

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СИСТЕМА КЛАСТЕРНЫЙ КОМПЛЕКС РЕНИЯ
γ-ЦИКЛОДЕКСТРИН – ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТ ТИПА КЕГГИНА

Д.И. Коновалов, М.А. Шестопапов, А.А. Иванов, Ю.А. Воротников

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: konovalov@niic.nsc.ruСтатья поступила
01.04.2025С доработки
01.04.2025Принята к публикации
14.04.2025

Трехкомпонентная супрамолекулярная система состава $\text{NaH}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]@\gamma\text{-CD}@\text{[SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ получена при медленном упаривании водного раствора, содержащего кластерный комплекс $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, полиоксометаллат (ПОМ) $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ и γ -циклодекстрин ($\gamma\text{-CD}$). Состав синтезированного соединения подтвержден методами элементного анализа, ИК спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $P2_12_12_1$, с параметрами элементарной ячейки $a = 22.7524(13)$, $b = 23.8164(14)$, $c = 23.9121(12)$ Å, $V = 12957.5(12)$ Å³, $Z = 4$. Показано, что соединение не проявляет люминесцентных свойств в твердом теле. При этом интенсивность люминесценции кластерного комплекса в водном растворе уменьшается при увеличении концентрации как ПОМ, так и ПОМ@ $\gamma\text{-CD}$, что может указывать на возможный перенос электрона/энергии с возбужденного состояния кластера на полиоксометаллат или соединение включения ПОМ@ $\gamma\text{-CD}$.

DOI: 10.26902/JSC_id148356
EDN: GSEUIJ**Ключевые слова:** рений, октаэдрические кластеры, кристаллическая структура, полиоксометаллат, циклодекстрин, люминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

Кластерные комплексы переходных металлов представляют значительный научный интерес благодаря их уникальному строению, необычным физико-химическим свойствам и широкому практическому применению в катализе, материаловедении и фотонике [1–3]. Особое место среди них занимают халькогенидные октаэдрические кластеры рения, которые отличаются высокой стабильностью [4, 5], окислительно-восстановительной активностью [6, 7] и люминесцентными свойствами [8, 9]. Формирование гибридных систем на основе подобных кластеров в сочетании с органическими и/или неорганическими соединениями открывает новые возможности для создания функциональных материалов с заданными характеристиками [10–13].

Циклодекстрины, в частности γ -циклодекстрин ($\gamma\text{-CD}$), способны образовывать комплексы включения с кластерными комплексами, что не только повышает их стабильность, но и позволяет целенаправленно модифицировать физико-химические свойства [14–16]. Другие соединения, способные сформировать прочные соединения включения с $\gamma\text{-CD}$, например, полиоксометаллаты (ПОМ) [17–20]. Такие полиядерные оксокластеры обладают богатой электрохимической активностью [21, 22] и каталитическими характеристиками [23, 24], что делает их ценными строительными блоками для создания гибридных материалов [24–26]. Особый интерес пред-

ставляет создание трехкомпонентных систем кластер-CD-ПОМ, в которых γ -CD выступает в качестве связующего звена [16, 27]. Подобные архитектуры могут демонстрировать синергетические эффекты, что открывает новые возможности для каталитических приложений [28, 29].

В настоящей работе представлены синтез и кристаллическая структура нового гибридного комплекса на основе октаэдрического кластера рения $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, γ -циклодекстрина и полиоксометаллата $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Методом рентгеноструктурного анализа установлены особенности упаковки компонентов в кристаллической решетке. Значительное внимание уделено исследованию тушения люминесценции кластера рения в водном растворе в присутствии различных количеств ПОМ или ПОМ@ γ -CD. Полученные результаты важны для разработки новых функциональных материалов, перспективных для применения в катализе и материаловедении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты квалификации не ниже ХЧ использовались в коммерчески доступной форме без дополнительной очистки. $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaH}_3[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по методикам, описанным в [30, 31].

