

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

На правах рукописи

АБРАМОВ Павел Александрович

**ПОЛИЯДЕРНЫЕ ОКСОКОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ 5 и 6 ГРУПП:
СИНТЕЗ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
И НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В РАСТВОРАХ**

02.00.01 – неорганическая химия

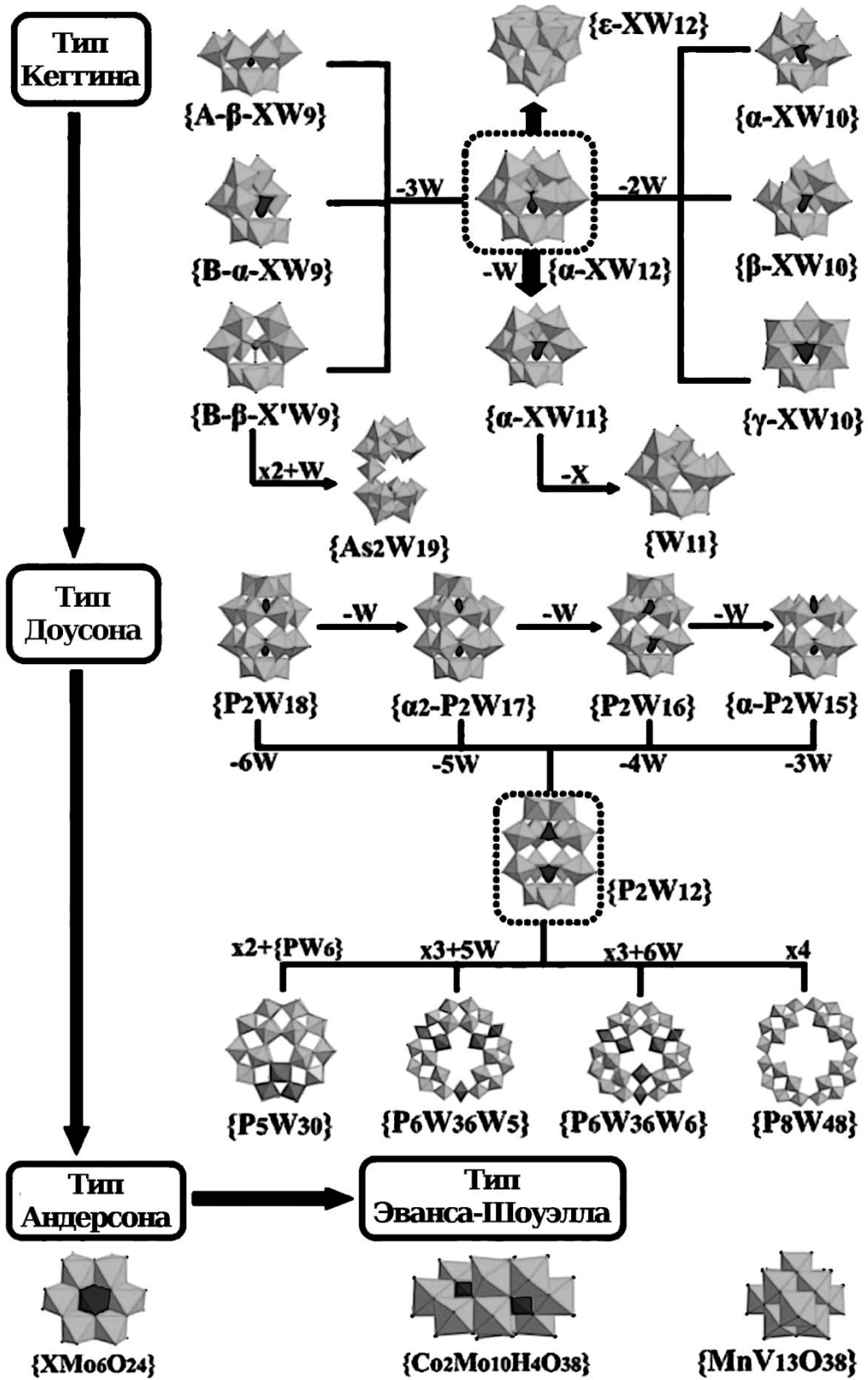
Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

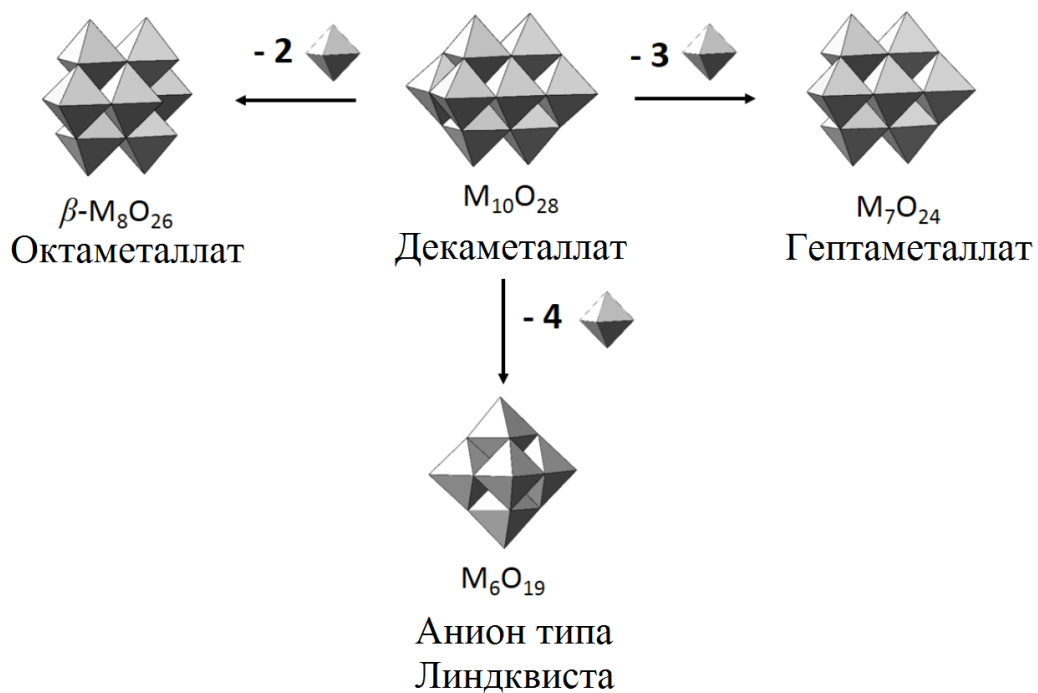
Новосибирск – 2019

Список сокращений

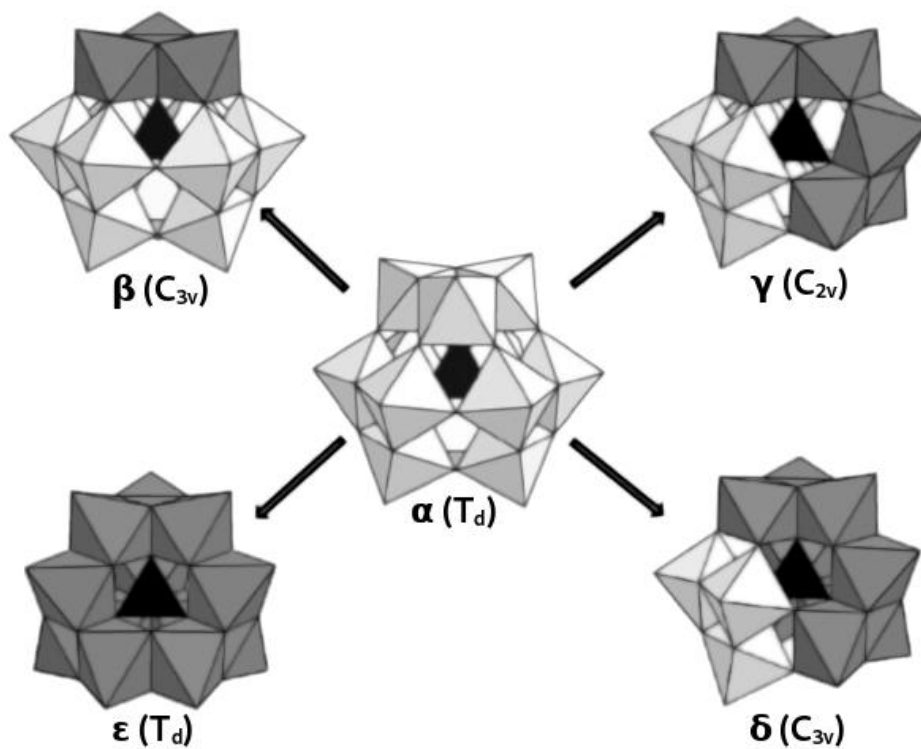
- ПОМ** – полиоксометаллат
- ДМСО** – диметилсульфоксид
- ДМФА** – диметилформамид
- РСА** – рентгеноструктурный анализ
- ВЭЖХ** – высокоэффективная жидкостная хроматография
- ICP-AES / ИСП-АЭС** – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой
- ВЭЖХ-ИСП-АЭС** – комбинированный метод, основанный на сочетании ВЭЖХ и ИСП-АЭС
- РФА** – рентгенофазовый анализ
- ТГА** – термогравиметрический анализ
- ЦВА** – циклическая вольтамперометрия
- EDS / ЭДРС** – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ЭСП** – электронная спектроскопия поглощения
- bpy** – 4,4'-бипиридин, $C_{10}H_8N_2$
- Cr*** – пентаметилциклопентадиенид, $\eta^5-C_5(CH_3)_5^-$
- DFT** – теория функционала плотности
- DOSY** – диффузионно-упорядоченная спектроскопия
- ESI-MS** – масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электрическом поле
- p-cym** – 4-изопропилтолуол
- phen** – 1,10-фенантролин $C_{12}H_8N_2$
- ITC** – изотермическое калориметрическое титрование
- МОКП** – металл-органический координационный полимер
- СИ** – синхротронное излучение
- SOF** – занятость позиции
- Nb-Ox** – оксалатный комплекс ниобия $(NH_4)[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$
- MPT** – магнитно-резонансная томография
- КТ** – компьютерная томография

Основные типы полиоксометаллатов





Основные типы изомеров



Изомеры аниона Кеггина

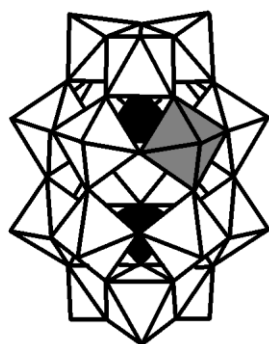


$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$

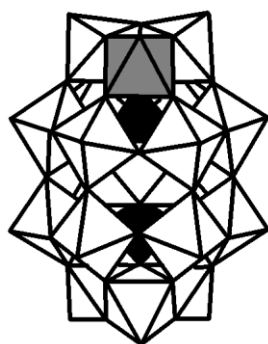


$\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$

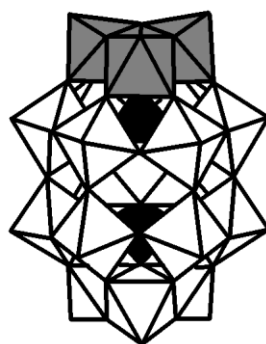
Изомеры аниона Доусона



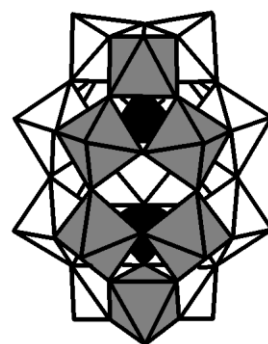
$\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{M}$



$\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{M}$



$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{M}_3$



$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{M}_6$

Изомеры аниона Доусона в зависимости от положения гетерометалла(ов)

Содержание

Список сокращений	2
Содержание	6
Введение	10
Глава I. Экспериментальная часть	22
1.1. Исходные реагенты	22
1.2. Приборы и методики анализа	22
1.3. Методики синтеза	25
Глава II. Гексаниобаты и гексатанталаты: получение, особенности строения и структурные трансформации	54
2.1. Общие замечания о синтезе гексаметаллатов	54
2.2. Использование гексаниобата для построения более сложных структур. Реакции замещения и структурные перестройки	63
2.2.1. Взаимодействие гексаниобат-аниона с теллуровой кислотой	63
2.2.2. Высокотемпературные перестройки гексаниобата	70
2.2.3. Ванадийсодержащие полиоксоанионы	73
2.3. Заключение к Главе II	82
Глава III. Координация металлоорганических фрагментов к ПОМ 5 группы. Использование координированных фрагментов в качестве маркеров для изучения поведения полиоксометаллатов в растворе	83
3.1. Комплексы рутения. Использование ^1H DOSY ЯМР и капиллярного электрофореза для анализа поведения гексатанталат анионов с координированными $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ фрагментами в водных растворах	85
3.1.1. Синтез и кристаллическая структура комплексов 13 и 14	85
3.1.2. Поведение в растворе комплексов 13 и 14	91
3.2. Изучение координации $\{\text{Cr}^*\text{M}\}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) фрагментов к гексаметаллатам	95
3.2.1. Гибридные анионы с $\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}^{2+}$	95
3.2.2. Использование $\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}^{2+}$ для изучения координационных возможностей теллурупентаниобата $[\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{7-}$	100

3.2.3. Комплексы с $\{Cr^*Ir\}^{2+}$	106
3.2.4. Специфическая растворимость солей гибридных комплексов со щелочными металлами в метаноле	112
3.2.5. Кристаллические упаковки гибридных комплексов	120
3.2.6. Координация $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ к гетерополиниобатам со структурой Кеггина	129
3.2.7. Заключение к главе IV	133
Глава IV. Метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС и его применение для изучения состояния ПОМ в водных растворах	135
4.1. Равновесие в растворах фосфованадодвольфраматов	136
4.2. Исследование прямого замещения металла в анионах $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ и $[(OH)TeNb_5O_{18}]^{6-}$	142
4.3. Исследование растворов $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$ с помощью ВЭЖХ-ИСП-АЭС	149
4.4. Комплексообразование Mn(IV) с $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, $[TeNb_5O_{19}]^{7-}$ и $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ и устойчивость образующихся ПОМ	151
4.5. Заключение к главе IV	162
Глава V. Благородные металлы в химии ПОМ 5 и 6 групп	163
5.1. Координация гексаниобата к Pt(IV).	164
5.2. Родийсодержащие ПОМ	170
5.2.1. Стабилизация $\{Rh_4(\mu_3-O)_2(\mu_2-O)_4(H_2O)_2\}$. Кристаллическая структура $Na_{12}[(Rh_4(\mu_3-O)_2(H_2O)_2)(H_2W_9O_{33})_2] \cdot 38H_2O$	170
5.2.3. Использование ацетата родия для построения каркасных структур на основе ПОМ	176
5.2.2. Блокировка разупорядочения позиций гетерометалла (Rh^{3+}) в анионе Кеггина, вызванная вынужденной ориентацией анионов в гибридной структуре на основе ацетата родия	178
5.3. Введение группировки $\{Ru(NO)\}^{3+}$ в структуру ПОМ и изучение реакционной способности этого фрагмента	180
5.3.1. As^{5+} и Sb^{3+} - содержащие ПОМ	180
5.3.2. Получение $[SiW_{11}O_{39}Ru(NO)]^{5-}$	186
5.4. Стабилизация Ir^{4+} в структуре аниона Андерсона-Эванса	191

5.5. Координация Au^{III} к $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$	195
5.6. Заключение к главе V	197
Глава VI. Смешанные ПОМ на основе металлов 5 и 6 групп	198
6.1. Смешанные $W^{VI}-V^V$ - SeO_3^{2-} ПОМ	198
6.2. Оксалатные комплексы ниобия и фотохимия	207
6.3. Использование оксалатного комплекса ниобия в качестве источника ниобия для синтеза смешанных анионов типа Кеггина	217
6.4. Синтез смешанных анионов типа Кеггина $[XNbW_{11}O_{40}]^{n-}$ ($X = P, Ge, B$)	224
6.5. Захват ниобия из щавелевокислых растворов в помощь $\{XW_9O_{33}\}^{9-}$	228
6.6. Модификация макроциклического аниона $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ с помощью $\{NbO\}^{3+}$ групп	235
6.7. Заключение к Главе VII	240
Глава VII. Супрамолекулярные взаимодействия между кластерами металлов 5/6 групп, ПОМ 6 группы и молекулами γ -CD	242
7.1. Самосборка наноразмерных гибридных селеновольфрамов	243
7.1.1. Синтез и структура	243
7.1.2. ЯМР-спектроскопия	250
7.1.3. Масс-спектрометрия (ESI-MS)	253
7.1.4. Методические особенности PCA 65 и 66	256
7.2. Построение иерархически организованных супрамолекулярных систем на основе γ -CD, $[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ и $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$	259
7.2.1. Строительные блоки и синтез супрамолекулярных комплексов в двухкомпонентных системах	259
7.2.2. Кристаллические структуры супрамолекулярных комплексов	263
7.3. Взаимодействие γ -CD и $[\{Nb_6Cl_{12}\}(H_2O)_6]Cl_2$	269
7.4. Заключение к главе VII	271
Глава VIII. Химия ПОМ в неводных средах: координация и перегруппировки	272
8.1. Координация Pb^{2+} к $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ и $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ в растворах ДМФА	272
8.2. Координация Bi^{3+} к $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ ($X = Si, n = 4; X = P, n = 3$) в растворах ДМФА и образование ДКС в случае Zn^{2+}	276

8.3. Изучение реакционной способности терминальных оксолигандов при атомах вольфрама и ниобия в $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$	283
Перспективы развития исследований	290
Основные результаты и выводы	292
Список цитируемой литературы	294

Введение

Актуальность темы. Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой уникальный класс металл-оксидных полиядерных комплексов. Благодаря исключительному структурному разнообразию и богатой гамме физико-химических свойств, таких как редокс- и фотоактивность, молекулярный магнетизм, гомо- и гетерогенный катализ, медицина и т.д. [1–7] эти объекты продолжают активно исследоваться. Начиная с 1980-х годов, в химии ПОМ вольфрама, молибдена и ванадия достигнут огромный прогресс, благодаря выдающимся работам М. Поупа, А. Мюллера, В. Клемперера, Р. Финке, А. Тэзе и др [8–12]. Полиоксометаллаты легко подвергаются перестройке путём изменения рН раствора, катионного фона, состава растворителя или добавлению темплатного агента. Они существуют в широком диапазоне рН, что делает их подходящими для проведения разнообразных химических реакций с целью создания хорошо структурированных, иерархически организованных гибридных комплексов, как с моноядерными аквакомплексами переходных металлов, так и с их полианионами и даже металлокластерами.

