3,1 и 1,8 мкс соответственно, а квантовые выходы не превышают 3% [68, 69].



Рисунок 13. Схематическая иллюстрация энергий подуровней возбужденного триплетного состояния и спектральных сдвигов для $[{Re_6S_8}Cl_6]^{4-}$ (a), $[{Re_6S_8}Br_6]^{4-}$ (б) и $[{Re_6S_8}I_6]^{4-}$ (в)

1.3.3. Примеры объединения октаэдрических кластерных комплексов с другими люминофорами

Поскольку целью нашей работы является объединение октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с другими люминофорами, необходимо отдельно рассмотреть описанные в литературе примеры таких гибридов.

В 2008 году была опубликована работа, описывающая модификацию поверхности наночастиц ZnO кластером (Bu₄N)₂[{Mo₆Br₈}Br₆] [99]. Спектр эмиссии ZnO имеет две полосы: относительно слабую и узкую на длине волны около 365 нм и интенсивную и широкую, расположенную в видимой области между 500 и 600 нм. Люминесцентный профиль твердотельного образца (Bu₄N)₂[{Mo₆Br₈}Br₆]@ZnO в видимой области содержит две основные полосы с максимумами на 550 нм (эмиссия ZnO) и 730 нм (эмиссия (Bu₄N)₂[{Mo₆Br₈}Br₆]). При этом вклад этих полос в результирующий спектр зависит от длины волны возбуждения, что позволяет контролируемо управлять цветом эмиссии полученного гибрида (Рисунок 14). При возбуждении образца длинами волн ниже 380 нм наблюдается только эмиссия от фрагмента ZnO, в то время как возбуждение при длинах волн выше 440 нм индуцирует исключительно красную эмиссию кластера. Любые промежуточные ситуации приводят к эмиссии обоих компонентов. Например, спектр эмиссии при $\lambda_{B036} = 395$ нм покрывает область от 430 до 850 нм, что соответствует белому гибрида. цвету эмиссии Кривая затухания эмиссии (Bu₄N)₂[{Mo₆Br₈}Br₆]@ZnO в твердом теле описывается тремя компонентами. Наибольшая компонента $\tau = 16$ мкс, отнесенная авторами к эмиссии кластерного фрагмента, в несколько раз меньше чем значение времени жизни (66,7 мкс), определенное для исходной соли $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}Br_6].$ Авторы предполагают, что такое падение является прямым доказательством взаимодействия фрагментов в полученном гибриде. Данную работу, повидимому, можно считать первым примером объединения кластерного комплекса с другим люминофором.

Несколько позже работа с гибридами на основе оксида цинка и кластерного комплекса $[{Mo_6Br_8}Br_6]^{2-}$ была продолжена той же группой французских ученых [137]. Им удалось получить коллоидный раствор, содержащий нанокристаллы ZnO и соль Cs₂[{Mo₆Br₈}Br₆], стабилизированный поливинилпирролидоном (PVP). Полученный гибрид ZnO-Cs₂[{Mo₆Br₈}Br₆]@PVP был использован для получения полимерных тонких пленок и модификации поверхности наночастиц оксида кремния. Люминесцентные свойства наночастиц ZnO-Cs₂[{Mo₆Br₈}Br₆]@SiO₂ были изучены в коллоидном растворе и в порошке в зависимости от длины волны возбуждения, демонстрируя сходство с описанными в более ранней работе частицами (Bu₄N)₂[{Mo₆Br₈}Br₆]@ZnO.



Рисунок 14. Спектры эмиссии твердотельного образца (Bu₄N)₂[{Mo₆Br₈}Br₆]@ZnO при λ_{возб} = i) 380 нм; ii) 395 нм; iii) 400 нм; iv) 405 нм; v) 410 нм; vi) 440 нм

В работе [138] описываются гибриды [C_nmim]₂[{ Mo_6Cl_8 }Cl₆] (mim = метиимидазолиум, n = 4, 6, 12, 16, 18), полученные при взаимодействии соответствующего хлорида алкилметилимидазолия [C_nmim]Cl с полимерным Mo₆Cl₁₂. Все полученные соединения демонстрируют яркую красную эмиссию с максимумом в районе 730 нм. Отсутствие в спектре эмиссии полосы от органического катиона, по мнению авторов, свидетельствует об эффективном энергетическом переносе между фрагментами, однако природа этого переноса в статье не обсуждается. Определенные для полученных гибридов времена жизни находятся в диапазоне от 124 до 154 мкс, что соответствует ранее полученным значениям для кластерного аниона [{ Mo_6Cl_8 }Cl₆]²⁻.

Необычный подход, исключающий прямое химическое взаимодействие при объединении кластерного комплекса с органическим полимерным люминофором, был описан в работе [139]. Авторы получили коаксиальные наностержни, оболочка которых состоит из люминесцирующего в зеленой области поли(пара-фенилен-винилена) (PPV), а ядро – из полиметилметакрилатной (ПММА) матрицы, допированной комплексом (Bu₄N)₂[{Mo₆Br₈}F₆]. Благодаря тому, что эмиссионные центры разделены в пространстве, а спектр поглощения кластерного комплекса практически не перекрывается со спектром эмиссии PPV, авторам удалось свести к минимуму различные явления энергетического переноса, в результате чего фотолюминесцентный спектр полученных наностержней определялся сложением спектров эмиссии обоих фрагментов в зависимости от соотношения люминофоров. Меняя толщину оболочки либо концентрацию кластерного комплекса в ядре, можно существенно изменять цвет эмиссии гибрида, перемещаясь на диаграмме цветности из зеленой области в желто-оранжевую. Кроме того, поскольку спектры

поглощения кластера и PPV имеют существенные различия, цвет полученных нанострежней можно также регулировать, изменяя длину волны возбуждения.

В работе [140] авторы предложили использовать октаэдрический кластерный комплекс молибдена для сенсибилизации эмиссии Er^{3+} . Для этого $(Bu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}F_6]$ и $Er(TMHD)_3$ (TMHD = 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандион) путем сополимеризации в различных концентрациях были внедрены в матрицу ПММА. При увеличении концентрации Er^{3+} наблюдалось тушение эмиссии кластера, что напрямую свидетельствовало о реализации энергетического переноса между фрагментами. Авторы отмечают, что эффект сенсибилизации не очень высок, однако данная работа впервые продемонстрировала возможность использования октаэдрических кластерных комплексов для усиления ИК-эмиссии комплекса редкоземельного металла.

Необходимо отметить, что уже несколько раз упомянутая ранее матрица ПММА сама обладает слабоинтенсивной эмиссией в синей области спектра, а потому способна также участвовать в процессах энергетического переноса в присутствии октаэдрического кластерного комплекса и влиять на цвет получаемых образцов. Подтверждение этому было получено в работе [141]. В результате сополимеризации [{Re₆Se₈}(TBP)₄(MAC)₂] (MAC = метакрилат анион) с метилметакрилатом были получены таблетки, содержащие кластерный комплекс в разной концентрации (Рисунок 15).



Рисунок 15. Фотографии таблеток ПММА, допированных кластерным комплексом [{Re₆Se₈}(TBP)₄(MAC)₂], при дневном свете (вверху) и при облучении УФ лампой (внизу). Массовое содержание комплекса в представленных образцах увеличивается слева направо: 0; 0,025; 0,05 и 0,1 вес. % соответственно

При увеличении концентрации кластерного комплекса наблюдалось уменьшение интенсивности эмиссии матрицы ПММА, но полного тушения при этом не происходило. Данное наблюдение свидетельствовало о наличии ограниченного энергетического переноса в системе.

Позднее в работе [121] было показано, что подобный эффект наблюдается также при внедрении в матрицу комплекса [{Re₆Se₈}(CN)₆]⁴⁻, и был сделан вывод о том, что для образцов, допированных кластерным комплексом молибдена, фиксирование эмиссии ПММА невозможно из-за существенно более яркой эмиссии молибденовых комплексов.

Другой пример объединения кластерного комплекса с люминесцирующей матрицей был описан в работе [142]. Высокостабильные люминесцентные гибриды были получены путем смешивания Cs₂[{Mo₆Br₈}Br₆] с диуреазилом, содержащим поли(этиленоксидные) цепи [142]. Изучение эмиссии данных гибридов показало наличие энергетического переноса между полимерной матрицей, люминесцирующей в сине-зеленой области спектра, и кластером. Однако, этот перенос становится количественным только при массовой доле кластера, превышающей 3 вес. %. Поэтому, варьируя концентрацию комплекса в матрице, можно эффективно управлять цветом эмиссии гибрида.

В уже упомянутой ранее работе чешских ученых [115] в апикальные позиции кластера с ядром ${Mo_6I_8}^{4+}$ были введены антрацен-9-карбокислат (anthracene-COO⁻) и пирен-1карбоксилат (pyren-COO⁻). Производные антрацена и пирена люминесцируют в синей области спектра и характеризуются высокими квантовыми выходами. В спектрах эмиссии комплексов $[{Mo_6I_8}(anthracene-COO)_6]^{2-}$ и $[{Mo_6I_8}(pyrene-COO)_6]^{2-}$, записанных в деаэрированном ТГФ, присутствуют только полосы, соответствующие эмиссии кластерного ядра, и полностью отсутствует эмиссия органических апикальных лигандов, что свидетельствует о высокоэффективном энергетическом переносе между двумя эмиссионными центрами. Однако, фотофизические характеристики двух полученных соединений разительно отличаются (Таблица 7).

Таблица 7. Люн	минесцентные :	характеристики	комплексов	$[\{Mo_6I_8\}(R-COO)$	$[6]^{2-}$ (R =	anthracene
или pyren) в деаз	эрированном Т	ΓФ				

Комплекс	λ _{эм} / нм	<i>т</i> эм∕ мкс	${I\!\!\!\!/}_{{}_{{ m 3M}}}$
$[{Mo_6I_8}(pyrene-COO)_6]^{2-}$	698	210	0,60
$[{Mo_6I_8}(anthracene-COO)_6]^{2-}$	700	1200	0,02

 $[{Mo_6I_8}(pyrene-COO)_6]^{2-}$ демонстрирует значения τ_{3M} и Φ_{3M} , подобные ранее описанным октаэдрическим кластерным комплексам молибдена с карбоксилатными апикальными лигандами [20, 110, 113], в то время как эмиссия $[{Mo_6I_8}(anthracene-COO)_6]^{2-}$ характеризуется аномально высоким значением времени жизни и довольно низким квантовым выходом для данного класса соединений. Такое различие, по-видимому, может быть объяснено близостью триплетных состояний, локализованных на металлокластере (1,7–1,8 эВ) и антраценовых

лигандах (нижнее триплетное состояние anthracene-COOH – 1,83 эВ), что приводит к реализации дополнительных электронных переходов в комплексе [{Mo₆I₈}(anthracene-COO)₆]^{2–}. На Рисунке 16 схематично представлен предложенный авторами механизм процессов, происходящих при фотовозбуждении, в полученных соединениях.

Для [$\{Mo_6I_8\}$ (ругепе-СОО)₆]²⁻, с высокой эффективностью (до 100%) происходит спинразрешенный перенос поглощенной энергии с возбужденных синглетных состояний, локализованных на пиреновых лигандах, на возбужденные синглетные состояния, локализованные на металлокластере. А затем происходит типичная для октаэдрических кластерных комплексов эффективная интеркомбинационная конверсия с синглетного на В случае $[{Mo_6I_8}(anthracene-COO)_6]^{2-}$ локализованные триплетное состояние. на металлокластере триплетные состояния находятся в равновесии с триплетными состояниями антрацена, что дает возможность для обратимых переходов между ними и приводит к замедленной фосфоресценции с низкой квантовой эффективностью.



Рисунок 16. Качественная энергетическая диаграмма, отображающая процессы, происходящие при фотовозбуждении в [{Mo₆I₈}(pyrene-COO)₆]²⁻ (a) и [{Mo₆I₈}(anthracene-COO)₆]²⁻ (б).

ЭП = энергетический перенос; ИКК = интеркомбинационная конверсия;

БР = безызлучательная релаксация

Другой пример объединения октаэдрического кластерного комплекса молибдена с производным пирена был описан в работе [143]. Органический катион 1-метил-3-[4-(пирен-1-ил)бутил]-1*H*-имидазол-3-иум (Py⁺) был введен в реакцию с анионным кластерным комплексом [$\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6\}^{2-}$, после чего полученное соединение (Py)₂[$\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6\}^{2-}$, после чего полученное соединение (Py)₂[$\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6\}^{2-}$, после чего полученное соединение (Py)₂[$\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6\}^{2-}$, миссии поверхности графена. Спектр эмиссии

 $(Py)_{2}[{Mo_{6}I_{8}}(C_{2}F_{5}COO)_{6}],$ записанный в деаэрированном ДМФА ($\lambda_{B036} = 310-375$ нм), содержит две полосы в синей, с максимумом в районе 375 нм, и красной, с максимумом в районе 675 нм, областях спектра, источниками которых являются пиреновый катион и кластерный комплекс соответственно. При $\lambda_{B036} > 380$ нм эмиссия пиренового фрагмента пропадает, что согласуется со спектром поглощения Py^+ . Квантовый выход, определенный при λ_{B036} от 355 до 430 нм, меняется от 0,18 до 0,1 соответственно. Авторы объясняют падение квантового выхода по сравнению с Cs₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] следующим образом: вследствие перекрывания спектров поглощения молибденового комплекса и эмиссии пирена в системе реализуется частичный энергетический перенос между фрагментами, который может приводить к установлению равновесия между триплетными состояниями пирена и кластера, что, в свою очередь, открывает возможность для дополнительных безызлучательных путей релаксации. Взаимодействие между фрагментами в (Py)2[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] также приводит к незначительному падению времени жизни по сравнению с исходными соединениями: для кластерной компоненты $\tau_{\text{эм}} = 188$ мкс (228 мкс для Cs₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆]), для пиреновой – $\tau_{_{ЭМ}}$ = 164 нс (200 нс для PyBr). На Рисунке 17 представлены два возможных механизма энергетического переноса, реализуемого в (Py)2[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆]. Первый механизм (Рисунок 17, синие стрелки) аналогичен предложенному ранее в работе [115] для $[{Mo_6I_8}(pyrene-COO)_6]^{2-}$, в котором наблюдался количественный перенос энергии. Согласно второму механизму (Рисунок 17, красные стрелки) на первом этапе происходит интеркомбинационная конверсия между возбужденными синглетным и триплетным состояниями пирена, после чего реализуется частичный энергетический перенос между триплетными состояниями пирена и кластера. Авторы отмечают, что второй механизм вносит незначительный вклад в происходящие процессы, поскольку количество образующихся триплетных состояний пирена невелико. Последовательное добавление аликвот раствора (Py)₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] к суспензии графена в ДМФА приводит к падению интенсивности обеих полос в спектре эмиссии гибрида, что является следствием безызлучательного переноса энергии с комплекса на графен. Полученный функционализированный графен проявляет высокую фотокаталитическую активность в процессе генерации водорода при разложении воды.



Рисунок 17. Возможные механизмы энергетического переноса в (Py)₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆]. ЭП = энергетический перенос, ИКК = интеркомбинационная конверсия

В работе [144] описан пример одновременного внедрения кластерного комплекса и органического эмиттера в матрицу ПММА. Сополимер, содержащий в своем составе $[{Mo_6I_8}(C_2F_5COO)_6]^{2-}$ и производное 3-оксиндола, люминесцирующее в сине-зеленой области спектра, проявил способность к обратимому изменению цвета эмиссии от белого к красному под действием длительного УФ-облучения. В начале облучения спектр эмиссии содержит две полосы, соответствующие эмиссии кластерного комплекса и органического фрагмента. По мере облучения происходит постепенное увеличение интенсивности кластерной эмиссии одновременно с затуханием эмиссии оксиндола, что приводит к существенному изменению цвета пленки. Причиной такого поведения является понижение концентрации молекулярного кислорода в матрице вследствие генерации его активных форм при взаимодействии с возбужденным состоянием кластера. Поскольку матрица ПММА слабопроницаема для кислорода воздуха, эффект насыщения сохраняется в течение длительного времени даже после прекращения облучения. Время восстановления первоначальной эмиссии занимает от 1 до 72 часов, в зависимости от длительности и мощности предшествовавшего облучения, но может быть уменьшено до нескольких минут при мягком нагревании образца. Такой эффект позволил авторам использовать полученные пленки для нанесения на них информации, видимой только при свете ультрафиолетовой лампы (Рисунок 18).



Рисунок 18. Фотографии пленок, полученных в работе [144], под действием УФ-облучения. Слева – пленка без нанесенного изображения; посередине – после нанесения изображения; справа – после восстановления

Изучение времен жизни на воздухе и в вакууме при комнатной температуре и при 77 К показало наличие энергетического переноса между люминесцирующими центрами. Авторы отмечают, что точное определение энергетических уровней, вовлеченных в этот процесс, весьма затруднительно. Кроме того, происходящие в системе процессы, вероятнее всего, представляют собой комбинацию различных видов переноса энергии. Тем не менее, в работе предложена упрощенная диаграмма энергетических переходов, обобщающая результаты фотофизических измерений (Рисунок 19).

На воздухе эмиссия с триплетного состояния оксиндола тушится за счет безызлучательной релаксации и взаимодействия с кислородом, приводящего к эмиссии $O_2 \ ^1\Delta_g$. Эмиссия кластера также частично тушится в результате взаимодействия с кислородом. В отсутствие O_2 происходит частичный перенос энергии от оксиндола к кластеру за счет синглетсинглетных, триплет-синглетных и триплет-триплетных переходов.





ЭП = энергетический перенос; ИКК = интеркомбинационная конверсия

Несколько позже тот же научный коллектив опубликовал работу, в которой производное 3-оксиндола и комплекс [{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆]²⁻ были внедрены в матрицу полидиметилсилоксана (ПДМС) [145]. Матрица ПДМС значительно более проницаема для кислорода воздуха, чем ПММА, поэтому эмиссия полученных композитов гораздо сильнее подвержена влиянию О₂.

Описанные выше примеры демонстрируют широкий потенциал объединения октаэдрических кластерных комплексов с другими люминофорами. Материалы, полученные на основе таких гибридов, обладают уникальными функциональными свойствами, благодаря которым они могут найти свое применение в различных областях жизни.

Необходимо отдельно отметить, что многие из обсужденных в данном разделе описанных в литературе исследований были в разное время выполнены коллективом лаборатории химии твердого тела и материалов в университете города Ренн (Франция). Именно на базе этой лаборатории диссертантом была проведена значительная часть экспериментов, описанных далее в данной работе.

1.4. Заключение

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения представляют собой уникальный класс соединений. Представители этого класса в зависимости от природы кластерного ядра и апикальных лигандов могут обладать яркой красной фосфоресценцией с большим стоксовым сдвигом, микросекундными временами жизни и высокими квантовыми выходами, демонстрировать хорошую химическую и фотостабильность, а также являться удобными строительными блоками для создания материалов на их основе. К настоящему моменту в литературе уже накоплено множество примеров, демонстрирующих широкие возможности применения этих комплексов в различных областях. Однако количество исследований, посвященных данным комплексам, продолжает неуклонно расти.

Одним из основных направлений развития химии октаэдрических кластерных комплексов является поиск подходов к созданию многофункциональных материалов на их основе. Объединение этих комплексов с другими люминофорами – один из возможных путей реализации этой задачи. Данная работа посвящена получению гибридов на основе известных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров. Полученные результаты будут представлены и подробно обсуждены в последующих разделах настоящей диссертационной работы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Таблица 8. Список полученных соединений и используемых для них сокращений

Название / формула	Сокращение
1,1,2,2-тетракис(4-(1 <i>Н</i> -имидазол-1-ил)фенил)этен	1
$C_{38}H_{28}N_8$	1
1,1',1",1"'-(этен-1,1,2,2-тетраилтетракис(бензол-4,1-диил))тетракис(3-метил-	
1 <i>Н</i> -имидазол-3-иум) иодид	[TPE-Im4]I4
$C_{42}H_{40}N_8I_4$	
4,4'-(2,2-дифенилэтен-1,1-диил)бис(бромбензол)	2
$C_{26}H_{18}Br_2$	L
1,1'-((2,2-дифенилэтен-1,1-диил)бис(4,1-фенилен))бис(1 <i>H</i> -имидазол)	2
C ₃₂ H ₂₄ N ₄	3
1,1'-((2,2-дифенилэтен-1,1-диил)бис(4,1-фенилен))бис(3-метил-1 <i>Н</i> -имидазол-	
3-иум) иодид	[TPE-Im ₂]I ₂
$C_{34}H_{30}N_4I_2$	
2,6-диаминопиридин	4
$C_5H_7N_3$	4
<i>N</i> -(6-аминопиридин-2-ил)-3,3-диметилбутанамид	5
C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O	5
6-бромо- <i>N</i> -(6-(3,3-диметилбутанамидо)пиридин-2-ил)гексанамид	6
$C_{17}H_{26}BrN_3O_2$	U
1-(6-((6-(3,3-диметилбутанамидо)пиридин-2-ил)амино)-6-оксогексил)-3-	
метил-1 <i>Н</i> -имидазол-3-иум бромид	[DAP-Im]Br
$C_{21}H_{32}N_5O_2Br$	
Антрон	7
$C_{14}H_{10}O$	1
9-(4-бромбутокси)антрацен	0
C ₁₈ H ₁₇ BrO	o
1-(4-(антрацен-9-илокси)бутил)-5-метилпиримидин-2,4(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-дион	An_Th
$C_{23}H_{22}N_2O_3$	AII-111
Антрахинон	0
$C_{14}H_8O_2$	7

Таблица 8. Продолжение. Список полученных соединений и используемых для них сокращений

Название / формула	Сокращение
9,10-бис((триметилсилил)окси)антрацен	10
$C_{20}H_{26}O_2Si_2$	10
9,10-бис((6-бромгексил)окси)антрацен	11
$C_{26}H_{32}Br_2O_2$	11
1,1'-((антрацен-9,10-диилбис(окси))бис(гексан-6,1-диил))бис(5-	
метилпиримидин-2,4(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-дион)	Th-An-Th
$C_{36}H_{42}N_4O_6$	
$[TPE-Im_4][\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$	TPE-Re
$[TPE-Im_4][\{Mo_6I_8\}(CN)_6]_2$	TPE-Mo ₂
$[TPE-Im_2][\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$	TPE-Mo
$[TPE-Im_2]_2[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$	TPE ₂ -Re
$[DAP-Im]_{2}[\{Mo_{6}I_{8}\}(C_{2}F_{5}COO)_{6}]$	DAP ₂ -Mo

2.1. Исходные реагенты и материалы

Кластерные соединения Cs₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆], Cs_{1,3}Na_{0,7}[{Mo₆I₈}(CN)₆], Cs₄[{Re₆Se₈}(CN)₆] были получены по описанным ранее методикам, приведенным в работах [121], [52] и [85] соответственно. Исходные соединения для синтеза производных тетрафенилэтилена 1,1,2,2-тетракис(4-(1*H*-имидазол-1-ил)фенил)этен (1) и 4,4'-(2,2дифенилэтен-1,1-диил)бис(бромбензол) (2) были получены по описанным ранее методикам, приведенным в работах [146] и [147]. Все остальные реактивы и растворители использовались в коммерчески доступной форме, без дополнительной очистки.

2.2. Приборы, оборудование и расчетные формулы

Рентгеноструктурный анализ (PCA). Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили на дифрактометрах Bruker D8 Venture, оборудованном детектором CMOS-PHOTON70, и Bruker Venture, оборудованном детектором CMOS PHOTON III. Во всех случаях использовалось излучение Мо-К α ($\lambda = 0,71073$ Å).

Детальные условия съемки и кристаллографические параметры, полученные в результате рентгеноструктурного анализа, приведены для соответствующих соединений в Приложении (Таблица П1). Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Запись ЯМР-спектров проводилась на спектрометрах Bruker Avance III 300 МГц, Bruker Avance III 400 МГц и Bruker AV III HD 500 МГц. В качестве эталонного во всех случаях использовался сигнал тетраметилсилана (ТМС).

Элементный анализ. Определение легких элементов (С, H, N) проводилось на микроанализаторе Thermo Fisher Flash EA1112. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС) проводилась с использованием электронного микроскопа Hitachi TM-3000, оснащенного анализатором Bruker Nano EDS. Все измерения проводились на базе регионального центра физических измерений de L'Ouest (CRMPO, Ренн, Франция).

Масс-спектрометрия (MC). Масс-спектры были записаны на спектрометре Bruker MaXis 4G в региональном центре физических измерений de L'Ouest (CRMPO, Ренн, Франция).

Термический анализ. Термический анализ осуществлялся с использованием Thermo Microbalance TG 209 F1 Iris (NETZSCH) в диапазоне температур 30–610 °C при скорости нагрева $10 \text{ °C} \cdot \text{мин}^{-1}$ в потоке He (30 мл · мин⁻¹).

Порошковая дифрактометрия. Запись порошковых дифрактограмм осуществлялась при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием Cu K_{α} излучения ($\lambda = 1,54056$ Å).

Пористость. Характеристики удельной поверхности и пористости образцов определялись при температуре 77 К с использованием изотерм адсорбции азота с помощью анализатора Gemini VII (Micromeritics, США). Перед измерениями образцы высушивались под вакуумом в течение одной ночи при температуре 150 °C.

Электронные спектры поглощения (ЭСП). Электронные спектры поглощения записывались на спектрометре Horiba Jobin Yvon Duetta.

Люминесцентные измерения. Абсолютные квантовые выходы были определены с помощью системы С9920–03 Hamamatsu.