Данные элементного анализа получены для атомов C, H и S с помощью «EuroVector EA3000 Elemental Analyser», для атомов Re, Na, S и W – «Hitachi TM3000 TableTop SEM» с приставкой «Bruker QUANTAX 70 EDS». Колебательные спектры в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ регистрировали на спектрометре «Bruker Vertex 80». Для исследования тушения люминесценции кластерного комплекса перед измерениями растворы $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (360 мкМ в 1М H_2SO_4), $\text{NaH}_3[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (720 мкМ в воде) и γ -CD (18 мМ в воде) для экспериментов без γ -CD смешивали в мольном соотношении кластер/ПОМ – 1/0.5, 1/1, 1/1.5 и 1/2 соответственно, а также в аналогичных соотношениях с добавлением раствора циклодекстрина (конечная концентрация 6 мМ). Эмиссионные спектры растворов регистрировались с использованием флуоресцентного спектрофотометра «Agilent Cary Eclipse» ($\lambda_{\text{возб}} = 400\text{ нм}$). На основе полученных данных построены графики Штерна – Фольмера в виде (I_0/I) vs концентрация ПОМ (I_0 – интенсивность люминесценции комплекса без ПОМ) для определения констант тушения люминесценции.

Синтез $\text{NaH}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]@ \gamma\text{-CD} @ [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1). $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 мг, 0.015 ммоль) растворяли в 3 мл 1М H_2SO_4 , $\text{NaH}_3[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (48 мг, 0.015 ммоль) и γ -CD (42 мг, 0.05 ммоль) растворяли в 3 мл H_2O , после чего растворы смешивали и оставляли на воздухе для медленного упаривания. В процессе образовывались кристаллы желтого цвета, которые отделяли от раствора и промывали небольшим количеством холодной воды. Выход составил 53 мг (60 %). Согласно CHN/S анализу найдено (%): C 9.6, H 2.1, S 4.2. Вычислено (%): C 9.8, H 2.0, S 4.3. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии соотношение тяжелых элементов в продукте составляет $\text{Re} : \text{W} : \text{S} : \text{Na} = 6.0 : 12.3 : 8.1 : 1.0$. Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (PCA), получены при медленном упаривании маточного раствора на воздухе.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгенодифракционные данные для соединения получены на дифрактометре «Bruker D8 Venture» (КМОП-детектор PHOTON III, Mo- $\text{I}\mu\text{S}$ 3.0 микрофокусный источник, фокусирующие зеркала Монтея, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178\text{ \AA}$) в ЦКП ИНХ СО РАН. Обработка первичных данных выполнена в пакете программы APEX 3. Кристаллические структуры решены с помощью ShelXT [32] и уточнены с использованием программ ShelXL [33] с графическим интерфейсом Olex2 [34]. Атомные смещения для неводородных атомов уточнены в гармоническом анизотропном приближении за исключением разупорядоченных сольватных молекул. Атомы водорода расположены геометрически. Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC) под номером 2434222.

Кристаллографические данные для $\text{C}_{48}\text{H}_{117}\text{NaO}_{98}\text{Re}_6\text{S}_8\text{SiW}_{12}$: $M_r = 5893.37$ моль/г, ромбическая сингония, пространственная группа $P2_12_12_1$, с параметрами элементарной ячейки $a = 22.7524(13)$, $b = 23.8164(14)$, $c = 23.9121(12)\text{ \AA}$, $V = 12957.5(12)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 3.021\text{ г/см}^3$, $\mu = 32.008\text{ мм}^{-1}$. Размеры кристалла $0.08 \times 0.03 \times 0.03\text{ мм}$. Цвет кристалла желтый. Всего измерено 53849 отражений в области съемки 2θ от 5.236 до 140.504° ($-18 \leq h \leq 25$, $-29 \leq k \leq 26$, $-26 \leq l \leq 28$),

из которых 23758 независимых и 18046 наблюдаемых ($I \geq 2\sigma(I)$), $R_{\text{int}} = 0.0606$. Число уточняемых параметров – 1546 (0 ограничений). Окончательные значения R -факторов: $R_1 = 0.0562$, $wR_2 = 0.1391$ для наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0.0789$, $wR_2 = 0.1537$ для независимых. Значение S -фактора по F^2 1.010; $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.88$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.84$ $\text{e}/\text{\AA}^3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе смешивания и медленного упаривания на воздухе водного раствора, содержащего $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, γ -циклодекстрин и $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ в мольном соотношении 1:2:1 соответственно, образуется соединение $\text{NaH}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]@[\gamma\text{-CD}][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При проведении синтеза также удалось выделить монокристаллы, пригодные для РСА. Основная масса продукта промыта холодной водой и высушена на воздухе. Состав соединения подтвержден элементным анализом; по данным ИК спектроскопии, получившееся соединение содержит полосы, характерные для циклодекстрина и полиоксометаллата (рис. 1).