Аналогия ПОМ с оксидами, помимо очевидного структурного сходства, проявляется в том, что для оксидов (TiO_2 , WO_3) поглощение света приводит к возбуждению электрона из валентной зоны (O^{2-}) в зону проводимости (Ti^{4+}), а для ПОМ – к аналогичному процессу переноса заряда с атомов кислорода на вакантные d-орбитали металла. При этом соответствующие энергетические уровни полупроводниковых оксидов близки к таковым для ПОМ, а ширина запрещенной зоны для TiO_2 (410 нм) сопоставима с таковыми для ПОМ (350 – 500 нм).

Стоит отметить диагональное сходство титана и ниобия, которое выражается в характерной как для TiO_2 , так и для ниобиевых ПОМ фотокаталитической активности, причём, в отличие от нерастворимого диоксида титана, для дискретных полиниобатов она наблюдается в объёме раствора [13]. Изучение этого феномена представляет существенный интерес [14,15].

В химии полиниобатов, которая долгое время оставалась в тени химии оксокомплексов ванадия, молибдена и вольфрама и фактически сводилась к гексаниобатам, профессора М. Найман (США) относительно недавно были разработаны подходы к синтезу новых полиниобатов различного состава и строения, основанные на структурной перестройке гексаниобата $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ в сольвентотермальных условиях [16]. Таким путём удалось впервые выделить

и структурно охарактеризовать комплексы Кеггиновского типа $[\text{XNb}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ [17,18]. Были открыты и лакунарные структуры для полиниобатов на примере $\text{Na}_{14}[\text{H}_2\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}] \cdot 45,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{15}[(\text{PO}_2)_3\text{PNb}_9\text{O}_{34}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Однако координационная химия этих необычных полианионов

практически не изучена; в особенности с точки зрения таких интересных проблем, как координация дополнительных металлоорганических фрагментов ($\{(C_6H_6)Ru\}$, $\{Cr^*Rh\}$ и т.д.), или возможной встройки и стабилизации высоких степеней окисления гетероэлементов при включении в ПОМ.

В 2010 г. Л. Кронин (Великобритания) и соотр. показали, что при длительном термостатировании раствора $K_7[HNb_6O_{19}]$ при $200^\circ C$ образуется целый набор новых $\{Nb_{10}\}$, $\{Nb_{20}\}$ и $\{Nb_{27}\}$ изополиниобатов [19]. Главной особенностью этих анионов является наличие пентагонального фрагмента $\{NbNb_5\}$, что не является редкостью для химии молибдена и вольфрама, но в химии полиниобатных комплексов обнаружено впервые. Например, такие фрагменты входят в состав кеплератов [20] или наноразмерных комплексов урана [21] со сферической топологией. Таким образом, генерация пентагонального фрагмента $\{NbNb_5\}$ представляет большой интерес, поскольку к настоящему времени известно только два таких комплекса ($K_{13}Na_3[HNb_{27}O_{76}] \cdot 25H_2O$ и $K_{19}Na_4[H_{10}Nb_{31}O_{93}(CO_3)] \cdot 35H_2O$), да и сами условия его возникновения и границы стабильности не исследованы. Наличие пентагонального фрагмента в структуре является одной из предпосылок для образования гигантских наноразмерных ПОМ с топологией сферы, тороида, открытого эллипсоида и т.д. Это означает, что в этой области можно ожидать существования целой серии неизвестных полиниобатов, содержащих пентагональные фрагменты.

Если привлекательность полиниобатов с практической точки зрения связана с возможностью переноса электрона при фотовозбуждении, то политанталаты, за счёт хорошо известной чрезвычайной устойчивости тантала в кислородном окружении к восстановлению, могут быть использованы как аналоги инертных оксидных подложек для координации лабильных металлоорганических фрагментов, в первую очередь на основе каталитически активных благородных металлов. При этом химия полиоксотанталатов практически не изучена. После долгого затишья, последовавшего после установления структуры гексатанталатов в 50-е годы, лишь совсем недавно, в 2013 году, появилось сообщение о синтезе нового политанталата - $[Ta_{10}O_{28}]^{6-}$ [22].

Таким образом, перед началом исследований было сформировано широкое поле деятельности как для поиска новых типов ПОМ, так и для создания новых каталитических систем с использованием благородных металлов, координированных к ПОМ. При этом благородный металл моделирует каталитически активный центр, а фрагмент ПОМ - оксидную подложку гетерогенных катализаторов. Особое внимание предполагалось уделить координации ионов благородных металлов и их металлоорганических производных к ПОМ 5 группы. Отдельный интерес представляли системы, сочетающие в себе ниобиевые ПОМ и катионы

рутения, кобальта, марганца др. переходных металлов в высоких степенях окисления, которые являются активными компонентами в современных системах для фоторазложения воды [23].

Смешанные изополиниобатовольфраматы были кратко описаны в 1976 году М. Даббаби [24], а гетерополиосоединения были получены только в 1984 году [25]. В обоих случаях источником полиоксониобатных фрагментов был пероксокомплекс ниобия $[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]^{3-}$, возникающий *in situ* при разложении (деполимеризации) гексаниобата $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ пероксидом водорода. Этот метод требует очень тщательной дозировки H_2O_2 и дальнейшей её нейтрализации введением в реакционный раствор сульфита натрия. Этот же подход был использован К. Хиллом (1999 г.) для создания первого супрамолекулярного гетерополиоксометалата $[\text{Nb}_4\text{O}_6(\alpha\text{-Nb}_3\text{SiW}_9\text{O}_{40})_4]^{20-}$ [26], в котором четыре $\{\alpha\text{-Nb}_3\text{SiW}_9\text{O}_{40}\}$ фрагмента координируют адамантаноподобное ядро $\{\text{Nb}_4\text{O}_6\}$. После наступил спад активности в этой области, который продолжался до 2010 года, когда появились публикации китайских исследователей о синтезе гетерометаллических полиоксокомплексов на основе ниобия и вольфрама [27,28]. Известные немногочисленные смешанные танталсодержащие гетерополивольфраматы обладают фотокаталитической активностью, например, $\text{K}_5\text{Na}_4[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{59}(\text{TaO}_2)_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8\text{Na}_8\text{H}_4[\text{P}_8\text{W}_{60}\text{Ta}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_8\text{O}_{236}] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3\text{K}_{3.5}\text{H}_{0.5}[\text{SiW}_9(\text{TaO}_2)_3\text{O}_{37}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{10.5}\text{K}_4\text{H}_{5.5}[\text{Ta}_4\text{O}_6(\text{SiW}_9\text{Ta}_3\text{O}_{40})_4] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ [29]. Это делает химию смешанных политанталатов весьма привлекательной, но она до сих пор остаётся крайне малоизученной. Сам подход на основе использования пероксокомплексов имеет ряд серьёзных ограничений, которые мы поставили целью преодолеть в данной работе, и расширить круг известных гетерометаллических полиоксокомплексов на основе ниобия и вольфрама.

Одной из главных особенностей химии ПОМ в целом является их относительно высокая лабильность в растворах; в некоторых случаях такие растворы можно рассматривать как своего рода "виртуальные" библиотеки ПОМ и их фрагментов ("строительных блоков"). Анионы Линдквиста $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) обладают самым большим значением плотности заряда (отношение заряда аниона к общему числу неводородных атомов) для известных гомо- и гетерометаллических ПОМ ниобия и тантала. Это приводит к протонированию и ассоциации этих анионов в растворе [30–35]. Подобным образом должны себя вести и другие ПОМ с высоким отрицательным зарядом. Кроме того, в водном растворе могут наблюдаться другие сложные процессы, связанные с перестройкой остова ПОМ [36]. Поэтому доказательство идентичности состава и строения выделяемого в твёрдую фазу продукта и присутствие его в растворе в виде соответствующей формы является одним из принципиальных этапов идентификации новых ПОМ. К моменту начала наших исследований в литературе было опублико-

вано мало статей, посвященных изучению ПОМ сепарационными методами (основанными на разделении компонентов по заряду, размеру, плотности и т. д.), по сравнению с более распространёнными, но не всегда информативными, спектроскопическими методиками. Большая часть этого небольшого количества публикаций посвящена использованию ВЭЖХ для разделения смесей ПОМ [37,38]. Лишь в нескольких работах рассматриваются возможности капиллярного электрофореза (КЭ) для исследования смесей ПОМ [39]. Хотя КЭ является весьма перспективным методом анализа химических соединений, его потенциал для изучения неорганических комплексных соединений, в том числе ПОМ, не был реализован. В связи с этим, к началу наших исследований разработка сепарационных методов анализа ПОМ представляла реальную задачу, вкуче с разработкой новых комбинированных методов анализа.

Одним из общих свойств ПОМ является их способность выступать в роли полидентатных лигандов и координировать гетероатомы – практически все элементы периодической системы. Такие гетерометаллические ПОМ обладают рядом интересных свойств. Среди множества соединений можно выделить группу комплексов с благородными металлами, которые привлекают особенный интерес исследователей в первую очередь благодаря их каталитической активности. Комплексы, в которых реализуется сочетание "ПОМ-благородный металл", зачастую демонстрируют синергетический эффект, делая их высокоэффективными катализаторами широкого спектра реакций. Данная тематика изучается научными группами по всему миру: группы Корца (Германия), Хилла (США), Кронина (Великобритания), Пруст (Франция), Бонкио (Италия) и ряд других. Наиболее изученными являются комплексы рутения, которым посвящено более 40% работ; второе место занимают комплексы Pd (около 20%). Остальные 5 благородных металлов (не считая Ag) изучены заметно меньше. Синергизм "ПОМ-благородный металл" может быть продемонстрирован на многих примерах. Например, анион $[PW_{11}O_{39}Ru^{III}(H_2O)]^{4-}$ $\{Ru^{III}(H_2O)\}$ может быть последовательно окислен до форм $\{Ru^{IV}(=O)\}$ и $\{Ru^V(=O)\}$. За счёт этого анион проявляет высокую каталитическую активность в реакциях эпоксидирования алкенов [40], а также окисления стирола в бензальдегид и бензойную кислоту [41]. Соль $Cs_5[SiW_{11}O_{39}Ru(H_2O)] \cdot 7H_2O$ активна в окислении алкилированных ароматических соединений кислородом воздуха [42]. $[Ru(H_2O)SiW_{11}O_{39}]^{5-}$ катализирует фотовосстановление CO_2 до CO в присутствии аминов как восстановителей [43].

Среди широкого спектра химических превращений, в которых ПОМ выступает в качестве катализатора, особенно важна реакция разложения воды до водорода и кислорода. Этот процесс особенно важен для водородной энергетики. На сегодняшний день наиболее эффективными среди ПОМ каталитическими системами являются системы $[Ru^{IV}_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2]^{10-}$ / $[Ru(bipy)_3]^{3+}$ и $[Ru^{IV}_4(\mu-O)_5(\mu-OH)(H_2O)_4(\gamma-PW_{10}O_{36})_2]^{9-}$ [44].

Фотокаталитическая активность была обнаружена и у иридийсодержащих ПОМ $[\{\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4\}\text{K}(\text{WO}_2)_2(\text{A-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ [45].

Комплекс $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Rh}_2(\text{OAc})_2\}]^{5-}$ со связью родий-родий активен в реакции циклопропанирования [46] и в электрохимическом окислении L-метионина, L-цистеина и As(III) [47]. Комплекс был инкапсулирован в SiO_2 и использован для амперометрического детектирования пептидов, разделяемых посредством ВЭЖХ [48]. Комплекс $\{\text{Ir}(\text{COD})\}^+$ с $[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{9-}$ активен в реакции гидрирования циклогексена [49]. В то же время соль $(\text{TBA})_5\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{COD})\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}]$ эффективно катализирует окисление циклогексена дикислородом [50]. Взаимодействие монолакунарного $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ с $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ при различных значениях pH ведет к образованию продуктов, каталитически активных в реакции окисления бензола до фенола [51]. Из приведенных данных видно, что комплексы ПОМ с благородными металлами демонстрируют в высшей степени привлекательные свойства. Однако введение благородного металла в ПОМ за счёт прямой координации представляет собой сложную задачу. Начало исследований комплексов ПОМ с благородными металлами в группе профессора РАН М.Н. Соколова (ИНХ СО РАН) было положено к.х.н. С.А. Адониным в его диссертации "Комплексы полиоксовольфраматов с Rh, Ir, Ru и Pt: синтез, строение и химические свойства". В данной работе исследования в этом направлении были продолжены и распространены как на полиоксоаниобаты, так и на другие типы ПОМ 6 группы.

Реакции самосборки играют важнейшую роль в химии ПОМ и довольно часто управляются только изменением pH реакционного раствора. Сочетание как простых стартовых реагентов (например, молибдата или вольфрама натрия), так и предорганизованных строительных блоков (лакунарных полиоксокомплексов) позволяет получить комплексы самого различного состава и строения. Наиболее ярко это было продемонстрировано профессором Л. Кронином на примере селеновольфраматов [36]. В рамках нашего сотрудничества с профессором Э. Кадо и профессором С. Флоке (Университет Версаля, Франция) были поставлены задачи по изучению процессов самосборки в системе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+} / \text{SeO}_3^{2-} / \text{WO}_4^{2-}$. Затем эти исследования трансформировались в изучение супрамолекулярных взаимодействий между полиоксоанионами, нейтральными молекулами циклодекстрина и октаэдрическими кластерами переходных металлов под руководством профессора Э. Кадо. Некоторые из полученных результатов вошли в данную работу.

Одним из самых сложных направлений химии ПОМ является изучение реакционной способности полиоксоанионов в неводных средах, в силу абсолютно иных типов взаимодействий и трудностей создания подходящих строительных блоков для сборки желаемых гетерометаллических комплексов. В данной работе мы поставили целью найти новые закономер-

ности в реакционной способности смешанных полиоксоанионов, содержащих металлы 5 и 6 групп в неводных средах. Для такого склонного к гидролизу иона как V^{3+} нам удалось осуществить координацию к определенным типам ПОМ именно в неводных средах.

Таким образом, в рамках данной работы предстояло провести масштабные исследования по изучению химии ПОМ ниобия и тантала, переживающей своё второе рождение после 2000 года. Другим многообещающим направлением было изучение комплексов ПОМ, как на основе ниобатов, так и более традиционных вольфраматов, с благородными металлами. Это представляло собой непростую задачу как с точки зрения синтеза, так и характеристики, а ряд опубликованных результатов вызывал сомнения и даже достаточно жаркую полемику на страницах ведущих химических журналов [52].

Цель работы. Разработка методов синтеза новых полиоксометаллатов для металлов 5-ой (ниобия и тантала) и 6-ой групп (молибдена и вольфрама), изучение координации гетероатомов (Ru, Rh, Ir, Pt, Au) к ПОМ, их реакционной способности и физико-химических свойств, а также анализ поведения ПОМ в растворах.

Для достижения этой цели поставлены **следующие задачи:**

- продемонстрировать общие черты и специфику поведения гексаниобатов и гексатанталатов в качестве лигандов,
- выявить структурные перестройки гексаниобатов в процессе термолиза в присутствии гетероэлементов,
- разработать методы синтеза комплексов ПОМ 5 и 6 групп с благородными металлами,
- применить сепарационные методы разделения и идентификации полиоксоанионов в водных растворах в широком интервале pH; изучить процессы самосборки смешанных ПОМ и их трансформации с помощью этих методов,
- установить строение полученных комплексов с помощью рентгеноструктурного анализа,
- изучить реакционную способность и поведение в растворах полученных комплексов с помощью ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, капиллярного электрофореза.

Научная новизна. Развита синтетическая химия гексаниобатов и гексатанталатов. Предложены оригинальные методы синтеза ключевых гексаниобатов и гексатанталатов. Установлено, что реакция гексаниобата ниобия и теллуровой кислоты в водном растворе приводит к селективному введению только одного атома ниобия в структуру шестиядерного аниона. При кратковременной высокотемпературной активации (220°C , 24 часа) $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ в присутствии дифенилсиландиола, как источника кремния, происходит образование лакунарного аниона $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$ (кинетический контроль), а длительное нагревание (4 суток)

приводит к конверсии структуры в анион типа Кеггина $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ (термодинамический контроль). Высокотемпературное воздействие на $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ в присутствии ванадат-аниона приводит к разным продуктам в зависимости от типа катиона. При использовании натриевой соли гексаниобата образуется "двухшапочный" анион типа Кеггина $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}_2]^{13-}$ с двумя дополнительными вершинами $\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}^+$. В случае калиевой соли происходит образование 24-ядерного комплекса $[\text{K}@V_x\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}]^{n-}$, тетраэдрические пустоты которого статистически заняты катионами V^{5+} .