Определение времен жизни и картирование спектроскопии с временным разрешением при 296 К были выполнены с использованием пикосекундного лазерного диода (дельтадиод Jobin Yvon, 375 нм) и стрик-камеры Hamamatsu C10910-25, установленной с блоком медленной одиночной развертки. Сигналы были интегрированы по всему затуханию эмиссии. Аппроксимация была получена с использованием интегрированного программного обеспечения, и о ее качестве судили по значению χ2 и форме остаточного графика.

Спектры эмиссии записывались на спектрометре Ocean Optics QEPro CCD.

Спектры эмиссии при двухфотонном поглощении регистрировались с использованием фемтосекундной лазерной цепочки (Ti-Sapphire Chameleon ultra II когерентный + датчик импульсов + модуль SHG при необходимости, длительность импульса 100–130 фс; частота

импульсов 5 МГц) и детектора Ocean Optics QEPro CCD с временем интегрирования от 100 мс до 10 секунд. Возбуждающий луч проходил через линзу перед попаданием на образец, после образца был установлен фильтр с длиной волны 750 нм, чтобы удалить сигнал возбуждения и предотвратить повреждения детектора. Мощность луча измерялась с помощью консоли PMD100 и интегрирующего сферического датчика S142C фирмы Thorlabs. При определении зависимости интенсивности излучения от мощности возбуждения для изменения мощности лазера использовались волновая пластина 1/2 и поляризатор. Спектры эмиссии при двухфотонном поглощении в растворе регистрировали перпендикулярно лучу с помощью оптического волокна, подключенного к детектору, и под углом 60° для порошковых образцов, нанесенных на кварцевую пластину.

Значения поперечного сечения двухфотонного поглощения оценивали с использованием родамина Б (6,83·10⁻⁵ М в МеОН) в качестве стандарта с абсолютным значением квантового выхода, полученным с использованием той же установки, что и для всех других образцов ([{ Mo_6I_8 }(CN)₆]²⁻ = 1,589·10⁻⁵ М и [**TPE-Mo**₂] = 1,594 10⁻⁴ М в ДМСО) с использованием контрольных значений σ_2 , приведенных в работе [148].

Изучение эмиссии при непрерывном облучении осуществлялось с использованием пикосекундного лазерного диода (дельтадиод Jobin Yvon, 375 нм) и детектора Ocean Optics QEPro CCD.

Средние времена жизни рассчитывались по формуле $\tau_{cp} = (\sum a_i \tau_i^2)/(\sum a_i \tau_i)$, где a_i – амплитуда соответствующей компоненты.

Расчет констант связывания (К_{св}). Расчет констант связывания проводили в программном пакете Matlab, с использованием модуля, описанного в работе [149].

Расчет Фёрстеровского радиуса. Для расчета Фёрстеровского радиуса (*R*₀) использовалось следующее уравнение:

$$R_0^6 = 8,785 \times 10^{-5} \frac{K^2 \Phi_D J}{n^4},$$

где K – ориентационный фактор, принятый равным 2/3, что соответствует динамическому усреднению случайной ориентации донора и акцептора; Φ_D – квантовый выход донора в отсутствие акцептора; n – показатель преломления соответствующего растворителя; J – интеграл перекрывания спектра эмиссии донора и спектра поглощения акцептора, который вычислялся с использованием следующего уравнения:

$$J = \int_0^{+\infty} F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda,$$

где $F_{\rm D}(\lambda)$ – спектр эмиссии донора с нормализованной площадью под ним, $\varepsilon(\lambda)$ – электронный спектр поглощения акцептора. λ выражена в нм, ε – в M⁻¹·см⁻¹, R_0 – в Å.

2.3. Синтез органических соединений

2.3.1. Синтез катионных производных тетрафенилэтилена

Методики синтеза катионных производных тетрафенилэтилена были разработаны в группе Пьера-Антуана Буи в институте химических наук Ренна (Франция) и опубликованы совместно с результатами, обсуждаемыми в настоящей работе. Последовательность реакций представлена на схеме на Рисунке 20.

Синтез 1,1',1'',1'''-(этен-1,1,2,2-тетраилтетракис(бензол-4,1-диил))тетракис(3-метил-1*H*-имидазол-3-иум) иодида ([TPE-Im₄]I₄). Соединение 1 (500 мг, 0,8 ммоль) и иодметан (0,4 мл, 6,7 ммоль) растворили в 15 мл ДМФА. Полученный раствор нагревали на плитке при 100 °C в течение 24 ч. По мере нагрева наблюдалось образование бежевого осадка. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры осадок отделили от раствора, промыли диэтиловым эфиром и высушили в вакууме при 60 °C в течение ночи. В результате получили порошок бежевого цвета. Выход: 780 мг (80%). ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆): δ 9,76 (с, 4H), 8,27 (с, 4H), 7,95 (с, 4H), 7,69 (д, 3J = 8,6 Гц, 8H), 7,40 (д, 3J = 8,6 Гц, 8H), 3,94 (с, 12H). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ 143,6, 140,4, 133,8, 136,2, 132,7, 125,0, 121,7, 121,0, 36,7. МС (электроспрей, MeOH/CH₂Cl₂ 9/1): [TPE-Im₄]⁴⁺ (C₄₂H₄₀N₈⁴⁺), m/z рассчитано: 164,08385, m/z найдено: 164,0838.



Рисунок 20. Схема синтеза катионных производных тетрафенилэтилена

Синтез 1,1'-((2,2-дифенилэтен-1,1-диил)бис(4,1-фенилен))бис(1*H*-имидазола) (3). В колбу Шленка объемом 50 мл поместили соединение 2 (900 мг, 1,9 ммоль), имидазол (2,53 г, 37 ммоль), К₂CO₃ (898 мг, 6,5 ммоль) и CuSO₄·5H₂O (46 мг, 0,19 ммоль). Полученную твердую смесь нагревали при 160 °C в течение 24 ч в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры добавили к смеси воду (150 мл). Отделили нерастворившуюся часть от раствора и добавили метанол (150 мл). Отфильтровали метанольный раствор от примесей и упарили досуха. Полученный порошок высушили в вакууме при 60 °C в течение ночи. Выход: 870 мг (99%). ¹H **ЯМР** (400 МГц, ДМСО-d₆): δ = 8,23 (с, 2H), 7,72 (с, 2H), 7,48 (д, 3J = 8,5 Гц, 4H), 7,19 (д, 3J = 8,5 Гц, 4H), 7,11–7,15 (д, 5H), 7,03–7,07 (д, 5H), 7,08 (с, 2H). ¹³C **ЯМР** (101 МГц, ДМСО-d₆): δ =143,3, 142,1, 141,8, 138,9, 135,8, 135,6, 132,6, 131,1, 130,3, 128,5, 127,4, 119,9, 118,2. **МС** (зонд для анализа твердых веществ в атмосфере): [**3**+H]⁺ (C₃₂H₂₅N₄⁺), m/z рассчитано: 465,2079, m/z найдено: 465,2077.

Синтез 1,1'-((2,2-дифенилэтен-1,1-диил)бис(4,1-фенилен))бис(3-метил-1*H*-имидазол-3-иум) иодида ([TPE-Im₂]I₂). Соединение 3 (857 мг, 1,8 ммоль) и иодметан (0,46 мл, 7,4 ммоль) растворили в 10 мл ДМФА. Полученный раствор нагревали на плитке при 100 °C в течение 24 ч. После охлаждения до комнатной температуры осадили продукт добавлением диэтилового эфира. Полученный порошок высушили в вакууме при 60 °C в течение ночи. Выход: 1,3 г (99%). ¹Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): δ = 9,73 (c, 2H), 8,25 (c, 2H), 7,93 (c, 2H), 7,62 (д, 3J = 8,6 Гц, 4H), 7,29 (д, 3J = 8,6 Гц, 4H), 7,20 (т, 3J = 7,2 Гц, 6H), 7,08 (д, 4H), 3,92 (c, 6H). ¹³С ЯМР (101 МГц, ДМСО-d₆): δ =144,6, 143,8, 142,7, 137,8, 136,2, 133,4, 132,8, 131,0, 128,6, 127,7, 124,9, 121,5, 121,0, 36,6. МС (электроспрей, MeOH/CH₂Cl₂ 9/1): [TPE-Im₂]²⁺ (C₃₄H₃₀N₄²⁺), m/z рассчитано: 247,12298, m/z найдено: 247,1231.

2.3.2. Синтез комплементарных органических фрагментов

Схема обсуждаемых в данном разделе реакций представлена на Рисунке 21.

Синтез *N*-(6-аминопиридин-2-ил)-3,3-диметилбутанамида (5). Соединение 5 было получено по модифицированной методике, описанной в [150]. 2,6-диаминопиридин (4, 14 г, 128 ммоль) поместили в трёхгорлую колбу, оснащенную капельной воронкой. Из системы удалили воздух и заполнили аргоном. В колбу добавили сухой ТГФ (100 мл) и триэтиламин (3,9 мл, 28 ммоль). 3,3-диметилбутирил хлорид (3,2 мл, 23 ммоль) и сухой ТГФ (40 мл) поместили в капельную воронку. Полученный в капельной воронке раствор добавляли по каплям при перемешивании в колбу, охлажденную до 0 °C. После полного добавления перемешивали раствор в течение ночи при комнатной температуре. Полученный в результате раствор отфильтровали от примесей и упарили досуха. Растворили полученную смесь в CH₂Cl₂ и промыли насыщенным водным раствором NaHCO₃. Органическую фазу собрали, высушили над безводным MgSO₄, отфильтровали и упарили досуха. Затем продукт очистили методом колоночной хроматографии (силикагель, CH₂Cl₂/этил ацетат (4/1) в качестве элюента). Полученный после упаривания растворителя белый порошок высушили в вакууме при 60 °C в течение ночи. Выход: 3,7 г (78 %). ¹**H ЯМР** (400 МГц, CDCl₃): δ = 7,63 (с, 1H, NH), 7,58 (д, J = 8,0 Гц, 1H, *CH*_{py}–C–NH), 7,46 (т, J = 7,9 Гц, 1H, CH), 6,26 (д, J = 7,9, 1H, *CH*_{py}– C–NH₂), 4,32 (с, 2H, NH₂), 2,21 (с, 2H, CH₂), 1,09 (с, 9H, 3CH₃). ¹³**C ЯМР** (101 МГц, CDCl₃): δ = 170,21 (C=O), 157,05 (С_{ру}), 149,83 (С_{ру}), 140,12 (С_{ру}), 104,18 (С_{ру}), 103,26 (С_{ру}), 51,72 (CH₂), 31,29 (*C*–(CH₃)₃), 29,80 (3CH₃). **MC** (электроспрей, CH₃OH/CH₂Cl₂ 9/1): [**5**+H]⁺ (C₁₁H₁₈N₃O⁺), m/z рассчитано: 208,1444; m/z найдено: 208,1448; [**5**+Na]⁺ (C₁₁H₁₇N₃ONa⁺) m/z рассчитано: 230,1264, m/z найдено: 230,1266. Для C₁₁H₁₇N₃O рассчитано: C, 63,74; H, 8,27; N, 20,27%; найдено: C, 63,87; H, 8,18; N, 19,97%.



Рисунок 21. Схема синтеза комплементарных органических фрагментов

Синтез 6-бромо-*N*-(6-(3,3-диметилбутанамидо)пиридин-2-ил)гексанамида (6). Соединение 6 было получено по аналогичной методике, описанной для соединения 5, из соединения 5 (3,5 г, 16,9 ммоль), триэтиламина (2,6 мл, 18,7 ммоль) и 6-бромогексаноил хлорида (3,2 мл, 20,9 ммоль). Для колоночной хроматографии использовалась смесь CH₂Cl₂/этил ацетат (9/1) в качестве элюента. Выход: 4,68 г (72 %). ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7,91 (дд, J = 13,7, 8,1 Гц, 2H, 2*CH*_{*pv*}–C–NH), 7,71 (т, J = 8,1 Гц, 1H, CH_{*pv*}), 7,65 (с, 1H, NH), 7,57 (с, 1H, NH), 3,43 (т, $J = 6.7 \Gamma_{II}$, 2H, CH₂–Br), 2,41 (T, J = 7.4 Γ_{II} , 2H, CH₂–C(O)NH), 2,25 (c, 2H, CH₂–C(CH₃)₃), 1.97–1.86 (м, 2H, CH₂), 1,82–1,70 (м, 2H, CH₂), 1,60–1,48 (м, 2H, CH₂), 1,11 (с, 9H, 3CH₃). ¹³С ЯМР (101 MΓ_I, CDCl₃): $\delta = 171,05$ (C=O), 170,25 (C=O), 149,42 (C_{pv}), 149,35 (C_{pv}), 140,86 (C_{pv}), 109,44 (C_{pv}), 109,41 (C_{py}), 51,75 (CH₂), 37,44 (CH₂), 33,46 (CH₂), 32,42 (CH₂), 31,36 (*C*-(CH₃)₃), 29,79 (3CH₃), 27,69 (CH₂), 24,36 (CH₂). MC (электроспрей, CH₃OH/CH₂Cl₂ 9/1): [6+Na]⁺ (C₁₇H₂₆N₃O₂BrNa⁺), m/z рассчитано: 406,11006, m/z найдено: 406,1110; [6+H]⁺ (C₁₇H₂₇N₃O₂Br⁺), m/z рассчитано: 384,1281, m/z найдено: 384,1283; следы C₁₇H₂₆N₃O₂ClNa⁺, m/z рассчитано: 362,1606, m/z найдено: 362,1609. Для C₁₇H₂₆N₃O₂Br рассчитано: C, 53,13; H, 6,82; N, 10,93%; найдено: C, 53,51; H, 6,64; N, 10,45%.

Синтез 1-(6-((6-(3,3-диметилбутанамидо)пиридин-2-ил)амино)-6-оксогексил)-3метил-1*Н*-имидазол-3-иум бромида ([DAP-Im]Br). К раствору соединения 6 (1 г, 2,6 ммоль) в CHCl₃ (40 мл) добавили 1-метилимидазол (0,25 мл, 3,1 ммоль) и каталитическое количество I₂. Полученный раствор перемешивали при кипении в течение 48 ч. После охлаждения до комнатной температуры к раствору добавили избыток пентана и оставили в закрытой колбе на 30 ч. В результате образовался белый порошок, который отделили от раствора и высушили в вакууме при 60 °C в течение ночи. Выход: 420 мг (32 %). ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): $\delta = 10,26$ (c, 1H, СН_{имидазол}), 9,13 (с, 1H, NH), 8,54 (с, 1H, NH), 7,89 (д, J = 8,1 Гц, 1H, CH_{ру}), 7,79 (д, J = 8,1 Гц, 1H, CH_{ру}), 7,64 (т, J = 8,1 Гц, 1H, CH_{ру}), 7,46 (с, 1H, CH_{имидазол}), 7,32 (с, 1H, CH_{имидазол}), 4,31 (т, J = 7,3 Гц, 2H, N–CH₂), 4,04 (с, 3H, N–CH₃), 2,54 (т, J = 7,3 Гц, 2H, CH₂), 2,28 (с, 2H, CH₂), 1,98 (п, J = 7,5 Гц, 4H, 2CH₂), 1,75 (п, J = 7,4 Гц, 2H, CH₂), 1,41 (п, J = 7,6 Гц, 2H, CH₂), 1,07 (с, 9H, 3CH₃). ¹³C **SMP** (101 MFII, CDCl₃): $\delta = 172,23$ (C=O), 171,14 (C=O), 149,88 (C_{pv}), 140,45 (C_{pv}), 137,58 (C_{pv}), 123,12 (Симидазол), 122,26 (Симидазол), 109,40 (Сру), 109,34 (Сру), 51,03 (СН2), 49,77 (СН2), 36,72 (С_{имилазол}), 36,62 (CH₂), 31,35 (С-(CH₃)₃), 29,79 (3CH₃), 29,41 (CH₂), 25,10 (CH₂), 24,23(CH₂). МС (электроспрей, CH₃OH/CH₂Cl₂ 9/1): **[DAP-Im]**⁺ (C₂₁H₃₂N₅O₂⁺), m/z рассчитано: 386,2551, m/z найдено: 386,2548. Для С₂₁Н₃₂N₅O₂Br·0,25CHCl₃ рассчитано: С, 51,43; Н, 6,55; N, 14,11%; найдено: С, 51,30; Н, 6,82; N, 14,09%.

Синтез 9-(4-бромбутокси)антрацена (8). Соединение 8 было получено по модифицированной методике, описанной в работе [151]. В двугорлую колбу, оснащенную обратным холодильником и покрытую алюминиевой фольгой, поместили 1,4-дибромбутан (9 мл, 75 ммоль), К₂СО₃ (2,3 г, 17 ммоль) и ацетон (150 мл). Полученный раствор деаэрировали (Ar) в

течение 30 минут, а затем добавили антрон (7, 3 г, 15 ммоль). Полученную смесь перемешивали при кипении в течение 14 ч в атмосфере аргона. Отфильтровали полученный раствор, упарили досуха и растворили полученный остаток в CH₂Cl₂. Полученный раствор промыли насыщенным водным раствором NaCl. Собрали органическую фазу, высушили ее над безводным MgSO₄, отфильтровали и упарили досуха. Продукт очищали методом колоночной хроматографии (силикагель, пентан/CH₂Cl₂ (9/1) в качестве элюента). Полученный после упаривания растворителя белый порошок высушили в вакууме при 60 °C в течение ночи. Выход: 1,82 г (37 %). ¹Н **ЯМР** (400 МГц, CDCl₃): δ = 8,33–8,18 (м, 3H, 3CH_{антрацен}), 8,06–7,99 (м, 2H, 2CH_{антрацен}), 7,56–7,44 (м, 4H, 4CH_{антрацен}), 4,26 (т, J = 6,2 Гц, 2H, O–CH₂), 3,64 (т, J = 6,5 Гц, 2H, Br–CH₂), 2,36 (дтд, J = 8,9, 6,7, 4,9 Гц, 2H, CH₂), 2,29–2,19 (м, 2H, CH₂). **МС** (электроспрей, CH₃OH/CH₂Cl₂ 9/1): [**8**+H]⁺ (C₁₈H₁₈OBr⁺), m/z рассчитано: 329,0535, m/z найдено: 329,0534. Для C₁₈H₁₇OBr рассчитано: C, 65,67; H, 5,20%; найдено: C, 65,83; H, 4,99%.

Синтез 1-(4-(антрацен-9-илокси)бутил)-5-метилпиримидин-2,4(1H,3H)-диона (An-**Тh**). В колбу, покрытую алюминиевой фольгой, поместили тимин (2,7 г, 21 ммоль), K₂CO₃ (0,6 г, 4,3 ммоль) и ДМСО (40 мл). Раствор деаэрировали (Ar) в течение 30 минут. После добавили соединение 8 (0,5 г, 1,5 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 48 ч. Полученный раствор отфильтровали от примесей и добавили к нему воду, выделив таким образом смесь желаемого продукта и тимина в осадок. К полученной смеси добавили CH₂Cl₂ (40мл) и отделили нерастворившийся тимин. К раствору добавили избыток пентана и оставили на 3 ч, что привело к выпадению желтоватого осадка. Полученный порошок высушили в вакууме при 60 °C в течение ночи. Выход: 240 мг (40 %). ¹Н ЯМР (500 МГц, CDCl₃): δ = 8,87 (с, 1H, NH), 8,28–8,22 (м, 3H, 3CH_{антрацен}), 8,06–7,96 (м, 2H, 2CH_{антрацен}), 7,49 (дпд, J = 7,5, 6,2, 1,5 Гц, 4H, 4CH_{антрацен}), 7,10 (кв, J = 1,2 Гц, 1H, CH_{тимин}), 4,26 (т, J = 5,9 Гц, 2H, CH₂–O), 3,93 (т, J = 7,0 Гц, 2H, CH₂–N), 2,22–2,05 (м, 4H, 2CH₂), 1,96 (д, J = 1,2 Гц, 3H, CH₃). ¹³С ЯМР (126 MΓ_I, CDCl₃): $\delta = 164,19$ (NH–C=O), 150,89 (N–C=O/C_{aнтрацен}–O), 140,54 (N–CH), 132,43 (C_{aнтрацен}), 128,56 (Сантрацен), 125,53 (Сантрацен), 125,46 (Сантрацен), 125,33 (Сантрацен), 125,13 (Сантрацен), 124,61 (Сантрацен), 122,50 (Сантрацен), 122,35 (Сантрацен), 122,08 (Сантрацен), 110,77 (С-СН3), 75,09 (СН2-О), 48,64 (CH2-N), 27,54 (CH2-CH2-O), 26,32 (CH2-CH2-N), 12,37 (CH3). МС (электроспрей, CH₃OH/CH₂Cl₂ 9/1): [An-Th+Na]⁺ (C₂₃H₂₂N₂O₃Na⁺), m/z рассчитано: 397,1523, m/z найдено: 397,1525; [An-Th-H+2Na]⁺ (С₂₃H₂₁N₂O₃Na₂⁺), m/z рассчитано: 419,1342, m/z найдено: 419,1342; $[An-Th+K]^+$ (C₂₃H₂₂N₂O₃K⁺) m/z рассчитано: 413,1262, m/z найдено: 413,1260. Для C₂₃H₂₂N₂O₃ рассчитано: С, 73,78; H, 5,92; N, 7,48%; найдено: С, 73,77; H, 5,74; N, 7,36%.

Синтез 9,10-бис((триметилсилил)окси)антрацена (10). Соединение 10 было получено по модифицированной методике, описанной в работе [152]. В трехгорлую колбу, оснащенную обратным холодильником и покрытую алюминиевой фольгой, поместили антрахинон (9, 2 г, 10

ммоль) и порошок магния (480 мг, 20 ммоль). Из системы удалили воздух, заполнили аргоном и добавили сухой ТГФ (150 мл). После полного растворения антрахинона добавили триметилхлорсилан (10,2 мл, 80 ммоль). Затем по каплям прибавили сухой ДМСО (0,5 мл) и перемешивали реакционную смесь при кипении в течение 2 ч. После подключили систему к вакуумному насосу и удалили растворитель. Затем добавили к полученной твердой смеси пентан (25 мл). Полученный раствор отфильтровали и оставили при –20 °С на 15 ч. В результате образовались светло-зеленые кристаллы, которые отделили и высушили в вакууме при 60 °С в течение ночи. Выход: 2,45 г (72%). ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): $\delta = 8,25-8,17$ (м, 4H, 4CH_{антрацен}), 0,35 (с, 18H, 6CH₃).

9,10-бис((6-бромгексил)окси)антрацена (11). В Синтез трехгорлую колбу, оборудованную обратным холодильником и капельной воронкой и покрытую алюминиевой фольгой, поместили 1,6-дибромгексан (17,5 мл, 113 ммоль), К2СО3 (1,2 г, 8,5 ммоль) и ацетон (50 мл). Раствор деаэрировали (Ar) в течение 30 минут. Соединение 10 (1 г, 2,8 ммоль) растворили в деаэрированном (Ar) ацетоне (50 мл) и поместили в капельную воронку. Нагрели систему до кипения и по каплям прибавляли соединение 10 к раствору. После полного добавления соединения 10 перемешивали систему при кипении в течение 2 ч. Полученный раствор отделили от примесей и упарили досуха. Продукт очищали методом колоночной хроматографии (силикагель, сначала чистый пентан, затем смесь пентан/диэтиловый эфир (49/1) в качестве элюента). Полученный после упаривания растворителя желтовато-зеленый порошок высушили в вакууме при 60 °С в течение ночи. Выход: 1 г (66%). ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 8,33-8,25 (м, 4H, 4CH_{антрацен}), 7,54–7,46 (м, 4H, 4CH_{антрацен}), 4,19 (т, J = 6,5 Гц, 4H, 2CH₂–O), 3,50 (т, J = 6,7 Гц, 4H. 2CH₂-Br), 2,04 (ддт, J = 24,8, 14,1, 6,8 Гц, 8H, 4CH₂), 1,83-1,59 (м, 8H, 4CH₂). МС (электроспрей, CH₃OH/CH₂Cl₂ 9/1): [11+H]⁺ (C₂₆H₃₃O₂Br₂⁺), m/z рассчитано: 535,08418, m/z найдено: 535,0842; [11–Br]⁺ (С₂₆Н₃₂O₂Br⁺) m/z рассчитано: 455,15802, m/z найдено: 455,1562. Для C₂₆H₃₂O₂Br₂ рассчитано: С, 58,22; Н, 6,01%; найдено: С, 58,23; Н, 6,03%.