РСА определено, что соединение кристаллизуется в орторомбической сингонии. Независимый структурный фрагмент содержит кластерный катион $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, полиоксометаллат $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, γ -циклодекстрин, катион натрия, а также 12 сольватных молекул воды. Данные элементного анализа и то, что изменение зарядов ПОМ и кластера в указанных условиях нетипично, позволяют предположить, что в качестве катиона выступает либо протон, либо ион гидроксония. Все атомы находятся в общих позициях, а один из атомов кислорода сольватной молекулы воды разупорядочен по двум позициям с заселенностью 0.5. Кластерный комплекс, полиоксометаллат и циклодекстрин формируют соединение включения. Полиоксометаллат и кластер взаимодействуют со вторичной и первичной гранями циклодекстрина соответственно за счет водородных связей (рис. 2*b, c*). Кроме того, комплекс и полиоксометаллат связаны и водородными связями (рис. 2*a*).

Расстояния между атомами, образующими все водородные связи, указаны в таблице. Стоит отметить, что по сравнению с ранее опубликованными данными для $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]@[\gamma\text{-CD}](\text{NO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [35] расстояния водородных связей заметно короче, а кластер в кристаллической структуре включается со стороны вторичной грани циклодекстрина. Также можно сравнить расстояния водородных связей в ранее полученной похожей трехкомпонентной системе состава $\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]@2\gamma\text{-CD} \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ [27]. В статье указано, что полиоксометаллат взаимодействует с циклодекстрином за счет шести близких контактов $\text{C}—\text{H} \cdots \text{O}=\text{W}$ с расстоянием 2.3 $\text{\AA}$. Кластерный комплекс, в свою очередь, взаимодействует с циклодекстрином за счет водородной связи с расстоянием 2.7 $\text{\AA}$ в противовес трем взаимодействиям с чуть большими расстояниями (~ 2.89 $\text{\AA}$), образующимся в соединении, которое описывается в настоящей

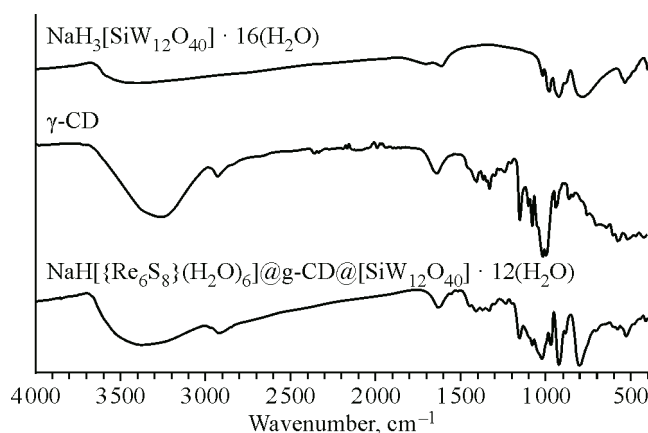


Рис. 1. ИК спектры полученного соединения в сравнении с исходными для ПОМ и γ -CD