Реализована координация катионных металлоорганических фрагментов $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ и $\{\text{Cr}^*\text{M}\}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) к гексаниобатам и гексатанталатам. Впервые для наблюдения за поведением таких гибридных комплексов в растворе были применены ^1H DOSY ЯМР и капиллярный электрофорез. В результате изучения комплексов с мольным отношением металлоорганический фрагмент/гексаметаллат 1:1 открыта димеризация гексаметаллатных фрагментов при образовании таких комплексов, что никогда не наблюдалось для свободных гексаметаллатов ни в твёрдой фазе, ни в растворе. Обнаружена и изучена способность гибридных комплексов к растворению исключительно в метаноле. Установлено, что поведение гибридных анионов в растворе зависит от величины отрицательного заряда ПОМ. Комплексы 2:1 на основе чистых гексаметаллатов (заряд 8-) не проявляют склонности к потере металлоорганического фрагмента в водном растворе или к изомеризации. Комплексы того же состава на основе теллуропентаниобата (заряд 7-) оказываются весьма лабильными. Для более крупного аниона со структурой Кеггина даже высокий отрицательный заряд аниона (15-) не способствует уменьшению лабильности координированных арен-рутениевых фрагментов в растворе.

Применен комбинированный метод анализа сложных смесей ПОМ как в кислых, так и в щелочных средах на основе ВЭЖХ и ИСП-АЭС. Этим методом удалось проанализировать ход реакции замещения атомов ниобия на атомы вольфрама при взаимодействии гексаниобата калия и вольфрамовой кислоты. При использовании теллуропентаниобата наблюдалось селективное замещение атома теллура на атом вольфрама. Это является первым примером реакций замещения одного металла на другой в структуре шестиядерного аниона типа Линдквиста. Используя комбинированный метод, удалось доказать существование такого класса соединений как фосфониобомолибдаты. Удалось проанализировать поведение широкого набора комплексов на основе ПОМ в водных растворах.

Найдены условия координации Pt^{IV} к гексаниобат-аниону, охарактеризованы два новых полиниобата платины, оказавшиеся первыми примерами неорганических комплексов платинового металла с полиниобатом. Получены новые комплексы родия и рутения с ПОМ. Впервые получен гетерометаллический анион $[\alpha-PW_{11}O_{39}(\text{cis-Au}(\text{CH}_3)_2)_2]^{5-}$, содержащий Au^{III} фрагмент, напрямую координированный к ПОМ. Показано, что комплексы $Cs_2K_{10}[Nb_6O_{19}\{Pt(OH)_2\}_2] \cdot 13H_2O$ и $Na_{12}[(Rh_4(\mu_3-O)_2(H_2O)_2)(H_2W_9O_{33})_2] \cdot 38H_2O$ проявляют электрокаталитическую активность в процессе окисления воды. Этот эффект напрямую связан с присутствием гидроксогруппы или молекулы воды в координационной сфере благородного металла.

Впервые подробно изучена система $WO_4^{2-} / VO_3^- / SeO_3^{2-}$ методами масс-спектрометрии (ESI-MS), капиллярного электрофореза, электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) и ЯМР в кислых водных растворах. Установлена исключительно сложная динамика образования и эволюции смешанных ПОМ в этих условиях, которая включает в себя самосборку трилакунарных фрагментов $[SeW_{9-x}V_xO_{33}]^{n-}$ с высоким содержанием ванадия ($x \geq 5$). Их динамика в растворе включает образование анионов сэндвичевого типа путём координации $\{WO\}^{4+}$ и $\{VO\}^{3+}$ групп к двум фрагментам $[SeW_{9-x}V_xO_{33}]^{n-}$, которые в растворе переходят в смесь анионов типа Линдквиста $[W_5VO_{19}]^{3-}$ и $[W_4V_2O_{19}]^{4-}$.

Оксалатный комплекс $(NH_4)[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ предложен в качестве удобного источника ниобия для синтеза смешанных ПОМ. На его основе разработаны методы синтеза ниобийзамещённых анионов типа Кеггина $[XW_{11}NbO_{40}]^{n-}$ ($X = P, Ge, V$). Реакции $[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ с $[\alpha-B-XW_9O_{33}]^{9-}$ ($X = As, Sb$) в воде приводят к образованию анионов сэндвичевого типа $[\alpha-B-AsW_9O_{33})_2(NbO)_3(H_2O)]^{9-}$ и $[(\alpha-B-AsW_9O_{33})_2(NbO)_2(H_2O)]^{12-}$ для $X = As$. В случае $X = Sb$ был выделен и охарактеризован анион $[(\alpha-B-SbW_9O_{33})_2(Nb(C_2O_4))_2]^{12-}$ с двумя $\{Nb(C_2O_4)\}^{3+}$ фрагментами. Включение Nb в анионный макроциклический кавитанд $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ приводит к образованию смешанных W/Nb комплексов. Происходит включение трёх и четырёх Nb(V).

Изучена фотохимия комплекса $(bpyH_2)(bpyH)[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$. Предложен механизм процесса, включающий: поглощение света $bpyH_2^{2+}$, перенос энергии на $[NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$, перенос электрона от возбужденного аниона обратно на катион, образование синего $bpyH_2^+$ катион-радикала. Оксалатный комплекс ниобия играет ключевую роль в этом механизме, поскольку $(bpyH_2)C_2O_4$ не является фотоактивным.

Самосборка ПОМ на основе селеновольфраматных, изополивольфраматных и кластерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ приводит либо к $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6]^{24-}$ (pH 3,5), либо к $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_4(\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O}))_8(\text{W}_2\text{O}_5)_2(\text{W}_4\text{O}_{13})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{SeO}_3))_4]^{40-}$ (pH 2), в зависимости от pH реакционной среды. Получены уникальные примеры спонтанного образования иерархически организованных наноразмерных супрамолекулярных комплексов на основе ПОМ 6 группы, кластеров 5 и 6 групп и молекул γ -циклодекстрина. Создана уникальная трёхкомпонентная супрамолекулярная система на основе межмолекулярного распознавания на уровне индивидуальных компонентов в системах: $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ / γ -CD и $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ / γ -CD, которая реализуется в структуре комплекса $\text{K}_2\{[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@(\gamma\text{-CD})_2\}[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 32,5\text{H}_2\text{O}$. Открыт целый класс соединений такого типа, для октаэдрических галогенидных и халькогенидных кластеров ниобия, тантала, молибдена, вольфрама и рения на основе исследований формирования супрамолекулярных комплексов типа гость-хозяин в системе октаэдрический кластер / γ -циклодекстрин. Таким образом, сродство октаэдрических кластеров и γ -циклодекстрина можно использовать для построения разнообразных сложноорганизованных систем и управлять с его помощью их люминесцентными, редокс или биологическими свойствами.

Изучена способность классических анионов типа Кеггина и Доусона координировать Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} в органических растворителях. В случае ионов Pb^{2+} и Bi^{3+} , показано образование как координационных полимеров, так и островных структур. Различие в заряде $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ и $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ приводит к заметной разнице в координации Bi^{3+} : силиковольфрамат способен координировать Bi^{3+} , тогда как фосфовольфрамат предпочитает образование ионных пар с изолированными катионами $[\text{Bi}(\text{DMF})_8]^{3+}$. Прямая координация Pb^{2+} к $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{NbO}_{40}]$ обнаружена в кристаллической структуре $[\text{Pb}_2(\mu_2\text{-DMF})_3(\text{DMF})_8][\text{PW}_{11}\text{NbO}_{40}] \cdot \text{DMF}$. Ионы 3d-металлов (Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) склонны к взаимодействию с растворителями, чем с ПОМ, что приводит к образованию двойных комплексных солей с $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PW}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4-}$.

Методология работы. Работа носит экспериментальный характер и относится к области препаративной неорганической химии. Основной частью работы является получение и выделение новых координационных соединений на основе ПОМ, выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа (РСА) и приготовление образцов для аналитических процедур, а также изучение физико-химических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений в работе использовались следующие методы: РСА, рентгенофазовый (РФА) и элементный анализ (CHN, EDS, ICP-AES), термогравиметрический анализ

(ТГА), ИК-спектроскопия, спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se , ^{125}Te , ^{51}V , ^{183}W , ^1H DOSY ЯМР, ЯМР в твёрдой фазе, масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электрическом поле (ESI-MS). Электрохимические свойства изучались с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). Изучение строения супрамолекулярных комплексов ПОМ и октаэдрических кластеров с молекулами γ -циклодекстрина и их поведения в растворе было выполнено в тесном сотрудничестве с профессором Э. Кадо в рамках международной российско-французской лаборатории LIA CLUSPOM.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе получена новая фундаментальная информация о методах синтеза, реакционной способности, кристаллической структуре, электрохимических свойствах, а также о поведении в растворе ПОМ 5 и 6 групп на примере около сотни комплексов. Разработан способ получения смешанных W/Nb комплексов, который может быть использован для синтеза широкого круга таких соединений. Впервые использованы сепарационные методы (КЭ, ВЭЖХ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС) для изучения поведения ПОМ в растворах, недоступного для исследования другими методами (ЯМР, масс-спектрометрии и т.д.). Показана электрокаталитическая активность комплексов $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{12}[(\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ в процессе окисления воды. Открыт целый класс соединений типа гость–хозяин на основе октаэдрических галогенидных и халькогенидных кластеров ниобия, тантала, молибдена, вольфрама и рения и γ -циклодекстрина. Выявление природы специфического молекулярного распознавания в таких комплексах представляет огромный интерес как с теоретической, так и с точки зрения использования в биомедицинских приложениях.

Данные по кристаллическим структурам соединений, полученных в рамках настоящей работы, депонированы в базы структурных данных (CCDC и ICSD) и доступны для научной общественности.

На защиту выносятся:

- данные по трансформации гексаниобат-аниона в водных растворах при высоких температурах, данные о строении и поведении в растворе полученных комплексов;
- данные по синтезу гибридных полиоксониобатов и полиоксотанталатов, основанные на координации устойчивых металлоорганических фрагментов к полианионам, данные о строении и поведении в растворе;
- методы синтеза ПОМ с благородными металлами, данные о строении и поведении в растворе;

– данные о поведении ПОМ в растворе, полученные с помощью комбинации ВЭХЖ и ИСП-АЭС, данные о протекании реакций замещения ниобия в растворах гексаниобатов;

– новый метод синтеза смешанных W/Nb ПОМ, основанный на использовании оксалатных комплексов ниобия, данные о строении и поведении в растворе полученных комплексов;

– данные о реакционной способности нелакунарных полиоксоанионов типа Кеггина и Доусона по отношению к координации переходных металлов;

– новые примеры контроля реакций самосборки, основанные на изменении pH среды и топологии строительных блоков, данные об использовании октаэдрических кластеров для направленной сборки супрамолекулярных систем, информация о строении и поведении в растворе полученных комплексов.

Личный вклад автора. Цель и задачи работы, а также пути их решения определялись автором с учётом советов профессора М.Н. Соколова (ИНХ СО РАН) и профессора Э. Кадо (Университет Версаля). Автору принадлежит решающая роль в разработке экспериментальных подходов, интерпретации, обобщении результатов и написании статей. Значительная часть экспериментов по синтезу ПОМ, а также практически все исследования методом РСА проведены лично автором или под его непосредственным руководством.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях и семинарах: Frontiers on Metal Oxide Cluster Chemistry (Лансароте, Испания 2012; Маффле, Франция 2014; Ньюкасл, Великобритания 2016; Чанчунь, Китай 2017); Школа-конференция молодых ученых "Неорганические соединения и функциональные материалы" (Новосибирск, 2015, 2017), Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Казань 2014, Нижний Новгород 2017); CLUSPOM (Катунь, Россия 2016; Ренн, Франция 2017; Жиф, Франция 2018); Международная конференция стран тихоокеанского региона Pacificchem 2015 (Гонолулу, США); Всероссийский кластер конференций по неорганической химии InorgChem 2018 (Астрахань, Россия).

Публикации. Результаты работы опубликованы в профильных российских (6 статей) и международных (26 статей) журналах. Все журналы входят в списки индексируемых баз данных Web of Science, Scopus и РИНЦ. Кроме того, результаты представлены в тезисах 21 доклада.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 346 страницах, включая 129 рисунков и 27 таблиц. Работа состоит из введения, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (593 источника).

Все представленные в работе результаты опубликованы, поэтому дополнительные детали могут быть найдены в соответствующих статьях.

Диссертационная работа выполнялась в рамках планов научно-исследовательской работы ИНХ СО РАН, а также при поддержке грантов РФФИ (12-03-00305, 15-03-02775, 17-53-16006) и РФФИ (14-13-00645 и 14-13-00645-П) и гранта Президента РФ МК-333.2017.3.

Глава I. Экспериментальная часть

1.1. Исходные реагенты

$(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Завод "Красный Химик", СССР) были использованы без предварительной очистки. Следующие полиоксокомплексы были получены по литературным методикам: $\text{A}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A = Na, n = 15; A = K, n = 13) [53], $\text{K}_6\text{Na}_2[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8[\text{HW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [54], $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [55], $\text{Na}_9[\text{B-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]$ [56].

$[\text{Cr}^*\text{MCl}_2]_2$ (M = Rh, Ir) [57], $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ [58], $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [59], $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ [60], $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ [61] были получены из коммерчески доступных реагентов (ОАО Красцветмет, РФ).

1.2. Приборы и методики анализа

Колебательные спектры (ИК, КР) и ТГА: ИК-спектры были записаны на спектрометрах Vertex 80 и FT 801 (Simex, РФ) с алмазной приставкой (ATR). КР-спектры зарегистрированы на приборе Triplemate spectrometer (Spex, USA), оснащённом мультиканальным детектором LN-1340 PB (Princeton Instruments, USA). Для ТГА (термогравиметрический анализ) использовался дериватограф TG209 F1 Iris®NETZSCH.

ЯМР-спектроскопия: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{51}V , ^{77}Se , ^{125}Te , ^{183}W ЯМР-спектры были получены с использованием Bruker Avance III 500 спектрометра с использованием внутренних стандартов. DOSY (Diffusion-Ordered Spectroscopy) ЯМР спектры были получены при использовании Bruker 'ledbpgs2s' моделированной последовательности импульсов. Коэффициенты диффузии были получены с использованием адаптированного алгоритма, основанного на обратном преобразовании Лапласа и максимальной энтропии.

Масс-спектрометрия (ESI-MS): Спектры образцов получены с использованием масс-спектрометра Q-TOF с ортогональным источником электрораспыления Z-spray (Waters, Manchester, UK). Температура блока источника была установлена равной 100°C, температура распыления - до 200°C. Капиллярное напряжение 3,3 кВ было применено в режиме отрицательного сканирования, а напряжение конуса распыления было установлено на 20 В для контроля степени фрагментации идентифицируемых форм. Массовую калибровку от m/z 50 до 3000 проводили раствором йодида натрия в смеси пропанол-2 / вода (50:50). Водные растворы образцов вводили через шприцевой насос, непосредственно подключенный к прибору при скорости потока 10 мкл·мин⁻¹. Химический состав каждого пика был задан путём сравнения

экспериментального и теоретического изотопных распределений (при условии естественного распределения изотопов для всех элементов) с использованием программы MassLynx 4.1.

РСА: Строение соединений установлено по стандартным методикам на монокристалльных дифрактометрах Bruker X8 Apex, Bruker Apex Duo, Xcalibur (Agilent Technologies), Bruker D8 Adventure при требуемых температурах (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Интенсивности отражений измерены методами ω и ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) или широких (1°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически с помощью программы SADABS [62] или по алгоритму SCALE3 ABSPACK. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении и использованием алгоритмов SHELX (97, 2014\5, 2017\1) [63] в программах XP, ShelXle [64].

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Базу данных неорганических соединений (ICSD, (Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, fax: (+49)7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) и Кембриджскую базу структурных данных (http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Структуры супрамолекулярных комплексов на основе $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и молекул циклодекстрина были выполнены с использованием СИ источника PROXIMA2 в лаборатории SOLEIL (Орсэ, Франция).

Капиллярный электрофорез: Электрофоретические исследования проводились с использованием системы Agilent G1600AX. В качестве электролита для электрофоретического разделения использовали боратный буфер (0,1 М тетраборат натрия, pH 9,2). Внутренний UV-VIS спектрометр проводил регистрацию сигналов при длине волны 230 нм. Введение образцов проводили пневматическим методом при $V = -30 \text{ кВ}$. Для разделения использовали капилляр из плавленого кварца (50 мкм, т. Д., Leff 60 см).

ВЭЖХ-ИСП-АЭС: Исследования с применением ВЭЖХ проводили на микроколоночном хроматографе "Миллихром А-02" (Институт хроматографии ЭкоНова, Россия) с двухлучевым УФ-детектором в диапазоне длин волн 190–360 нм в режиме ион-парной обращено-фазовой хроматографии на колонке $2 \times 75 \text{ мм}$ с сорбентом ProntoSIL 120-5-C18AQ. Условия для ВЭЖХ-разделения подбирали на основании данных об устойчивости комплексов и их взаимодействии с ион-парными реагентами. Длина волны детектирования 250 нм. Качественное разделение аналитических сигналов с точки зрения эффективности, формы пиков и времен удерживания было достигнуто в градиентном режиме с постепенным увеличением концентрации ацетонитрила. В качестве элемент-селективного детектора для гибридного метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCap 6500 Duo ("Thermo Scientific", США). Для расчетов были выбраны спектраль-

ные линии определяемых элементов. Расчеты проводились на основании трёх параллельных измерений. Обработку результатов проводили с использованием программного обеспечения "iTeve" ("Thermo Scientific", США). Оптимальные параметры ИСП-АЭС: мощность источника – 1150 Вт, скорость распылительного потока аргона – 0,50 л/мин, скорость вспомогательного потока аргона – 0,5 л/мин, скорость охлаждающего потока аргона – 12 л/мин. Чтобы предотвратить гашение плазмы из-за использования органического растворителя, применяли подход, основанный на разбавлении поступающей из колонки в распылительную камеру жидкости деионизованной водой. Стабильное состояние плазмы и оптимальные значения величин аналитических сигналов были достигнуты при скорости потока элюента 0,18 мл/мин и разбавителя – 3 мл/мин (скорость перистальтического насоса – 75 об/мин). При этих условиях наблюдалось стабильное горение плазмы даже при максимальных в используемом градиентном профиле значениях концентрации ацетонитрила (60%).