Синтез 1,1'-((антрацен-9,10-диилбис(окси))бис(гексан-6,1-диил))бис(5метилпиримидин-2,4(1*H*,3*H*)-диона) (Th-An-Th). В колбу, покрытую алюминиевой фольгой, поместили тимин (7,5 г, 60 ммоль), K_2CO_3 (640 мг, 4,5 ммоль) и ДМСО (70 мл). Раствор деаэрировали (Ar) в течение 30 минут, после чего добавили соединение 11 (800 мг, 1,5 ммоль). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 48 ч. Полученный раствор отделили от примесей и добавили воду, выделив в осадок таким образом смесь тимина и желаемого продукта. Добавили к полученной смеси CHCl₃ (80 мл) и отделили от нерастворившегося тимина. К полученному раствору добавили избыток пентана и оставили при 3 °C на 15 ч, что привело к образованию желтоватого кристаллического осадка. Осадок отделили и высушили в вакууме при 60 °C в течение ночи. Выход: 327 мг (35%). ¹H **ЯМР** (400 МГц, СН₃OD): $\delta = 8,31-8,22$ (м, 4H, 4CH_{антрацен}), 7,54–7,48 (м, 4H, 4CH_{антрацен}), 7,46 (д, J = 1,3 Гц, 2H, 2CH_{тимин}), 4,17 (т, J = 6,4 Гц, 4H, 2CH₂–O), 3,79 (т, J = 7,2 Гц, 4H, 2CH₂–N), 2,06 (п, J = 6,6 Гц, 4H, 2*CH*₂–CH₂–O), 1,87 (дд, J = 8,8, 1,2 Гц, 6H, 2CH₃), 1,78 (ддд, J = 16,2, 12,4, 7,5 Гц, 8H, 4CH₂), 1,60–1,48 (м, 4H, 2CH₂). ¹³C **ЯМР** (101 МГц, CH₃OD): $\delta = 165,48$ (C=O), 151,60 (C=O), 147,14, 141,77 (CH_{тимин}), 125,02 (CH_{антрацен}), 122,18 (CH_{антрацен}), 109,72, 75,52 (CH₂–O), 47,90 (CH₂–N), 30,04 (*CH*₂–CH₂–O), 28,55 (CH₂), 26,01 (CH₂), 25,64 (CH₂), 10,74 (CH₃). **MC** (электроспрей, CH₃OH/CH₂Cl₂ 9/1): [**Th-An-Th**+Na]⁺ (C₃₆H₄₂N₄O₆Na⁺), m/z рассчитано: 649,29966, m/z найдено: 665,2736; [**Th-An-Th**–H+2Na]⁺ (C₃₆H₄₁N₄O₆Na₂⁺), m/z рассчитано: 671,2816, m/z найдено: 671,2816; [**Th-An-Th**–H+Na+K]⁺ (C₃₆H₄₁N₄O₆Na⁺), m/z рассчитано: 687,2554, m/z найдено: 687,2554. Для C₃₆H₄₂N₄O₆+0,5H₂O рассчитано: С, 68,01; H, 6,81; N, 8,81%; найдено: C, 68,26; H, 6,70; N, 8,62%.

2.4. Синтез кластерных соединений

Синтез [TPE-Im4][{Re6Se8}(CN)6] (TPE-Re). Cs4[{Re6Se8}(CN)6]·3H₂O (150 мг, 60 мкмоль) растворили в смеси метанол/вода (5 мл, 1/1). [TPE-Im4]I4 (70 мг, 60 мкмоль) растворили в метаноле (5 мл). Полученные растворы объединили, что привело к образованию желтого осадка. Осадок отделили и по 3 раза промыли водой и метанолом. Получившийся порошок высушили в вакууме при 250 °C в течение 1 ч. Выход: 130 мг (84%). ЭДРС: Re:Se = 6,0:7,1 (Cs и I не обнаружены). Для C48H40N14Re6Se8·3H₂O рассчитано: C, 22,04; H, 1,77; N, 7,50%; найдено: C, 21,64; H, 1,74; N, 7,46%. К части полученного порошка добавили ДМФА (10 мл) и нагрели до 120 °C. Медленное охлаждение полученной смеси (соединение имеет низкую растворимость в ДМФА) привело к образованию нескольких кристаллов, пригодных для PCA. PCA: эмпирическая формула C48H40N14Re6Se8, ромбическая сингония, пр. гр. *Стса*, *T* = 150 K, *a* = 26,9757(9) Å, *b* = 18,4943(8) Å, *c* = 15,7773(6) Å, *V* = 7871,2(5) Å³, *Z* = 4, $\rho_{выч}$ = 2,162 г/см³, *R*₁ = 0,0379.

Синтез [TPE-Im₄][{Mo₆I₈}(CN)₆]₂ (TPE-Mo₂). Cs_{1,3}Na_{0,7}[{Mo₆I₈}(CN)₆]·2H₂O (100 мг, 51 мкмоль) растворили в метаноле (5 мл). [TPE-Im₄]I₄ (30 мг, 26 мкмоль) растворили в метаноле (5 мл). Полученные растворы объединили, что привело к образованию оранжевого осадка. Осадок отделили от раствора, 3 раза промыли метанолом и растворили в ДМСО (20 мл). В результате медленной диффузии паров ацетона получили оранжевые кристаллы. Выход: 98 мг (93%). ЭДРС: Mo:I = 6,0:7,2 (Cs и Na не обнаружены). ¹Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): δ 9,70 (c, 4H), 8,25 (c, 4H), 7,94 (c, 4H), 7,75-7,52 (м, 10H), 7,44 (д, J = 8,1 Гц, 6H), 3,92 (c, 12H). РСА: эмпирическая формула $C_{27}H_{20}I_8Mo_6N_{10}$, триклинная сингония, пр. гр. *P*–1, *T* = 150 K, *a* = 14,1469(5) Å, b = 18,4315(6) Å, c = 23,5216(8) Å, $\alpha = 98,2520(10)^{\circ}$, $\beta = 95,0420(10)^{\circ}$, $\gamma = 107,4870(10)^{\circ}$, V = 5733,2(3) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{Bbfy.}} = 2,518 \text{ G/cm}^3$, $R_1 = 0,0557$.

Синтез [TPE-Im₂][{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] (TPE-Mo). Cs₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] (100 мг, 35 мкмоль) растворили в метаноле (5 мл). [TPE-Im₂]I₂ (29 мг, 39 мкмоль) растворили в метаноле (5 мл). Полученные растворы объединили и оставили перемешиваться при 40 °C на 20 мин, после чего раствор упарили досуха и добавили к образовавшейся твердой смеси CH₂Cl₂ (20 мл). Полученный раствор отфильтровали от белой нерастворимой примеси и вновь упарили досуха. Полученный оранжевый порошок высушили в вакууме при 50 °C в течение ночи. Выход: 93 мг (86%). ЭДРС: Mo:I = 6,0:8,4 (Cs не обнаружен). ¹Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) δ 9,70 (д, J = 1,8 Гц, 2H), 8,24 (т, J = 1,9 Гц, 2H), 7,92 (т, J = 1,8 Гц, 2H), 7,63–7,57 (м, 4H), 7,31–7,26 (м, 4H), 7,23– 7,14 (м, 6H), 7,09–7,04 (м, 4H), 3,91 (с, 6H). ¹⁹F ЯМР (376 МГц, ДМСО-d₆) δ –81,68 (CF₃), –119,46 (CF₂). Медленная диффузия паров диэтилового эфира в раствор ТРЕ-Мо в смеси CH₂Cl₂/CH₃OH (1/1) привела к образованию кристаллов соединения ТРЕ-Мо·CH₃OH, пригодных для РСА. **РСА**: эмпирическая формула C₅₃H₃₄F₃₀I₈Mo₆N₄O₁₃, триклинная сингония, пр. гр. *P*–1, *T* = 150 K, *a* = 12,603(2) Å, *b* = 15,576(2) Å, *c* = 21,730(6) Å, *a* = 76,710(6)°, *β* = 78,481(5)°, *γ* = 83,232(6)°, *V* = 4056,2(10) Å³, *Z* = 2, *ρ*_{выч.} = 2,535 г/см³, *R*₁ = 0,0645.

Синтез [TPE-Im₂]₂[{Re₆Se₈}(CN)₆] (TPE₂-Re). Соединение TPE₂-Re было получено по методике, аналогичной описанной для соединения TPE-Re, из Cs₄[{Re₆Se₈}(CN)₆]·3H₂O (75 мг, 30 мкмоль) и [TPE-Im₂]I₂ (45 мг, 61 мкмоль). Выход: 76 мг (87%). ЭДРС: Re:Se = 6,0:7,5 (Cs и I не обнаружены). ¹Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): δ 9,69 (c, 2H), 8,24 (т, J = 1,9 Гц, 2H), 7,92 (т, J = 1,8 Гц, 2H), 7,63 (д, J = 8,3 Гц, 4H), 7,30 (д, J = 8,2 Гц, 4H), 7,26–7,13 (м, 6H), 7,12–7,05 (м, 4H), 3,93 (c, 6H). Для C₇₄H₆₀N₁₄Re₆Se₈ рассчитано: C, 30,71; H, 2,09; N, 6,78%; найдено: C, 30,19; H, 1,76; N, 6,61%. Медленная диффузия паров ацетона в раствор TPE₂-Re в ДМСО привела к образованию кристаллов, пригодных для PCA. PCA: эмпирическая формула C₃₇H₃₀N₇Re₃Se₄, триклинная сингония, пр. гр. *P*–1, *T* = 150 K, *a* = 13,382(1) Å, *b* = 14,427(2) Å, *c* = 16,124(2) Å, *a* = 114,579(4)°, β = 94,841(4)°, γ = 102,837(4)°, *V* = 2704,8(5) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{выч.}}$ = 1,777 г/см³, *R*₁ = 0,0389.

Синтез [DAP-Im]₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] (DAP₂-Mo). Cs₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] (500 мг, 176 мкмоль) растворили в ацетоне (10 мл). [DAP-Im]Br (165 мг, 354 мкмоль) растворили в ацетоне (10 мл). Полученные растворы объединили и оставили перемешиваться при 60 °C на 2 ч. Полученный раствор упарили досуха и к образовавшемуся осадку добавили CH₂Cl₂ (20 мл). Отфильтровали полученный раствор от нерастворимых примесей и вновь упарили досуха. Полученный порошок высушили в вакууме при 60 °C в течение ночи. Выход: 550 мг (93%). ЭДРС: Mo:I = 6,0:7,8 (Cs не обнаружен). ¹Н ЯМР (400 МГц, CD₂Cl₂): δ = 8,95 (c, 1H, CH_{имидазол}), 8,25 (c, 1H, NH), 7,96 (c, 1H, NH), 7,88 (д, J = 8,0 Гц, 1H, CH_{ру}), 7,82 (д, J = 8,0 Гц, 1H, CH_{ру}), 7,72 (т, J = 8,0 Гц, 1H, CH_{ру}), 7,37 (дт, J = 22,1, 1,9 Гц, 2H, 2CH_{имидазол}), 4,28 (т, J = 7,1 Гц, 2H, N–CH₂), 3,98 (с, 3H, N–CH₃), 2,47 (т, J = 7,0 Гц, 2H, CH₂–O), 2,27 (с, 2H, *CH*₂–C(CH₃)₃), 1,98 (п, J = 7,2 Гц, 2H, CH₂), 1,79 (п, J = 7,1 Гц, 2H, CH₂), 1,44 (п, J = 7,7 Гц, 2H, CH₂), 1,11 (с, 9H, 3CH₃). ¹⁹**F ЯМР** (376 МГц, CD₂Cl₂): δ = -82,54 (CF₃), -120,42 (CF₂). Для C₆₀H₆₄F₃₀I₈Mo₆N₁₀O₁₆ рассчитано: C, 21,56; H, 1,93; N, 4,19%; найдено: C, 21,23; H, 1,93; N, 4,12%.

2.5. Получение допированных пленок ПММА

Все пленки были получены с использованием коммерчески доступного ПММА (120000 г/моль).

P-TPE. 10,5 мг [**TPE-Im**₂]**I**₂ и 2 г ПММА растворили в 30 мл смеси CH₂Cl₂/CH₃OH (9/1). Полученный раствор поместили в чашку Петри, прикрыли крышкой и оставили упариваться на воздухе. В результате получили тонкую прозрачную бесцветную пленку.

P-Mo. 40 мг Cs₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] и 2 г ПММА растворили в 30 мл CH₂Cl₂. Полученный раствор поместили в чашку Петри, прикрыли крышкой и оставили упариваться на воздухе. В результате получили тонкую прозрачную оранжевую пленку.

Р-ТРЕМо. 40 мг **ТРЕ-Мо** и 2 г ПММА растворили в 30 мл CH₂Cl₂. Полученный раствор поместили в чашку Петри, прикрыли крышкой и оставили упариваться на воздухе. В результате получили тонкую прозрачную оранжевую пленку.

P-Mo/TPE. 10,5 мг [**TPE-Im**₂]**I**₂, 40 мг Cs₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] и 2 г ПММА растворили в 30 мл смеси CH₂Cl₂/CH₃OH (9/1). Полученный раствор поместили в чашку Петри, прикрыли крышкой и оставили упариваться на воздухе. В результате получили тонкую прозрачную оранжевую пленку.

P-DAP₂Mo. 40 мг **DAP₂-Mo** и 2 г ПММА растворили в 30 мл CH₂Cl₂. Полученный раствор поместили в чашку Петри, прикрыли крышкой и оставили упариваться на воздухе. В результате получили тонкую прозрачную оранжевую пленку.

P-ThAnTh. 7,5 мг **Th-An-Th** и 2 г ПММА растворили в 30 мл смеси CH₂Cl₂/CH₃OH (8/1). Полученный раствор поместили в чашку Петри, прикрыли крышкой и оставили упариваться на воздухе. В результате получили тонкую прозрачную бесцветную пленку.

P-Dyn. 7,5 мг **Th-An-Th**, 40 мг **DAP₂-Мо** и 2 г ПММА растворили в 30 мл смеси CH₂Cl₂/CH₃OH (8/1). Полученный раствор поместили в чашку Петри, прикрыли крышкой и оставили упариваться на воздухе. В результате получили тонкую прозрачную оранжевую пленку.

2.6. Получение твердых смесей комплементарных соединений

(An-Th:DAP)₂-Mo. DAP₂-Mo (50 мг, 15 мкмоль) и An-Th (11 мг, 30 мкмоль) растворили в CHCl₃ (10 мл). Упарили раствор досуха и получили оранжевый порошок.

Th-An-Th:DAP₂-Mo. DAP₂-Mo (50 мг, 15 мкмоль) и **Th-An-Th** (19 мг, 30 мкмоль) растворили в CHCl₃ (10 мл). Упарили раствор досуха и получили оранжевый порошок.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Основные подходы

Одной из основных задач настоящей работы является объединение люминесцентных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с синими органическими люминофорами. Для осуществления этой задачи были использованы два подхода: ионный, основанный на объединении анионных кластерных комплексов и катионных производных органических соединений, и супрамолекулярный, в рамках которого связывание между кластерным комплексом и органическим люминофором осуществляется за счет образования разветвленной системы водородных связей. Схематично данные подходы представлены на Рисунке 22.



Рисунок 22. Схематичное изображение подходов, используемых в данной работе для объединения кластерных комплексов с синими органическими люминофорами. ИП – ионный подход; СМП – супрамолекулярный подход; красный октаэдр – схематичное изображение комплекса [{M₆Q₈}L₆]^{*n*-}

3.2. Ионный подход

В рамках ионного подхода взаимодействие между люминофорами реализуется за счет образования прочных ионных связей. Используя этот подход, нам удалось объединить несколько катионных производных тетрафенилэтилена (ТФЭ) с комплексами $[{Re_6Se_8}(CN)_6]^{4-}$, $[{Mo_6I_8}(CN)_6]^{2-}$ и $[{Mo_6I_8}(C_2F_5COO)_6]^{2-}$.

Производные ТФЭ являются классическими представителями соединений, эмиссия которых проявляется только при агрегации (aggregation induced emission, AIE) [153]. Для ТФЭ и его производных такой эффект достигается за счет блокировки вращения фенильных колец вокруг двойной связи при переходе в агрегированное состояние. Соединения с AIE свойствами являются привлекательными строительными блоками для создания твердотельных люминесцентных материалов, супрамолекулярных или металлорганических каркасов, сенсоров [154]. Кроме того, ТФЭ и его производные достаточно легко поддаются функционализации, что существенно облегчает синтез необходимых для наших задач соединений.

Результаты, полученные в рамках ионного подхода, представлены в работах [155-157].

3.2.1. Синтез и характеризация катионных производных тетрафенилэтилена

В рамках настоящей работы совместно с группой Пьера-Антуана Буи (Ренн, Франция) были синтезированы охарактеризованы катионных производных И лва новых тетрафенилэтилена. Взаимодействие 1,1,2,2-тетракис(4-(1*H*-имидазол-1-ил)фенил)этена с иодметаном при 100 °С в ДМФА привело к выпадению осадка 1,1',1"',1"''-(этен-1,1,2,2тетраилтетракис(бензол-4,1-диил))тетракис(3-метил-1*H*-имидазол-3-иум) иодида ([**ТРЕ-Іт**4]**І**4). Состав и строение полученного соединения были подтверждены методами ЯМР спектроскопии Диимидазолиевая 1,1'-((2,2-дифенилэтен-1,1-диил)бис(4,1масс-спектрометрии. соль И фенилен))бис(3-метил-1*H*-имидазол-3-иум) иодид $([TPE-Im_2]I_2)$ была получена с количественным выходом в две стадии. На первой стадии посредством реакции Ульмана при температуре 160 °C в присутствии сульфата меди было получено производное ТФЭ, содержащее две имидазолиевые группы (3, Рисунок 20). Затем соединение 3 метилировалось по аналогичной реакции, описанной для [TPE-Im4]I4. Состав и строение [TPE-Im2]I2 были также подтверждены методами ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

В соответствии с ожиданиями оба соединения, [TPE-Im₂]I₂ и [TPE-Im₄]I₄, имеют подобные друг другу электронные спектры поглощения (Рисунок 23а). [TPE-Im₂]I₂ и [TPE-Im₄]I₄ являются типичными представителями семейства производных ТФЭ, а потому проявляют свою люминесценцию только в агрегированном состоянии. Оба этих соединения

имеют широкий спектр эмиссии в твердом теле с максимумами на 480 и 490 нм соответственно (Рисунок 236).



Рисунок 23. а) Спектры поглощения соединений [TPE-Im₂]I₂ (сплошная линия) и [TPE-Im₄]I₄ (пунктирная линия); б) нормализованные спектры эмиссии соединений [TPE-Im₂]I₂ (сплошная линия) и [TPE-Im₄]I₄ (пунктирная линия) в твердом теле при комнатной температуре (λ_{возб} = 375 нм)

Определенные при комнатной температуре фотофизические параметры для порошковых образцов [**TPE-Im**₂]**I**₂ и [**TPE-Im**₄]**I**₄ представлены в Таблице 9.

Таблица 9. Люминесцентные характеристики [**TPE-Im**₂]**I**₂ и [**TPE-Im**₄]**I**₄ в твердом теле при комнатной температуре ($\lambda_{B036} = 375$ нм)

Соединение	λ _{эм} / нм	τ ₁ / нс (А ₁ / %)	т ₂ / нс (А ₂ / %)	т3 / нс (А3 / %)	$ au_{ m cp}$ / нс	Ф _{эм} / %
[TPE-Im ₂]I ₂	480	0,3 (48)	0,8 (51)	4,9 (1)	1,0	6
[TPE-Im ₄]I ₄	490	0,2 (87)	0,8 (10)	4,4 (3)	1,8	1

Затухание эмиссии соединений [**TPE-Im**₂]**I**₂ и [**TPE-Im**₄]**I**₄ в обоих случаях описывается триэкспоненциальными функциями со средними временами жизни 1,0 и 1,8 нс соответственно, что попадает в диапазон типичных значений для производных ТФЭ. Однако, оба соединения имеют неожиданно низкий квантовый выход эмиссии. В частности, для [**TPE-Im**₄]**I**₄ он не превышает 1%. При этом конформационная гибкость не может являться причиной такого низкого Φ_{3M} , поскольку даже при 77 К не наблюдалось проявления эмиссии данного соединения в растворе. Вероятной причиной может являться влияние противоиона I⁻, поскольку для аналогичных этил- и бутил-имидазолиевых производных ТФЭ с анионом PF₆⁻ были найдены значения Φ_{3M} в районе 20–30% [146].

3.2.2. Синтез и характеризация гибридов кластерных комплексов с [TPE-Im4]I4

Для объединения с [TPE-Im4]I4 были выбраны цианидные комплексы [{Re₆Se₈}(CN)₆]⁴⁻ и [{Mo₆I₈}(CN)₆]²⁻. Комплекс [{Re₆Se₈}(CN)₆]⁴⁻ обладает одними из наиболее высоких фотофизических показателей среди всего семейства октаэдрических кластерных комплексов рения, а кроме того является высокоустойчивой единицей, что делает его привлекательным кандидатом для создания гибридных люминесцентных материалов. [{Mo₆I₈}(CN)₆]²⁻ был выбран как аналог цианидного комплекса рения. Вследствие сходства выбранных комплексов ожидалось, что разность зарядов и, следовательно, различное число ТФЭ фрагментов вокруг комплекса будут являться основными причинами различий в фотофизических свойствах полученных гибридов.

Реакция $Cs_4[{Re_6Se_8}(CN)_6] \cdot 3H_2O$ с [**TPE-Im**_4]**I**_4 в водно-метанольном растворе при комнатной температуре привела к образованию осадка соединения [**TPE-Im**_4][{**Re**_6Se_8}(CN)_6] (**TPE-Re**). **TPE-Re** практически нерастворим в доступных органических растворителях и воде. Однако, медленное остужение смеси **TPE-Re** и горячего ДМФА привело к образованию нескольких кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Согласно полученным данным, в структуре **TPE-Re** присутствуют слои, в которых катионы [**TPE-Im**_4]⁴⁺ чередуются с анионными кластерными единицами, образуя зигзагообразные цепочки (Рисунок 24а). При этом каждый фрагмент [{**Re**_6Se_8}(CN)_6]⁴⁻ окружен четырьмя [**TPE-Im**_4]⁴⁺ и наоборот.

В структуре присутствуют короткие контакты между апикальными цианидными лигандами кластера и атомами водорода фенильных колец (2,6-2,9 Å). Два внутренних лиганда Se, расположенных в *транс*-положениях по отношению друг к другу, также находятся в коротких контактах с атомами углерода фенильных колец (3,58 Å). Необходимо отметить, что эти контакты поддерживают фенильные кольца в квазиперпендикулярном положении к плоскости двойной связи, со значением торсионного угла $88,24^{\circ}$, что блокирует любые процессы фотоциклизации, приводящие к образованию производных 9,10-дифенилфенантрена. Расположение слоев в структуре приводит к образованию пустот, образующих двумерные каналы с рассчитанным объемом 0,134 см³/г (Рисунок 246 и в). Эти пустоты заполнены молекулами растворителя, природу которых из данных РСА определить не удалось. Состав **ТРЕ-Re** был дополнительно подтвержден методами элементного анализа.

Соединение **TPE-Re** продемонстрировало высокую термическую стабильность. На кривой ТГА первоначальная потеря массы (9%) начинается вместе с нагревом и заканчивается при температуре около 190 °C, что соответствует отлету молекул растворителей из каналов (Рисунок 25). После этого наблюдается плато вплоть до 390 °C, и затем начинается медленная деградация [**TPE-Im**₄]⁴⁺ фрагмента. Кластерный анион устойчив до более высоких температур, о чем свидетельствует кривая для $Cs_4[{Re_6Se_8}(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Интересно, что деградация [**TPE-Im**₄]⁴⁺ в **TPE-Re** начинается при заметно более высокой температуре, чем в [**TPE-Im**₄]I₄ (390 °C против 250 °C).



Рисунок 24. Фрагменты структуры TPE-Re, представленные а) вдоль оси *a*; б) вдоль оси *b*; в) вдоль оси *c*. Атомы H скрыты для упрощения восприятия



Рисунок 25. ТГА кривые для соединений TPE-Re (сплошная линия), [TPE-Im4]I4 (штриховая линия) и Cs4[{Re₆Se₈(CN)₆]·3H₂O (пунктирная линия)

Высокая термическая стабильность **TPE-Re** позволила изучить влияние молекул растворителя, находящихся в порах, на структурную целостность гибрида. Для этого были записаны порошкограммы до и после нагрева образца до 250 °C в динамическом вакууме
$(5^{\circ}/мин)$. Полученные данные позволяют сделать вывод о сохранении кристалличности **TPE-Re** после удаления всех молекул растворителя, однако при этом наблюдается смещение сигналов в сторону более высоких значений 2 Θ относительно теоретической порошкограммы, рассчитанной из данных PCA. Такое смещение свидетельствует о сокращении межплоскостных расстояний, причиной которого может являться разрушение системы двумерных каналов, вероятно, поддерживаемых молекулами растворителя (Рисунок 26). Последующее выдерживание образца в различных растворителях в течение 24 часов в большинстве случаев не приводит к существенному изменению профиля порошковой дифракции, за исключением примеров с неполярными растворителями, такими как толуол и пентан, выдерживание в которых приводит к частичной или полной аморфизации продукта. Кроме того, выдерживание в ДМФА, повидимому, приводит к частичному восстановлению пористой структуры, о чем свидетельствует появление сигнала на 6,5°, совпадающего с первым пиком на теоретической дифрактограмме.



Рисунок 26. Данные порошковой дифракции для образцов TPE-Re. Слева: после выдерживания высушенных образцов в соответствующем растворителе в течение 24 часов; справа: после повторного высушивания

Разрушение канальной структуры после удаления молекул растворителя в **TPE-Re** было также подтверждено адсорбционными измерениями. Для высушенного образца **TPE-Re** была получена изотерма адсорбции N₂ II типа, с рассчитанной пористостью 11,5 м²/г (Рисунок 27).