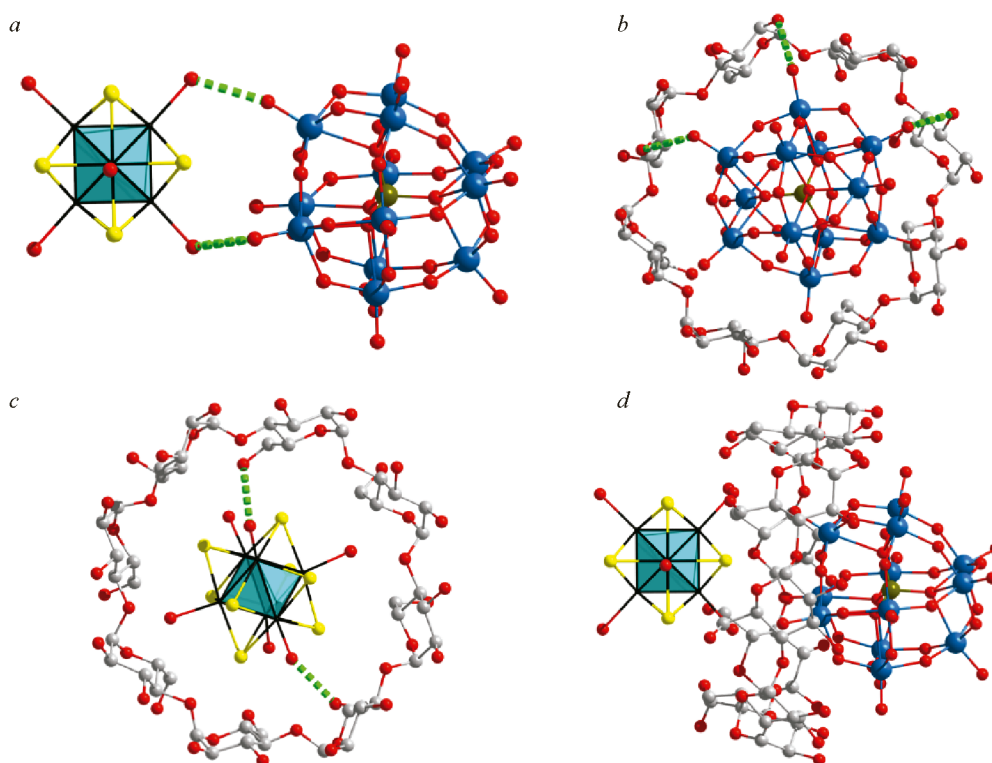


Рис. 2. Водородные взаимодействия в кристаллической структуре соединения $\text{NaH}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]@\gamma\text{-CD}@\text{[SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ между кластером и ПОМ (a), ПОМ и циклодекстрином (b), кластером и циклодекстрином (c), а также общий вид супрамолекулярного трехкомпонентного соединения включения (d). Цветовой код: металло-кластер Re_6 – циановый октаэдр, сера – желтый, углерод – серый, кислород – красный, вольфрам – голубой, кремний – оливковый. Атомы водорода не представлены. (См. электронную версию)

Длина водородных связей для различных двух- и трехкомпонентных супрамолекулярных систем

Соединение	Взаимодействие между компонентами	Количество взаимодействий	Расстояние между атомами, Å
$\{[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]@\gamma\text{-CD}\}(\text{NO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]@2\gamma\text{-CD}\cdot 42\text{H}_2\text{O}$	Кластер – $\gamma\text{-CD}$		>3.24
	ПОМ – кластер	1	3.2
	ПОМ – $\gamma\text{-CD}$	6	2.3
	Кластер – $\gamma\text{-CD}$ (внутр.)	1	2.7
$\text{NaH}[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]@\gamma\text{-CD}@\text{[SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	ПОМ – кластер	2	2.72, 2.73
	ПОМ – $\gamma\text{-CD}$ (внутр.)	3	2.89
	ПОМ – $\gamma\text{-CD}$ (внешн.)	3	2.90,
			3.17, 3.18
	Кластер – $\gamma\text{-CD}$ (внутр.)	2	2.60, 2.70
	Кластер – $\gamma\text{-CD}$ (внешн.)	1	2.64

статье. При этом кратчайшее расстояние между кластерным комплексом и ПОМ, которое приводится в литературе, оценивается в 3.24 Å. В нашем же случае ПОМ и кластер связаны сильными водородными связями между атомами кислорода с расстояниями 2.72 и 2.73 Å. Из этого можно сделать вывод, что, помимо электростатического взаимодействия кластера и ПОМ, трехкомпонентная система образована прочными водородными связями между ее компонентами.

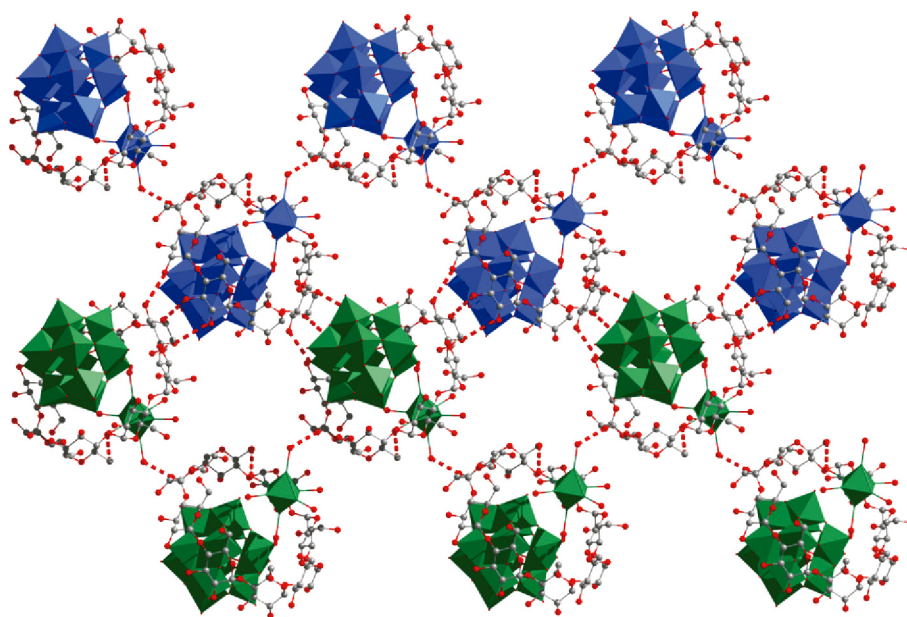
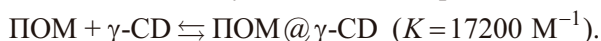