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА): Циклические вольтамперные кривые записывались на электрохимическом анализаторе 797 VA Computrace (Metrohm, Switzerland). Все измерения проводились в трёхэлектродной ячейке, состоящей из рабочего стеклоуглеродного электрода, платинового вспомогательного электрода и хлорсеребряного (Ag/AgCl) электрода сравнения, заполненного 3 М KCl. Растворители (CH₃CN или CH₂Cl₂) дегазировали продуванием аргона в течение 5-10 мин перед каждой съемкой. Раствор Na₂SO₄ (0,1 или 1 М) или Bu₄NPF₆ / Bu₄NClO₄ (0,05 М или 0,1 М) использовали в качестве электролита для проведения экспериментов для водорастворимых комплексов и комплексов растворимых в органических растворителях. Концентрация исследуемого комплекса – около 1×10^{-3} М. Значения потенциалов ($E_{1/2}$) определялись как $\frac{1}{2}(E_a + E_c)$, где E_a и E_c – анодные и катодные потенциалы, соответственно.

Квантово-химические расчеты проводили с помощью теории функционала плотности (DFT и TDDFT) в программных комплексах ADF2012 и Gaussian09. Информация об оптимизации геометрии, используемых функционалах и базисах, учета спин-орбитального взаимодействия, расчете хим. сдвигов в спектрах ЯМР и частот в ЭСП и другие детали расчетов приведены в соответствующих статьях.

Магнитные измерения. Магнитную восприимчивость поликристаллических образцов измеряли с помощью магнитометра Quantity Design MPMSXL SQUID в диапазоне температур 2-300 К с магнитным полем до 5 кОе. Ни один из комплексов не обнаружил полевой зависимости молярной намагниченности при низких температурах. Диамагнитные поправки были применены с константами Паскаля. Эффективный магнитный момент был рассчитан как $\mu_{\text{eff}}(T) = [(3k/N_A \mu_B^2) \chi T]^{1/2} \approx (8 \chi T)^{1/2}$.

ЭПР. Эксперименты ЭПР проводились на спектрометре ЭПР Bruker Elexsys E580 / CW EPR, оснащённом системой контроля температуры Oxford Instruments (4-300K). Во всех случаях порошкообразные образцы помещали в кварцевые капилляры (OD 2,8 мм) и проводили измерения в X- и Q-диапазонах. Использовались стандартные резонаторы ER 4118 X-MD5 (X-диапазон) и ER 5106QT (Q-диапазон). Моделирование проводилось с помощью программы EasySpin toolbox [65].

1.3. Методики синтеза

Синтез $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ (1): Сплавление 2,5 г (5,7 ммоль) Ta_2O_5 и 4,3 г (0,11 моль) NaOH проводили в тигле из стеклоуглерода при 400°C в течение 5 часов. Полученный плав обработали 30 мл холодной воды, не растворившийся продукт отфильтровали, промыли тремя порциями холодной воды по 40 мл и высушили в вакууме. Полученный белый порошок поместили в стакан с 80 мл воды и растворяли при перемешивании и нагревании до $80-90^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. При этом почти весь осадок растворялся. Затем горячий раствор фильтровали под вакуумом, полученный фильтрат помещали в холодильник на сутки, что приводило к образованию гексагональных бесцветных кристаллов, состав и структура которых были определены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Масса продукта 3,0 г. Выход 79%. ИК: 3296(ос), 1665(с), 1441(с), 842(ос), 687(ос), 532(ос), 392(ос), 212(ср). ТГА: На термограмме (атмосфера He) наблюдается два эндоэффекта, первый при 70°C с потерей массы, соответствующей 9 молекулам воды на формульную единицу, и при 120°C - 14,3 молекулам воды.

Синтез $\text{Na}_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2]\cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (2): 0,1 г. $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (0,078 ммоль) растворили в 4 мл дистиллированной воды при 90°C , к полученному раствору медленно при перемешивании добавили 0,1 М HCl до pH 9,5. Охлаждённый раствор поместили на ночь в пары ацетона при 2°C , что приводит к образованию бесцветных кристаллов комплекса $\text{Na}_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2]\cdot 46\text{H}_2\text{O}$, состав и строение которых были определены методом РСА.

Дегградация $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$: 0,1 г (0,04 ммоль) $\text{K}_9\text{Na}_2[\text{HMn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]\cdot 18,5\text{H}_2\text{O}$ растворили в 5 мл дистиллированной воды при нагревании (60°C) и перемешивании. pH чистого оранжевого раствора был увеличен с помощью 1М NaOH до 12. Реакционную смесь выдерживали в течение 20 минут при 60°C , в результате чего получили коричневый осадок и оранжевый раствор. После охлаждения осадок отделили центрифугированием. Медленная диффузия паров этанола в раствор при 5°C привела к росту гексагональных пластин новой фазы гексаниобата $\text{Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (3), оранжевых призм $\text{Na}_{12}[(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2\text{Mn}]\cdot 52\text{H}_2\text{O}$ (в соотно-

шении около 1: 1) и красно-оранжевых многогранников исходного $[\text{HMn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18.5\text{H}_2\text{O}$ в следовых количествах. Более продолжительный нагрев (≥ 1 часа) даёт только бесцветный раствор вместе с коричневым аморфным осадком. Более короткое время нагрева (≤ 10 минут) приводит к полному извлечению $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$ в виде $\text{Na}_{12}[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 52\text{H}_2\text{O}$. Сушка образца в воздухе даёт $\text{Na}_{12}[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с ТГА (потеря массы в диапазоне 25–300°C 28,7%). Анализ. Вычислено для $\text{Na}_{12}[(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2\text{Mn}] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ Na, Nb, Mn (%): 9.6, 38.7, 1.9. ICP-AES найдено Na, Nb, Mn (%): 9.9, 38.8, 1.8.

Синтез $\text{Na}_6[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (4): 2,00 г (1,5 ммоль) $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ растворили при перемешивании при в 40 мл горячей воды (100°C). Отдельно 0,36 г (1,5 ммоль) H_6TeO_6 растворили в 5 мл воды при 60°C, полученный прозрачный раствор по каплям добавили к раствору гексаниобата. Смесь выдерживали при 100°C в течение 10 часов. После охлаждения добавление ацетона даёт кристаллический **4** (1,60 г, выход 80%, в расчете на ниобий), который собирают фильтрованием, промывают ацетоном и сушат в вакууме. EDS найдено Na_6TeNb_5 : Na 19.1; Te 17.1; Nb 63.8%; вычислено для Na_6TeNb_5 : Na 18.9; Te 17.5; Nb 63.6%. ICP-AES найдено Na:Nb:Te 5.4(0.8):4.9(0.8):1. ТГА: рассчитанная потеря массы 20,7% (15 H_2O), найдено 20.1% (14.6 H_2O) для сухого образца. ИК (KBr, cm^{-1}): 3370(с), 3270(с), 1694(пл), 1662(ср), 1630(ср), 883(с), 861(с), 764(с), 673(с), 534(с), 514(с), 436(с).

Синтез $\text{K}_6\text{Na}[\text{Nb}_{5.5}\{\text{Te}(\text{OH})\}_{0.5}\text{O}_{18.5}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (5): 1,00 г (0,70 ммоль) $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ растворили в 40 мл воды при перемешивании при 100°C. Затем по каплям к горячему раствору гексаниобата добавили раствор 0,17 г (0,70 ммоль) H_6TeO_6 в 4 мл воды. Смесь перемешивали при 100°C в течение 3 часов. Добавление ацетона после охлаждения приводит к получению небольшого количества бесцветных кристаллов комплекса **5** вместе с большим количеством аморфного порошка **6**. Выход комплекса **5** 2% в расчете на ниобий.

Координация $\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}^{2+}$ к $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ в соотношении 1:1 (7): 0,30 г (0,23 ммоль) комплекса **4** растворили в 6 мл воды при перемешивании и нагревании (80°C), к полученному раствору добавили 0,072 г (0,12 ммоль) $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ (мольное отношение $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ к $\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}^{2+} = 1: 1$). Реакционную смесь выдерживали при 80°C в течение ночи. Диффузия ацетона в полученный жёлтый раствор при 4°C даёт твёрдое жёлтое вещество (M1, 0,236 г), которое собрали и высушили в вакууме. По данным ТГА полученный продукт содержит 12 H_2O . Анализ: вычислено C, H (%) для $\text{Na}_5\text{TeNb}_5\text{O}_{19}\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Rh} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 8.2; 2.7. Найдено C, H (%) 9.1; 3.1. Согласно данным анализа **7** представляет собой смесь $\text{Na}_5[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}\text{TeNb}_5\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (84%) и $\text{Na}_3[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_6\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (16 %). ^{125}Te ЯМР (δ , d-MeOH, к.т.): 857(д, $J_{\text{Te-Rh}}^2$ 30 Гц), 833(д), 829(д), 768(с), 760(с), 758(с), 748(с) м.д. ^{13}C ЯМР (δ ,

d-MeOH, к.т.): 94.6(д), J_{C-Rh}^2 10Гц), 94.4(д), 94.2(д), 93.9(д), 93.6(д), 93.3(д), 92.7(д), 7.82(с), 7.79(с), 7.76(с), 7.75(с), 7.71(с), 7.59(с), 7.56(с) м.д. 1H ЯМР (δ , d-MeOH, к.т.): 7.82(с), 7.79(с), 7.76(с), 7.75(с), 7.71(с), 7.59(с), 7.56(с), 7.43(с), 7.40(с).

Синтез $NaK_8H_6[Na@Nb_{16}Si_4O_{56}] \cdot 26H_2O$ (8): Твёрдый $K_7[HNb_6O_{19}] \cdot 13H_2O$ (5,0 г, 0,7 ммоль) растворили в 100 мл дистиллированной воды, затем к прозрачному раствору добавили 1,57 г (1,2 ммоль) $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. После этого смесь перенесли в автоклав из нержавеющей стали, который выдерживали при 220°C в течение 10 часов. После охлаждения до комнатной температуры белый осадок отфильтровывали и фильтрат поместили в сосуд с парами EtOH. Игольчатые кристаллы комплекса 8 собрали через 2 дня, промыли холодной дистиллированной водой и высушили в вакууме. Выход 1.4 г (32% в расчёте на Nb). ICP-AES найдено Na, K, Nb, Si (%): 1.2, 9.6, 44.7, 3.0; вычислено для 8 Na, K, Nb, Si (%): 1.4, 9.4, 44.5, 3.4. ИК (KBr, 1400-400 cm^{-1}): 1030(ср), 1009(ср), 988(ш), 930(ср), 905(ср), 795(с), 727(ср), 694(ср), 584(ср), 554(ср), 503(ср), 476(ср), 455(ср), 419(ср). По данным ТГА сухой образец содержит 25(\pm 1) молекул кристаллизационной воды.

Синтез $K_{14}H[K@Nb_{16}Si_4O_{56}] \cdot 26H_2O$ (9): Твёрдый $K_7[HNb_6O_{19}] \cdot 13H_2O$ (1,0 г, 0,7 ммоль) растворили в 20 мл дистиллированной воды и перенесли в тефлоновый вкладыш автоклава из нержавеющей стали ($V = 30$ мл). После добавления 0,3 г (1,4 ммоль) $Ph_2Si(OH)_2$ к раствору гексаниобата калия реакционную смесь поместили в автоклав и выдерживали при 220°C в течение 10 часов. После охлаждения белый осадок отфильтровали и фильтрат поместили в пары EtOH. Игольчатые кристаллы комплекса 9 выделили через 2 дня, промыли холодной дистиллированной водой и высушили в вакууме. Выход 0,626 г (68% в расчёте на Nb). ICP-AES найдено K, Nb, Si (%): 15.6, 41.6, 2.9; рассчитано для 9 K, Nb, Si (%): 15.4, 41.9, 3.2. ИК (KBr, 1400-400 cm^{-1}): 1032(с); 983(с); 930(с); 870(с); 812(с); 789(с); 727(с); 700(с); 586(с); 548(с); 505(с); 484(с). По данным ТГА сухой образец содержит 26(\pm 1) молекул кристаллизационной воды.

Синтез $K_{10}(Nb_2O_2)[SiNb_{12}O_{40}] \cdot 20H_2O$ (10): Твёрдый $K_7[HNb_6O_{19}] \cdot 13H_2O$ (1,0 г, 0,7 ммоль) растворили в 20 мл дистиллированной воды и перенесли в тефлоновый вкладыш автоклава из нержавеющей стали ($V = 30$ мл). После добавления 0,3 г (1,4 ммоль) $Ph_2Si(OH)_2$ к раствору гексаниобата калия реакционную смесь поместили в автоклав и выдерживали при 220°C в течение 4 дней. После охлаждения белый осадок отфильтровали и фильтрат поместили в пары EtOH. Через 2 дня была обнаружена смесь бесцветных игольчатых (9) и полиэдрических (10) кристаллов. Полиэдральные кристаллы выделили вручную. Воспроизводимый

выход продукта 40 %. ИК (1400-400, KBr, cm^{-1}): 1174(ср), 1045(с), 942(ср), 874(ш), 800(ш), 734(ш), 640(ш), 621(ш), 446(ср).

Синтез $\text{Na}_9[\text{H}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}_2]\cdot 37\text{H}_2\text{O}$ (11). Твёрдые $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (0,400 г, 0,31 ммоль), $\text{NaVO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,046 г, 0,31 ммоль) и NaHCO_3 (0,150 г, 1,79 ммоль) растворили в 10 мл дистиллированной воды при нагревании и перемешивании (рН 13,0). Раствор поместили в автоклав из нержавеющей стали (объём тefлонового картриджа 30 мл) и смесь выдерживали при 220°C в течение 18 часов. После охлаждения бесцветный осадок отфильтровали (конечный рН составлял 10,3), а объём фильтрата уменьшили до 3 мл путём осторожного нагревания при 90°C. Концентрированный раствор поместили во флакон (4,5 мл) для медленного испарения на воздухе. Ромбоэдрические бесцветные кристаллы собирали фильтрованием, промывали деионизированной водой и сушили на воздухе. Перекристаллизация из деионизированной воды даёт бесцветные кристаллы с выходом 0,131 г (13%) в расчёте на ниобий. EDS: атомное соотношение Na:Nb:V - 9.1:13.8:1.0. ICP-AES найдено Na, Nb, V (%): 6.7, 43.6, 1.5, рассчитано для **11**: Na, Nb, V (%): 6.9, 43.8, 1.7. ^{51}V ЯМР ($\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$, к.т., δ , м.д.): -481,3; -487,1; -492,8; -532,1. ^{51}V MAS ЯМР: -530 м.д. ^{13}C MAS ЯМР: -166 м.д. ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3418(с), 1604(ср), 1459(ср), 1340(ср), 1053(ш), 874(с), 800(с), 656(с), 581(с), 461(с), 401(с). КР (ν , cm^{-1}): 1065(ср), 913(ос), 856(с), 368(ср), 250(ср), 215(ср). ТГА: потеря массы 13% соответствует потере 30 молекул кристаллизационной воды.

Синтез $\text{K}_6\text{Na}_{8,5}[\text{Nb}_{24}\text{V}_{3,5}\text{O}_{76}]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$ (12) содержащий $[\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}\text{V}_4]^{12-}$ (12a) и $[\text{V}_3\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}]^{17-}$ (12b): Твёрдые $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (0,400 г, 0,30 ммоль), $\text{NaVO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,046 г, 0,31 ммоль) и NaHCO_3 (0,150 г, 1,79 ммоль) растворили в 10 мл воды при нагревании и перемешивании (рН 13,0). Конечный раствор перенесли в автоклав из нержавеющей стали (30 мл тefлоновый вкладыш) и выдерживали при 220°C в течение 18 часов. После охлаждения бесцветный осадок отфильтровали (конечный рН составлял 10,3), а объём фильтрата уменьшили до 3 мл осторожным нагреванием при температуре 90°C. Этот концентрированный раствор поместили во флакон (4,5 мл) и оставили с возможностью медленного упаривания на воздухе для кристаллизации. Пластинчатые гексагональные бесцветные кристаллы собирали фильтрованием, промывали деионизированной водой и сушили на воздухе. Повторные перекристаллизации из небольших количеств деионизированной воды позволили получить чистый продукт. Выход **12** 0,07 г (4%) в расчёте на ниобий. ^{51}V ЯМР ($\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$, к.т., δ , м.д.): -532.5. ^{51}V MAS ЯМР: -532 (м). КР (ν , cm^{-1}): 1065(ср), 935(ос), 919(с), 907(с), 867 (ср), 647(ср), 498(ср), 360(ср), 329(ср), 244(ср), 211(ср). ТГА: потеря массы 16% отвечает 42 молекулам кристаллизационной воды. EDS: атомное отношение K:Na:Nb:V = 1.6:2.3:6.7:1. ICP-AES: найдено K,

Na, Nb, V (%): 4.4, 4.3, 46.2, 3.5, вычислено для $K_6Na_{8,5}[Nb_{24}V_{3,5}O_{76}] \cdot 42H_2O$ (как 0,5/0,5 смесь **12a** и **12b**) K, Na, Nb, V (%): 4.9, 4.1, 46.4, 3.7.