Аналогичная описанной выше реакция $Cs_{1,3}Na_{0,7}[\{Mo_6I_8\}(CN)_6]\cdot 2H_2O$ с [**TPE-Im4**]I₄ в метаноле привела к выпадению желтого осадка соединения [**TPE-Im4**][$\{Mo_6I_8\}(CN)_6$]₂ (**TPE-Mo**₂). Данное соединение оказалось растворимо в ДМСО, что позволило использовать метод медленной диффузии паров ацетона для получения кристаллов, пригодных для PCA. В структуре наблюдается чередование слоев [{**Mo**₆I₈}(**CN**)₆]²⁻ и [**TPE-Im4**]⁴⁺ (Рисунок 28). Расположение этих слоев формирует систему двумерных каналов, с рассчитанным объемом пустот 0,122 см³/г. Эти пустоты заполнены молекулами растворителя, природу которых из данных PCA определить не удалось. В структуре также наблюдаются короткие контакты между соседними кластерными единицами (3,45 Å между атомом N апикального лиганда одного кластера и атомом Se другого) и апикальными цианидными лигандами и фрагментами [**TPE-Im**₄]⁴⁺ (2,4–3,2 Å). В отличие от **TPE-Re** фенильные кольца в **TPE-Mo**₂ не перпендикулярны плоскости двойной связи, однако фотоциклизация маловероятна, учитывая значения торсионных углов, которые лежат в диапазоне от 111,52 до 136,47°. Состав **TPE-Mo**₂ был дополнительно подтвержден методами ЭДРС и ¹Н ЯМР спектроскопии.



Рисунок 27. Изотерма адсорбции-десорбции N₂ для ТРЕ-Re



Рисунок 28. Фрагменты структуры ТРЕ-Мо₂, представленные а) вдоль оси *a*; б) вдоль оси *b*; в) вдоль оси *c*. Атомы Н скрыты для упрощения восприятия

На кривой ТГА для **TPE-Mo**² наблюдается прогрессирующая потеря массы на всем протяжении нагрева (Рисунок 29а). В диапазоне температур 24–250 °C потеря массы вызвана отлетом молекул растворителя, находящихся в каналах, после чего, согласно кривой ТГА для [**TPE-Im**₄]**I**₄, возможно начало разложения [**TPE-Im**₄]⁴⁺ фрагмента. Разложение кластерного аниона начинается после достижения 550 °C. Нагрев **TPE-Mo**₂ до 125 °C в динамическом вакууме (5°/мин) приводит к полной аморфизации образца, при этом восстановление кристалличности возможно лишь после повторной кристаллизации из раствора ДМСО (Рисунок 29б). Такое поведение свидетельствует о том, что молекулы растворителя поддерживают систему двумерных каналов в **TPE-Mo**₂, а их удаление приводит к полному разрушению кристаллической структуры.



Рисунок 29. а) ТГА кривые для соединений ТРЕ-Мо₂ (сплошная линия), [TPE-Im₄]I₄ (штриховая линия) и Cs_{1,3}Na_{0,7}[{Mo₆I₈}(CN)₆]·2H₂O (пунктирная линия); б) порошковые дифрактограммы для **ТРЕ-Мо**₂

Поскольку спектры поглощения кластерных анионов $[{Mo₆I₈}(CN)₆]²⁻ и [{Re₆Se₈}(CN)₆]⁴⁻ перекрываются со спектром эмиссии [$ **TPE-Im**₄]⁴⁺, в их гибридах ожидается реализация явлений энергетического переноса (Рисунок 30). Донором в таких системах будет являться [**TPE-Im**₄]⁴⁺, а акцептором – кластерный анион. Рассчитанные значения Фёрстеровского радиуса равны 2,3 нм для молибденового кластера и 2,4 нм для рениевого, что значительно больше, чем минимальные расстояния между люминофорами, определенные из данных РСА. Поэтому эффективность энергетического переноса в обсуждаемых гибридах должна быть весьма велика.

Люминесцентные свойства полученных гибридов были изучены в твердом теле и в растворе (только для **TPE-Mo**₂), фотофизические характеристики представлены в Таблице 10. В твердом теле для обоих гибридов не наблюдается эмиссии [**TPE-Im**₄]⁴⁺, что свидетельствует о высокой эффективности энергетического переноса между фрагментами (Рисунок 31а). Этот энергетический перенос приводит к увеличению времени жизни порошковых образцов обоих соединений и квантового выхода для **TPE-Re** по сравнению с исходными солями щелочных металлов кластерных комплексов (Таблица 10). В растворе ДМСО для **TPE-Mo**₂ становится

заметен вклад эмиссии ТФЭ фрагмента (Рисунок 31б). При этом, как показано на Рисунке 31б, при деаэрации цвет эмиссии меняется с белого на оранжево-розовый за счет насыщения эмиссии кластерной компоненты.



Рисунок 30. а) Перекрывание спектра поглощения кластерного аниона [{Mo₆I₈}(CN)₆]²⁻ в ДМСО (черная линия) и спектра эмиссии [**TPE-Im**₄]I₄ в твердом теле (синяя линия); б) перекрывание спектра поглощения кластерного аниона [{Re₆Se₈}(CN)₆]⁴⁻ в H₂O (черная линия) и спектра эмиссии [**TPE-Im**₄]I₄ в твердом теле (синяя линия); зеленым выделены области, использовавшиеся для расчета Фёрстеровского радиуса

Таблица 10. Люминесцентные характеристики **ТРЕ-Мо**₂ и **ТРЕ-Re** при комнатной температуре ($\lambda_{B036} = 375$ нм)

Соединение	λ _{эм} / нм В РА	τ ₁ / мкс (A ₁ / %) АСТВОРЕ	τ ₂ / мкс (A ₂ / %)	τ _{ср} / мкс	Ф _{эм} / %			
(значения приведены для деаэрированных растворителей)								
ТРЕ-М0 2 ДМСО	673	14 (49)	45 (51)	38	6			
Сs _{1,3} Na _{0,7} [{Mo ₆ I ₈ }(CN) ₆]·2H ₂ O ДМСО	677	84	_	84	22			
В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ								
TPE-Mo ₂	674	1,1 (57)	4,7 (43)	3,8	1			
$Cs_{1,3}Na_{0,7}[{Mo_6I_8}(CN)_6] \cdot 2H_2O$	673	1,2 (86)	3,8 (14)	2,1	1			
TPE-Re	713	3,1 (39)	8,9 (61)	7,8	7			
Cs4[{Re6Se8}(CN)6]·3H2O	713	1,5 (57)	4,0 (43)	3,2	5			



Рисунок 31. а) Нормализованные спектры эмиссии TPE-Mo₂ (черная линия) и TPE-Re (красная линия) в твердом теле; б) спектры эмиссии TPE-Mo₂ в деаэрированном (Ar, красная линия) и аэрированном (черная линия) ДМСО. Вставка: фотография образцов под УФ-лампой; все спектры получены при λ_{возб} = 375 нм и комнатной температуре

Похожее изменение цвета происходит и при длительном воздействии импульсного лазера на аэрированный раствор **TPE-Mo**₂ в ДМСО. В процессе облучения цвет эмиссии раствора меняется по всей длине лазерного луча: белое излучение становится более красноватым по краям кварцевой ячейки, переходя в красное свечение на ее стенках (Рисунок 32а). Такой эффект может быть объяснен небольшим изменением плотности фотонов вдоль лазерного луча, что вызывает колебания локальной концентрации O_2 в растворе из-за его расходования на реакцию с возбужденным триплетным состоянием кластерного комплекса. Сначала лазерный луч проходит через стенку кварцевой ячейки и с максимальной плотностью фотонов попадает в раствор. Затем в результате частичного поглощения плотность фотонов немного уменьшается. Наконец, когда лазерный луч достигает противоположной стенки ячейки, часть его отражается ортогонально, что локально немного увеличивает плотность фотонов и снова вызывает снижение локальной концентрации O_2 из-за образования синглетного кислорода. Такое наблюдение подчеркивает высокую чувствительность полученных гибридов к кислороду и демонстрирует, что они могут быть использованы в качестве датчиков кислорода, однако для этого необходимо оптимизировать люминесцентные свойства фрагментов, входящих в состав гибрида.

На Рисунке 326 представлена динамика изменения интенсивности максимума эмиссии на длинах волн 505 нм (ТФЭ фрагмент) и 692 нм (кластерный фрагмент) при облучении раствора **TPE-Mo**₂ в аэрированном ДМСО импульсным лазером с длиной волны 375 нм в течение 6 секунд (спектры регистрировались каждые 20 мс). В течение первых двух секунд наблюдается значительное увеличение интенсивности кластерной эмиссии, за которым следует ее уменьшение и стабилизация. Интенсивность эмиссии [**TPE-Im**₄]⁴⁺ остается при этом неизменной. Возможным объяснением этого наблюдения может являться то, что первоначально

лазерный луч локально вызывает на своем пути небольшое повышение температуры, что приводит к появлению конвекционного потока внутри раствора. Подчеркнем, что регистрируемые спектры эмиссии на самом деле являются средним значением того, что происходит в ячейке. Поэтому при перемешивании раствора наблюдается лишь однородное белое свечение по всей длине лазерного луча.



Рисунок 32. а) Слева: фотография кварцевой ячейки с раствором ТРЕ-Мо₂ в ДМСО под воздействием импульсного лазера. Справа: увеличенное изображение пути лазерного луча; следы внизу – отражение сигнала излучения от оптического фильтра, расположенного сзади; б) динамика изменения интенсивности максимума эмиссии на длинах волн 505 нм (черные точки) и 692 нм (красные точки) при длительном облучении раствора ТРЕ-Мо₂ в аэрированном ДМСО

Необычный отклик люминесценции на вымачивание сухого образца в различных растворителях был обнаружен для **TPE-Re**. При выдерживании порошка данного соединения в течение 1 ч при перемешивании в H₂O, CH₃CN, ДМФА, ацетоне, толуоле или пентане и последующей записи спектра эмиссии полученной взвеси наблюдается возникновение слабоинтенсивного сигнала [**TPE-Im**₄]⁴⁺, отсутствующего в сухом **TPE-Re** (Рисунок 33а). Однако, появление этого сигнала не оказывает существенного влияния на конечный цвет эмиссии гибрида, смещая его из красной области в красно-оранжевую (Рисунок 33б и в). Природа данного эффекта, вероятно, связана с тушением кластерной эмиссии кислородом, растворенным в соответствующих растворителях.

Возбуждение люминесценции инфракрасным светом более предпочтительно для биологических и медицинских применений, поскольку такое возбуждение способно глубже проникать в ткани и не вызывает их повреждений. Поэтому для полученных гибридов, а также для **[TPE-Im₄]I**₄, была также изучена эмиссия при двухфотонном поглощении (2ФП). Найденная линейная зависимость между интенсивностью излучения и мощностью возбуждения



подтверждает протекание процесса 2ФП в исследуемых системах (см. Приложение, Рисунки П1– П4).

Рисунок 33. а) Спектры эмиссии выдержанного в различных растворителях порошка
 TPE-Re (λ_{возб} = 375 нм); б) положение цвета эмиссии соответствующих образцов на диаграмме цветности; в) таблица с координатами цвета эмиссии соответствующих образцов на диаграмме цветности

Профили эмиссии при $\lambda_{B036} = 820$ нм полностью совпадают с таковыми, записанными при $\lambda_{B036} = 375$ нм (Рисунок 34а). Однако, для [**TPE-Im**₄]**I**₄ наблюдается смещение максимума до 530 нм. Количественной характеристикой при изучении процессов 2ФП является величина поперечного сечения. Для Cs_{1,3}Na_{0,7}[{Mo₆I₈}(CN)₆] и **TPE-Mo**₂ в деаэрированном растворе ДМСО ее значения были оценены с использованием родамина Б в качестве эталона (Рисунок 346) [148]. Полученные величины близки друг к другу, не превышают 1 ГМ (1 ГМ = $10^{-50} \cdot \text{см}^4 \cdot \text{с} \cdot \text{фотон}^{-1}$) и лежат в пределах, описанных ранее для октаэдрических кластерных комплексов молибдена [158].

Соединения **TPE-Mo**² и **TPE-Re** стали первыми примерами октаэдрических кластерных комплексов, объединенных с катионным производным тетрафенилэтилена. При кристаллизации полученные гибриды содержат систему двумерных каналов, поддерживаемых молекулами растворителя. В твердом теле **TPE-Mo**² и **TPE-Re** проявляют эмиссию только кластерного фрагмента, что свидетельствует о высокоэффективном энергетическом переносе, в том числе, приводящем к увеличению показателей фотолюминесценции. Растворение **TPE-Mo**² в ДМСО приводит к белому цвету эмиссии, который при уменьшении концентрации кислорода в растворе

переходит в желто-розовый. Эмиссия обоих гибридов была также изучена при 2ФП. Полученные профили эмиссии схожи с наблюдаемыми при однофотонном поглощении.



Рисунок 34. а) Нормализованные спектры эмиссии [TPE-Im₄]I₄ (синяя линия), TPE-Re (красная линия) и TPE-Mo₂ (черная линия) в твердом теле и TPE-Mo₂ в деаэрированном (Ar)

ДМСО (черная пунктирная линия) при $\lambda_{B036} = 820$ нм при комнатной температуре; б) график зависимости величины поперечного сечения 2ФП от длины волны возбуждения

(квадраты – $Cs_{1,3}Na_{0,7}[\{Mo_6I_8\}(CN)_6]$; треугольники – **ТРЕ-Мо**₂; 1 ГМ = $10^{-50} \cdot cM^4 \cdot c \cdot \phi$ отон⁻¹), рассчитанное значение ошибки ±15%

3.2.3. Синтез и характеризация гибридов кластерных комплексов с [TPE-Im2]I2

Для объединения с [TPE-Im₂]I₂ были выбраны кластерные комплексы [{Re₆Se₈}(CN)₆]^{4–} и [{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆]^{2–}. Оба эти комплекса обладают одними из наиболее высоких показателей фотолюминесценции среди своих семейств, поэтому являются привлекательными строительными блоками для создания люминесцентных материалов.

Взаимодействие Cs₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] с [**TPE-Im₂**]I₂ в метанольном растворе в течение 20 минут при 40 °C приводит к образованию гибрида [TPE-Im₂][{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] (**TPE-Mo**). Поскольку данное соединение в ходе реакции не выпадает в осадок, как это ранее наблюдалось для **TPE-Mo₂** и **TPE-Re**, для его очистки от образующегося иодида цезия маточный раствор необходимо упарить досуха, добавить к образовавшейся смеси CH₂Cl₂, а затем отделить яркооранжевый раствор от белого остатка CsI. Медленная диффузия паров диэтилового эфира в раствор **TPE-Mo** в смеси CH₂Cl₂/CH₃OH (1/1) привела к образованию кристаллов **TPE-Mo·CH₃OH**, пригодных для PCA. Дополнительно **TPE-Mo** был охарактеризован методами порошковой дифракции, ¹H и ¹⁹F ЯМР спектроскопии и ЭДРС.

Согласно данным РСА в элементарной ячейке **ТРЕ-Мо·СН₃ОН** два катионных фрагмента [**TPE-Im**₂]²⁺ делятся между двумя кластерными единицами (Рисунок 35а). Один из

пентафторпропианатных лигандов кластера разупорядочен по двум позициям. В структуре также присутствует ряд нековалентных взаимодействий. Между имидазолиевыми кольцами [**TPE-Im**₂]²⁺ наблюдается $\pi^+ - \pi^+$ стэкинг с расстоянием 3,637 Å (Рисунок 356). Протоны имидазолиевых фрагментов также взаимодействуют с атомами кислорода апикальных лигандов кластера на расстояниях 2,282 Å, образуя сильные водородные связи. Атомы водорода фенильных колец находятся в коротких контактах с атомами кислорода и фтора карбоксильных лигандов (2,4–2,6 Å). Эти контакты удерживают фенильные кольца вне плоскости двойной связи со значениями торсионных углов, лежащими в диапазоне от 56 до 68°, предотвращая любой нежелательный процесс фотоциклизации в твердом состоянии.



Рисунок 35. a) Элементарная ячейка ТРЕ-Мо·CH₃OH, атомы водорода скрыты для облегчения восприятия; б) π⁺-π⁺ взаимодействия между имидазолиевыми кольцами в ТРЕ-Мо·CH₃OH, кластерные единицы скрыты для облегчения восприятия

Согласно данным ¹Н ЯМР спектроскопии связывание $[TPE-Im_2]^{2+}$ с кластерным анионом практически не оказывает влияния на электронную плотность имидазолиевых колец. Спектр **TPE-Mo** в ДМСО-d₆ идентичен спектру $[TPE-Im_2]I_2$ в том же растворителе (Рисунок 36).



Рисунок 36. ¹Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) спектры [**ТРЕ-Іm**₂]І₂ (красная линия) и **ТРЕ-Мо** (черная линия)

Реакция Cs₄[{Re₆Se₈}(CN)₆]·3H₂O с [**TPE-Im**₂]I₂ в водно-метанольном растворе привела к образованию осадка соединения [TPE-Im₂]₂[{Re₆Se₈}(CN)₆] (**TPE₂-Re**). В отличие от ранее описанного [TPE-Im₄][{Re₆Se₈}(CN)₆] **TPE₂-Re** оказался растворим в ДМСО, что позволило использовать метод медленной диффузии паров ацетона для получения кристаллов, пригодных для PCA. Кроме того, состав и строение **TPE₂-Re** были подтверждены методами элементного анализа и ¹Н ЯМР спектроскопии.

Согласно данным PCA, в элементарной ячейке **TPE₂-Re** располагается один кластерный анион, окруженный двумя фрагментами [**TPE-Im**₂]²⁺. Апикальные цианидные лиганды образуют множество коротких контактов с атомами водородов имидазолиевых и фенильных колец органических катионов, входящих в элементарную ячейку или соседних с ней, на расстояниях 2,4–2,9 Å. Кроме того, короткие контакты наблюдаются между атомами селена внутренних лигандов кластера и имидазолиевыми и фенильными кольцами [**TPE-Im**₂]²⁺ (2,9–3,5 Å). Как и в ранее описанных гибридах с производными ТФЭ, фенильные кольца находятся вне плоскости двойной связи, со значениями торсионных углов от 47 до 64°, что делает процесс фотоциклизации невозможным.



Рисунок 37. Элементарная ячейка в структуре TPE₂-Re

Аналогично полученным данным для **TPE-Mo**, связывание [**TPE-Im** $_2]^{2+}$ с кластерным анионом практически не оказывает влияния на электронную плотность имидазолиевых колец. ¹Н ЯМР спектр **TPE**₂-**Re** в ДМСО-d₆ идентичен спектру [**TPE-Im**₂]**I**₂ в том же растворителе (Рисунок 38).

Поскольку спектры поглощения анионов $[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆]²⁻ и [{Re₆Se₈}(CN)₆]⁴⁻ частично перекрываются со спектром эмиссии [$ **TPE-Im**₂]²⁺, в полученных гибридах**TPE-Mo**и**TPE**₂-**Re**возможна реализация явлений энергетического переноса (Рисунок 39). Рассчитанные значения Фёрстеровского радиуса для них равны 3,5 и 3,1 нм соответственно.

Люминесцентные свойства **TPE-Mo** и **TPE₂-Re** были изучены в растворах и в твердом теле. Фотофизические характеристики этих гибридов представлены в Таблице 11. В спектрах эмиссии **TPE-Mo** в растворе и твердом теле не наблюдается вклада от [**TPE-Im**₂]²⁺, что

свидетельствует о высокоэффективном энергетическом переносе (Рисунок 40а). Однако, данный перенос не приводит к увеличению времени жизни и квантового выхода люминесценции гибрида по сравнению с исходной цезиевой солью кластерного комплекса (данные для Cs₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] см. в Таблице 4).



Рисунок 38. ¹Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) спектры [**ТРЕ-Іm**₂]**І**₂ (красная линия) и **ТРЕ**₂-**Re** (черная линия)





В профиль люминесценции **TPE₂-Re** как в растворе, так и в твердом теле вклад вносят и TФЭ, и кластерная составляющие, однако для твердотельного образца вклад эмиссии [**TPE-Im₂**]²⁺ практически незаметен: соотношение максимумов интенсивности двух фрагментов составляет ~110, что также свидетельствует о реализации высокоэффективного энергетического переносе в гибриде (Рисунок 40). Кроме того, для твердотельного образца наблюдается незначительное увеличение времени жизни (с 3,2 мкс до 4,2 мкс) и квантового выхода (с 5% до 7%) по сравнению с исходной цезиевой солью Cs4[{Re₆Se₈}(CN)₆]·3H₂O. Сравнение данных в растворе затруднительно, поскольку Cs4[{Re₆Se₈}(CN)₆]·3H₂O не растворим в органических растворителях.

Таблица 11. Люминесцентные характеристики **ТРЕ-Мо** и **ТРЕ₂-Re** при комнатной температуре ($\lambda_{B030} = 375$ нм)

Соединение	λ _{эм} / нм	τ ₁ (A ₁)	τ ₂ (A ₂)	τ _{cp}	Ф _{эм} / %				
B PACTBOPE									
(значени	(значения приведены для деаэрированных растворителей)								
ТРЕ-Мо CH ₃ CN	665	118 мкс	_	118 мкс	23				
TDE. De	455	3,0 нс	_	3,0 нс					
ДМСО	710	11 мкс (92%)	17 мкс (8%)	12 мкс	8				
В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ									
TPE-Mo	668	94 мкс	_	94 мкс	31				
	440	—	_	_					
TPE ₂ -Re	710	1,2 мкс (71%)	5,7 мкс (29%)	4,2 мкс	7				
а) 400 500 600 700 80 Длина волни		б) 6000- Г. 5000- 4000- 4000- 4000- 4000- 1000- 1100 - 40	оо 500 6 Длина	оо 700 80 волны / нм	Аргон Воздух				

Рисунок 40. а) Нормализованные спектры эмиссии TPE₂-Re (черная линия) и TPE-Mo (красная линия) в твердом теле и TPE-Mo в деаэрированном (Ar) ацетонитрильном растворе (красная пунктирная линия); б) спектры эмиссии TPE₂-Re в аэрированном (черная линия) и деаэрированном (Ar, красная линия) ДМСО при комнатной температуре. Вставка: фотографии соответствующих образцов под УФ светом; λ_{возб} = 375 нм

Полученные значения люминесцентных характеристик гибрида **TPE₂-Re** в ДМСО сопоставимы с ранее приведенными в литературе для других соединений, содержащих кластерный анион [{Re₆Se₈}(CN)₆]⁴⁻ (Таблица 5). Одной из возможных причин роста

интенсивности сигнала эмиссии $[TPE-Im_2]^{2+}$ в спектрах TPE_2 -Re, вероятно, может являться увеличение числа $T\Phi$ Э фрагментов вокруг кластера по сравнению с другими полученными гибридами TPE-Mo₂, TPE-Mo и TPE-Re.

Поскольку кластерная эмиссия чувствительна к присутствию кислорода, понижая концентрацию O₂ в растворе **TPE₂-Re**, можно существенно менять цвет эмиссии образца. Так, при деаэрации раствора инертным газом в течение 20 мин, происходит насыщение кластерной составляющей эмиссии и цвет меняется с бледно-голубого на розовый (Рисунок 40б). Аналогичный эффект был продемонстрирован выше для **TPE-Mo**₂.

Высокая растворимость **ТРЕ-Мо** позволила внедрить его в оптически прозрачную полимерную матрицу полиметилметакрилата (ПММА). ПММА обладает высокой степенью жесткости по сравнению с другими матрицами-носителями и высокой энергией триплетного состояния – 3,1 эВ, что делает ее привлекательной основой для создания люминесцентных материалов, включающих обсуждаемые в данной работе гибриды [159, 160].

Прозрачная тонкая оранжевая пленка, содержащая 2 вес. % **ТРЕ-Мо**, была получена медленным упариванием раствора **ТРЕ-Мо** и ПММА в CH_2Cl_2 в прикрытой чашке Петри (**P-TPEMo**). Аналогичным образом для сравнения были получены пленки, содержащие: только 0,5 вес. % [**TPE-Im**₂]**I**₂ (**P-TPE**); только 2 вес. % $Cs_2[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$ (**P-Mo**); смесь исходного кластера $Cs_2[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$ и [**TPE-Im**₂]**I**₂ с массовыми долями 2 и 0,5 вес. % соответственно (**P-Mo/TPE**). Фотографии полученных образцов представлены на Рисунке 41а, а их фотофизические характеристики приведены в Таблице 12.

Профиль эмиссии [**TPE-Im**₂]**I**₂ в ПММА аналогичен профилю в твердом теле (Рисунок 416). Однако, наблюдается заметное увеличение среднего времени жизни (с 1,0 до 4,0 нс) и квантового выхода (с 6 до 30%). Внедрение $Cs_2[{Mo_6I_8}(C_2F_5COO)_6]$ в ПММА не приводит к существенному изменению профиля или фотофизических характеристик люминесценции по сравнению с твердотельным образцом.

Неожиданное появление сигнала $[TPE-Im_2]^{2+}$ в спектре эмиссии Р-ТРЕМо свидетельствует о снижении эффективности энергетического переноса в системе по сравнению с твердотельным и растворным образцами гибрида (Рисунок 416). Это снижение также отражается на значении среднего времени жизни кластерной компоненты, которое падает примерно в 1,5–2 раза: с 118 мкс в растворе и 94 мкс в твердом теле до 56 мкс в ПММА. Значение среднего времени жизни совпадает с временем жизни [TPE-Im₂]²⁺ при этом совпадает с временем жизни [TPE-Im₂]I₂ в ПММА.