Рис. 3. Упаковка цепочек $\{\text{кластер-CD-ПОМ}\}_\infty$ в кристаллической структуре за счет водородных связей (красный пунктир), разным цветом (зеленый и синий) обозначены разные цепочки. Цветовой код: кислород – красный, углерод – серый, металлокластеры Re_6 и фрагменты WO_6 – цветные полиэдры. (См. электронную версию)

Кластерные комплексы взаимодействуют с соседним циклодекстрином за счет водородных связей с расстоянием $2.64 \text{ \AA}$, благодаря чему формируются цепочки из кластер–CD–ПОМ (рис. 3), которые, в свою очередь, упаковываются в слои за счет водородных связей между CD и ПОМ соседних цепочек (рис. 3).

Для соединения изучены люминесцентные свойства в твердом виде. Согласно полученным данным наблюдается полное тушение люминесценции, характерной для кластерных комплексов, что можно объяснить переносом электрона/энергии с возбужденного состояния кластерного комплекса на полиоксометаллат. При детальном изучении люминесцентных свойств кластерного комплекса в водном растворе в присутствии ПОМ и циклодекстрина можно сделать вывод о наличии взаимодействий не только в твердом виде. При постепенном повышении концентрации ПОМ (0–240 мкМ) в растворе с фиксированной концентрацией кластера (120 мкМ) уменьшается интенсивность люминесценции. Линейная зависимость изменения интенсивности в координатах I_0/I от $C_{\text{ПОМ}}$ с $K_{\text{SV}} = 8300 \pm 100 \text{ M}^{-1}$ указывает на динамический характер тушения люминесценции (рис. 4). Аналогичная зависимость наблюдается при возрастании концентрации ПОМ (0–240 мкМ) в растворе с постоянной концентрацией кластера (120 мкМ) и циклодекстрина (6 мМ): согласно литературным данным ($K = 17200 \text{ M}^{-1}$) [19], в таких условиях 99 % ПОМ находится в связанном виде с одной молекулой циклодекстрина:



В рассмотренном случае константа взаимодействия оказалась примерно в 2.9 раз меньше и составила 2900 ± 100 (рис. 4). Можно заключить, что кластерный комплекс в растворе взаимодействует не только с ПОМ, но и с соединением включения $\text{ПОМ}@ \gamma\text{-CD}$, однако образование соединения включения существенно снижает эффективность процесса переноса электрона/энергии.

Таким образом, по итогам исследования показана возможность получения соединения включения из трех компонентов состава $\text{NaH}[\text{Re}_6\text{S}_8](\text{H}_2\text{O})_6 @ \gamma\text{-CD} @ [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в твердом виде, что подтверждено рядом физико-химических анализов, в том числе методом РСА.