Синтез $Na_{10}[\{(C_6H_6)RuTa_6O_{18}\}_2(\mu-O)] \cdot 39,4H_2O$ (13**):** $Na_8[Ta_6O_{19}] \cdot 24,5H_2O$ (0,050 г, 0,025 ммоль) растворили в 2 мл H_2O (pH 11,5) при перемешивании и нагревании при 80°C. К прозрачному раствору добавили 0,007 г (0,014 ммоль) $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании при 80°C в течение 8 ч, затем оставшийся осадок отфильтровали и полученный желтый раствор (конечный pH 8,4) оставили на воздухе с возможностью медленного испарения при комнатной температуре. Через два дня собрали жёлтые пластинчатые кристаллы комплекса **13**. Выход 80% в расчёте на рутений. ИК (KBr, cm^{-1}): 3379(ш), 2208(ш), 1655(с), 1437(ср), 852(с), 774(с), 682(с), 544(с), 473(с). 1H ЯМР ($D_2O + H_2O$, к.т., δ , м.д.): 5.85, ^{13}C ЯМР ($D_2O + H_2O$, к.т., δ , м.д.): 81.4. Анализ: вычислено для $C_{12}H_{90,8}Na_{10}O_{76,4}Ru_2Ta_{12}$ C, H (%): 3.5; 2.3, найдено C, H (%): 3.2, 2.3. EDS найденное атомное отношение (ожидаемое): Ta/Ru = 5.86 (6.00). ТГА: Потеря массы в диапазоне 25-170°C составляет 16,2 %, что соответствует 34 молекулам кристаллизационной воды.

Синтез $Na_4[транс-\{(C_6H_6)Ru\}_2Ta_6O_{19}] \cdot 20H_2O$ (14**):** $Na_8[Ta_6O_{19}] \cdot 24,5H_2O$ (0,15 г, 0,074 ммоль) растворили в 2 мл H_2O , к полученному раствору добавили 0,04 г (0,08 ммоль) твёрдого $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$. Реакционную смесь нагрели при перемешивании до 80°C и выдерживали при этой температуре в течение 8 ч, затем небольшое количество осадка отфильтровали и полученный жёлтый раствор (конечный pH 7,6) оставили на воздухе с возможностью медленного испарения при комнатной температуре. Жёлтые кристаллы комплекса **14** выделил через два дня. Выход 0,1 г (80%). Неочищенный продукт можно осадить из водного раствора добавлением EtOH. ИК (KBr, cm^{-1}): 3389(ш), 3079(с), 2959(с), 2875(ср), 2254(ш), 1635(с), 1474(сл), 1435(сл), 874(с), 771(с), 707(с), 621(с), 544(с). 1H ЯМР ($D_2O + H_2O$, к.т., δ , м.д.): 5.93, ^{13}C ЯМР ($D_2O + H_2O$, к.т., δ , м.д.): 81.8. Анализ: вычислено для $C_{12}H_{46}Na_4O_{39}Ru_2Ta_6$ C, 6.56; H, 2.11; Na, 4,19 %. Найдено C, 6.95, H, 2.15; Na, 4,03 %. EDS найденное атомное соотношение (ожидаемое): Ta/Ru = 3.02 (3.00). ТГА: потеря массы 16.4 % соответствует 20 молекулам кристаллизационной воды.

Синтез $K_4[транс-\{Cr^*Rh\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 20H_2O$ (15**):** 0,050 г (0,036 ммоль) $K_7[HNb_6O_{19}] \cdot 13H_2O$ растворили в 4 мл H_2O при перемешивании и нагревании до 80°C. Затем к прозрачному раствору гексаниобата добавили 0,023 г (0,037 ммоль) твёрдого $[Cr^*RhCl_2]_2$ и реакционную смесь перемешивали в течение 8 часов при 80°C, что привело к полному растворению $[Cr^*RhCl_2]_2$. Диффузия паров ацетона в полученный оранжевый раствор даёт жёлто-оранжевые кристаллы комплекса **15**. Выход 80%. pH раствора, полученного при растворе-

нии 10 мг в 2 мл H₂O, составляет 8,8. Анализ: рассчитано для C₂₀H₇₀K₄Nb₆O₃₉Rh₂ С, Н (%): 12.9; 3.8. Найдено С, Н (%): 12.3; 3.3. ИК (КВг, см⁻¹): 3343(с), 2911(ср), 1626(ср), 1465(ср), 1375(ср), 1081(сл), 1024(сл), 853(с), 777(с), 659(с), 550(с), 497(с), 407(с). EDS рассчитанные атомные соотношения (найденные): Nb/Rh = 3.00 (2.85), K/Rh = 2.00 (1.85). ¹Н ЯМР (δ, м.д.): 1.7 (с), 1.68 (с); ¹³С ЯМР (δ, м.д.): 8.48 (с), 8.43 (с), 93.75 (д, ²J = 10 Гц), 93.56 (д, ²J = 10 Гц).

Синтез Cs₄[*транс*-{Cr*Rh}₂Ta₆O₁₉]₂·18H₂O (16): Комплекс **16** был получен аналогично комплексу **15** из 0,1 г (0,037 ммоль) Cs₈[Ta₆O₁₉]₂·14H₂O и 0,023 г (0,037 ммоль) [Cr*RhCl₂]₂. Выход 70%. pH раствора 10 мг. комплекса в 2 мл H₂O составляет 8.8. Анализ: Вычислено для C₂₀H₆₆Cs₄O₃₇Rh₂Ta₆ С, Н (%): 8.8; 2.4. Найдено С, Н (%): 9.2; 2.1. ИК (КВг, см⁻¹): 3366(с), 3232(с), 2932(ср), 1653(сл), 1465(сл), 1379(сл), 1079(сл), 1026(сл), 854(с), 780(с), 679(с), 531(ср), 511(ср), 471(ср), 431(ср). EDS рассчитанные атомные соотношения (найденные): Ta/Rh = 3.00 (3.11), Cs/Rh = 2.00 (2.01). ¹Н ЯМР (δ, м.д.): 1.77 (с), 1.75 (с); ¹³С ЯМР (δ, м.д.): 8.6 (с), 8.57 (с), 94.25 (д, ²J = 10 Гц), 94.07 (д, ²J = 10 Гц).

Синтез [Cr*₂Rh₂(OH)₃](NO₃) (17): 0,2 г (0,3 ммоль) [Cr*RhCl₂]₂ растворили в 20 мл дистиллированной воды при нагревании 80-90°C и перемешивании. К полученному красно-оранжевому раствору добавили 0,246 г (1,5 ммоль) твёрдого AgNO₃, после чего реакцию смесь выдерживали при 80°C в темноте в течение двух часов. Далее реакцию смесь охладили, выпавший осадок хлорида серебра был отфильтрован от оранжевого раствора [Cr*₂Rh₂(OH)₃](NO₃) (C = 0.016 M, pH = 3).

Синтез Na₄[*транс*-{Cr*Rh}₂Ta₆O₁₉]₂·24H₂O (18): 0,1 г (50 мкмоль) Na₈[Ta₆O₁₉]₂·24,5H₂O растворили при нагревании (80°C) и перемешивании в 5 мл дистиллированной воды в завинчивающемся сосуде объёмом 25 мл, pH такого раствора 12. К полученному раствору добавили 0,031 г (50 мкмоль) твёрдого [Cr*RhCl₂]₂, после чего реакцию смесь плотно закрыли и выдерживали при перемешивании в течение суток при 80°C, конечный pH 9. После охлаждения реакцию смесь поместили в пары ацетона при 2°C, что привело к образованию жёлтых пластинчатых кристаллов комплекса **18**, состав и структура которого были установлены методом РСА. Выход продукта 70%. ¹Н ЯМР (δ, м.д., комнатная температура): 1,754(с), 1,731(с); ¹³С ЯМР (δ, м.д., комнатная температура): 8,553(с), 8,501(с), 94,2(д, J²_{C-Rh} 10Гц), 94(д, J²_{C-Rh} 10Гц). ИК (КВг, см⁻¹): 3430(с), 2967(сл), 2938(сл), 1636(ср), 1473(сл), 1380(сл), 1082(сл), 1024(сл), 863(с), 845(с), 786(с), 680(с).

Взаимодействие [Cr*₂Rh₂(OH)₃](NO₃) с раствором Na₈[Ta₆O₁₉], содержащим Mn⁴⁺: 0,1 г (50 мкмоль) Na₈[Ta₆O₁₉]₂·24,5H₂O растворили при нагревании (80°C) и перемешивании в 5 мл дистиллированной воды в завинчивающемся сосуде объёмом 25 мл. К полученному го-

рячему раствору при перемешивании добавили раствор 0,006 г (25 мкмоль) $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл воды. Постепенно происходит окисление марганца с растворением выпавшего белого осадка и образованием коричневого раствора, к которому добавили 1,6 мл раствора $[\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{OH})_3](\text{NO}_3)$ ($C = 0,016 \text{ M}$, $\text{pH} = 3$). Далее реакцию смесь выдерживали при перемешивании в течение суток при 80°C . После охлаждения полученный коричневый раствор поместили в пары ацетона при 2°C , что привело к образованию бордового осадка и оранжевого раствора. Постепенно на поверхности этого осадка происходит рост жёлтых пластинчатых кристаллов комплекса **18**.

Координация $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+}$ к $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ в соотношении (19): 0,30 г (0,23 ммоль) комплекса **4** растворили в 6 мл дистиллированной воды при нагревании (80°C) и перемешивании, к полученному раствору добавили 0,072 г (0,12 ммоль) твёрдого $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (соотношение $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-} / \{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+} = 1:1$). Полученную смесь выдерживали при 80°C в течение ночи, что приводит к прозрачному жёлтому раствору. Диффузия ацетона в реакцию смесь при 4°C привела к образованию жёлтого осадка (**19**, 0,236 г), который собрали и высушили в вакууме. По данным ТГА полученный продукт содержит $12\text{H}_2\text{O}$. Анализ: вычислено для $\text{Na}_5\text{TeNb}_5\text{O}_{19}\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Rh} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ C, H (%): 8.2; 2.7. Найдено C, H (%) 9.1; 3.1. Согласно данным анализа **19** является смесью $\text{Na}_5\{[\text{Cp}^*\text{Rh}]\text{TeNb}_5\text{O}_{19}\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (84 %) и $\text{Na}_3\{[\text{Cp}^*\text{Rh}]_2\text{TeNb}_6\text{O}_{19}\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (16 %). ^{125}Te ЯМР (δ , d-МеОН, к.т.): 857(д, $J^2_{\text{Te-Rh}}$ 30 Гц), 833(д), 829(д), 768(с), 760(с), 758(с), 748(с) м.д. ^{13}C ЯМР (δ , d-МеОН, к.т.): 94.6(д, $J^2_{\text{C-Rh}}$ 10 Гц), 94.4(д), 94.2(д), 93.9(д), 93.6(д), 93.3(д), 92.7(д), 7.82(с), 7.79(с), 7.76(с), 7.75(с), 7.71(с), 7.59(с), 7.56(с) м.д. ^1H ЯМР (δ , d-МеОН, к.т.): 7.82(с), 7.79(с), 7.76(с), 7.75(с), 7.71(с), 7.59(с), 7.56(с), 7.43(с), 7.40(с).

Синтез $\text{Na}_3\{[\text{Cp}^*\text{Rh}]_2\text{TeNb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (20) и $\text{Na}_3\{[\text{Cp}^*\text{Rh}]_2\text{TeNb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (21): 0,20 г **4** (0,15 ммоль) растворили при нагревании и перемешивании при 80°C в 5 мл воды. К полученному раствору добавили 0,095 г (0,15 ммоль) $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (мольное соотношение $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ до $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+} = 1:2$). Смесь выдерживали при 80°C в течение ночи. После охлаждения реакционной смеси на верхнюю часть раствора наслоили 25 мл ацетона, медленная диффузия в холодильнике при 4°C приводит к росту жёлтых кристаллов $\text{Na}_3\{[\text{Cp}^*\text{Rh}]_2\text{TeNb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**20**). После фильтрования и сушки на воздухе комплекс экстрагировали 8 мл МеОН. Упаривание на воздухе этого раствора даёт 0,21 г жёлто-оранжевого твёрдого вещества (**21**). Выход 77% на основе Nb. Выход 77% в расчёте на ниобий. Анализ: вычислено для $\text{Na}_3\text{TeNb}_5\text{O}_{19}\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Rh}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ C, H (%) 13.5; 3.8. Найдено C, H (%) 13.2; 3.4. ТГА: потеря массы соответствует $19\text{H}_2\text{O}$. ICP-AES найдено Rh:Nb:Te 1.6:4.7:1. ИК (KBr, cm^{-1}): 3467(с), 2967(ср), 2938(ср), 1698(ср), 1459(ср), 1378(ср), 1100(ср), 1012(ср), 849(с), 775(ср),

676(c), 649(s), 600(s). ^{125}Te ЯМР (δ , d-МеОН, к.т.): 833(д), $J_{\text{Te-Rh}}^2$ 30 Гц), 829(д), 760(с), 748(с) м.д. ^{13}C ЯМР (δ , d-МеОН, к.т.): 94.5(д), $J_{\text{C-Rh}}^2$ 10 Гц), 94.35(д), 94.17(д), 93.9(д), 93.85(д), 93.56(д), 7.818(с), 7.816(с), 7.80(с), 7.79(с), 7.77(с), 7.74(с) м.д. ^1H ЯМР (δ , d-МеОН, к.т.): 1.94(с), 1.93(с), 1.91(с), 1.89(с), 1.87(с), 1.84(с).

Получение раствора $[\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{OH})_3]\text{NO}_3$ для реакций с 4:

0,20 г (0,3 ммоль) твёрдого $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ добавили к 20 мл водного раствора 0,246 г (1,4 ммоль) AgNO_3 . Полученную смесь перемешивали в течение 2 часов при 80°C в темноте, затем осадок AgCl отфильтровали и окончательный оранжевый раствор использовали для реакций ($\text{C} = 0,016 \text{ M}$, $\text{pH} 3$).

Взаимодействие $\text{Na}_6[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ с $[\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{OH})_3]\text{NO}_3$:

0,2 г (0,15 ммоль) комплекса **4** растворили при нагревании (80°C) и перемешивании в 5 мл дистиллированной воды. После этого добавили 5 мл раствора $[\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{OH})_3]\text{NO}_3$ (мольное отношение $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ к $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+}$ составляло 1: 1), и смесь выдерживали при 80°C в течение ночи. После охлаждения 25 мл ацетона наслоили на верхнюю часть раствора, в результате медленной диффузии в холодильнике при 4°C получено жёлтый осадок, который выделили и высушили в вакууме. Получено 0,12 г жёлто-оранжевого твёрдого вещества (**22**). Анализ: вычислено для $\text{Na}_5\text{TeNb}_5\text{O}_{19}\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Rh} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ С, Н (%) 8.2; 2.7. Найдено С, Н (%) 8.9; 3.2. Согласно данным анализа **22** представляет собой смесь $\text{Na}_5[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}\text{TeNb}_5\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (87 %) и $\text{Na}_3[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_6\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (13 %).

0,20 г (0,15 ммоль) комплекса **4** растворили при нагревании (80°C) и перемешивании в 5 мл дистиллированной воды. После этого добавили 10 мл исходного раствора $[\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{OH})_3]\text{NO}_3$ (мольное отношение $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ к $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+} = 1: 2$), и раствор выдерживали при 80°C в течение ночи. После охлаждения 25 мл ацетона наслоили на верхнюю часть раствора, в результате медленной диффузии в холодильнике при 4°C получены жёлтых кристаллы $\text{Na}_3[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**20**), вместе с мелким жёлтым осадком. После выделения и сушки всего продукта твёрдую массу экстрагировали 8 мл МеОН. Упаривание этого раствора даёт 0,12 г жёлто-оранжевого твёрдого вещества (**23**). Анализ: вычислено для $\text{Na}_3\text{TeNb}_5\text{O}_{19}\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Rh}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ С, Н (%): 13.5; 3.8. Найдено С, Н (%) 13.2; 3.2.

Получение комплексов $\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}^{2+} / [\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ общая методика (24 - 28): В стеклянном флаконе растворяли фиксированное количество соли гексаметаллата калия или натрия (0,1 или 0,2 г) в 5 мл воды при перемешивании, после чего добавляли рассчитанное стехиометрическое количество (табл. 1) твёрдого $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ и 100 мкл ЕтОН. Флакон с реакционной

смесью плотно закрывали крышкой и выдерживали при 60°C в течение 48 часов. После охлаждения до комнатной температуры реакцию смесь помещали в пары ацетона для кристаллизации. Жёлтые кристаллы обычно появляются после выдерживания реакционной смеси в течение ночи при 2°C. Кристаллы, выделенные фильтрованием, несколько раз промывали ацетоном и сушили в вакууме. Если вместо монокристаллов появлялась жёлтая твёрдая масса, её экстрагировали в 10 мл метанола при перемешивании для удаления непрореагировавшего гексаметаллата с получением жёлтого раствора, который упаривали досуха с помощью ротационного испарителя. Оранжево-жёлтое твёрдое вещество растворяли в 5 мл воды с последующей кристаллизацией путем диффузии паров ацетона, при этом получены жёлтые кристаллические продукты. Типичные выходы 40-50%.