Образец	λ _{эм} / нм	τ ₁ (A ₁)	τ ₂ (A ₂)	τ ₃ (A ₃)	$ au_{ m cp}$	Ф _{эм} / %
P-TPE	475	1,1 нс (32%)	3,3 нс (56%)	6,8 нс (12%)	4,0 нс	30
P-Mo	668	56 мкс (58%)	125 мкс (42%)	_	99 мкс	12
P-Mo/TPE	495	0,9 нс (54%)	3,5 нс (39%)	8,7 нс (7%)	4,3 нс	10
	665	53 мкс (52%)	120 мкс (48%)	_	98 мкс	20 ^[a]
P-TPEMo	475	0,6 нс (56%)	2,9 нс (34%)	7,9 нс (10%)	4,4 нс	8
	668	32 мкс (67%)	77 мкс (33%)	_	56 мкс	28 ^[a]

Таблица 12. Люминесцентные характеристики образцов в матрице ПММА на воздухе (если не указано иное) при комнатное температуре ($\lambda_{B036} = 375$ нм)

[а] в атмосфере, насыщенной азотом





пунктирная линия), Р-Мо/ТРЕ (зеленая линия) и Р-ТРЕМо (черная линия) при комнатной

температуре ($\lambda_{возб} = 375$ нм)

Для образца **P-Mo/TPE**, содержащего смесь **[TPE-Im₂]I**₂ и Cs₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆], эффективность энергетического переноса ожидаемо снижается еще сильнее, хотя концентрации обоих люминофоров были выбраны таким образом, чтобы минимальное среднее расстояние между ними составляло 3,0 нм, что короче рассчитанного для этой системы Фёрстеровского радиуса (3,5 нм). В результате в спектре люминесценции материала увеличивается относительный вклад органического катиона, что приводит к белому цвету эмиссии. При этом смещение максимума эмиссии $[TPE-Im_2]^{2+}$ на 20 нм относительно других образцов выглядит несколько неожиданно, поскольку: а) положения максимума эмиссии катиона для **P-TPE** и **P-TPEMo** одинаковы; б) значения среднего времени жизни для катионного и кластерного фрагментов совпадают с таковыми для **P-TPE** и **P-Mo**. Однако, очевидным является то, что эмиссия обоих люминофоров в **P-Mo/TPE** происходит независимо друг от друга и в системе возможна реализация только тривиального переноса энергии.

Увеличение квантового выхода для **Р-ТРЕМо** (с 8 до 28%) и **Р-Мо/ТРЕ** (с 10 до 20%) при переносе их в атмосферу, насыщенную N₂, связано с чувствительностью эмиссии кластерного аниона к кислороду.

Для **P-TPEMo** и **P-Mo/TPE** было обнаружено, что длительное облучение пленок приводит к быстрому изменению соотношения сигналов органической и кластерной компонент (Рисунок 42а и б). Для **P-Mo/TPE** соотношение интенсивности максимумов эмиссии I₆₆₅/I₄₉₅ меняется с 1 до 4 и стабилизируется в районе 6 в течение одной минуты. Цвет эмиссии при этом меняется с белого на розовый (Рисунок 42в). За то же время отношение I₆₆₈/I₄₇₅ в **P-TPEMo** безостановочно растет с 6 до 44, смещая цвет эмиссии пленки с розового до красного. В обоих гибридах **P-TPEMo** и **P-Mo/TPE** за это время происходит резкое насыщение кластерной эмиссии, сопровождаемое затуханием эмиссии катиона. Хранение образцов в темноте приводит к восстановлению первоначального профиля эмиссии.

Основываясь на этих наблюдениях, а также на опубликованных работах, упомянутых ранее в литературном обзоре, была предположена возможность использования полученных пленок в качестве основы для оптической записи информации. Действительно, облучение образца, на который был помещен трафарет, с вырезанной буквой «І», УФ лампой в течение 3 минут привело к отпечатыванию этой буквы на поверхности пленки (Рисунок 42г). Уменьшение или увеличение времени облучения влияет на контрастность отпечатка и время, необходимое для восстановления исходного цвета эмиссии на всей поверхности образца. Механизм изменения цвета и, следовательно, процесса записи определяется повышением эффективности эмиссии кластерного аниона, вызванным снижением локальной концентрации О2 в матрице ПММА в месте облучения. Основное триплетное состояние O_2 (${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$) вступает в реакцию с возбужденным триплетным состоянием кластера, образуя синглетную форму $O_2({}^{1}\Delta_g)$. Поскольку скорость расходования O₂ (³Σ_g⁻) связана с генерацией возбужденного состояния кластера, это объясняет, почему время облучения и мощность напрямую влияют на эмиссию кластера. Кроме того, поскольку ПММА является полимером с низкой проницаемостью для О₂, медленная обратная диффузия кислорода внутри пленки до достижения ее равновесного состояния позволяет надписи оставаться читаемой в течение длительного времени (от нескольких минут до нескольких дней).



Рисунок 42. а) Изменение спектра эмиссии Р-ТРЕМо при облучении импульсным лазером (λ_{возб} = 375 нм) в течение 1 минуты (вставка: изменение соотношения интенсивности максимумов эмиссии катионного и кластерного фрагментов); б) изменение спектра эмиссии
 Р-Мо/ТРЕ при облучении импульсным лазером (λ_{возб} = 375 нм) в течение 1 минуты (вставка: изменение соотношения интенсивности максимумов эмиссии катионного и кластерного фрагментов); в) отображение изменения цвета пленок Р-ТРЕМо и Р-Мо/ТРЕ на диаграмме цветности; г) иллюстрация процесса обратимой оптической записи на пленках

Несмотря на то, что эмиссия **P-TPEMo** локализована главным образом в красной области спектра, где человеческий глаз менее чувствителен, превосходная контрастность ($I_{668}/I_{475} \approx 44$), наблюдаемая в обсуждаемых условиях печати, делает такой материал потенциальным кандидатом для нанесения «невидимых» записей, активно используемых в технологиях защиты от подделок.

Таким образом, соединения **ТРЕ-Мо** и **ТРЕ₂-Re** расширили число примеров гибридов на основе анионных октаэдрических кластерных комплексов и катионных производных

88

тетрафенилэтилена. Для **TPE₂-Re** была продемонстрирована эмиссия TФЭ фрагмента в твердом теле, чего не наблюдалось для других полученных гибридов. Возникновение такой особенности, вероятно связанной с увеличением числа TФЭ катионов вокруг кластерного аниона, позволило сделать предположение о том, что, управляя зарядом частей, входящих в состав гибрида, можно контролируемо влиять на люминесцентные свойства конечного материала. Однако, эта гипотеза требует дальнейшего экспериментального подтверждения. Высокая растворимость **TPE-Mo** дала возможность внедрить его в матрицу ПММА и получить пленки, цвет эмиссии которых зависит от времени и интенсивности облучения. Подобная особенность позволила предположить возможность использования данного материала для оптического нанесения информации, что делает его потенциальным кандидатом для технологий шифрования и защиты от подделок.

Опираясь на полученные в рамках ионного подхода данные, можно с уверенностью сказать, что этот путь открывает широкие перспективы для получения новых гибридных люминесцентных материалов, объединяющих в себе октаэдрический кластерный комплекс и другой люминофор.

3.3. Супрамолекулярный подход

В рамках супрамолекулярного подхода объединение октаэдрического кластерного комплекса с синим органическим люминофором предполагалось за счет образования между ними разветвленной цепи водородных связей. Такой подход позволяет осуществлять контроль структурных и физико-химических особенностей получаемого материала по принципу «снизувверх» и имеет ряд преимуществ по сравнению с описанным ранее ионным подходом. Например, используя супрамолекулярный подход, можно более точно контролировать расстояния между люминофорами и силу их связывания, что напрямую оказывает влияние на эффективность явлений энергетического переноса в системе. Кроме того, насколько нам известно, подобный способ ранее никогда не применялся для объединения октаэдрических кластерных комплексов с другими люминофорами.

В качестве синих органических люминофоров в рамках этой части работы использовались производные антрацена. Антрацен и его производные являются привлекательными строительными блоками для создания люминесцентных материалов благодаря простоте функционализации и высокоэффективной эмиссии в синей области спектра [161, 162]. В литературе описано множество примеров их использования при разработке фотоциклизуемых супрамолекулярных рецепторов для органических и неорганических веществ [163-165], в качестве компонентов синих и белых светодиодов [166-168], люминесцентных датчиков влажности [169].

89

В качестве исходного кластерного соединения был выбран уже не раз упомянутый ранее комплекс [{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆]²⁻ из-за его выдающихся люминесцентных характеристик.

Результаты, полученные в рамках супрамолекулярного подхода, представлены в работе [170].

3.3.1. Синтез органического катиона и функционализация кластерного комплекса

На первой стадии создания желаемых супрамолекулярных гибридов кластерный комплекс [{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆]²⁻ функционализировался органическим катионом, способным к образованию разветвленной сети водородных связей. Такой катион был синтезирован на основе 2,6-диаминопиридина в три стадии в соответствии со схемой, представленной на Рисунке 43.



Рисунок 43. Схема синтеза соединения [DAP-Im]Br

На первой и второй стадиях происходит последовательное формирование амидных связей в результате присоединения 3,3-диметилбутирилхлорида и 6-бромгексаноил хлорида к 2,6-диаминопиридину. Обе реакции проводились в сухом ТГФ в присутствии триэтиламина. Промежуточные продукты 5 и 6 были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы набором физико-химических методов. Реакция 6 с N-метилимидазолом в кипящем хлороформе в присутствии каталитического количества I₂ приводит к образованию соединения [DAP-Im]Br. Полученный катион [DAP-Im]⁺ с одной стороны содержит положительно заряженный имидазолиевый фрагмент для взаимодействия с кластерным анионом, с другой – диаминопиридиновый фрагмент, обладающий тремя центрами (две NH-группы и атом азота пиридинового кольца), способными к образованию водородных связей. Кроме того, в структуре [DAP-Im]⁺ присутствует трет-бутильная группа, которая способствует увеличению растворимости [DAP-Im]Br в неполярных растворителях. [DAP-Im]Br был охарактеризован стандартным набором физико-химических методов.

Кластерный комплекс $[{Mo_6I_8}(C_2F_5COO)_6]^{2-}$ функционализировался $[DAP-Im]^+$ посредством ионного обмена между $Cs_2[{Mo_6I_8}(C_2F_5COO)_6]$ и [DAP-Im]Br. Реакция проводилась в ацетоновом растворе при 60 °C с последующим отделением продукта от примеси

образующегося бромида цезия. Состав и чистота полученного соединения $[DAP-Im]_2[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$ (**DAP₂-Mo**) подтверждались методами ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Любые попытки получения кристаллов, пригодных для РСА, приводили лишь к образованию вязкого масла. Смещение сигналов имидазолиевых протонов в спектре ¹Н ЯМР **DAP₂-Mo** в область сильного поля относительно [**DAP-Im**]Br указывает на то, что связывание катиона [**DAP-Im**]⁺ с кластерным анионом вызывает увеличение электронной плотности на имидазолиевом кольце (Рисунок 44).



Рисунок 44. ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) спектры [DAP-Im]Br (черная линия, $C = 4,3 \cdot 10^{-5}$ М) и DAP₂-Mo (красная линия, $C = 4,5 \cdot 10^{-6}$ М); выделенные на рисунке значения относятся к сигналам имидазолиевых протонов

Спектр поглощения **DAP₂-Mo** типичен для комплексов с ядром $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ и покрывает УФ и видимую область вплоть до ~500 нм (Рисунок 45а). Кроме того, в спектре присутствует полоса поглощения диаминопиридина в районе 293 нм. Профили эмиссии **DAP₂-Mo** в твердом теле и в деаэрированном ацетонитрильном растворе полностью повторяют таковые для $Cs_2[\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6]$ с максимумом на 670 нм (Рисунок 456).



Рисунок 45. а) Спектры поглощения в CH₃CN [DAP-Im]Br (пунктирная линия) и DAP₂-Mo (сплошная линия); б) нормализованные спектры эмиссии DAP₂-Mo в твердом теле (сплошная

линия) и в деаэрированном (Ar) ацетонитрильном растворе (пунктирная линия) при комнатной

температуре ($\lambda_{возб} = 375$ нм)

В Таблице 13 приведены определенные для **DAP₂-Mo** значения фотофизических характеристик в растворе и в твердом теле. Полученные значения времен жизни и квантовых выходов лежат в типичном диапазоне, характерном для октаэдрических кластерных комплексов молибдена, однако ниже, чем для исходной соли Cs₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆].

Таблица 13. Люминесцентные характеристики **DAP₂-Mo** при комнатной температуре $(\lambda_{B036} = 375 \text{ нм})$

Образец	λ _{эм} / нм	τ ₁ / мкс (A ₁ / %)	τ ₂ / мкс (A ₂ / %)	τ_{ср /} мкс	Ф _{эм} / %
DAP2-М0 деаэрированный ацетонитрил	670	36 (31)	63 (69)	51	32
DAP₂-Мо порошок	670	18 (51)	39 (49)	32	12

3.3.2. Синтез и характеризация органических флюорофоров

Как уже было сказано выше, роль синих органических люминофоров в этой части работы выполняют производные антрацена. Для того, чтобы обеспечить ИХ связывание с функционализированным на предыдущей стадии кластером, в их структуру необходимо было внедрить фрагмент, содержащий комплементарные диаминопиридину центры водородного связывания. В качестве такого фрагмента был выбран тимин. В соответствии со схемой, представленной на Рисунке 46, были получены два производных антрацена: монотопное, содержащее только один тиминовый фрагмент, и дитопное, имеющее в своем составе два тиминовых фрагмента. Необходимо отметить, что все синтетические манипуляции проводились в инертной среде в посуде, покрытой алюминиевой фольгой, для того чтобы избежать возможных процессов фотоокисления, характерных для производных антрацена.

Синтез монотопного **An-Th** осуществлялся в две стадии из коммерчески доступного антрона (7). На первой стадии 7 вводился в реакцию с большим избытком 1,4-дибромбутана в кипящем ДМСО, что приводило к образованию соединения **8**. Затем для получения желаемого продукта осуществлялась реакция алкилирования тимина в ДМСО при комнатной температуре.

Синтез дитопного **Th-An-Th** проводился аналогично **An-Th**, однако включал в себя дополнительную предварительную стадию. Для проведения реакции алкилирования с дибромалканом коммерчески доступный антрахинон (9) на первой стадии восстанавливался порошком магния в кипящем $T\Gamma\Phi$ в присутствии хлортриметилсилана. Эта стадия была необходима, поскольку прямое алкилирование 9 значительно менее эффективно. Кроме того, выбор более длинной алкильной цепи оказался предпочтительнее, поскольку реакция с короткими цепями может приводить к образованию циклических продуктов, не обнаруженных ранее при синтезе **An-Th**. Например, взаимодействие **10** с 1,3-дибромпропаном привело к количественному образованию циклического продукта, в котором один терминальный атом углерода пропана оказался связан с кислородом, а другой напрямую с антраценовым кольцом (Рисунок 466).



Рисунок 46. a) Схема синтеза соединений An-Th и Th-An-Th;

б) пример образования циклического продукта в реакции алкилирования соединения 10

Отметим также, что длина цепи, соединяющей антраценовые кольца и тимин, напрямую влияет на два фактора: а) растворимость конечного продукта (чем длиннее цепь, тем выше растворимость в неполярных растворителях); б) на расстояние между антраценом и кластером в ожидаемых гибридах, что отражается на эффективности энергетического переноса между ними (чем короче цепь, тем меньше расстояние и тем выше эффективность переноса).

Оба соединения **An-Th** и **Th-An-Th**, а также промежуточные продукты были охарактеризованы набором физико-химических методов, включающим ЯМР спектроскопию, масс-спектрометрию и элементный анализ.

Спектры поглощения **An-Th** и **Th-An-Th** содержат типичную для антраценовых производных полосу ${}^{1}L_{a}$ между 300 и 420 нм (Рисунок 47а). Фотофизические параметры, определенные для данных соединений, собраны в Таблице 14. Спектры люминесценции **An-Th** и **Th-An-Th** в растворе демонстрируют классическую для такого типа соединений в мономерной форме (т.е. при отсутствии взаимодействий антраценовых фрагментов друг с другом) синюю эмиссию с максимумами на 422 нм и 443 нм соответственно (Рисунок 47б). Затухание эмиссии этих соединений в растворе описывается моноэкспоненциальной функцией, что также подтверждает присутствие в растворе исключительно мономерных фрагментов. Времена жизни **An-Th** и **Th-An-Th** равны 5,7 и 13,4 нс соответственно, что является типичным для производных антрацена.



Рисунок 47. а) Спектры поглощения An-Th в ацетонитриле (пунктирная линия) и Th-An-Th в хлороформе (сплошная линия); б) нормализованные спектры эмиссии An-Th в ацетонитриле (синяя сплошная линия) и в твердом теле (синяя пунктирная линия) и Th-An-Th в хлороформе (черная сплошная линия) и в твердом теле (черная пунктирная линия) при комнатной температуре ($\lambda_{воз6} = 375$ нм)

Соелинение	law / HM	τ1 / нс	τ2 / нс	τ3 / нс	$ au_{ m en}$ / HC	Ф / %	
ovedimente		(A ₁ / %)	(A ₂ / %)	(A3 / %)	vep / ne	- 3M / / 0	
В РАСТВОРЕ							
An-Th	422	57	_	_	57	44	
в CHCl ₃	722	5,7			5,7	17	
Th-An-Th	443	13.4	_	_	13.4	60	
в CHCl ₃	115	15,4			15,1		
В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ							
An-Th	424	0,4 (85)	1,5 (14)	8,5 (1)	1,7	3	
Th-An-Th	455	1,0 (76)	5,8 (18)	15 (6)	7,5	17	

Таблица 14. Люминесцентные характеристики **An-Th** и **Th-An-Th** при комнатной температуре $(\lambda_{B036} = 375 \text{ нм})$

Профиль эмиссии **An-Th** в твердом теле подобен записанному в растворе (Рисунок 476). Однако, для **Th-An-Th** в твердом теле наблюдается батохромный сдвиг максимума эмиссии и существенное уширение спектра, что свидетельствует о формировании эксимеров (т.е. возникновения взаимодействий между антраценовыми фрагментами). Затухание эмиссии **An-Th** и **Th-An-Th** описывается трехэкспоненциальными функциями со средними временами жизни 1,7 и 7,5 нс соответственно. Кроме того, переход в твердое тело вызывает снижение квантовых выходов обсуждаемых люминофоров, что типично для антраценовых производных.

Необходимо также отметить, что производные тимина могут подвергаться обратимой фотоциклизации при облучении УФ-светом с длиной волны около 280 нм [171-173]. Однако в настоящей работе использовалось возбуждение с гораздо меньшей энергией (375–450 нм), что исключало возможность протекания подобных процессов.

3.3.3. Гибрид на основе монотопного производного антрацена

Гибрид на основе монотопного производного антрацена **An-Th** во многом использовался в данной работе как модельная система, предваряющая изучение гибрида на основе дитопного **Th-An-Th**. Это было необходимо в первую очередь из-за более высокой растворимости **An-Th**, что позволяло вовлекать в изучение строения и свойств полученных систем методы, требующие более высокой концентрации аналитов.

Изучение растворных образцов системы, содержащей **An-Th** и **DAP₂-Mo**, проводилось исключительно в апротонных растворителях (как правило, в CHCl₃), чтобы исключить возможность взаимодействия молекул растворителя с центрами водородного связывания тимина

и диаминопиридина. Твердотельные образцы (An-Th:DAP)₂-Mo получали упариванием раствора An-Th и DAP₂-Mo, взятых в мольном соотношении 1 к 2, в хлороформе. Таким образом, как в растворе, так и в твердом теле ожидалось образование дискретных супрамолекулярных гибридов, содержащих в своем составе одну кластерную и две антраценовых единицы (Рисунок 48).



Рисунок 48. Гибрид на основе монотопного производного антрацена и DAP₂-Mo. Пунктиром показаны водородные связи между An-Th и [DAP-Im]⁺

Установление факта образования водородных взаимодействий в системе проводилось методом ЯМР титрования в CDCl₃ с определением константы связывания (K_{cB}). Типичные значения K_{cB} для таких бинарных систем, содержащих три центра образования водородных связей, лежат в диапазоне 10^2-10^3 M⁻¹ [165]. Чтобы определить степень влияния кластерного аниона на связывание фрагментов, были проведены два эксперимента: первый – для системы, содержащей **[DAP-Im]Br** и **An-Th**, второй – для системы, содержащей **DAP₂-Mo** и **An-Th**. Методика проведения эксперимента заключалась в следующем: готовился раствор с известной концентрацией **[DAP-Im]**⁺, от этого раствора в ампулу для ЯМР отбиралась аликвота для первой записи ¹Н ЯМР спектра, затем к первоначальному раствору добавлялся рассчитанный избыток **An-Th**, после чего от полученной смеси отбирались аликвоты для последовательного добавления к раствору в ампуле, после каждого добавления проводилась запись ¹Н ЯМР спектра. Таким образом происходило ступенчатое увеличение концентрации **An-Th** в анализируемом растворе, при этом концентрация **[DAP-Im]**⁺ оставалась постоянной на протяжении всего титрования. В оболасть слабого поля, а сигнал протона амидной группы тимина, напротив, смещался в область

сильного поля (Рисунок 49). Оба этих факта напрямую свидетельствовали о процессах образования водородных связей между комплементарными фрагментами в системе.



Рисунок 49. а) Спектры ¹Н ЯМР (500 МГц, CDCl₃) в эксперименте по титрованию **[DAP-Im]Br** и **An-Th**; б) спектры ¹Н ЯМР (500 МГц, CDCl₃) в эксперименте по титрованию **DAP₂-Mo** и **An-**

Th; значения над каждым графиком соответствуют отношению концентраций

[An-Th]/[DAP-Im⁺] в растворе

Константы связывания для двух систем были рассчитаны с учетом положения сигналов протонов амидных групп катиона и соотношения концентраций [An-Th]/[DAP-Im⁺] в растворе (Рисунок 50; см. также Приложение, Таблицы П2–П3). Для системы, содержащей [DAP-Im]Br и An-Th, К_{св} оказалась равна 261±2 M⁻¹, а для системы, содержащей DAP₂Mo и An-Th, – 420±3 M⁻¹. Таким образом, полученные значения лежат в пределах, ожидаемых для подобных систем, а кластерный анион не оказывает существенного влияния на образование связей между комплементарными органическими фрагментами.



Рисунок 50. а) Зависимость хим. сдвига протонов амидных групп катиона от количества добавленных эквивалентов An-Th в системе, содержащей [DAP-Im]Br и An-Th; б) зависимость хим. сдвига протонов амидных групп катиона от количества добавленных эквивалентов An-Th

в системе, содержащей DAP₂-Mo и An-Th

Добавление 1 эквивалента **An-Th** к ацетонитрильному раствору [**DAP-Im**]**Br** или **DAP₂-Mo** не вызывает сдвига полосы поглощения диаминопиридина на 293 нм, что является типичным для систем «хозяин-гость» с низкими значениями константы связывания (Рисунок 51) [164, 165]. При более высокой концентрации **An-Th** в растворе перекрывание полос поглощения тимина и диаминопиридина не позволяет сделать какой-либо четкий вывод о появлении сдвига полосы последнего.



Рисунок 51. Спектры поглощения в ацетонитриле DAP₂-Mo (красная линия), DAP₂-Mo и 1 экв. An-Th (синяя линия), DAP₂-Mo и избыток An-Th (зеленая линия)

Перекрывание спектра поглощения кластерного комплекса и спектра эмиссии **An-Th** должно приводить к возникновению явлений энергетического переноса (Рисунок 52а).





добавленных эквивалентов DAP₂-Mo

Рассчитанное значение Фёрстеровского радиуса для этой системы равно 5,85 нм. Эффективность этого энергетического переноса была подтверждена титрованием в хлороформе, включающем в себя ступенчатое добавление **DAP**₂-**Mo** к раствору **An-Th**, при этом концентрация последнего оставалась постоянной на протяжении всего эксперимента. Каждое добавление приводило к частичному тушению эмиссии **An-Th**, пока сигнал полностью не исчез после добавления 14 эквивалентов **DAP**₂-**Mo** (Рисунок 52б). Кроме того, при увеличении концентрации **DAP**₂-**Mo** в растворе не наблюдалось значительных изменений времени жизни **An-Th** (~6 нс), что свидетельствует о реализации тривиального энергетического переноса в системе (Таблица 15).

Таблица 15. Изменение времени жизни **An-Th** в CHCl₃ при увеличении концентрации **DAP₂-Mo** в растворе ($\lambda_{B036} = 375$ нм)

Соотношение [DAP2-M0]/[An-Th]	τ₁ / нс (А₁ / %)	τ₂ / нс (А₂ / %)	$ au_{ m cp}$ / нс
0	5,7	_	5,7
0,4	5,8	_	5,8
0,7	10 (18)	5,1 (82)	6,6
1,8	7,9 (44)	3,7 (56)	6,3
3,4	8,3 (39)	3,8 (61)	6,4

Спектры эмиссии (An-Th:DAP)₂-Mo в CHCl₃ и твердом теле представлены на Рисунке 53. В аэрированном растворе кластерная люминесценция эффективно тушится кислородом воздуха, поэтому ее вклад в общий спектр эмиссии незначителен. Для гибрида в твердом теле реализуется высокоэффективный перенос энергии: в спектре эмиссии полностью отсутствует сигнал антраценового фрагмента. Кроме того, затухание эмиссии описывается биэкспоненциальной кривой со средним временем жизни 55 мкс, что выше, чем среднее время жизни эмиссии DAP₂-Mo (33 мкс).

Полученные для системы (An-Th:DAP)₂-Мо результаты позволили глубже погрузиться в понимание особенностей взаимодействия синтезированных комплементарных фрагментов и распространить полученные знания на систему на основе дитопного антраценового производного, речь о которой пойдет в следующем разделе настоящей работы.