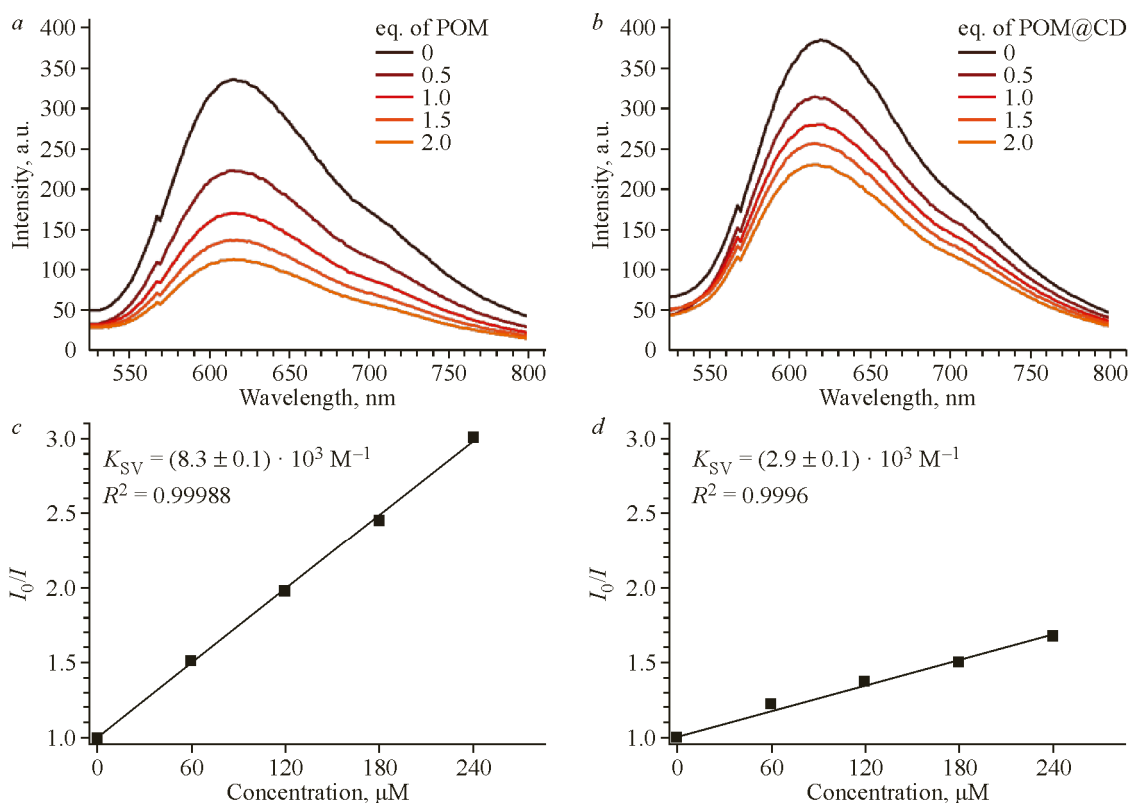


Рис. 4. Спектры люминесценции кластерного комплекса $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в растворе, а также графики Штерна – Фольмера для определения констант взаимодействия в присутствии различного количества ПОМ (а, с) и комплекса ПОМ@γ-CD (b, d)

Показано, что соединение не обладает люминесцентными свойствами в твердом теле из-за возможного тушения за счет переноса электрона/энергии на ПОМ, а также, что компоненты взаимодействуют не только в твердом виде, но и в растворе. Выполненные исследования позволяют сделать вывод о динамическом взаимодействии кластерного комплекса в растворе и с ионами ПОМ, и с соединениями включения ПОМ@γ-CD. Полученные данные могут лечь в основу дальнейших исследований супрамолекулярных систем на базе кластерных комплексов и ПОМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-10174).

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, а также признательны Т.С. Сухих за предоставление данных, измеренных в рентгенодифракционном ЦКП ИНХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Kirakci, M.A. Shestopalov, K. Lang. Recent developments on luminescent octahedral transition metal cluster complexes towards biological applications. *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, 481, 215048. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215048>
2. N.T.K. Nguyen, C. Lebastard, M. Wilmet, N. Dumait, A. Renaud, S. Cordier, N. Ohashi, T. Uchikoshi, F. Grasset. A review on functional nanoarchitectonics nanocomposites based on octahedral metal atom clusters (Nb_6 , Mo_6 , Ta_6 , W_6 , Re_6): Inorganic 0D and 2D powders and films. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2022**, 23(1), 547–578. <https://doi.org/10.1080/14686996.2022.2119101>
3. N.A. Vorotnikova, Y.A. Vorotnikov, M.A. Shestopalov. Functional materials containing luminescent octahedral halide clusters of molybdenum and tungsten: Diversity of synthetic approaches and binding modes. *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 500, 215543. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215543>