Т а б л и ц а 1

Загрузки реагентов и продукты синтезов

Продукт	Количество соли гексаметаллата (г / ммоль)	Количество [Cp*IrCl ₂] ₂ (г / ммоль)
K ₄ [<i>транс</i> -{Cp*Ir} ₂ Nb ₆ O ₁₉]·22H ₂ O (24)	0,1/0,073	0,058/0,073
Na ₄ [<i>транс</i> -{Cp*Ir} ₂ Nb ₆ O ₁₉]·22H ₂ O (25)	0,2/0,15	0,123/0,15
Na ₈ [H ₂ {Cp*IrNb ₆ O ₁₈ }(O)]·47H ₂ O ^[a] (26)	0,2/0,15	0,062/0,077
Na ₆ [{Cp*Ir}Ta ₆ O ₁₉]·27H ₂ O (27)	0,1/0,05	0,020/0,025
Na ₄ [<i>транс</i> -{Cp*Ir} ₂ Ta ₆ O ₁₉]·24H ₂ O (28)	0,2/0,1	0,080/0,1
[a] Смесь с 25 была разделена вручную.		

K₄[*транс*-{Cp*Ir}₂Nb₆O₁₉]·22H₂O (24**):** ¹H ЯМР (D₂O+H₂O, к.т.): 1.66(с), 1.68(с) м.д.; ¹³C ЯМР (D₂O+H₂O, к.т.): 84.55(с), 8.76(с) м.д.; Анализ: вычислено для K₄C₂₀H₃₀Ir₂Nb₆O₁₉·22H₂O С, Н (%): 11.6, 3.6; Найдено С, Н (%): 11.0, 3.0. ИК (KBr, см⁻¹): 3368(с), 2971(ср), 2922(ср), 2859(ср), 1629(ср), 1458(ср), 1386(ср), 1079(ср), 1037(ср), 859(с), 782(с), 663(с), 554(с), 535(с), 510(с), 485(с), 414(с).

Na₄[*транс*-{Cp*Ir}₂Nb₆O₁₉]·22H₂O (25**):** ¹H ЯМР (D₂O+H₂O, к.т.): 1.67(с), 1.69(с) м.д.; ¹³C ЯМР (D₂O+H₂O, к.т.): 84.73(с), 84.33(с), 8.77(с), 8.74(с) м.д.; Анализ: вычислено для Na₄C₂₀H₃₀Ir₂Nb₆O₁₉·22H₂O С, Н (%): 12.0, 3.7; найдено С, Н (%): 12.5, 3.0.

Na₆[{Cp*Ir}Ta₆O₁₉]·27H₂O (27**):** ¹H ЯМР (D₂O+H₂O, к.т.): 1,68(с) м.д.; ¹³C ЯМР (D₂O+H₂O, к.т.): 83.56(с), 8.83(с) м.д.; Анализ: вычислено для Na₆C₁₀H₁₅IrTa₆O₁₉·27H₂O С, Н (%): 5.1, 2.9; найдено С, Н (%): 4.6, 2.2. ИК (KBr, см⁻¹): 3322(с), 2921(ср), 1650(ср), 1650(ср), 1455(ср), 1385(ср), 1080(сл), 1035(ср), 866(с), 846(с), 780(пл), 677(с), 544(с), 482(с), 446(с).

Na₄[*транс*-{Cr*Ir}₂Ta₆O₁₉]₂·24H₂O (28): ¹H ЯМР (D₂O+H₂O, к.т.): 1.7(с), 1,68(с) м.д.; ¹³C ЯМР (D₂O+H₂O, к.т.): 84.73(с), 8.77(с) м.д.; Анализ: вычислено для Na₄C₂₀H₃₀Ir₂Ta₆O₁₉·24H₂O С, Н (%): 9.3, 3.0; найдено С, Н (%): 8.8, 3.2. ИК (KBr, см⁻¹): 3379(с), 2921(ср), 1648(ср), 1650(ср), 1456(ср), 1385(ср), 1079(сл), 1035(ср), 868(с), 846(с), 790(с), 681(с), 544(с), 484(с), 425(с), 403(с).

Синтез Na₄[*транс*-{(C₆H₆)Ru}₂Nb₆O₁₉]₂·14,125MeOH·2H₂O (29): 0,4 г (0,3 ммоль) Na₇[HNb₆O₁₉]₂·15H₂O растворили при нагревании (80-90°C) и перемешивали в 8 мл дистиллированной воды. К прозрачному раствору добавили 0,154 г (0,3 ммоль) твёрдого [(C₆H₆)RuCl₂]₂. Смесь выдерживали при 80°C в течение ночи при перемешивании, получая прозрачный жёлто-оранжевый раствор. После охлаждения продукт (0,480 г) осадил добавлением 20 мл ацетона, выделили и высушили. Полученную массу растворили в 10 мл свежеперегнанного метанола при перемешивании и нагревании при 50°C. Нерастворимый материал, отфильтровывался и отбрасывался. Медленное упаривание прозрачного раствора даёт ромбоздрические оранжевые кристаллы комплекса **29**, которые были охарактеризованы с помощью РСА. Кристаллический продукт фильтровали, промывали холодным метанолом (2х по 5 мл) и тщательно сушили в вакууме. Твёрдый материал очень гигроскопичен и поглощает воду при хранении на воздухе. Выход 80%. ТГА: потеря массы соответствует приблизительно 12 CH₃OH. Анализ: вычислено для Na₄C₁₂H₁₂Ru₂Nb₆O₁₉(CH₃OH)₂(H₂O)₂ С, Н (%): 11.91, 1.71; найдено С, Н (%): 11.53; 1.55. ИК (KBr, см⁻¹) 3400(с), 2922(ср), 2853(ср), 1628(ср), 1431(ср), 1139(сл), 1012(пл), 867(с), 766(пл), 622(с), 609(пл), 530(с), 465(с).

Синтез K₄[*транс*-{Cr*Rh}₂Nb₆O₁₉]₂·4MeOH·10H₂O (30): 0,1 г (0,05 ммоль) K₄[*транс*-{Cr*Rh}₂Nb₆O₁₉]₂·20H₂O растворили в 5 мл свежеперегнанного метанола при осторожном нагревании (около 50°C). К прозрачному раствору добавили 30 мг дибензо-18-краун-6, после чего раствор медленно упаривали на воздухе при 2°C. На следующий день большие жёлтые ромбические кристаллы комплекса **30** собрали и высушили в вакууме. Твёрдый материал не содержит молекул метанола, очень гигроскопичен и поглощает воду при хранении на воздухе. Выход 80%. Анализ: вычислено для K₄C₂₀H₅₀Rh₂Nb₆O₂₉ С, Н (%): 14,31, 3.04; найдено С, Н (%): 14.02; 2.84. ИК (KBr, см⁻¹): 3455(с), 3358(с), 2922(ср), 1651 (ср), 1459(ср), 1387(ср), 1190(ср), 1085(ср), 1023(ср), 852(с), 782(с), 656(с), 606(с), 549(с), 506(ср), 411(с).

Синтез K₄[*транс*-{Cr*Ir}₂Nb₆O₁₉]₂·10MeOH·4H₂O (31): Комплекс **31** был получен аналогично комплексу **30**. Сушка образца в вакууме вызывает потерю приблизительно восьми молекул метанола. Твёрдый материал очень гигроскопичен и поглощает воду при хранении на воздухе. Выход 80%. Анализ: вычислено для K₄C₂₂H₄₆Ir₂Nb₆O₂₅ С, Н (%): 14.61, 2.52;

найдено С, Н (%): 14.22; 2.13. ИК (KBr, cm^{-1}): 3372(с), 2915(ср), 2834(ср), 1621(ср), 1435(ср), 1382(ср), 1080(сл), 1024(ср), 875(с), 850(с), 776(с), 670(с), 611(с), 524(с), 500(с), 409(с).

Синтез $\text{Cs}_4\{[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 8\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (32) и $\text{Cs}_4\{[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\} \cdot 4\text{MeOH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (33): Медленное растворение (10 ч) $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ (0,046 г, 0,092 ммоль) при 90°C в 5 мл перемешиваемого водного раствора $\text{Cs}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (0,2 г, 0,092 ммоль) даёт жёлтый раствор. После охлаждения на его поверхность наслоили 10 мл ацетона. Медленная диффузия при 2°C приводит к образованию коричневого масла, которое отделили от бесцветного раствора. Маслянистый остаток промыли 10 мл CH_2Cl_2 и высушили на воздухе. Сухое твёрдое вещество экстрагировали 3 мл MeOH, затем объём экстракта уменьшали до 1 мл путём выпаривания на воздухе. Хранение раствора в течение 10 ч в холодильнике при 2°C приводит к образованию смеси жёлтых кристаллов комплексов **32** и **33** с общим выходом 30%. Кристаллы нестабильны на воздухе и быстро теряют молекулы MeOH и поглощают воду. Согласно элементарному анализу, все молекулы MeOH теряются при сушке в вакууме. ТГА: потеря массы соответствует 11,38% ($12\text{H}_2\text{O}$). EDS для $\{\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{Ru}_2\}$ найдено: Cs:Nb:Ru = 3,7:6,2:2,2. ИК (KBr, cm^{-1}): 3363(с); 2926(ср); 2857(ср); 1640(сл); 1434(сл); 1377(сл); 859(с); 747(с); 677(с); 537(с); 416(с); 471(с); 416(с).

Синтез $\text{Na}_6[\text{H}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 41,25\text{H}_2\text{O}$ (34): 0,440 г (0,15 ммоль) $\text{Na}_9[\text{H}_4(\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}_2)] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ растворили при осторожном нагревании и перемешивании в 25 мл воды, затем к прозрачному раствору добавили 0,15 г (0,30 ммоль) твёрдого $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$. Реакционную смесь выдерживали в течение 48 ч при 90°C . Конечный коричневый раствор перенесли во флакон, который поместили в закрытую ёмкость с парами ацетона при 2°C . На следующий день коричневые кристаллы собрали, промыли холодным ацетоном и высушили на воздухе. Выход 50%. Анализ: вычислено Na; Ru; Nb; V: 8.0; 23.7; 65.3; 3.0; EDS найдено Na; Ru; Nb; V: 8.4; 23.2; 65.8; 3.6. Найдено С, Н (%) 8.1, 2.9; вычислено С, Н (%) 8.5, 3.2. ^1H ЯМР ($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$, к.т., δ): 6.2(с); 6.17(с), 6.15(с); 6.12(с); 5.93(с); 5.9(с); 5.88(с); 5.86(с); 5.83(с); 5.81(с); 5.79(с); 5.76(с), 5.71(с) м.д.

Взаимодействие гексаниобата и теллурупентаниобата с вольфрамовой кислотой: $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_6[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл дистиллированной воды при перемешивании и нагревали (60°C), затем к прозрачному раствору добавляли рассчитанное количество твёрдой H_2WO_4 . Реакционные смеси выдерживали при 60°C в течение 1 или 2 дней. После охлаждения до комнатной температуры белый осадок отфильтровывали, а прозрачный раствор анализировали. Загрузки и конечные значения pH приведены в табл. 2-6.

Генерация $[\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{n-}$: $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ растворяли в 8 мл дистиллированной воды при перемешивании, затем к полученному раствору добавляли рассчитанное количество твёрдого $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Реакционную смесь выдерживали при 60°C при перемешивании в течение 12 часов, получая жёлтые растворы и белый осадок, который удаляли фильтрованием. Раствор изучали методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Загрузки и конечные значения pH приведены в табл. 7.

Самосборка $[\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{n-}$: Рассчитанное количество оксалатного комплекса ниобия растворяли в 5 мл дистиллированной воды, после чего добавляли 0,0012 мл H_3PO_4 и рассчитанное количество молибдата натрия. Затем pH реакционной смеси устанавливали 1 М HNO_3 . Растворы выдерживали при 70°C в течение 12 часов. Загрузки реагентов приведены в табл. 8.

Т а б л и ц а 2

Параметры эксперимента ($C = 0,029 \text{ M}$), 1 день

Соотношение	$\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	H_2WO_4	Конечная величина pH
1:1	0,4 г	0,073 г	11,05
1:2	0,4 г	0,146 г	9,40
1:3	0,4 г	0,222 г	9,01
1:4	0,4 г	0,292 г	8,70
1:5	0,4 г	0,365 г	8,52
1:6	0,4 г	0,438 г	8,33

Т а б л и ц а 3

Параметры эксперимента (C = 0,029 М), 2 дня

Соотношение	$K_7[HNb_6O_{19}] \cdot 13H_2O$	H_2WO_4	Конечная величина pH
1:1	0,4 г	0,073 г	11,05
1:2	0,4 г	0,146 г	9,53
1:3	0,4 г	0,222 г	9,06
1:4	0,4 г	0,292 г	8,66
1:5	0,4 г	0,365 г	8,43
1:6	0,4 г	0,438 г	8,29

Т а б л и ц а 4

Параметры эксперимента (C = 0,009 М), 1 день

Соотношение	$K_7[HNb_6O_{19}] \cdot 13H_2O$	H_2WO_4	Конечная величина pH
1:1	0,1 г	0,018 г	10,23
1:2	0,1 г	0,037 г	9,03
1:3	0,1 г	0,056 г	8,48
1:4	0,1 г	0,073 г	8,20
1:5	0,1 г	0,091 г	7,88
1:6	0,1 г	0,110 г	7,44

Т а б л и ц а 5

Параметры эксперимента (C = 0,0087 М), 1 день

Соотношение	$K_6[HTeNb_5O_{19}] \cdot 13H_2O$	H_2WO_4	Конечная величина pH
1:1	0,1 г	0,017 г	8,71
1:2	0,1 г	0,035 г	8,36
1:3	0,1 г	0,052 г	7,95
1:4	0,1 г	0,069 г	7,64
1:5	0,1 г	0,087 г	7,20
1:6	0,1 г	0,104 г	6,71

Т а б л и ц а 6

Параметры эксперимента (C = 0,0087 М), 2 дня

Соотношение	$K_6[HTeNb_5O_{19}] \cdot 13H_2O$	H_2WO_4	Конечная величина pH
1:1	0,1 г	0,017 г	8,53
1:2	0,1 г	0,035 г	8,37
1:3	0,1 г	0,052 г	7,97
1:4	0,1 г	0,069 г	7,56
1:5	0,1 г	0,087 г	7,06
1:6	0,1 г	0,104 г	6,54

Параметры эксперимента: $C(\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) = 0,007 \text{ M}$, 12 часов, 60°C

Соотношение	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Конечная величина pH
1:1	0,1 г	0,022 г	11,05
1:2	0,1 г	0,043 г	9,53
1:3	0,1 г	0,065 г	9,06

Т а б л и ц а 8.

Параметры эксперимента 12 часов, 70°C , $\text{pH} = 3$, 5 мл дистиллированной воды

Соотношение	$\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	H_3PO_4
12:1:1	0,145 г	0,019 г	0,012 мл
12:2:1	0,145 г	0,039 г	0,012 мл
12:3:1	0,145 г	0,059 г	0,012 мл

Синтез $\text{K}_9\text{Na}_2[\text{HMn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]\cdot 18,5\text{H}_2\text{O}$ (35): 2,00 г (1,5 ммоль) $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ растворили в 20 мл дистиллированной воды при осторожном нагревании (60°C) и перемешивании, к полученному раствору добавили 0,27 г (0,7 ммоль) Na_2EDTA и 0,08 г (1 ммоль) KOH . Отдельно растворили 0,18 г (0,7 ммоль) $\text{Mn}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 2,0 мл горячей воды и по каплям добавили к раствору гексаниобата. Затем к реакционной смеси добавили несколько капель 30% H_2O_2 , что привело к коричневой окраске раствора. Некоторое количество коричневого осадка отфильтровали, полученный раствор охладили до комнатной температуры и далее выдерживали в холодильнике при 2°C в течение 24 часов для кристаллизации. Оранжевые полиэдрические кристаллы собирали фильтрованием, промывали этанолом, диэтиловым эфиром и сушили на воздухе. Выход 40%. ИК (KBr, cm^{-1}): 3291(с), 1637(ср), 861(с), 775(с), 689(с), 527(с), 435(с). ТГА: потеря массы 15% (до 150°C), что согласуется с 15,6% для 18,5 молекул кристаллизационной воды. ИСП-АЭС найдено K, Na, Mn, Nb (%): 14,0, 1,6, 2,0, 44,0; рассчитано для **35** K, Na, Mn, Nb (%): 14,4, 1,8, 2,2, 44,4.

Синтез $\text{K}_9\text{Na}[\text{Mn}(\text{TeNb}_5\text{O}_{19})_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (36): Реакцию $\text{K}_6[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ с $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в присутствии H_2O_2 проводили аналогично **35**, используя 2,0 г теллурупентаниобата, но вместо кристаллического продукта (при охлаждении не происходит кристаллизация) упаривание раствора на воздухе даёт только аморфный коричневый осадок. В попытке уменьшить растворимость путём введения Na^+ , что типично для полиоксонибатов, добавление нескольких капель 1M Na_2SO_4 к реакционному раствору привело к образованию коричневого осадка комплекса **36**. ИК (KBr, cm^{-1}): 3400(с), 1632(ср), 871(с), 772(с), 687(с), 528(с), 436(с); ТГА: потеря массы 8,5% (до 150°C), что согласуется с расчётным значением 8,9%. EDS найдено K, Na, Nb, Te, Mn (%): 14,8, 1,2, 38,4, 10,2, 2,4; рассчитано для $\text{K}_9\text{NaNb}_{10}\text{Te}_2\text{O}_{38}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ K, Na, Nb, Te, Mn (%): 14,4, 1,0, 38,1, 10,5, 2,3.