Рисунок 53. Нормализованные спектры эмиссии (An-Th:DAP)₂-Mo в CHCl₃ (сплошная линия) и в твердом теле (пунктирная линия) при комнатной температуре (λ_{возб} = 375 нм)

3.3.4. Гибрид на основе дитопного производного антрацена

Получение динамического полимера (динамера) на основе дитопного **Th-An-Th** и **DAP₂-Mo** было основной задачей, реализуемой в рамках супрамолекулярного подхода. Исходя из строения комплементарных фрагментов, ожидалось образование бесконечной цепи, в которой молекулы **Th-An-Th** связывают кластерные единицы между собой за счет образования водородных связей с [**DAP-Im**]⁺, при этом соотношение кластер/антрацен в такой системе равно 1 к 1 (Рисунок 54).



Рисунок 54. Строение динамера Th-An-Th:DAP₂-Mo. Пунктиром показаны водородные связи между Th-An-Th и [DAP-Im]⁺

Низкая растворимость **Th-An-Th** в апротонных растворителях (выпадение осадка наблюдается при концентрациях выше 10^{-4} M) не позволила достоверно определить константу связывания для **Th-An-Th:DAP₂-Mo**. Однако, учитывая тот факт, что **Th-An-Th** и **An-Th** состоят из одних и тех же строительных блоков, можно обоснованно предположить, что сила взаимодействий между **Th-An-Th** и [**DAP-Im**]⁺ сопоставима с ранее наблюдаемой для гибрида (**An-Th:DAP**)₂-**Mo** (K_{св} = 420±3 M⁻¹). Несмотря на невозможность определения K_{св}, факт образования водородных связей между комплементарными фрагментам подтверждается наблюдаемым смещением сигнала протона амидной группы тимина в область сильного поля с 8,88 до 8,46 мд в эксперименте ЯМР титрования, аналогичном ранее описанному для (**An-Th:DAP**)₂-**Mo** (Рисунок 55).



Рисунок 55. Спектры ¹Н ЯМР (500 МГц, CDCl₃) в эксперименте по титрованию DAP₂-Mo и Th-An-Th; стрелкой обозначено направление роста концентрации Th-An-Th в анализируемом растворе

Опираясь на ранее полученные данные для (An-Th:DAP)₂-Mo, можно также с уверенностью предположить наличие эффективного тривиального энергетического переноса в динамере Th-An-Th:DAP₂-Mo. Профили эмиссии Th-An-Th:DAP₂-Mo в растворе и в твердом теле подобны представленным выше для системы (An-Th:DAP)₂-Mo (Рисунок 56). В аэрированном растворе вклад кластерной эмиссии в общий профиль незначителен из-за эффективного тушения кислородом. В твердом теле наблюдается лишь красная эмиссия кластерного аниона, что подтверждает реализацию эффективного энергетического переноса в гибриде.

Для того, чтобы получить прототип материала, содержащего полученный динамер, а также несколько снизить эффективность энергетического переноса, чтобы сохранить эмиссию органического флюорофора и, как следствие, получить возможность управлять цветом эмиссии конечного продукта, **Th-An-Th:DAP₂-Mo** был внедрен в матрицу ПММА. Предполагалось, что внедрение в полимерную матрицу повлияет на расстояние между люминофорами и приведет к увеличению вклада антраценовой эмиссии.



Рисунок 56. Нормализованные спектры эмиссии Th-An-Th:DAP₂-Mo в аэрированном CHCl₃ (сплошная линия) и в твердом теле (пунктирная линия) при комнатной температуре (λ_{возб} = 375 нм)

Прозрачная пленка, допированная **Th-An-Th:DAP₂-Mo** (2,3 вес. %), была получена путем медленного упаривания раствора, содержащего коммерчески доступный ПММА, **DAP₂-Mo** и **Th-An-Th** (**P-Dyn**). Для сравнения были также получены пленки, включающие в свой состав либо только **DAP₂-Mo** (**P-DAP₂Mo**), либо только **Th-An-Th** (**P-ThAnTh**) в тех же концентрациях, что и в **P-Dyn**. Фотофизические характеристики полученных образцов собраны в Таблице 16. Спектры эмиссии и фотографии пленок под дневным и УФ светом представлены на Рисунке 57.

Таблица	16. Люминесцентные	характеристики	полученных	пленок при	комнатной	температуре
$(\lambda_{\text{возб}} = 37)$	5 нм)					

Образец	λ _{эм} / нм	τ ₁ (A ₁)	τ ₂ (A ₂)	$ au_{ m cp}$	Ф _{эм} / %
P-ThAnTh	440	17 нс	_	17 нс	97
P-DAP ₂ Mo	668	53 мкс	111 мкс	90 мкс	12
		(55%)	(45%)		
P-Dyn	440	3,4 нс	11 нс	9 8 HC	
		(37%)	(63%)	<i>></i> ,0 ne	10
	668	38 мкс	124 мкс	55	47 ^[a]
		(93%)	(7%)	55 мкс	
	440	3,4 нс	10 нс	8 2 110	
P-Dyn ^[6]		(52%)	(48%)	0,2 HC	
	668	123 мкс	243 мкс	224	
		(27%)	(73%)	224 МКС	

[а] после облечения УФ лампой в течение 1 минуты

[б] в вакууме (1,9·10⁻⁶ гПа)



Рисунок 57. а) Нормализованные спектры эмиссии P-ThAnTh (синяя пунктирная линия), P-DAP₂Mo (красная пунктирная линия) и P-Dyn (черная сплошная линия) при комнатной температуре (λ_{возб} = 375 нм); б) фотографии пленок P-ThAnTh, P-DAP₂Mo и P-Dyn под дневным и УФ светом

Согласно профилю эмиссии, а также определенному времени жизни (17 нс), **Th-An-Th** в матрице ПММА, как и в растворе, присутствует при выбранной концентрации только в мономерной форме. Затухание эмиссии **Th-An-Th** в **P-Dyn** описывается биэкспоненциальной функцией со средним временем жизни 9,8 нс. Снижение времени жизни является следствием сохраняющегося энергетического переноса в системе. Как видно из фотографий, представленных на Рисунке 576, облучение **P-Dyn** в течение 30 секунд УФ светом приводит к изменению цвета эмиссии пленки с синего на фиолетовый. Одновременно с этим наблюдается увеличение квантового выхода образца: при облучении в течение 1 минуты Φ_{3M} растет с 10 до 47%. Аналогичный эффект наблюдается при облучении пленки импульсным диодным лазером с длиной волны 375 нм в течение 1 минуты (Рисунок 58). В процессе происходит быстрое насыщение кластерной составляющей эмиссии и некоторое снижение антраценовой. При этом соотношение интенсивностей максимумов эмиссии двух компонент I₆₆₈/I₄₄₀ растет с 0,9 до 2,8 в течение первых 10 секунд, а затем стабилизируется в районе 3. Хранение образца в темноте приводит к воестановлению изначального профиля эмиссии.

Наблюдаемый эффект аналогичен ранее описанному для пленок, полученных в рамках ионного подхода, а потому **P-Dyn** также пригоден для нанесения «невидимых» надписей. На Рисунке 59 представлен результат нанесения надписи «Hi!» на **P-Dyn** при помощи лазерной указки (5 мВ, 405 нм). Срок сохранения нанесенных символов зависит от длительности и мощности облучения.

103



Рисунок 58. а) Изменение спектров эмиссии P-Dyn при облучении диодным импульсным лазером в течение 1 минуты; вставка: изменение соотношения интенсивностей максимумов эмиссии при облучении в течение 1 минуты; б) изменение цвета эмиссии пленки при облучении в течение 1 минуты



Рисунок 59. Фотография пленки P-Dyn под УФ светом после нанесения надписи «Hi!» при помощи лазерной указки

Помещение пленки **P-Dyn** в глубокий вакуум (1,9·10⁻⁶ гПа) полностью нивелирует наблюдаемый эффект: соотношение интенсивностей I₆₆₈/I₄₄₀, равное 10,3, не претерпевает изменений в течение длительного облучения. Это дополнительно подтверждает ключевую роль кислорода в процессе оптического написания на пленке **P-Dyn**. Кроме того, в вакууме

104

наблюдается значительный рост среднего времени жизни эмиссии кластерной компоненты с 55 до 224 мкс (Таблица 16).



Рисунок 60. Изменение спектров эмиссии **P-Dyn** при облучении диодным импульсным лазером в течение 5 минут в вакууме; вставка: изменение соотношения интенсивностей максимумов эмиссии при облучении в течение 5 минут

Таким образом, впервые было продемонстрировано, что супрамолекулярный подход может быть успешно применен для объединения октаэдрических кластерных комплексов с синими органическими люминофорами. Полученный в результате динамер **Th-An-Th:DAP₂-Мо** продемонстрировал высокоэффективный перенос энергии между люминофорами в своей системе. Для снижения эффективности этого переноса динамер был внедрен в матрицу ПММА, что позволило получить материал, способный к обратимому изменению цвета эмиссии при длительном облучении. Такой эффект допускает возможность использования полученных пленок как основы для нанесения информации, видимой только при УФ свете.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объединение синих органических люминофоров с октаэдрическими кластерными комплексами открывает широкий горизонт возможностей для модификации люминесцентных свойств последних. Использование ионного и супрамолекулярного подходов при этом демонстрирует высокий синтетический потенциал для решения задачи такого объединения. Получаемые таким образом гибриды являются перспективными кандидатами для использования в качестве компонентов новых люминесцентных материалов. В частности, в настоящей работе продемонстрирован набор образцов органического (IIMMA). стекла допированных полученными гибридами. Для всех образцов была показана возможность оптического нанесения «невидимых» надписей, чтение которых возможно только под УФ светом. При этом длительность и интенсивность облучения при нанесении напрямую влияет на срок жизни

нанесенных символов. Такая особенность позволяет предположить возможность применения полученных материалов в технологиях шифрования и защиты от подделок.

Дальнейшее изучение систем, содержащих люминесцентный октаэдрический кластерный комплекс и синий органический люминофор, позволит существенно расширить границы применимости таких гибридов и глубже погрузиться в понимание природы их взаимодействий, что в перспективе позволит эффективно предсказывать физико-химические и люминесцентные свойства материалов на их основе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Продемонстрирована возможность использования ионного и супрамолекулярного подходов для объединения люминесцентных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с синими органическими люминофорами.

2. Разработаны методики синтеза двух новых солей катионных производных тетрафенилэтилена [TPE-Im₂]I₂ и [TPE-Im₄]I₄. Показано, что данные соединения проявляют типичные для своего класса люминесцентные свойства.

3. [TPE-Im₂]I₂ Установлено, обмена что реакции ионного между (цезий-натриевыми) И $[TPE-Im_4]I_4$ И цезиевыми солями кластерных комплексов $[{Re_6Se_8}(CN)_6]^{4-}, [{Mo_6I_8}(CN)_6]^{2-}$ и $[{Mo_6I_8}(C_2F_5COO)_6]^{2-}$ приводят к образованию четырех новых кластерных соединений [TPE-Im₂]₂[{Re₆Se₈}(CN)₆] (**TPE₂-Re**), [TPE-Im₄][{Re₆Se₈}(CN)₆] (**TPE-Re**), [TPE-Im₄][$\{Mo_6I_8\}(CN)_6$]₂ (**TPE-Mo**₂) и [TPE-Im₂][$\{Mo_6I_8\}(C_2F_5COO)_6$] (**TPE-Mo**). Показано, что во всех полученных соединениях присутствует эффективный энергетический перенос, оказывающий влияние на люминесцентные свойства гибридов.

4. Для соединений TPE₂-Re и TPE-Mo₂ продемонстрирована возможность управления цветом эмиссии растворных образцов: в процессе деаэрации происходит цветовой переход из белого в красный. Для ТРЕ-Мо2 показана возможность внедрения в матрицу полиметилметакрилата (ПММА). Цвет эмиссии полученных пленок зависит от времени и интенсивности облучения. Полобная особенность позволила предположить и экспериментально подтвердить возможность материала использования данного для оптического нанесения информации.

5. Разработаны методики синтеза органических соединений, содержащих по три центра, доступных для формирования водородных связей: соли катионного производного диаминопиридина [DAP-Im]Br и двух производных антрацена An-Th и Th-An-Th, функционализированных тимином. Показано, что An-Th и Th-An-Th проявляют типичные для антраценовых производных люминесцентные свойства.

6. Установлено, что реакция [DAP-Im]Br с Cs₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] приводит к образованию нового кластерного соединения [DAP-Im]₂[{Mo₆I₈}(C₂F₅COO)₆] (DAP₂-Mo). Показано, что объединение DAP₂-Mo с An-Th и Th-An-Th приводит к образованию прочных водородных связей между комплементарными фрагментами. Продемонстрирована реализация эффективного тривиального энергетического переноса в полученных супрамолекулярных гибридах.

7. Показано, что внедрение динамера **Th-An-Th:DAP₂-Мо** в матрицу ПММА приводит к снижению эффективности энергетического переноса между люминофорами.

Установлено, что цвет эмиссии полученного материала зависит от длительности и интенсивности облучения, меняясь с синего на красный. Обнаруженная особенность позволила предположить и экспериментально подтвердить возможность использования данного материала для оптического нанесения информации.
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. В. Е. Федоров, Кластерные соединения: учебно-методический комплекс / *Новосибирский государственный университет*: Новосибирск, 2013. 101 с.
- F. A. Cotton, Metal Atom Clusters in Oxide Systems // Inorg. Chem. 1964. V. 3, No. 9. P. 1217-1220.
- F. A. Cotton, G. Wilkinson, M. Bochmann, N. R. Grimes, Advanced inorganic chemistry, 5th edition / Wiley: New York, 1988. – 1488 p.
- Y. M. Gayfulin, N. G. Naumov, M. R. Rizhikov, A. I. Smolentsev, V. A. Nadolinny, Y. V. Mironov, Heterometallic clusters with a new {Re₃Mo₃S₈} core: direct synthesis, properties and DFT calculations // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49, No. 85. – P. 10019-10021.
- V. K. Muravieva, Y. M. Gayfulin, M. R. Ryzhikov, I. N. Novozhilov, D. G. Samsonenko, D. A. Piryazev, V. V. Yanshole, N. G. Naumov, Mixed-metal clusters with a {Re₃Mo₃Se₈} core: from a polymeric solid to soluble species with multiple redox transitions // *Dalton Trans.* 2018. V. 47, No. 10. P. 3366-3377.
- V. K. Muravieva, I. P. Loginov, T. S. Sukhikh, M. R. Ryzhikov, V. V. Yanshole, V. A. Nadolinny, V. Dorcet, S. Cordier, N. G. Naumov, Synthesis, Structure, and Spectroscopic Study of Redox-Active Heterometallic Cluster-Based Complexes [Re₅MoSe₈(CN)₆]ⁿ // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60, No. 12. – P. 8838-8850.
- C. Magliocchi, X. Xie, T. Hughbanks, A cyanide-bridged chain of Mo₆Se₈ clusters: A product of cyanide-melt cluster synthesis // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39, No. 22. P. 5000-5001.
- M. K. Simsek, D. Bublitz, W. Preetz, Darstellung, Kristallstrukturen, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von [(Mo₆Brⁱ₈Y^a₆]²⁻; Y^a = CN, NCS // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1997. – V. 623, No. 12. – P. 1885-1891.
- G. Pilet, S. Cordier, S. Golhen, C. Perrin, L. Ouahab, A. Perrin, Syntheses and structures of two new M₆Lⁱ₈(N₃)^a₆ cluster-unit based compounds: Cs₄Re₆S₈(N₃)₆·H₂O and Na₂Mo₆Br₈(N₃)₆·2H₂O // *Solid State Sci.* – 2003. – V. 5, No. 9. – P. 1263-1270.
- L. F. Szczepura, K. A. Ketcham, B. A. Ooro, J. A. Edwards, J. N. Templeton, D. L. Cedeno, A. J. Jircitano, Synthesis and study of hexanuclear molybdenum clusters containing thiolate ligands // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, No. 16. – P. 7271-7278.
- L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, Cyano-bridged Re₆Q₈ (Q = S, Se) cluster-metal framework solids: A new class of porous materials // *Chem. Mater.* 1998. V. 10, No. 12. P. 3783-3786.

- J. R. Long, L. S. McCarty, R. H. Holm, A solid-state route to molecular clusters: Access to the solution chemistry of [Re₆Q₈]²⁺ (Q = S, Se) core-containing clusters via dimensional reduction // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118, No. 19. P. 4603-4616.
- K. A. Brylev, A. V. Virovets, N. G. Naumov, Y. V. Mironov, D. Fenske, V. E. Fedorov, Synthesis and structure of a new octahedral molybdenum thiocyanide cluster complex K₇[Mo₆(µ₃-S)₈(CN)₆]·8H₂O // Russ. Chem. Bull. 2001. V. 50, No. 7. P. 1140-1143.
- Y. V. Mironov, A. V. Virovets, N. G. Naumov, V. N. Ikorskii, V. E. Fedorov, Excision of the {Mo₆Se₈} cluster core from a chevrel phase: Synthesis and properties of the first molybdenum octahedral cluster selenocyanide anions [Mo₆Se₈(CN)₆]⁷⁻ and [Mo₆Se₈(CN)₆]⁶⁻ // Chem. Eur. J. 2000. V. 6, No. 8. P. 1361-1365.
- R. Ramirez-Tagle, R. Arratia-Pérez, The luminescent [Mo₆X₈(NCS)₆]²⁻ (X = Cl, Br, I) clusters?: A computational study based on time-dependent density functional theory including spin-orbit and solvent-polarity effects // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 455, No. 1-3. – P. 38-41.
- K. Kirakci, S. Cordier, C. Perrin, Unprecedented μ₃-Oⁱ face-capping ligand in a [Mo₆Brⁱ₆Lⁱ₂Br^a₆] (L=0.5 O+0.5 Br) molybdenum cluster unit: crystal structure of the Cs₃Mo₆Br₁₃O oxybromide // C. R. Chim. – 2005. – V. 8, No. 11. – P. 1712-1718.
- X. Имото, Н. Г. Наумов, А. В. Вировец, Т. Саито, В. Е. Федоров, Примитивная кубическая упаковка анионов в кристаллах Cs₄[Re₆Te₈(CN)₆]·2H₂O и Ba₂[Re₆Te₈(CN)₆]·12H₂O // *Журн. структ. химии.* – 1998. – Т. 39, №. 5. – С. 885-893.
- Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, K. A. Brylev, S. S. Yarovoi, G. V. Romanenko, V. E. Fedorov, H. Spies, H.-J. Pietzsch, H. Stephan, G. Geipel, G. Bernhard, W. Kraus, [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. – No. 4. – P. 657-661.
- N. G. Naumov, K. A. Brylev, Y. V. Mironov, S. Cordier, V. E. Fedorov, Octahedral clusters with mixed inner ligand environment: Self-assembly, modification and isomerism // J. Struct. Chem. – 2014. – V. 55, No. 8. – P. 1371-1389.
- M. A. Mikhaylov, M. N. Sokolov, Molybdenum Iodides from Obscurity to Bright Luminescence // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019, No. 39-40. – P. 4181-4197.
- Y. Molard, Clustomesogens: Liquid Crystalline Hybrid Nanomaterials Containing Functional Metal Nanoclusters // Acc. Chem. Res. – 2016. – V. 49, No. 8. – P. 1514-1523.
- Z. Zheng, Chemical transformations supported by the [Re₆(µ₃-Se)₈]²⁺ cluster core // Dalton Trans.
 2012. V. 41, No. 17. P. 5121-5131.

- A. Perrin, C. Perrin, The molybdenum and rhenium octahedral cluster chalcohalides in solid state chemistry: From condensed to discrete cluster units // C. R. Chim. 2012. V. 15, No. 9. P. 815-836.
- N. Nadia, Y. Belhocine, A. Meghezzi, DFT Analysis of Electronic and Bonding Properties in Face-Bridged inorganic Octahedral Clusters M₆L₁₄ // *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* – 2014. – V. 5. – P. 902.
- 25. T. Hughbanks, R. Hoffmann, Molybdenum chalcogenides: clusters, chains, and extended solids. The approach to bonding in three dimensions // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105, No. 5. – P. 1150-1162.
- F. W. Koknat, T. J. Adaway, S. I. Erzerum, S. Syed, Convenient synthesis of the hexanuclear molybdenum(II) halides Mo₆Cl₁₂ and Mo₆Br₁₂·2H₂O // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1980. V. 16, No. 5. P. 307-310.
- 27. D. Hay, J. Adams, J. Carpenter, S. DeVries, J. Domyancich, B. Dumser, S. Goldsmith, M. Kruse, A. Leone, F. Moussavi-Harami, J. O'Brien, J. Pfaffly, M. Sylves, P. Taravati, J. Thomas, B. Tiernan, L. Messerle, Facile reduction of early transition metal halides with nonconventional, mild reductants. 6. A new, lower-temperature, solid-state synthesis of the cluster hexamolybdenum dodecachloride Mo₆Cl₁₂ from MoCl₅, via chloromolybdic acid, (H₃O)₂[Mo₆(µ₃-Cl)₈Cl₆]·6H₂O // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – V. 357. – P. 644–648.
- А. А. Опаловский, В. Е. Федоров, Синтез низших селенида и теллурида молибдена // Изв. АН СССР. – 1966. – Т. 2, №. 3. – С. 447-452.
- 29. Э. Фишер, М. Мейпл, Сверхпроводимость в тройных соединениях. Структурные, электронные и решеточные свойства: Пер. с англ. / *Мир*: Москва, 1985. 368 с.
- C. Fischer, N. Alonsovante, S. Fiechter, H. Tributsch, G. Reck, W. Schulz, Structure and photoelectrochemical properties of semiconducting rhenium cluster chalcogenides: Re₆X₈Br₂ (X = S, Se) // J. Alloys Compd. 1992. V. 178. P. 305-314.
- L. Leduc, J. Padiou, A. Perrin, M. Sergent, Synthesis and characterization of a new chalcohalide of octahedral rhenium clusters with two-dimensional character: Re₆Se₈Cl₂ // *J. Less-Common Met.* 1983. V. 95, No. 1. P. 73-80.
- C. Fischer, S. Fiechter, H. Tributsch, G. Reck, B. Schultz, Crystal structure and thermodynamic analysis of the new semiconducting chevrel phase Re₆S₈Cl₂ // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1992. V. 96, No. 11. P. 1652-1658.
- 33. V. E. Fedorov, N. V. Podberezskaya, A. V. Mishchenko, G. F. Khudorozhko, I. P. Asanov, A physicochemical characterization of the cluster-type rhenium telluride Re₆Te₁₅ // *Mater. Res. Bull.* 1986. V. 21, No. 11. P. 1335-1342.

- A. Perrin, L. Leduc, M. Sergent, Halogen bridged Re₆L₈ units in octahedral cluster rhenium chalcohalides // *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* 1991. V. 28, No. 5. P. 919-931.
- 35. T. Saito, N. Yamamoto, T. Yamagata, H. Imoto, Synthesis of [Mo₆S₈(PEt₃)₆] by reductive dimerization of a trinuclear molybdenum chloro sulfido cluster complex coordinated with triethylphosphine and methanol: A molecular-model for superconducting Chevrel phases // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110, No. 5. P. 1646-1647.
- 36. T. Saito, N. Yamamoto, T. Nagase, T. Tsuboi, K. Kobayashi, T. Yamagata, H. Imoto, K. Unoura, Molecular models of the superconducting chevrel phases: syntheses and structures of [Mo₆X₈(PEt₃)₆] and [PPN][Mo₆X₈(PEt₃)₆] (X = S, Se; PPN = (Ph₃P)₂N) // Inorg. Chem. – 1990. – V. 29, No. 4. – P. 764-770.
- Y. V. Mironov, M. A. Pell, J. A. Ibers, The new inorganic ligands TeCl₂ and TeBr₂: Syntheses and crystal structures of Re₆Te₆Cl₆(TeCl₂)₂ and [Re₆Te₈(TeBr₂)₆]Br₂ // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35, No. 10. P. 2709-2710.
- S. S. Yarovoi, Y. I. Mironov, Y. V. Mironov, A. V. Virovets, V. E. Fedorov, U.-H. Paek, S. C. Shin, M.-L. Seo, Synthesis of octahedral rhenium cluster chalcobromides Re₆X₄Br₁₀ and Re₆X₈Br₂ (X = S, Se, Te) by condensation from triangular rhenium bromide Re₃Br₉ // *Mater. Res. Bull.* 1997. V. 32, No. 9. P. 1271-1277.
- A. Flemström, T. K. Hirsch, L. Sehlstedt, S. Lidin, L. Ojamäe, Effects from hydrogen bonds on water structure in (H₃O)₂[Mo₆Cl₈X₆]·yH₂O X=Cl (y=7), Br (y=6), or I (y=6) // Solid State Sci. 2002. V. 4, No. 8. P. 1017-1022.
- M. Potel, C. Perrin, A. Perrin, M. Sergent, New families of ternary molybdenum (II) chlorides with octahedral Mo₆ clusters // *Mater. Res. Bull.* – 1986. – V. 21, No. 10. – P. 1239-1245.
- K. Kirakci, S. Cordier, C. Perrin, Synthesis and characterization of Cs₂Mo₆X₁₄ (X= Br or I) hexamolybdenum cluster halides: Efficient Mo₆ cluster precursors for solution chemistry syntheses // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631, No. 2-3. P. 411-416.
- 42. P. Brückner, W. Preetz, M. Pünjer, Darstellung, Kristallstrukturen, NMR-, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse der Clusteranionen [(Mo₆I₈ⁱ)Y₆^a]²⁻, Y^a = F, Cl, Br, I // Z. Anorg. Allg. Chem. 1997. V. 623, No. 1-6. P. 8-17.
- 43. Y. V. Mironov, A. V. Virovets, N. G. Naumov, V. N. Ikorskii, V. E. Fedorov, Excision of the {Mo₆Se₈} cluster core from a chevrel phase: Synthesis and properties of the first molybdenum octahedral cluster selenocyanide anions [Mo₆Se₈(CN)₆]⁷⁻ and [Mo₆Se₈(CN)₆]⁶⁻ // *Chem. Eur. J.* 2000. V. 6, No. 8. P. 1361-1365.
- 44. Н. Г. Наумов, А. В. Вировец, Н. В. Подберезская, В. Е. Федоров, Синтез и кристаллическая структура K₄[Re₆Se₈(CN)₆]·3,5H₂O // *Журн. структ. химии.* 1997. Т. 38, №. 5. С. 1018-1024.