4. F. Dorson, Y. Molard, S. Cordier, B. Fabre, O. Efremova, D. Rondeau, Y. Mironov, V. Cîrcu, N. Naumov, C. Perrin. Selective functionalisation of Re_6 cluster anionic units: from hexa-hydroxo $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) to neutral trans- $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_4\text{L}'_2]$ hybrid building blocks. *Dalton Trans.*, **2009**, (8), 1297. <https://doi.org/10.1039/b822105g>
5. T.G. Gray, R.H. Holm. Site-differentiated hexanuclear rhenium(III) cyanide clusters $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_n(\text{CN})_{6-n}]^{n-4}$ ($n = 4, 5$) and kinetics of solvate ligand exchange on the cubic $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ core. *Inorg. Chem.*, **2002**, 41(16), 4211–4216. <https://doi.org/10.1021/ic020214c>
6. J.R. Long, L.S. McCarty, R.H. Holm. A solid-state route to molecular clusters: Access to the solution chemistry of $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) core-containing clusters via dimensional reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118(19), 4603–4616. <https://doi.org/10.1021/ja960216u>
7. T. Yoshimura, S. Ishizaka, K. Umakoshi, Y. Sasaki, H.-B. Kim, N. Kitamura. Hexarhenium(III) clusters $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{X}_6]^{4-}$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) are luminescent at room temperature. *Chem. Lett.*, **1999**, 28(7), 697–698. <https://doi.org/10.1246/cl.1999.697>
8. N. Kitamura, Y. Ueda, S. Ishizaka, K. Yamada, M. Aniya, Y. Sasaki. Temperature dependent emission of hexarhenium(III) clusters $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{X}_6]^{4-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$, and I^-): Analysis by four excited triplet-state sub-levels. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44(18), 6308–6313. <https://doi.org/10.1021/ic050855i>
9. 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 $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{E}^{2-} = \text{Se}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{Te}^{2-}$. *Chem. Lett.*, **1999**, 28(10), 1121–1122. <https://doi.org/10.1246/cl.1999.1121>
10. F. Camerel, F. Kinloch, O. Jeannin, M. Robin, S.K. Nayak, E. Jacques, K.A. Brylev, N.G. Naumov, Y. Molard. Ionic columnar clustomesogens: Associations between anionic hexanuclear rhenium clusters and liquid crystalline triphenylene tethered imidazoliums. *Dalton Trans.*, **2018**, 47(32), 10884–10896. <https://doi.org/10.1039/c8dt02201a>
11. 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**, 43(16), 6021–6025. <https://doi.org/10.1039/c3dt53126k>
12. P. Kumar, N.G. Naumov, R. Boukherroub, S.L. Jain. Octahedral rhenium $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2$ cluster modified TiO_2 for the photoreduction of CO_2 under visible light irradiation. *Appl. Catal. A*, **2015**, 499, 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.001>
13. E. Rojas-Mancilla, A. Oyarce, V. Verdugo, Z. Zheng, R. Ramírez-Tagle. The cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6]^{3-}$ induces low hemolysis of human erythrocytes in vitro: Protective effect of albumin. *Int. J. Mol. Sci.*, **2015**, 16(1), 1728–1735. <https://doi.org/10.3390/ijms16011728>
14. C. Falaise, A.A. Ivanov, Y. Molard, M. Amela Cortes, M.A. Shestopalov, M. Haouas, E. Cadot, S. Cordier. From supramolecular to solid state chemistry: Crystal engineering of luminescent materials by trapping molecular clusters in an aluminium-based host matrix. *Mater. Horizons*, **2020**, 7(9), 2399–2406. <https://doi.org/10.1039/d0mh00637h>
15. A.A. Ivanov, C. Falaise, P.A. Abramov, M.A. Shestopalov, K. Kirakci, K. Lang, M.A. Moussawi, M.N. Sokolov, N.G. Naumov, S. Floquet, D. Landy, M. Haouas, K.A. Brylev, Y.V. Mironov, Y. Molard, S. Cordier, E. Cadot. Host–guest binding hierarchy within redox- and luminescence-responsive supramolecular self-assembly based on chalcogenide clusters and γ -cyclodextrin. *Chem. – Eur. J.*, **2018**, 24(51), 13467–13478. <https://doi.org/10.1002/chem.201802102>
16. M.A. Moussawi, N. Leclerc-Laronze, S. Floquet, P.A. Abramov, M.N. Sokolov, S. Cordier, A. Ponchel, E. Monflier, H. Bricout, D. Landy, M. Haouas, J. Marrot, E. Cadot. Polyoxometalate, cationic cluster, and γ -cyclodextrin: From primary interactions to supramolecular hybrid materials. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(36), 12793–12803. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07317>
17. C. Falaise, M.A. Moussawi, S. Floquet, P.A. Abramov, M.N. Sokolov, M. Haouas, E. Cadot. Probing dynamic library of metal-oxo building blocks with γ -cyclodextrin. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(36), 11198–11201. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07525>
18. Z.-G. Jiang, W.-T. Mao, D.-P. Huang, Y. Wang, X.-J. Wang, C.-H. Zhan. A nonconventional host–guest cubic assembly based on γ -cyclodextrin and a Keggin-type polyoxometalate. *Nanoscale*, **2020**, 12(18), 10166–10171. <https://doi.org/10.1039/d0nr00973c>
19. S. Yao, C. Falaise, A.A. Ivanov, N. Leclerc, M. Hohenschutz, M. Haouas, D. Landy, M.A. Shestopalov, P. Bauduin, E. Cadot. Hofmeister effect in the Keggin-type polyoxotungstate series. *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, 8(1), 12–25. <https://doi.org/10.1039/d0qi00902d>