Взаимодействие $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ с $[\text{Mn}(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Реакцию $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ с $[\text{Mn}(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в присутствии H_2O_2 проводили аналогично **35** с использованием 2,0 г гексантакталата. Окисление Mn^{2+} до Mn^{4+} в этом случае происходит очень медленно даже при 70°C , и стабильная коричневая окраска появляется только через 40 минут. Конечный раствор центрифугировали для удаления побочных продуктов и тестировали непосредственно с помощью метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Раствор нестабилен (продолжительность жизни около 3 часов), постепенно начинает осаждаться коричневый осадок при обесцвечивании раствора. Осадок собирали центрифугированием. ИК (KBr, cm^{-1}): 3430(с), 1647(ср), 837(с), 723(с), 595(с), 523(с); EDS найдено: Na:Ta:Mn = 3:19:1.

Синтез $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (37**):** 0,100 г (0,07 ммоль) $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ растворили в 8 мл воды при перемешивании и нагревании (100°C). К полученному прозрачному раствору (pH 12) добавили 0,023 г $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (0,07 ммоль). Для ускорения растворения гидроксида платины и стабилизации гексаниобата добавляли 100 мкл 2 М CsOH, конечный pH 12. Затем раствор поместили в автоклав Парра с тефлоновым вкладышем и выдерживали в течение 10 часов при 150°C (при более низкой температуре реакция не происходит). После охлаждения и вскрытия контейнера раствор перенесли в небольшой флакон и оставили на воздухе для кристаллизации. Жёлтые игольчатые кристаллы комплекса **37** выделили через несколько дней. Выход 90%. ИК (KBr, cm^{-1}): 3400(с), 1649(с), 1630(с), 1402(ср), 1370(ср), 1007(ср), 981(ср), 943(ср), 865(с), 834(с), 769(с), 702(с), 597(ср), 534(с), 393(с). Вычислено Cs:K:Nb:Pt 2:10:12:2; EDS: найдено 1.8:10.5:11.8:2.2. ^{195}Pt ЯМР (D_2O , к.т.): $\delta = 3189$ м.д. TGA: потеря масс 7,8%, согласуется с расчётным значением 7,6% ($13,4\text{H}_2\text{O}$).

Синтез $\text{Na}_2\text{K}_{10}[\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (38**):** 0,20 г (0,14 ммоль) $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ растворили в 8 мл дистиллированной воды при перемешивании и нагревали (100°C), после чего к раствору добавили 0,023 г $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (0,07 ммоль) и 100 мкл 2 М CsOH (конечный pH 12). Затем раствор поместили в автоклав Парра с тефлоновым вкладышем и выдерживали в течение 10 часов при 170°C . После охлаждения и вскрытия реактора раствор перенесли в открытый химический стакан. При медленном упаривании были выделены светло-жёлтые кристаллы комплекса **38** в форме многогранников. Выход 20%. ИК (KBr, cm^{-1}): 3342(с), 1650(с), 1402(с), 1370(с), 1007(ср), 981(ср), 863(с), 833(с), 763(с), 702(с), 667(с), 535(с). Рассчитано для **38** Na:K:Nb:Pt 2:10:12:1; EDS найдено 1.9:11.0:11.7:1.1. ^{195}Pt ЯМР (D_2O , к.т.): $\delta = 3422$ м.д. TGA: потеря массы составляет 9% ($13\text{H}_2\text{O}$), что говорит о потере молекул кристаллизационной воды при высушивании комплекса.

Синтез $\text{Na}_{12}[(\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2]\cdot 38\text{H}_2\text{O}$ (39): $\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (500 мг, 0,139 ммоль, можно использовать равное количество $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (0,121 ммоль) растворили в 10 мл H_2O , pH раствора довели до 5,8 с помощью 4М $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (можно использовать HNO_3). Раствор поместили в автоклав Парра с тефлоновым вкладышем и выдерживали при 125°C в течение 24 часов. Медленное упаривание полученного оранжево-красного раствора на воздухе приводит к образованию оранжево-красных кристаллов комплекса **39**. Выход 90% в расчёте на родий. Рассчитано для $\text{Rh}_4\text{W}_{18}\text{Na}_{12}\text{O}_{108}\text{H}_{84}$ %: Rh 7.09; W 56.96; Na 4.75; найдено, %: Rh 6.98; W 56.49; Na 5.09. ИК (KBr, cm^{-1}): 1622(с), 939(с), 872(с), 850(сл), 744(пл), 700(с), 530(сл), 499(сл), 399(сл).

Синтез $\text{Li}_3[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ (40): 250 мг (0,086 ммоль) $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 50 мг (0,45 ммоль) сульфата лития растворили в ацетатном буфере с pH 4,8. Затем добавили твёрдый ацетат родия (II) (77 мг, 0,173 ммоль); смесь перемешивали при 75°C (2 часа) и оставили при комнатной температуре до полного упаривания растворителя. Продукт растворили в 15 мл H_2O , полученный раствор оставили медленно упариваться на воздухе. Светло-зелёные кристаллы, выделили спустя один день. Выход 85%. ИК (KBr, cm^{-1}): 3508(с), 3395(с), 3256(ср), 2927(сл), 1640(ср), 1578(с), 1441(с), 1414(с), 1355(ср), 1079(ср), 1049(сл), 980(ср), 920(сл), 808(ср), 700(ср), 629(сл), 600(сл), 509(сл), 385(ср). Анализ: вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{49}\text{Li}_3\text{O}_{68,50}\text{PRh}_4\text{W}_{12}$ (%): C 4.8, H 1.2. Найдено (%): C 4.5, H 1.4.

Синтез $\text{K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCl}\}][\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (41): 0,312 г (0,113 ммоль) $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ растворили в 7 мл дистиллированной воды при 50°C, после чего к прозрачному раствору добавили 0,05 г (0,113 ммоль) твёрдого $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$. Смесь выдерживали при 65°C в течение 1 часа, конечный pH составил 3,2. Медленное упаривание реакционного раствора в течение нескольких дней на воздухе привело к образованию жёлто-коричневых кристаллов, которые были собраны и охарактеризованы. Сухой образец имеет тёмно-коричневый цвет. Выход: 0,045 г (15%). Анализ: рассчитано для **41** C, H (%): 2.5, 0.7; найдено C, H (%): 2.6, 0.8. ИК (ATR, cm^{-1}): 3379(ш), 1620(ср), 1579(ср), 1414(ср), 1352(сл), 1004(сл), 962(с), 900(ос), 772(ос), 749(пл).

Синтез $[\alpha_2\text{-As}_2\text{W}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{61}]^{7-}$: 0,13 г (0,34 ммоль) $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ всыпали в раствор 0,66 г (0,22 ммоль) $\text{Na}_9[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл дистиллированной воды. pH полученного раствора снизили до 2 путем добавления 1 М HNO_3 . После этого реакционную смесь перенесли в автоклав Парра с тефлоновым вкладышем и выдерживали при 160°C в течение 16 часов. После охлаждения до комнатной температуры в реакционную смесь добавили диметиламмонийхлорид (DMACl); добавленного количества должно быть достаточно, чтобы избежать не-

посредственной кристаллизации продукта. Через несколько часов выделили кристаллический бесцветный осадок $(DMA)_6[As_2W_{18}O_{62}]$. Фильтрат выдерживали в холодильнике при $2^\circ C$ в течение нескольких дней, это приводит к образованию игольчатых и кубических красных кристаллов. Оба типа кристаллов были исследованы методом РСА. Иглы содержат анион $[As_2W_{17}Ru(NO)O_{61}]^{7-}$, а кубические кристаллы соответствуют $(DMA)_5H_2[As_2W_{17}Ru(NO)O_{61}] \cdot 5H_2O$ (**42**). Из-за невозможности разделить эти две фазы, выход определён для всей массы красных кристаллов. Выход 0,2 г (44%). ИК (ATR, cm^{-1}): 3405(ср), 3019(ср), 2772(с), 2444(сл), 1868(ср), 1619(ср), 1463(с), 1248(сл), 1019(сл), 958(ср), 828(ос), 728(ос). EDS вычисленные (найденные) соотношения: W/Ru 17,0 (16,9); W/As 8,5 (8,4).

Синтез $(DMA)_{10}[SbW_{17}\{Ru(NO)\}O_{59}] \cdot 2H_2O$ (43**):** 0,10 г (0,26 ммоль) $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ поместили в раствор 0,49 г (0,17 ммоль) $Na_9[SbW_9O_{33}] \cdot 19H_2O$ в 10 мл дистиллированной воды. pH полученного раствора снизили до 2 путём добавления 1 М HNO_3 . Реакционную смесь перенесли в автоклав Парра с тефлоновым вкладышем и выдерживали при $160^\circ C$ в течение 16 часов. Продукт в виде красных кристаллов получают из реакционного раствора медленным упариванием на воздухе в течение недели. Выход: 0,19 г (53%). ИК (ATR, cm^{-1}): 3387(с), 2997(с), 2770(с), 2440(ср), 2115(сл), 1842(с), 1618(ср), 1462(ос), 1247(сл), 1019(ср), 953(ос), 878(ос), 718(ос). Анализ: рассчитано для $((CH_3)_2NH_2)_{10}SbW_{17}Ru(NO)O_{59}(H_2O)_2$ C; H; N %: 5.0; 1.8; 3.2; найдено C; H; N %: 5.1; 2.2; 3.3. EDS вычисленные (найденные) соотношения: W/Ru 17,0 (16,8); W/Sb 8,5 (8,5).

Синтез $(Me_2NH_2)_4[HSiW_{11}O_{39}Ru(NO)] \cdot 6H_2O$ (44**):** К раствору 1,25 г (0,038 ммоль) $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{34}] \cdot 15H_2O$ в 10 мл воды добавили 0,150 г (0,038 ммоль) $K_2[Ru(NO)Cl_5]$. Полученную смесь поместили в автоклав Парра с тефлоновым вкладышем и выдерживали в течение 16 ч при $160^\circ C$. После охлаждения до комнатной температуры к раствору добавили 0,300 г (0,38 ммоль) Me_2NH_2Cl . Дробная кристаллизация приводит к выпадению кристаллов красного цвета. Выход продукта составляет 0,116 г (10%). ИК (алмаз, cm^{-1}): 3461(ср), 3111(ср), 2358(ср), 1864(ср), 1571(ср), 1461(с), 1397(сл), 1230(сл), 1012(ср), 965(с), 906(ос), 867(с), 739(ос), 652(ос), 584(ос). ESD рассчитано Si, W, Ru (масс %): 0.9, 69.5, 3.2. Найдено: 0.6, 69.1, 3.0.

Синтез $(Me_2NH_2)_4[SiW_{12}O_{40}]$ (45**):** К горячему раствору 1,0 г $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$ (0,32 ммоль) в 10 мл воды добавили 0,1 г (1,23 ммоль) твердого Me_2NH_2Cl . После полного растворения осадка раствор медленно охладили до комнатной температуры. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отфильтровали на стеклянном фильтре. Выход безводного продукта составил 0,88 г (90%). ИК (алмаз, cm^{-1}): 1017(сл), 975(ср), 916(с), 876(с), 739(ос), 583(ср).

Рассчитано для $C_8H_{32}N_4SiW_{12}O_{40}$ (б/в) С, Н, N (%): 3.1, 1.1, 1.8.
Найдено С, Н, N (%): 3.1, 1.1, 1.8.

Синтез $Na_6H[HIr^{IV}W^{VI}_6O_{24}] \cdot 26H_2O$ (46). Образец $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ (0,036 г, 0,102 ммоль) растворили в 1 мл 2 М водного раствора CH_3COONa (pH 7,8), после чего pH полученного раствора довели до 12,0 6 М NaOH. Реакционную смесь нагрели при температуре около 70°C в течение 15 мин, что приводит к постепенному изменению цвета от коричневого / зелёного до синего, а затем до фиолетового. Фиолетовый раствор добавили по каплям к раствору $Na_9[B-\alpha-PW_9O_{34}]$ (0,100 г, 0,041 ммоль) в 1,5 мл H_2O , при постоянном контроле pH, который должен поддерживаться между 6 и 7 путём добавления разбавленной HNO_3 и конечный pH установили равным 6,1. Полученную реакционную смесь жёлто-зеленого цвета нагревали при 80°C в течение 1 ч и затем фильтровали. Выпаривание полученного тёмно-зелёного раствора на воздухе приводит к образованию изумрудно-зелёных кристаллов комплекса **46** в течение 1-2 недель. Если в процессе кристаллизации образуется зелёный аморфный осадок, его следует удалить фильтрованием. Выход: 0,030 г (21% на основе $Na_9[B-\alpha-PW_9O_{34}]$). Анализ: рассчитано для $H_54IrNa_6O_{50}W_6$ (найдено): Ir, 8.40 (8.63); Na, 6.03 (6.10); W, 48.22 (47.4) %. ИК (KBr, cm^{-1}): 3414(ср); 1626(ср); 926(с); 860(с); 646(с); 584(с); 456(с). КР (твёрдый образец, cm^{-1}): 947(с); 905(ср); 879(ср). UV-VIS (H_2O): $\lambda = 200$ нм, $\epsilon = 285395 M^{-1}cm^{-1}$; $\lambda = 245$ нм (пл), $\epsilon = 108916 M^{-1}cm^{-1}$; $\lambda = 380$ нм, $\epsilon = 2013 M^{-1}cm^{-1}$; $\lambda = 609$ нм, $\epsilon = 200 M^{-1}cm^{-1}$.

Синтез $Cs_{3,5}[\alpha-H_{1,5}PW_{11}O_{39}(cis-Au(CH_3)_2)_2] \cdot 25H$ (47): 0,05 г $(CH_3)_2AuI$ растворили в 5 мл гексана. В 5 мл дистиллированной воды растворили 0,024 г $AgNO_3$, полученный раствор добавили к раствору диметилзолота иодида. Полученную смесь перемешивали в течение 10 минут. Далее органический слой отделили, а водный прикапали к раствору $H_3PW_{12}O_{40}$ (0,205 г, в 10 мл 1М Li_2SO_4) с pH 5,5. Полученный раствор перемешивали 20 мин в темноте, после чего добавили несколько капель 1 М раствора Cs_2SO_4 . Медленное упаривание раствора в холодильнике (в темноте!) в течение 2-3 дней приводит к росту кристаллов комплекса **47**. Комплекс крайне чувствителен к свету и разлагается при комнатной температуре. Выход 50% в расчёте на $(CH_3)_2AuI$. ^{31}P ЯМР (H_2O+D_2O , к.т.) -12,3 м.д., 1H ЯМР (H_2O+D_2O , к.т.): 2,2 м.д.(ш).

Самосборка Se / W / V комплексов: Раствор А получили растворением $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (16,0 г, 48 ммоль) в 20 мл горячей воды. Раствор Б получили растворением $NaVO_3 \cdot 2H_2O$ (2 г, 12 ммоль) в 10 мл горячей воды. Затем к раствору Б добавили 1,0 г (9 ммоль) твёрдого SeO_2 , растворы А и Б смешали и довели значение pH смеси до 4 с помощью HCl. Смесь выдерживали при 80°C в течение часа, а затем её pH довели до 2 с конц. HCl, что приводит к глубокой тёмно-красной окраске. После охлаждения продукты изучали с по-

мощью ЯМР. ^{51}V ЯМР-спектры при pH 1,5-2 демонстрируют наличие двух групп сигналов - узких пиков от $[\text{W}^{\text{VI}}_5\text{V}^{\text{V}}\text{O}_{19}]^{3-}$ (-522 м.д.) и *цис*- $[\text{W}^{\text{VI}}_4\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_{19}]^{4-}$ (-523 м.д.) и очень широкого пика между -530 - -590 м.д., что соответствует $[(\text{Se}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{VI}}_x\text{V}^{\text{V}}_{9-x}\text{O}_{33})_2(\text{W}^{\text{VI}}\text{O}(\text{H}_2\text{O}))(\text{VO})_m]^{n-}$ комплексам. Для кристаллизации анионных Se / W / V форм к реакционной смеси добавляли твердый NMe_4Br (5,0 г, 0,032 моль). Выдерживание этого раствора в течение 12 часов при 4°C даёт смесь преимущественно жёлтых $(\text{NMe}_4)_2\text{Na}_2[\text{W}^{\text{VI}}_4\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_{19}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**48**) и красных (**49**) кристаллов отделяли (около 5 г твёрдого вещества). Перекристаллизация этого твёрдого вещества из воды даёт красные пластинчатые и призматические кристаллы $(\text{NMe}_4)_{4,83}[(\text{SeW}_{4,57}\text{V}_{4,43}\text{O}_{33})_2(\text{W}(\text{O})(\text{H}_2\text{O}))(\text{VO})_{2,6}] \cdot 10,57\text{H}_2\text{O}$ (**49**) (выход твёрдого продукта около 1 г после фракционной кристаллизации, параметры элементарной ячейки красных пластинок и призм одинаковы).

Синтез $(\text{bpyH}_2)(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50**):** 0,04 г (0,26 ммоль) твёрдого bpy добавили к прозрачному раствору 0,1 г (0,26 ммоль) Nb-Ох в 4 мл дистиллированной воды. Смесь выдержали при 80°C в течение 30 минут до полного растворения bpy. Затем раствор охладили и продукт оставили кристаллизоваться при 5°C в течение ночи. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровали, промыли этанолом и сушили в вакууме. Выход 0,130 г (71%). Анализ: вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{NbO}_{15}$ C, H, N (%): 44.1, 3.3, 7.8. Найдено C, H, N (%): 43.8, 3.0, 7.9. ИК (KBr, cm^{-1}): 3509(ср), 3377(сл), 3192(сл), 3099(ср), 2922(ср), 2849(ср), 2132(сл), 1716(ос), 1682(ос), 1649(ос), 1594(с), 1556(ср), 1518(ср), 1487(с), 1436(с), 1387(ос), 1269(с), 1233(с), 1199(с), 1096(сл), 1060(сл), 1000(сл), 898(с), 803(ос), 756(ср), 712(сл), 613(ср), 543(ср), 510(ср), 470 (ср).