- 45. N. G. Naumov, A. V. Virovets, Y. I. Mironov, S. B. Artemkina, V. E. Fedorov, Synthesis and crystal structure of new layered cluster cyanides Cs₂M[Re₆S₈(CN)₆]·2H₂O (M = Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Cd²⁺): size control over framework dimension // *Укр. хим. журн.* 1999. Т. 65, №. 5. С. 21-27.
- 46. S. S. Yarovoi, Y. V. Mironov, D. Y. Naumov, Y. V. Gatilov, S. G. Kozlova, S.-J. Kim, V. E. Fedorov, Octahedral hexahydroxo rhenium cluster complexes [Re₆Q₈(OH)₆]⁴⁻ (Q = S, Se): Synthesis, structure, and properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. No. 19. P. 3945-3949.
- 47. N. G. Naumov, A. Y. Ledneva, S.-J. Kim, V. E. Fedorov, New *trans*-[Re₆S₈(CN)₄L₂]ⁿ⁻ rhenium cluster complexes: Syntheses, crystal structures and properties // *Journal of Cluster Science*. 2009. V. 20, No. 1. P. 225-239.
- 48. F. A. Cotton, N. F. Curtis, Some New Derivatives of the Octa-μ₃chlorohexamolybdate(II),[Mo₆Cl₈]⁴⁺, Ion // *Inorg. Chem.* – 1965. – V. 4, No. 2. – P. 241-244.
- 49. P. Braack, M. K. Simsek, W. Preetz, Darstellung, Kristallstrukturen und Schwingungsspektren von [(Mo₆X₈ⁱ)Y₆^a]²⁻; Xⁱ=Cl, Br; Y^a=NO₃, NO₂ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1998. V. 624, No. 3. P. 375-380.
- O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, N. A. Chirtsova, A. I. Smolentsev, Y. V. Mironov, N. Kitamura, K. A. Brylev, A. J. Sutherland, A highly emissive inorganic hexamolybdenum cluster complex as a handy precursor for the preparation of new luminescent materials // *Dalton Trans.* 2014. V. 43, No. 16. P. 6021-6025.
- P. Nannelli, B. P. Block, Molybdenum(II) cluster compounds involving alkoxy groups // Inorg. Chem. – 1968. – V. 7, No. 11. – P. 2423-2426.
- A. S. Pronin, S. S. Yarovoy, Y. M. Gayfulin, A. A. Ryadun, K. A. Brylev, D. G. Samsonenko, I. V. Eltsov, Y. V. Mironov, Cyanide complexes based on {Mo₆I₈}⁴⁺ and {W₆I₈}⁴⁺ cluster cores // *Molecules*. 2020. V. 25, No. 24. P. 5796.
- 53. M. V. Marchuk, Y. A. Vorotnikov, A. A. Ivanov, I. V. Eltsov, N. V. Kuratieva, M. A. Shestopalov, A neutral heteroleptic molybdenum cluster *trans*-[{Mo₆I₈}(py)₂I₄] // *Symmetry*. – 2022. – V. 14, No. 10. – P. 2117.
- 54. Z. Zheng, J. R. Long, R. H. Holm, 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, No. 9. P. 2163-2171.
- 55. Z. Zheng, T. G. Gray, R. H. Holm, Synthesis and structures of solvated monoclusters and bridged di- and triclusters based on the cubic building block [Re₆(μ₃-Se)₈]²⁺ // Inorganic Chemistry. 1999. V. 38, No. 21. P. 4888-4895.

- H. D. Selby, B. K. Roland, Z. Zheng, Ligand-bridged oligomeric and supramolecular arrays of the hexanuclear rhenium selenide clusters-exploratory synthesis, structural characterization, and property investigation // Acc. Chem. Res. – 2003. – V. 36, No. 12. – P. 933-944.
- 57. X. Tu, G. S. Nichol, P. Keng, J. Pyun, Z. Zheng, Hybrids by cluster complex-initiated polymerization // *Macromolecules*. 2012. V. 45, No. 5. P. 2614-2618.
- T. Yoshimura, K. Umakoshi, Y. Sasaki, A. G. Sykes, Synthesis, structures, and redox properties of octa(µ₃-sulfido)hexarhenium(III) complexes having terminal pyridine ligands // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38, No. 24. P. 5557-5564.
- 59. T. Yoshimura, K. Umakoshi, Y. Sasaki, S. Ishizaka, H.-B. Kim, N. Kitamura, Emission and metaland ligand-centered-redox characteristics of the hexarhenium(III) clusters *trans*- and *cis*-[Re₆(μ₃-S)₈Cl₄(L)₂]²⁻, where L is a pyridine derivative or pyrazine // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, No. 8. – P. 1765-1772.
- M. A. Shestopalov, S. Cordier, O. Hernandez, Y. Molard, C. Perrin, A. Perrin, V. E. Fedorov, Y. V. Mironov, Self-assembly of ambivalent organic/inorganic building blocks containing Re₆ metal atom cluster: Formation of a luminescent honeycomb, hollow, tubular metal-organic framework // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48, No. 4. P. 1482-1489.
- A. A. Ivanov, V. K. Khlestkin, K. A. Brylev, I. V. Eltsov, A. I. Smolentsev, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, Synthesis, structure and luminescence properties of new chalcogenide octahedral rhenium cluster complexes with 4-aminopyridine [{Re₆Q₈}(4-NH₂-py)₆]²⁺ // J. Coord. Chem. 2016. V. 69, No. 5. P. 841-850.
- Y. V. Mironov, K. A. Brylev, M. A. Shestopalov, S. S. Yarovoi, V. E. Fedorov, H. Spies, H.-J. Pietzsch, H. Stephan, G. Geipel, G. Bernhard, W. Kraus, Octahedral rhenium cluster complexes with inner 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, No. 4. P. 1129-1134.
- M. A. Shestopalov, Y. V. Mironov, K. A. Brylev, S. G. Kozlova, V. E. Fedorov, H. Spies, H.-J. Pietzsch, H. Stephan, G. Geipel, G. Bernhard, Cluster core controlled reactions of substitution of terminal bromide ligands by triphenylphosphine in octahedral rhenium chalcobromide complexes // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129, No. 12. – P. 3714-3721.
- 64. A. A. Ivanov, M. A. Shestopalov, K. A. Brylev, V. K. Khlestkin, Y. V. Mironov, A family of octahedral rhenium cluster complexes *trans*-[{Re₆Q₈}(PPh₃)₄X₂] (Q = S or Se, X = Cl, Br or I): Preparation and halide-dependent luminescence properties // *Polyhedron*. 2014. V. 81. P. 634-638.

- 65. М. А. Шестопалов, А. А. Иванов, А. И. Смоленцев, Ю. В. Миронов, Кристаллическая структура октаэдрического кластерного комплекса *mpahc*-[{Re₆S₈}(pyz)₄I₂]·2pyz // Журн. структ. химии. 2014. Т. 55, №. 1. С. 144-146.
- 66. М. А. Шестопалов, Ю. В. Миронов, К. А. Брылев, В. Е. Федоров, Первые примеры молекулярных октаэдрических кластерных комплексов рения с терминальными As- и Sbдонорными лигандами // Изв. АН, Сер. хим. – 2008. – №. 8. – С. 1614-1619.
- 67. A. Gandubert, K. A. Brylev, T. T. Nguyen, N. G. Naumov, N. Kitamura, Y. Molard, R. Gautier, S. Cordier, Synthesis and crystal structure of the azide K₄[Re₆Se₈(N₃)₆]·4H₂O; luminescence, redox and DFT investigations of the [Re₆Se₈(N₃)₆]⁴⁻ cluster unit // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. V. 639, No. 10. P. 1756-1762.
- K. A. Brylev, Y. V. Mironov, S. G. Kozlova, V. E. Fedorov, S.-J. Kim, H.-J. Pietzsch, H. Stephan, A. Ito, S. Ishizaka, N. Kitamura, The first octahedral cluster complexes with terminal formate ligands: synthesis, structure, and properties of K₄[Re₆S₈(HCOO)₆] and Cs₄[Re₆S₈(HCOO)₆] // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48, No. 5. P. 2309-2315.
- 69. K. A. Brylev, Y. V. Mironov, V. E. Fedorov, S.-J. Kim, H.-J. Pietzsch, H. Stephan, A. Ito, N. Kitamura, A new hexanuclear rhenium cluster complex with six terminal acetate ligands: synthesis, structure, and properties of K₄[Re₆S₈(CH₃COO)₆]·8H₂O // *Inorg. Chim. Acta.* 2010. V. 363, No. 11. P. 2686-2691.
- K. A. Brylev, B. S. Akhmadeev, J. G. Elistratova, I. R. Nizameev, A. T. Gubaidullin, K. V. Kholin, I. V. Kashnik, N. Kitamura, S.-J. Kim, Y. V. Mironov, A. R. Mustafina, [{Re₆Q₈}(SO₃)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, No. 23. P. 15889-15897.
- 71. Y. V. Mironov, K. A. Brylev, S.-J. Kim, S. G. Kozlova, N. Kitamura, V. E. Fedorov, Octahedral cyanohydroxo cluster complex *trans*-[Re₆Se₈(CN)₄(OH)₂]⁴⁻: Synthesis, crystal structure, and properties // *Inorg. Chim. Acta.* 2011. V. 370, No. 1. P. 363-368.
- 72. Y. V. Mironov, K. A. Brylev, A. I. Smolentsev, A. V. Ermolaev, N. Kitamura, V. E. Fedorov, New mixed-ligand cyanohydroxo octahedral cluster complex *trans*-[Re₆S₈(CN)₂(OH)₄]⁴⁻, its luminescence properties and chemical reactivity // *RSC Adv.* 2014. V. 4, No. 105. P. 60808-60815.
- F. Dorson, Y. Molard, S. Cordier, B. Fabre, O. Efremova, D. Rondeau, Y. Mironov, V. Cîrcu, N. Naumov, C. Perrin, Selective functionalisation of Re₆ cluster anionic units: from hexa-hydroxo [Re₆Q₈(OH)₆]⁴⁻ (Q = S, Se) to neutral *trans*-[Re₆Q₈L₄L'₂] hybrid building blocks // *Dalton Trans*. 2009. No. 8. P. 1297-1299.

- 74. R. El Osta, A. Demont, N. Audebrand, Y. Molard, T. T. Nguyen, R. Gautier, K. A. Brylev, Y. V. Mironov, N. G. Naumov, N. Kitamura, S. Cordier, Supramolecular frameworks built up from red-phosphorescent *trans*-Re₆ cluster building blocks: One pot synthesis, crystal structures, and DFT investigations // Z. Anorg. Allg. Chem. 2015. V. 641, No. 6. P. 1156-1163.
- 75. M. A. Shestopalov, K. E. Zubareva, O. P. Khripko, Y. I. Khripko, A. O. Solovieva, N. V. Kuratieva, Y. V. Mironov, N. Kitamura, V. E. Fedorov, K. A. Brylev, The first water-soluble hexarhenium cluster complexes with a heterocyclic ligand environment: Synthesis, luminescence and biological properties // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53, No. 17. P. 9006-9013.
- S. A. Knott, J. N. Templeton, J. L. Durham, A. M. Howard, R. McDonald, L. F. Szczepura, Azide alkyne cycloaddition facilitated by hexanuclear rhenium chalcogenide cluster complexes // *Dalton Trans.* 2013. V. 42, No. 22. P. 8132-8139.
- A. D. Mironova, M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, A. L. Gushchin, T. S. Sukhikh, M. N. Sokolov, Phosphorescent complexes of {Mo₆I₈}⁴⁺ with triazolates: [2+3] cycloaddition of alkynes to [Mo₆I₈(N₃)₆]²⁻ // New J. Chem. 2020. V. 44, No. 47. P. 20620-20625.
- A. Mironova, A. Gushchin, P. Abramov, I. Eltsov, A. Ryadun, M. Sokolov, [Mo₆I₈]⁴⁺ complexes with tetrazolate ligands: [3+2] cycloaddition of aromatic nitriles to [Mo₆I₈(N₃)₆]²⁻ // *Polyhedron*. 2021. V. 205. P. 115282.
- 79. M. A. Mikhaylov, A. D. Mironova, K. A. Brylev, T. S. Sukhikh, I. V. Eltsov, D. V. Stass, A. L. Gushchin, N. Kitamura, M. N. Sokolov, Functionalization of [Re₆Q₈(CN)₆]⁴⁻ clusters by methylation of cyanide ligands // New J. Chem. 2019. V. 43, No. 41. P. 16338-16348.
- 80. T. Yoshimura, S. Ishizaka, Y. Sasaki, H.-B. Kim, N. Kitamura, N. G. Naumov, M. N. Sokolov, V. E. Fedorov, Unusual capping chalcogenide dependence of the luminescence quantum yield of the hexarhenium(III) cyano complexes [Re₆(μ₃-E)₈(CN)₆]⁴⁻, E²⁻ = Se²⁻ > S²⁻ > Te²⁻ // *Chem. Lett.* 1999. No. 10. P. 1121-1122.
- A. Slougui, Y. V. Mironov, A. Perrin, V. E. Fedorov, An octahedral rhenium cluster with (CN) ligands: the crystal structure of KCs₃Re₆S₈(CN)₆ // *Croat. Chem. Acta.* 1995. V. 68, No. 4. P. 885-890.
- 82. Н. Г. Наумов, А. В. Вировец, В. Е. Федоров, Октаэдрические кластерные халькоцианиды рения(III): Синтез, строение, дизайн твердого тела // Журн. структ. химии. 2000. Т. 41, №. 3. С. 609-638.
- 83. Y. Kim, V. E. Fedorov, S.-J. Kim, Novel compounds based on [Re₆Q₈(L)₆]⁴⁻ (Q = S, Se, Te; L = CN, OH) and their applications // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19, No. 39. P. 7178-7190.
- 84. В. Е. Федоров, Н. Г. Наумов, Ю. В. Миронов, А. В. Вировец, С. Б. Артемкина, К. А. Брылев,С. С. Яровой, О. А. Ефремова, У. Х. Пэк, Неорганические координационные полимеры на

основе халькоцианидных кластерных комплексов // Журн. структ. химии. – 2002. – Т. 43, №. 4. – С. 721-736.

- A. Ledneva, S. Ferlay, N. G. Naumov, M. Mauro, S. Cordier, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, Hydrogen bonded networks based on hexarhenium(III) chalcocyanide cluster complexes: structural and photophysical characterization // New J. Chem. – 2018. – V. 42, No. 14. – P. 11888-11895.
- A. W. Maverick, H. B. Gray, Luminescence and redox photochemistry of the molybdenum(II) cluster Mo₆Cl₁₄²⁻// *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103, No. 5. P. 1298-1300.
- A. W. Maverick, J. S. Najdzionek, D. MacKenzie, D. G. Nocera, H. B. Gray, Spectroscopic, electrochemical, and photochemical properties of molybdenum(II) and tungsten(II) halide clusters // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105, No. 7. – P. 1878-1882.
- T. C. Zietlow, M. D. Hopkins, H. B. Gray, Electronic spectroscopy and photophysics of d⁴ clusters
 // J. Solid State Chem. 1985. V. 57, No. 1. P. 112-119.
- Y. Saito, H. K. Tanaka, Y. Sasaki, T. Azumi, Temperature-dependence of the luminescence lifetime of hexanuclear molybdenum(II) chloride cluster. Identification of lower excited triplet sublevels // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89, No. 21. – P. 4413-4415.
- 90. T. Azumi, Y. Saito, Electronic-structures of the lower triplet sublevels of hexanuclear molybdenum(II) chloride cluster // J. Phys. Chem. – 1988. – V. 92, No. 7. – P. 1715-1721.
- 91. H. Miki, T. Ikeyama, Y. Sasaki, T. Azumi, Phosphorescence from the triplet spin sublevels of a hexanuclear molybdenum(II) chloride cluster ion, [Mo₆Cl₁₄]^{2–}. Relative radiative rate constants for emitting sublevels // J. Phys. Chem. – 1992. – V. 96, No. 8. – P. 3236-3239.
- 92. K. Kirakci, P. Kubát, J. Langmaier, T. Polívka, M. Fuciman, K. Fejfarová, K. Lang, A comparative study of the redox and excited state properties of (*n*Bu₄N)₂[Mo₆X₁₄] and (*n*Bu₄N)₂[Mo₆X₈(CF₃COO)₆] (X = Cl, Br, or I) // *Dalton Trans.* 2013. V. 42, No. 19. P. 7224-7232.
- 93. S. Akagi, S. Fujii, N. Kitamura, A study on the redox, spectroscopic, and photophysical characteristics of a series of octahedral hexamolybdenum(II) clusters: [{Mo₆X₈}Y₆]²⁻ (X, Y = Cl, Br, or I) // Dalton Trans. 2018. V. 47, No. 4. P. 1131-1139.
- 94. H. K. Tanaka, Y. Sasaki, M. Ebihara, K. Saito, Solvent effect on the emission lifetime and its quantum yield of [(Mo₆Cl₈)Cl₆]²⁻// *Inorg. Chim. Acta.* – 1989. – V. 161, No. 1. – P. 63-66.
- 95. K. Kirakci, P. Kubát, M. Dušek, K. Fejfarová, V. Šícha, J. Mosinger, K. Lang, A highly luminescent hexanuclear molybdenum cluster - a promising candidate toward photoactive materials // Eur. J. Inorg. Chem. – 2012. – No. 19. – P. 3107-3111.
- M. N. Sokolov, M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, A. V. Virovets, C. Vicent, N. B. Kompankov, N. Kitamura, V. P. Fedin, Alkynyl complexes of high-valence clusters. Synthesis and luminescence

properties of $[Mo_6I_8(C=CC(O)OMe)_6]^{2-}$, the first complex with exclusively organometallic outer ligands in the family of octahedral $\{M_6X_8\}$ clusters // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, No. 21. – P. 12477-12481.

- 97. О. А. Адаменко, Г. В. Лукова, В. А. Смирнов, Люминесценция солей и сополимеров, содержащих кластер (Mo₆Cl₈)⁴⁺ // Изв. АН, Сер. хим. 2002. №. 6. С. 913-916.
- 98. D. V. Evtushok, N. A. Vorotnikova, V. A. Logvinenko, A. I. Smolentsev, K. A. Brylev, P. E. Plyusnin, D. P. Pishchur, N. Kitamura, Y. V. Mironov, A. O. Solovieva, O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, Luminescent coordination polymers based on Ca²⁺ and octahedral cluster anions [{M₆Cl₈}Cl₆]²⁻ (M = Mo, W): synthesis and thermal stability studies // *New J. Chem.* 2017. V. 41, No. 24. P. 14855-14861.
- 99. F. Grasset, Y. Molard, S. Cordier, F. Dorson, M. Mortier, C. Perrin, M. Guilloux-Viry, T. Sasaki, H. Haneda, When "Metal atom clusters" meet ZnO nanocrystals: A ((*n*-C₄H₉)₄N)₂Mo₆Br₁₄@ZnO hybrid // Adv. Mater. 2008. V. 20, No. 9. P. 1710-1715.
- 100. M. Amela-Cortes, A. Garreau, S. Cordier, E. Faulques, J.-L. Duvail, Y. Molard, Deep red luminescent hybrid copolymer materials with high transition metal cluster content // J. Mater. Chem. C. – 2014. – V. 2, No. 8. – P. 1545-1552.
- 101. J. A. Jackson, C. Turro, M. D. Newsham, D. G. Nocera, Oxygen quenching of electronically excited hexanuclear molybdenum and tungsten halide clusters // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94, No. 11. – P. 4500-4507.
- 102. S. Akagi, S. Fujii, N. Kitamura, Zero-magnetic-field splitting in the excited triplet states of octahedral hexanuclear molybdenum(II) clusters: [{Mo₆X₈}Y₆]²⁻ (X, Y = Cl, Br, I) // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122, No. 46. P. 9014-9024.
- 103. Y. A. Vorotnikov, O. A. Efremova, I. N. Novozhilov, V. V. Yanshole, N. V. Kuratieva, K. A. Brylev, N. Kitamura, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, Hexaazide octahedral molybdenum cluster complexes: Synthesis, properties and the evidence of hydrolysis // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 237-243.
- 104. S. M. Malinak, L. K. Madden, H. A. Bullen, J. J. McLeod, D. C. Gaswick, Preparation of tetrabutylammonium octa-μ₃-bromohexa(trifluoromethanesulfonato)octahedrohexamolybdate(2–), (Bu₄N)₂[Mo₆Br₈(CF₃SO₃)₆] and other derivatives containing the Mo₆Br₈⁴⁺ core // Inorg. Chim. Acta. – 1998. – V. 278, No. 2. – P. 241-244.
- 105. K. Kirakci, P. Kubát, M. Kučeráková, V. Šícha, H. Gbelcová, P. Lovecká, P. Grznárová, T. Ruml, K. Lang, Water-soluble octahedral molybdenum cluster compounds Na₂[Mo₆I₈(N₃)₆] and Na₂[Mo₆I₈(NCS)₆]: Syntheses, luminescence, and *in vitro* studies // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. V. 441. P. 42-49.

- 106. Y. Molard, F. Dorson, V. Cîrcu, T. Roisnel, F. Artzner, S. Cordier, Clustomesogens: Liquid crystal materials containing transition-metal clusters // Angew. Chem., Int. Ed. – 2010. – V. 49, No. 19. – P. 3351-3355.
- 107. L. Riehl, M. Ströbele, D. Enseling, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Molecular oxygen modulated luminescence of an *octahedro*-hexamolybdenum iodide cluster having six apical thiocyanate ligands // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2016. – V. 642, No. 5. – P. 403-408.
- 108. A.-D. Fuhrmann, F. Pachel, M. Ströbele, D. Enseling, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Synthesis, crystal structure, and luminescence of metal iodide cluster compounds ("Bu4N)₂[M₆I₈(NCO)₆] with M = Mo, W // Z. Anorg. Allg. Chem. 2020. V. 646, No. 19. P. 1650-1654.
- 109. M. N. Sokolov, M. A. Mihailov, E. V. Peresypkina, K. A. Brylev, N. Kitamura, V. P. Fedin, Highly luminescent complexes [Mo₆X₈(n-C₃F₇COO)₆]²⁻ (X = Br, I) // Dalton Trans. – 2011. – V. 40, No. 24. – P. 6375-6377.
- 110. S. Akagi, S. Fujii, T. Horiguchi, N. Kitamura, pK_a(L) dependences of structural, electrochemical, and photophysical properties of octahedral hexamolybdenum(II) clusters: [Mo₆X₈L₆]²⁻ (X = Br or I; L = carboxylate) // J. Cluster Sci. 2017. V. 28, No. 2. P. 757-772.
- 111. S. Akagi, T. Horiguchi, S. Fujii, N. Kitamura, Terminal ligand (L) effects on zero-magnetic-field splitting in the excited triplet states of [{Mo₆Br₈}L₆]²⁻ (L = aromatic carboxylates) // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58, No. 1. P. 703-714.
- 112. S. Fujii, E. Tanioka, K. Sasaki, T. Horiguchi, S. Akagi, N. Kitamura, Proton-switched emission behavior of hexanuclear molybdenum(II) clusters bearing terminal pyridine carboxylate ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2020. – V. 2020, No. 31. – P. 2983-2989.
- M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, P. A. Abramov, E. Sakuda, S. Akagi, A. Ito, N. Kitamura, M. N. Sokolov, Synthetic tuning of redox, spectroscopic, and photophysical properties of {Mo₆I₈}⁴⁺-core cluster complexes by terminal carboxylate ligands // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55, No. 17. P. 8437-8445.
- 114. K. Kirakci, V. Šícha, J. Holub, P. Kubát, K. Lang, Luminescent hydrogel particles prepared by self-assembly of β-cyclodextrin polymer and octahedral molybdenum cluster complexes // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, No. 24. – P. 13012-13018.
- 115. K. Kirakci, K. Fejfarová, M. Kučeráková, K. Lang, Hexamolybdenum cluster complexes with pyrene and anthracene carboxylates: Ultrabright red emitters with the antenna effect // Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – V. 2014, No. 14. – P. 2331-2336.
- 116. K. Kirakci, P. Kubát, K. Fejfarová, J. Martinčík, M. Nikl, K. Lang, X-ray inducible luminescence and singlet oxygen sensitization by an octahedral molybdenum cluster compound: A new class of nanoscintillators // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, No. 2. – P. 803-809.