20. S. Yao, C. Falaise, N. Leclerc, C. Roch-Marchal, M. Haouas, E. Cadot. Improvement of the hydrolytic stability of the Keggin molybdo- and tungsto-phosphate anions by cyclodextrins. *Inorg. Chem.*, **2022**, 61(9), 4193–4203. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00095>
21. M. Hutin, M.H. Rosnes, D.-L. Long, L. Cronin. 2.10 – Polyoxometalates: Synthesis and structure – from building blocks to emergent materials. In: *Comprehensive Inorganic Chemistry II* / Eds. J. Reedijk, K. Poeppelmeier. Elsevier, **2013**, 241–269. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-097774-4.00210-2>
22. J.-C. Liu, J.-W. Zhao, C. Streb, Y.-F. Song. Recent advances on high-nuclear polyoxometalate clusters. *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 471, 214734. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214734>
23. H. Lv, W. Guo, K. Wu, Z. Chen, J. Bacsá, D.G. Musaev, Y.V. Geletii, S.M. Lauinger, T. Lian, C.L. Hill. A noble-metal-free, tetra-nickel polyoxotungstate catalyst for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(40), 14015–14018. <https://doi.org/10.1021/ja5084078>
24. L. Yang, M. Xu, H. Wang, D. Zhang, Z. Zhou. Polyoxometalate-based frameworks: Construction strategies and photocatalytic applications. *ChemCatChem*, **2024**, 16(14), e202400006. <https://doi.org/10.1002/cctc.202400006>
25. X. Chen, H. Wu, X. Shi, L. Wu. Polyoxometalate-based frameworks for photocatalysis and photothermal catalysis. *Nanoscale*, **2023**, 15(21), 9242–9255. <https://doi.org/10.1039/d3nr01176c>
26. R. Liu, C. Streb. Polyoxometalate-single atom catalysts (POM-SACs) in energy research and catalysis. *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(25), 2101120. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101120>
27. A.A. Ivanov, C. Falaise, A.A. Shmakova, N. Leclerc, S. Cordier, Y. Molard, Y.V. Mironov, M.A. Shestopalov, P.A. Abramov, M.N. Sokolov, M. Haouas, E. Cadot. Cyclodextrin-assisted hierarchical aggregation of Dawson-type polyoxometalate in the presence of {Re₆Se₈} based clusters. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59(16), 11396–11406. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01160>
28. A. Fatima, Y. Smortsova, C. Falaise, N. Leclerc, M. Haouas, E. Cadot, S. Cordier, Y. Molard, T. Pino, C. Dablenmont, R. Méallet, K. Steenkeste, M.-H. Ha-Thi. Photoinduced electron transfer between a noble-metal-free [Mo₆I₈Cl₆]²⁻ cluster and polyoxometalates. *Chem. Commun.*, **2023**, 59(73), 10988–10991. <https://doi.org/10.1039/d3cc03334a>
29. Y. Smortsova, C. Falaise, A. Fatima, M. Ha-Thi, R. Méallet-Renault, K. Steenkeste, S. Al-Bacha, T. Chaib, L. Assaud, M. Lepeltier, M. Haouas, N. Leclerc, T. Pino, E. Cadot. Time-resolved spectroscopy and high-efficiency light-driven hydrogen evolution of a {Mo₃S₄}-containing polyoxometalate-based system. *Chem. – Eur. J.*, **2021**, 27(68), 17094–17103. <https://doi.org/10.1002/chem.202102693>
30. A. Téazéa, G. Hervéa, R.G. Finke, D.K. Lyon. α -, β -, and γ -Dodecatungstosilicic acids: Isomers and related lacunary compounds. In: *Inorganic Syntheses* / Ed. A.P. Ginsberg. **1990**, 85–96. <https://doi.org/10.1002/9780470132586.ch16>
31. S.S. Yarovoi, Y.V. Mironov, D.Y. Naumov, Y.V. Gatilov, S.G. Kozlova, S. 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**, 2005(19), 3945–3949. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500284>
32. G.M. Sheldrick. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053273314026370>
33. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
34. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
35. P.A. Abramov, A.A. Ivanov, M.A. Shestopalov, M.A. Moussawi, E. Cadot, S. Floquet, M. Haouas, M.N. Sokolov. Supramolecular adduct of γ -cyclodextrin and [$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{2+}$ (Q = S, Se). *J. Clust. Sci.*, **2018**, 29(1), 9–13. <https://doi.org/10.1007/s10876-017-1312-z>