- 117. K. Kirakci, J. Zelenka, M. Rumlová, J. Cvačka, T. Ruml, K. Lang, Cationic octahedral molybdenum cluster complexes functionalized with mitochondria-targeting ligands: photodynamic anticancer and antibacterial activities // *Biomater. Sci.* – 2019. – V. 7, No. 4. – P. 1386-1392.
- 118. K. Kirakci, J. Zelenka, I. Křížová, T. Ruml, K. Lang, Octahedral molybdenum cluster complexes with optimized properties for photodynamic applications // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59, No. 13. P. 9287-9293.
- 119. K. Kirakci, T. N. Pozmogova, A. Y. Protasevich, G. D. Vavilov, D. V. Stass, M. A. Shestopalov, K. Lang, A water-soluble octahedral molybdenum cluster complex as a potential agent for X-ray induced photodynamic therapy // *Biomater. Sci.* 2021. V. 9, No. 8. P. 2893-2902.
- M. A. Mikhailov, A. S. Berezin, T. S. Sukhikh, D. G. Sheven', A. L. Gushchin, M. N. Sokolov, Propiolate cluster complexes (Bu₄N)₂[Mo₆X₈(OOC-C≡CH)₆] (X = Br, I) // J. Struct. Chem. – 2021. – V. 62, No. 12. – P. 1896-1906.
- 121. M. Amela-Cortes, Y. Molard, S. Paofai, A. Desert, J.-L. Duvail, N. G. Naumov, S. Cordier, Versatility of the ionic assembling method to design highly luminescent PMMA nanocomposites containing [M₆Q₈L₆]ⁿ⁻ octahedral nano-building blocks // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45, No. 1. – P. 237-245.
- 122. B. Dierre, K. Costuas, N. Dumait, S. Paofai, M. Amela-Cortes, Y. Molard, F. Grasset, Y. Cho, K. Takahashi, N. Ohashi, T. Uchikoshi, S. Cordier, Mo₆ cluster-based compounds for energy conversion applications: comparative study of photoluminescence and cathodoluminescence // Sci. Technol. Adv. Mater. 2017. V. 18, No. 1. P. 458-466.
- 123. P. Ehni, K. Guy, M. Ebert, S. Beardsworth, K. Bader, R. Forschner, A. Bühlmeyer, N. Dumait, C. Roiland, Y. Molard, S. Laschat, Luminescent liquid crystalline hybrid materials by embedding octahedral molybdenum cluster anions with soft organic shells derived from tribenzo[18]crown-6 // Dalton Trans. 2018. V. 47, No. 40. P. 14340-14351.
- 124. R. Arratia-Pérez, L. Hernández-Acevedo, The Re₆Se₈Cl₆⁴⁻ and Re₆Se₈I₆⁴⁻ cluster ions: Another example of luminescent clusters? // J. Chem. Phys. 1999. V. 111, No. 1. P. 168-172.
- 125. R. Arratia-Pérez, L. Hernández-Acevedo, The hexanuclear rhenium cluster ions Re₆S₈X₆⁴⁻ (X=Cl, Br, I): Are these clusters luminescent? // J. Chem. Phys. 1999. V. 110, No. 5. P. 2529-2532.
- 126. T. Yoshimura, S. Ishizaka, K. Umakoshi, Y. Sasaki, H.-B. Kim, N. Kitamura, Hexarhenium(III) clusters [Re₆(μ₃-S)₈X₆]⁴⁻ (X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻) are luminescent at room temperature // *Chem. Lett.* 1999. No. 7. P. 697-698.
- 127. C. Guilbaud, A. Deluzet, B. Domercq, P. Molinie, C. Coulon, K. Boubekeur, P. Batail, (NBu4⁺)₃[Re₆S₈Cl₆]³⁻: synthesis and luminescence of the paramagnetic, open shell member of a

hexanuclear chalcohalide cluster redox system // Chem. Commun. – 1999. – No. 18. – P. 1867-1868.

- 128. T. G. Gray, C. M. Rudzinski, E. E. Meyer, R. H. Holm, D. G. Nocera, Spectroscopic and photophysical properties of hexanuclear rhenium(III) chalcogenide clusters // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125, No. 16. – P. 4755-4770.
- 129. T. G. Gray, C. M. Rudzinski, D. G. Nocera, R. H. Holm, Highly emissive hexanuclear rhenium(III) clusters containing the cubic cores [Re₆S₈]²⁺ and [Re₆Se₈]²⁺ // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38, No. 26. P. 5932-5933.
- 130. K. A. Brylev, Y. V. Mironov, S. S. Yarovoi, N. G. Naumov, V. E. Fedorov, S.-J. Kim, N. Kitamura, Y. Kuwahara, K. Yamada, S. Ishizaka, Y. Sasaki, A family of octahedral rhenium cluster complexes [Re₆Q₈(H₂O)_n(OH)_{6-n}]ⁿ⁻⁴ (Q = S, Se; n = 0-6): structural and pH-dependent spectroscopic studies // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46, No. 18. P. 7414-7422.
- 131. A. Y. Ledneva, K. A. Brylev, A. I. Smolentsev, Y. V. Mironov, Y. Molard, S. Cordier, N. Kitamura, N. G. Naumov, Controlled synthesis and luminescent properties of *trans*-[Re₆S₈(CN)₄(OH)_{2-n}(H₂O)_n]ⁿ⁻⁴ octahedral rhenium (III) cluster units (n = 0, 1 or 2) // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 351-359.
- 132. T. Yoshimura, Z.-N. Chen, A. Itasaka, M. Abe, Y. Sasaki, S. Ishizaka, N. Kitamura, S. S. Yarovoi, S. F. Solodovnikov, V. E. Fedorov, Preparation, structures, and redox and emission characteristics of the isothiocyanate complexes of hexarhenium(III) clusters [Re₆(μ₃-E)₈(NCS)₆]⁴⁻ (E = S, Se) // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42, No. 16. P. 4857-4863.
- 133. T. Aubert, A. Y. Ledneva, F. Grasset, K. Kimoto, N. G. Naumov, Y. Molard, N. Saito, H. Haneda, S. Cordier, Synthesis and characterization of A₄[Re₆Q₈L₆]@SiO₂ red-emitting silica nanoparticles based on Re₆ metal atom clusters (A = Cs or K, Q = S or Se, and L = OH or CN) // *Langmuir.* 2010. V. 26, No. 23. P. 18512-18518.
- 134. Y. V. Mironov, V. E. Fedorov, H. Bang, S.-J. Kim, The first coordination polymers based on octahedral hexahydroxo rhenium cluster complexes [Re₆Q₈(OH)₆]⁴⁻ (Q = S, Se) and alkaline earth metal cations // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – No. 3. – P. 553-557.
- 135. M.-J. Suh, V. Vien, S. Huh, Y. Kim, S.-J. Kim, Mesolamellar Phases Containing [Re₆Q₈(CN)₆]^{4–} (Q = Te, Se, S) Cluster Anions // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 2008, No. 5. P. 686-692.
- 136. N. Kitamura, Y. Ueda, S. Ishizaka, K. Yamada, M. Aniya, Y. Sasaki, Temperature dependent emission of hexarhenium(III) clusters [Re₆(μ₃-S)₈X₆]⁴⁻ (X = Cl⁻, Br⁻, and I⁻): Analysis by four excited triplet-state sublevels // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, No. 18. – P. 6308-6313.
- 137. T. Aubert, N. Nerambourg, N. Saito, H. Haneda, N. Ohashi, M. Mortier, S. Cordier, F. Grasset, Tunable Visible Emission of Luminescent Hybrid Nanoparticles Incorporating Two

Complementary Luminophores: ZnO Nanocrystals and [Mo₆Br₁₄]⁽²⁻⁾ Nanosized Cluster Units // *Part. Part. Syst. Charact.* – 2013. – V. 30, No. 1. – P. 90-95.

- 138. J. Backer, S. Mihm, B. Mallick, M. Yang, G. Meyer, A. V. Mudring, Crystalline and Liquid Crystalline Organic-Inorganic Hybrid Salts with Cation-Sensitized Hexanuclear Molybdenum Cluster Complex Anion Luminescence // Eur. J. Inorg. Chem. – 2011. – No. 26. – P. 4089-4095.
- 139. A. Garreau, F. Massuyeau, S. Cordier, Y. Molard, E. Gautron, P. Bertoncini, E. Faulques, J. Wery,
 B. Humbert, A. Bulou, J. L. Duvail, Color Control in Coaxial Two-Luminophore Nanowires // ACS Nano. – 2013. – V. 7, No. 4. – P. 2977-2987.
- 140. Y. Molard, C. Labbe, J. Cardin, S. Cordier, Sensitization of Er3+ Infrared Photoluminescence Embedded in a Hybrid Organic-Inorganic Copolymer containing Octahedral Molybdenum Clusters // Adv. Funct. Mater. – 2013. – V. 23, No. 38. – P. 4821-4825.
- 141. Y. Molard, F. Dorson, K. A. Brylev, M. A. Shestopalov, Y. Le Gal, S. Cordier, Y. V. Mironov, N. Kitamura, C. Perrin, Red-NIR luminescent hybrid poly(methyl methacrylate) containing covalently linked octahedral rhenium metallic clusters // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16, No. 19. P. 5613-5619.
- 142. E. Ferreira Molina, N. A. Martins de Jesus, S. Paofai, P. Hammer, M. Amela-Cortes, M. Robin, S. Cordier, Y. Molard, When a red–NIR-emissive Cs₂[Mo₆Br₁₄] interacts with an active diureasil–PEO matrix: Design of tunable and white-light-emitting hybrid material // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25, No. 67. P. 15248-15251.
- 143. M. Feliz, P. Atienzar, M. Amela-Cortés, N. Dumait, P. Lemoine, Y. Molard, S. Cordier, Supramolecular anchoring of octahedral molybdenum clusters onto graphene and their synergies in photocatalytic water reduction // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, No. 22. – P. 15443-15454.
- 144. S. Khlifi, N. Fournier Le Ray, S. Paofai, M. Amela-Cortes, H. Akdas-Kiliç, G. Taupier, S. Derien, S. Cordier, M. Achard, Y. Molard, Self-erasable inkless imprinting using a dual emitting hybrid organic-inorganic material // *Mater. Today.* – 2020. – V. 35. – P. 34-41.
- 145. S. Khlifi, J. Bigeon, M. Amela-Cortes, N. Dumait, H. Akdas-Kiliç, G. Taupier, S. Freslon, S. Cordier, S. Derien, M. Achard, G. h. Loas, Y. Molard, Poly(dimethylsiloxane) functionalized with complementary organic and inorganic emitters for the design of white emissive waveguides // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9, No. 22. P. 7094-7102.
- 146. N. Sinha, L. Stegemann, T. T. Y. Tan, N. L. Doltsinis, C. A. Strassert, F. E. Hahn, Turn-On Fluorescence in Tetra-NHC Ligands by Rigidification through Metal Complexation: An Alternative to Aggregation-Induced Emission // Angew. Chem., Int. Ed. – 2017. – V. 56, No. 10. – P. 2785-2789.

- 147. X. Zhou, H. Li, Z. Chi, X. Zhang, J. Zhang, B. Xu, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, Piezofluorochromism and morphology of a new aggregation-induced emission compound derived from tetraphenylethylene and carbazole // New J. Chem. – 2012. – V. 36, No. 3. – P. 685-693.
- 148. N. S. Makarov, M. Drobizhev, A. Rebane, Two-photon absorption standards in the 550–1600 nm excitation wavelength range // Opt. Express. – 2008. – V. 16, No. 6. – P. 4029-4047.
- 149. P. Thordarson, Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40, No. 3. – P. 1305-1323.
- 150. A. Dirksen, U. Hahn, F. Schwanke, M. Nieger, J. N. H. Reek, F. Vögtle, L. De Cola, Multiple Recognition of Barbiturate Guests by "Hamilton-Receptor"-Functionalized Dendrimers // Chem. Eur. J. – 2004. – V. 10, No. 8. – P. 2036-2047.
- 151. Y.-X. Wang, Y.-M. Zhang, Y. Liu, Photolysis of an Amphiphilic Assembly by Calixarene-Induced Aggregation // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137, No. 13. P. 4543-4549.
- 152. D. Marquis, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, Photoresponsive Supramolecular Systems: Synthesis and Photophysical and Photochemical Study of Bis-(9,10-anthracenediyl)coronands AAOnOn // J.Org.Chem. – 1995. – V. 60, No. 24. – P. 7984-7996.
- 153. D. La, S. V. Bhosale, L. A. Jones, S. V. Bhosale, Tetraphenylethylene-Based AIE-Active Probes for Sensing Applications // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10, No. 15. P. 12189-12216.
- 154. J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! // Chem. Rev. – 2015. – V. 115, No. 21. – P. 11718-11940.
- 155. I. V. Kashnik, B. Yang, S. S. Yarovoi, T. S. Sukhikh, M. Cordier, G. Taupier, K. A. Brylev, P.-A. Bouit, Y. Molard, Luminescent Supramolecular Ionic Frameworks based on Organic Fluorescent Polycations and Polyanionic Phosphorescent Metal Clusters // Chem. Eur. J. 2024. V. 30, No. 21. P. e202400079
- 156. I. V. Kashnik, M. Cordier, K. A. Brylev, P.-A. Bouit, S. Cordier, Y. Molard, Emissive supramolecular ionic crystals combining a red-NIR phosphorescent [Re₆Se₈CN₆]⁴⁻ cluster anion and a blue fluorescent tetraphenylethene counter-cation // *Dalton Trans.* – 2024. – V. 53, No. 29. – P. 12047-12051
- 157. I. V. Kashnik, B. Yang, N. Dumait, M. Cordier, K. A. Brylev, P.-A. Bouit, Y. Molard, Light Emissive Nanocomposites Containing a Blue Fluorescent Dicationic Tetraphenylethene and a Red Phosphorescent [Mo₆I₈(OCOC₂F₅)₆]^{2–} Octahedral Cluster for Optical Writing // Adv. Opt. Mater. – P. 2400781
- 158. S. Khlifi, G. Taupier, M. Amela-Cortes, N. Dumait, S. Freslon, S. Cordier, Y. Molard, Expanding the Toolbox of Octahedral Molybdenum Clusters and Nanocomposites Made Thereof: Evidence

of Two-Photon Absorption Induced NIR Emission and Singlet Oxygen Production // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60, No. 8. – P. 5446-5451.

- G. Oster, N. Geacintov, A. Ullah Khan, Luminescence in Plastics // Nature. 1962. V. 196, No. 4859. P. 1089-1090.
- 160. A. A. Avdeenko, T. L. Dobrovolskaya, V. A. Kultchitsky, Y. V. Naboikin, S. N. Pakulov, Temperature dependence of luminescence decay time of benzyl // J. Lumin. – 1976. – V. 11, No. 5. – P. 331-337.
- M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, Molecular architectures of multi-anthracene assemblies // *Chem.* Soc. Rev. – 2014. – V. 43, No. 6. – P. 1885-1898.
- 162. G. S. Baviera, P. M. Donate, Recent advances in the syntheses of anthracene derivatives // Beilstein J.Org.Chem. – 2021. – V. 17. – P. 2028-2050.
- 163. G. McSkimming, J. H. R. Tucker, H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, M. E. Light, Photoinduced Formation of a Cryptand from a Coronand: An Unexpected Switch in Cation Binding Affinity // Chem. Eur. J. 2002. V. 8, No. 15. P. 3331-3342.
- 164. Y. Molard, D. Dr, J.-P. Dr, P. Horton, M. Hursthouse, J. Tucker, Photorelease of an Organic Molecule in Solution: Light-Triggered Blockage of a Hydrogen-Bonding Receptor Site // Angew. Chem., Int. Ed. – 2005. – V. 44. – P. 1072-1075.
- 165. Y. Molard, D. M. Bassani, J.-P. Desvergne, N. Moran, J. H. R. Tucker, Structural Effects on the Ground and Excited-state Properties of Photoswitchable Hydrogen-Bonding Receptors // J. Org.Chem. – 2006. – V. 71, No. 22. – P. 8523-8531.
- 166. B. Chen, B. Liu, J. Zeng, H. Nie, Y. Xiong, J. Zou, H. Ning, Z. Wang, Z. Zhao, B. Z. Tang, Efficient Bipolar Blue AIEgens for High-Performance Nondoped Blue OLEDs and Hybrid White OLEDs // Adv. Funct. Mater. – 2018. – V. 28, No. 40. – P. 1803369.
- 167. X. Shen, C. Sun, X. Bai, X. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, H. Song, W. W. Yu, Efficient and Stable CsPb(Br/I)₃@Anthracene Composites for White Light-Emitting Devices // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018. – V. 10, No. 19. – P. 16768-16775.
- 168. W. Liu, K. W. Ng, H. Lin, Z. Dai, J. Xu, S. Su, Z. Tang, S. Wang, Stable UV-Pumped White Light-Emitting Diodes Based on Anthracene-Coated CsCu2I3 // J. Phys. Chem. C. – 2021. – V. 125, No. 23. – P. 13076-13083.
- 169. S. Miho, K. Imato, Y. Ooyama, Fluorescent polymer films based on photo-induced electron transfer for visualizing water // RSC Adv. – 2022. – V. 12, No. 39. – P. 25687-25696.
- 170. I. V. Kashnik, J. Rebours, N. Dumait, K. A. Brylev, Y. Molard, Smart emissive hybrid dynamer and nanocomposite made of complementary organic and inorganic emitters combined via a supramolecular Janus synthon // J. Mater. Chem. C. – 2024. – V. 12, No. 23. – P. 8398-8407

- 171. C. M. Cheng, M. I. Egbe, J. M. Grasshoff, D. J. Guarrera, R. P. Pai, J. C. Warner, L. D. Taylor, Synthesis of 1-(vinylbenzyl)thymine, a novel, versatile multi-functional monomer // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1995. – V. 33, No. 14. – P. 2515-2519.
- 172. A. Udagawa, P. Johnston, H. Uekusa, H. Koshima, K. Saito, T. Asahi, Solid-State Photochemical Reaction of Multisubstituted Thymine Derivatives // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2016. – V. 4, No. 11. – P. 6107-6114.
- 173. M. Inada, A. Udagawa, S. Sato, T. Asahi, K. Saito, Photo-conversion of self-assembled structures into continuous covalent structures via [2+2]-cycloaddition reactions // Photochem. Photobiol. Sci. - 2022. - V. 21, No. 12. - P. 2169-2177.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю, д.х.н., профессору РАН Брылеву Константину Александровичу за неоценимую помощь и поддержку на всех этапах работы, за бесценный опыт и знания, которые он бескорыстно передавал на протяжении всего периода руководства. Автор искренне благодарит научного руководителя с французской стороны, профессора Янна Моляра, за знания, навыки и значительное расширение химического кругозора, полученные в рамках работы под его руководством, а также за всестороннюю бытовую и моральную поддержку во время пребывания автора во Франции. Кроме того, автор выражает благодарность коллективам лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов (ИНХ СО РАН) и лаборатории химии твердого тела и материалов (химический институт Ренна) за создание комфортной рабочей атмосферы и всестороннюю поддержку. Отдельно автор благодарит доктора Стефана Кордье за финансовую поддержку во время работы во Франции, Грегори Топье за помощь в люминесцентных измерениях, Мари Кордье и к.х.н. Таисию Сергеевну Сухих за помощь в интерпретации данных РСА, доктора Пьера-Антуана Буи за помощь в работе с производными тетрафенилэтилена, к.х.н. Ярового Спартака Сергеевича за помощь и поддержку в работе с кластерными комплексами. Автор благодарит ИНХ СО РАН, Университет Ренна и химический институт Ренна за доступ к приборной базе, благодаря которой настоящее исследование стало возможным. Особую благодарность автор выражает посольству Франции в России за оказание финансовой поддержки в рамках стипендии Вернадского для прохождения обучения в совместной русско-французской аспирантуре, а также Российскому Научному Фонду за поддержку данного исследования в рамках проектов 19-73-20196 и 19-73-20196-П.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Основные кристаллографические характеристики полученных соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов

Соединение	TPE-Re	TPE-Mo ₂	TPE ₂ -Re	TPE-Mo	
Эмпирическая формула	$C_{48}H_{40}N_{14}Re_6Se_8$	$C_{27}H_{20}I_8Mo_6N_{10}$	C37H30N7Re3Se4	$C_{53}H_{34}F_{30}I_8Mo_6N_4O_{13}$	
Молекулярная масса, г/моль	2561,82	2173,06	1447,12	3095,68	
Сингония	Ромбическая	Триклинная	Триклинная	Триклинная	
Пр. гр.	Стса	<i>P</i> –1	<i>P</i> –1	<i>P</i> –1	
<i>a</i> , Å	26,9757(9)	14,1469(5)	13,382(1)	12,603(2)	
$b, \mathrm{\AA}$	18,4943(8)	18,4315(6)	14,427(2)	15,576(2)	
$c, \mathrm{\AA}$	15,7773(6)	23,5216(8)	16,124(2)	21,730(1)	
<i>α</i> , °	90	98,252(1)	114,579(4)	76,710(6)	
β , °	90	95,042(1)	94,841(4)	78,481(5)	
γ, °	90	107,487(1)	102,837(4)	83,232(6)	
$V, Å^3$	7871,2(5)	5733,2(3)	2704,8(6)	4056,2(1)	
Ζ	4	4	2	2	
$\rho_{\text{выч}}, \Gamma/cM^3$	2,162	2,518	1,777	2,535	
μ , MM ⁻¹	12,925	5,615	9,415	4,069	
Размер	0,08 × 0,03 ×	0,12 × 0,10 ×	0,35 × 0,15 ×		
кристалла, мм	0,03	0,02	0,10	$0,16 \times 0,06 \times 0,06$	
диапазон θ , °	от 1,857 до	от 1,593 до	от 1,922 до	от 2,128 до	
	27,485	25,681	25,680	27,553	
Π	$-34 \le h \le 33$	$-17 \le h \le 17$	$-16 \le h \le 16$	$-16 \le h \le 16$	
Диапазон	$-24 \le k \le 23$	$-22 \le k \le 19$	$-17 \le k \le 17$	$-20 \le k \le 20$	
индексов	$-18 \le l \le 20$	$-28 \le l \le 28$	$-19 \le l \le 19$	$-28 \le l \le 28$	
Число измеренных/ независимых отражений	21512/4596	86908/21766	36147/10269	212076/18674	
Число наблюдаемых отражений (<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>))	3168	14952	7837	12986	
$R_{ m int}$	0,0642	0,0659	0,0347	0,1116	
Значение <i>S</i> - фактора по <i>F</i> ²	1,075	1,047	1,050	1,093	
Число уточняемых параметров	181	923	462	1102	
$\frac{R_{I}/wR_{2}(I>}{2\sigma(I))}$	0,0379/0,0792	0,0557/0,1330	0,0389/0,0949	0,0645/0,1640	
<i>R₁/wR₁</i> (все данные)	0,0690/0,0907	0,0831/0,1486	0,0560/0,1080	0,0948/0,1912	
$\Delta ho_{ m max}/\Delta ho_{ m min}$ (e•Å ³)	1,554/-1,351	3,02/-1,94	2,339/-1,583	1,845/-2,145	



Рисунок П1. Зависимость спектров эмиссии [TPE-Im₄]I₄ в твердом теле при 2ФП от мощности облучения; вставка: квадратичная зависимость наблюдаемой интенсивности двухфотонной эмиссии от мощности возбуждающего лазера на длине волны 820 нм



Рисунок П2. Зависимость спектров эмиссии TPE-Re в твердом теле при 2ФП от мощности облучения; вставка: квадратичная зависимость наблюдаемой интенсивности двухфотонной эмиссии от мощности возбуждающего лазера на длине волны 820 нм



Рисунок ПЗ. Зависимость спектров эмиссии TPE-Mo₂ в твердом теле при 2ФП от мощности облучения; вставка: квадратичная зависимость наблюдаемой интенсивности двухфотонной эмиссии от мощности возбуждающего лазера на длине волны 820 нм



Рисунок П4. Зависимость спектров эмиссии TPE-Mo₂ в деаэрированном ДМСО при 2ФП от мощности облучения; вставка: квадратичная зависимость наблюдаемой интенсивности двухфотонной эмиссии от мощности возбуждающего лазера на длине волны 820 нм

N⁰	[DAP-Im ⁺] / M	[An-Th] / M	[An-Th]/[DAP-Im ⁺]	NH ¹ / мд	NH ² / мд	K / M ⁻¹
1		0	0	8,32	8,98	
2		9,77.10-4	0,99	8,66	9,23	
3		1,91.10-3	1,94	8,91	9,40	
4		2,79.10-3	2,83	9,09	9,52	
5		3,64.10-3	3,69	9,23	9,61	
6	9,86·10 ⁻⁴	4,45.10-3	4,51	9,33	9,68	261±2
7		5,23.10-3	5,30	9,42	9,74	
8		6,68.10-3	6,77	9,55	9,82	
9		8,01.10-3	8,12	9,64	9,89	
10		9,24.10-3	9,37	9,70	9,93	
11		1,09.10-2	11,05	9,78	9,98	

Таблица П2. Данные из эксперимента по ЯМР титрованию, использовавшиеся для расчета константы связывания между [DAP-Im]Br и An-Th

Таблица ПЗ. Данные из эксперимента по ЯМР титрованию, использовавшиеся для расчета константы связывания между DAP₂-Mo и An-Th

N⁰	[DAP-Im ⁺] / M	[An-Th] / M	[An-Th]/[DAP-Im ⁺]	NH ¹ / мд	NH ² / мд	К / М ⁻¹
1	1,03.10-3	0	0	7,81	8,17	-
2		9,39.10-4	0,91	8,36	8,68	
3		1,83.10-3	1,78	8,74	9,01	
4		2,69.10-3	2,61	9,00	9,23	
5		3,50.10-3	3,40	9,18	9,40	
6		4,23.10-3	4,11	9,31	9,52	420+3
7		5,02.10-3	4,87	9,42	9,61	420±3
8		6,42.10-3	6,23	9,56	9,74	
9		7,70.10-3	7,48	9,66	9,83	
10		8,88.10-3	8,62	9,73	9,89	
11		9,98·10 ⁻³	9,69	9,78	9,93	1
12		$1,24 \cdot 10^{-2}$	12,04	9,87	10,00	