Синтез $(\text{phenH})_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (51**):** 5 мл водного раствора фенантролина (0,1 г, 0,56 ммоль) добавили по каплям к водному раствору (5 мл) Nb-Ох (0,218 г, 0,56 ммоль) при перемешивании. Затем раствор выдержали при 80°C в течение 30 мин и после охлаждения до комнатной температуры перенесли в холодильник для кристаллизации при 5°C в течение ночи. Бесцветные кристаллы продукта отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0,123 г (23%). Анализ: вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{NbO}_{16}$ C, H, N (%): 52.0, 3.4, 8.7. Найдено C, H, N (%): 51.6, 3.0, 8.3. ИК (KBr, cm^{-1}): 3583(ср), 3485(ср), 3072(ср), 2096(сл), 2002(сл), 1728(с), 1706(ос), 1670(ос), 1615(с), 1597(с), 1542(с), 1497(ср), 1472(ср), 1450(ср), 1378(ос), 1320(ср), 1251(с), 1190(ср), 1148(ср), 997(сл), 900(с), 885(ср), 850(с), 817(ср), 797(с), 773(с), 719(с), 620(ср), 541(ср).

Синтез $(2\text{-NH}_2\text{-py})_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (52**):** Водный раствор (5 мл) 2-NH₂-py (0,1 г, 1,06 ммоль) добавили по каплям к водному раствору (5 мл) Nb-Ох (0,417 г, 1,06 ммоль) при

перемешивании. Полученный раствор выдерживали при 80°C в течение 30 мин и после охлаждения до комнатной температуры перенесли в холодильник для кристаллизации при 5°C в течение ночи. Бесцветные кристаллы продукта отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0,133 г (18%). Анализ: вычислено для $C_{21}H_{25}N_6NbO_{15}$ С, Н, N (%): 36.3, 3.7, 12.1. Найдено С, Н, N (%): 37.0, 3.4, 12.3. ИК (KBr, cm^{-1}): 3588(сл), 3399(сп), 3335(сп), 3215(с), 3109(с), 2968(сп), 2692(сл), 1707(ос), 1686(ос), 1648(ос), 1601(сп), 1531(с), 1395(ос), 1255(сп), 1198(сп), 1110(сл), 997(сп), 900(сп), 835(сп), 798(с), 565(сп), 516(сп), 474(сп), 419(сл).

Синтез (bpyH₂)(C₂O₄) (53): 0,1 г (0,64 ммоль) твёрдого bpy добавили к прозрачному раствору 0,08 г (0,64 ммоль) щавелевой кислоты в 5 мл дистиллированной воды. Смесь выдерживали при 80°C в течение 30 минут до полного растворения bpy. Затем раствор охладили и продукт оставили кристаллизоваться при 5°C в течение ночи. Бесцветные кристаллы продукта отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0,130 г (78%). Анализ: вычислено для $C_{12}H_{10}N_2O_4$ С, Н, N (%): 58.6, 4.1, 11.4. Найдено С, Н, N (%): 59.0, 4.1, 11.4. ИК (KBr, cm^{-1}): 3445(сл), 3102(сп), 3071(сп), 3058(сп), 3007(сл), 2925(сл), 2418(сп), 1995(сп), 1731(с), 1607(с), 1491(сп), 1405(с), 1230(с), 1205(с), 1060(с), 1009(сп), 815(ос), 725(с), 638(с), 485(сп), 455(сп), 397(сл).

Взаимодействие лакунарных ПОМ с Nb-Ox:

(а) 0,46 г (1,1 ммоль) твёрдого Nb-Ox добавили к прозрачному раствору 1,00 г (0,4 ммоль) $Na_9[A-PW_9O_{34}] \cdot 7H_2O$ в 20 мл дистиллированной воды, при этом значение pH падает до 3,1. После полного растворения Nb-Ox смесь выдерживали при 80°C в течение 30 минут. Продукты реакции изучали с помощью ^{31}P ЯМР в растворе. Для твердофазного ЯМР-исследования образец получали добавлением 1,00 г (6 ммоль) CsCl к полученному раствору. Полученный осадок фильтровали, промыли водой и высушили в вакууме.

(б) 0,47 г (1,2 ммоль) твёрдого Nb-Ox добавили к суспензии 2,00 г (0,6 ммоль) $Cs_7[PW_{10}O_{36}] \cdot H_2O$ в 20 мл дистиллированной воды. Величину pH довели до 3 с помощью концентрированной HCl. После полного растворения Nb-Ox смесь выдерживали при 80°C в течение 30 минут. Полученный осадок отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме (1,80 г).

(с) 0,12 г (0,3 ммоль) твёрдого Nb-Ox добавили к прозрачному раствору 2,00 г (0,6 ммоль) $K_7[PW_{11}O_{39}] \cdot 17H_2O$ в 20 мл дистиллированной воды. Величину pH довели до 3 конц. HCl. После полного растворения Nb-Ox смесь выдерживали при 80°C в течение 30 минут. Затем продукты реакции изучали с помощью ^{31}P и ^{183}W ЯМР в растворе. Для твердофазного ЯМР-исследования образец готовили осаждением 2,00 г (0,012 моль) CsCl. Полученный

осадок отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме (1,90 г). ИК (ATR, см⁻¹): 1088 (пл), 1073 (с), 983 (ос), 882 (с), 781 (ос), 596 (ср), 518 (ср), 377 (ср), 333 (ср). ТГА: потеря массы (до 170 °С) составляет 6,2%. Вычислено для Cs₄[PNbW₁₁O₄₀]·12H₂O Cs, P, Nb, W (%): 15.04, 0.88, 2.63, 57.23; EDS найдено Cs, P, Nb, W (%) 14.82, 0.81, 2.45, 57.02. Калиевая соль более растворима и может быть выделена при добавлении 3 г KCl, что приводит к кристаллизации 0,8 г. продукта. ИК (ATR, см⁻¹): 1088(пл), 1074(с), 977(ос), 882(с), 781(ос), 596(ср), 518(ср), 372(ср), 330(ср). ТГА: потеря массы (до 170°С) составляет 4,4%. Вычислено для K₄[PNbW₁₁O₄₀]·7H₂O K, P, Nb, W (%): 5.10, 1.01, 3.03, 65.90; EDS найдено K, P, Nb, W (%) 5.09, 0.87, 3.12, 65.66.

Реакции самосборки [PW_{12-x}Nb_xO₄₀]ⁿ⁻:

Все синтезы проводили путём растворения фиксированного количества Na₂WO₄·2H₂O в 20 мл дистиллированной воды с последующим добавлением соответствующих количеств Nb-Ox и H₃PO₄ (85%). Когда количество оксалата ниобия было небольшим, pH доводили до 3 с помощью конц. HCl. Реакционные смеси термостатировали в течение 30 мин при 80°С и затем анализировали с помощью ³¹P ЯМР. В зависимости от требуемого мольного отношения W: Nb: P были использованы следующие загрузки:

W:Nb:P 11:1:1; 2.00 г (6 ммоль) Na₂WO₄·2H₂O, 0,22 г of Nb-Ox и 44 мкл H₃PO₄;

W:Nb:P 10:2:1; 2.00 г (6 ммоль) Na₂WO₄·2H₂O, 0,48 г of Nb-Ox (10:2) и 44 мкл H₃PO₄;

W:Nb:P 9:3:1; 2.00 г (6 ммоль) Na₂WO₄·2H₂O, 0,79 г of Nb-Ox (9:3) и 44 мкл H₃PO₄;

W:Nb:P 8:4:1; 2.00 г (6 ммоль) Na₂WO₄·2H₂O, 1,20 г of Nb-Ox (8:4) и 44 мкл H₃PO₄;

W:Nb:P 7:5:1; 2.00 г (6 ммоль) Na₂WO₄·2H₂O, 1,70 г of Nb-Ox(7:5) и 44 мкл H₃PO₄;

W:Nb:P 6:6:1; 2.00 г (6 ммоль) Na₂WO₄·2H₂O, 2,40 г of Nb-Ox (6:6) и 44 мкл H₃PO₄.

Синтез (Me₂NH₂)₉H_{1,2}[(AsW₉O₃₃)₂(NbO)_{2,6}(H₂O)]·6H₂O **(54)** и
(Me₂NH₂)_{9,5}H_{0,7}[(AsW₉O₃₃)₂(NbO)_{2,6}(H₂O)]·6H₂O **(55):**

0,40 г (1,02 ммоль) твёрдого Nb-Ox добавили к прозрачному раствору 2,00 г (0,66 ммоль) Na₉AsW₉O₃₃·27H₂O в 30 мл дистиллированной воды. После полного растворения оксалатного комплекса ниобия значение pH снизили с помощью конц. HCl до 2,0. Жёлтый раствор выдерживали при 100°С в течение 2 часов. Затем раствор охладили до комнатной температуры и добавили 0,30 г (CH₃)₂NH·HCl. Жёлтые, очень мелкие кубические кристаллы комплекса **54** выпадали после медленного упаривания раствора в течение около 48 часов. Продукт отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0,84 г (34%, в расчёте {AsW₉O₃₃}).

Анализ: Вычислено для $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_9\text{H}_{1.2}(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2(\text{NbO})_{2.6}(\text{H}_2\text{O})_7$ C, H, N (%): 4.0, 1.6, 2.4. Найдено C, H, N (%): 4.1, 1.5, 2.5. Вычислено для $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_9\text{H}_{1.2}(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2(\text{NbO})_{2.6}(\text{H}_2\text{O})_7$ As, Nb, W (%): 2.8, 4.5, 62.0; ICP-AES найдено As, Nb, W (%): 2.5, 4.2, 61.7. ИК (KBr, cm^{-1}): 3447(ср), 3159(ср), 2787(ср), 2083(сл), 1717(ср), 1685(ср), 1616(ср), 1461(ср), 1437(ср), 1410(ср), 1248(сл), 1018(ср), 970(с), 892(с), 848(ср), 760(ос), 703(ос), 522(ср), 486(с), 446(ср), 391(с). ТГА: потеря массы 2,4% (25 - 150°C, 7H₂O), 11,9% (250 – 600°C, 9Me₂NH + As₂O₃).

Добавление DMAcI в реакционный раствор но при pH 5 (обычный pH реакционной смеси) приводит к образованию белого осадка, который фильтруют и отбрасывают, а прозрачный раствор переносят в холодильник (2°C) для кристаллизации. Спустя 12-18 часов жёлтые кристаллы комплекса **55** отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 20% (в расчёте на {AsW₉O₃₃}). ИК-спектр комплекса **55** тот же, что и для **54**. Анализ: вычислено для $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{9.5}\text{H}_{0.7}(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2(\text{NbO})_{2.6}(\text{H}_2\text{O})_7$ C, H, N (%): 4.3, 1.7, 2.5. Найдено C, H, N (%): 4.2, 1.6, 2.5. Вычислено $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{9.5}\text{H}_{0.7}(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2(\text{NbO})_{2.6}(\text{H}_2\text{O})_7$ As, Nb, W (%): 2.8, 4.5, 61.7; ICP-AES найдено As, Nb, W (%): 2.7, 4.3, 61.5.

Синтез Cs₉[(AsW₉O₃₃)₂(NbO)₃(H₂O)]·20H₂O (56): 0,20 г (0,51 ммоль) твёрдого Nb-Ох добавили к прозрачному раствору 1,00 г (0,33 ммоль) Na₉[AsW₉O₃₃]·27H₂O в 10 мл дистиллированной воды. После полного растворения оксалатного комплекса ниобия жёлтый раствор выдерживали при 100°C в течение 2 часов. Затем к горячему раствору добавляли 0,20 г CsCl. Бледно-жёлтые кристаллы **56** формировались при медленном охлаждении раствора до комнатной температуры. Продукт отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0,44 г. Анализ: вычислено для Cs₉(AsW₉O₃₃)₂(NbO)₃(H₂O)₂₁ Cs, As, Nb, W (%): 18.6, 2.3, 4.3, 51.6; ICP-AES найдено: Cs, As, Nb, W (%): 18.8, 2.4, 4.1, 51.2. ИК (KBr, cm^{-1}): 3400(ср), 1608(ср), 1415(сл), 938(с), 877(с), 834(с), 938(с), 877(с), 834(с), 745(пл), 693(ос). ТГА: потеря массы 5,8% (25 - 250°C, 21H₂O).

Синтез (Me₄N)₇Na₄H[{SbW₉O₃₃]₂(NbC₂O₄)₂]·35H₂O·0,4NaBr (57): 0,34 г (0,86 ммоль) твёрдого Nb-Ох добавили к прозрачному раствору 1,00 г (0,35 ммоль) Na₉SbW₉O₃₃·19,5H₂O в 10 мл дистиллированной воды. Жёлтый раствор выдержали при 100°C в течение 12 часов. Раствор охладили до комнатной температуры и добавляли 0,30 г (CH₃)₄NBr. Бесцветные монокристаллы **57** образуются при медленном упаривании раствора около 48 часов. Продукт отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 1,50 г (60%, в расчете на {SbW₉O₃₃}). Анализ: вычислено для (Me₄N)₇Na₄H[{SbW₉O₃₃]₂(NbC₂O₄)₂]·35H₂O·0,4NaBr C, H, N (%): 6.1, 2.5, 1.6. Найдено C, H, N (%): 6.0, 2.1, 1.8. Вычислено Na, Nb, Sb, W, Br (%): 1.6, 3.0, 3.9, 52.3, 0.50; ICP-AES найдено Na, Nb, Sb, W, Br (%): 1.9, 3.2, 4.1, 52.8, 0.55. ИК (KBr, cm^{-1}): 3401(с),

3037(ср), 1703(ср), 1679(с), 1642(ср), 1538(сл), 1483(с), 1409(ср), 1264(сл), 946(с), 865(с), 741(ос), 651(ос), 615(ос), 591(ос), 565(ос). ТГА: потеря массы 10% (25 - 200°C, 35H₂O), 15,7% (250 - 600°C, 9Me₃N + Sb₂O₃ + 0.4MeBr + 4.3C₂H₆).

Синтез (Bu₄N)₄[PNbW₁₁O₄₀] (58):

Прямой метод А. Раствор 0,270 г (0,687 ммоль) Nb-Ох в 5 мл дистиллированной воды добавили по каплям при интенсивном перемешивании к прозрачному раствору 2,0 г (0,694 ммоль) H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O в 100 мл дистиллированной воды. Этот раствор выдержали при 70 °С в течение 24 часов. После охлаждения осадок отделили центрифугированием. Затем к раствору добавили избыток Вu₄NBr, полученный белый осадок отфильтровали, промыли водой (3 раза по 30 мл) и высушили в вакууме. Полученный продукт растворили в ДМФА и снова осадили эфиром для очистки. Конечный продукт отфильтровали, промыли 50 мл диэтилового эфира и высушили в вакууме. Выход 90%. ИК (ATR, см⁻¹): 1482(сл), 1380(сл), 1082(ср), 1067(ср), 961(ср), 884(ср), 792(ос), 594(сл). Анализ: вычислено для C₆₄H₁₄₄N₄O₄₀PW₁₁Nb С, Н, N (%): 20.4, 3.9, 1.5; найдено С, Н, N (%): 20.2, 3.8, 1.4.

Метод Б: Раствор 0,100 г (0,254 ммоль) Nb-Ох в 5 мл ДМФА добавили по каплям к прозрачному раствору 1,0 г (0,254 ммоль) (Bu₄N)₄[H₃PW₁₁O₃₉] в 10 мл ДМФА. Эту смесь нагревали в течение 2 часов при 60 °С. После охлаждения до комнатной температуры к жёлтому раствору добавили 25 мл Et₂O. Полученный белый осадок центрифугировали и сушили в вакууме. Выход 0,746 г (75%). Анализ: вычислено для C₆₄H₁₄₄N₄O₄₀PW₁₁Nb С, Н, N (%): 20.4, 3.9, 1.5. Найдено С, Н, N (%): 20.1, 3.8, 2.2. ИК (ATR, см⁻¹): 2959(сл), 2870(сл), 1666(сл), 1481(сл), 1381(ср), 1381(ср), 1081(пл), 1067(ср), 962(с), 940(пл), 884(ср), 796(ос), 593(ср).

Синтез [Co(DMF)₆]₂[PNbW₁₁O₄₀]·2,6DMF (59): Раствор 0,056 г (0,236 ммоль) CoCl₂·6H₂O в 2 мл ДМФА добавили по каплям к прозрачному раствору 0,400 г (0,106 ммоль) (Bu₄N)₄[PW₁₁NbO₄₀] в 5 мл ДМФА. Полученный раствор поместили в атмосферу диэтилового эфира для диффузии в холодильнике. Розовые кристаллы комплекса **59** выделили через 2 дня (чтобы предотвратить кристаллизацию исходного комплекса **58**). Выход 30%. Анализ: вычислено для C₃₆H₈₄N₁₂O₅₂Co₂PW₁₁Nb С, Н, N (%): 13.2, 2.6, 5.2. Найдено С, Н, N (%): 12.9, 2.6, 4.8. ИК (ATR, см⁻¹): 3607(ср), 2932(сл), 1633(с), 1495(сл), 1419(сл), 1372(ср), 1250(сл), 1106(сл), 1066(ср), 964(с), 943(сл), 884(ср), 790(ос), 682(сл), 593(сл).

Синтез [Ni(CH₃CN)_{5.5}(H₂O)_{0.5}]₂[PNbW₁₁O₄₀]·1.7CH₃CN (60): Раствор 0,008 г (0,0275 ммоль) Ni(NO₃)₂·6H₂O в 1 мл CH₃CN и раствор 0,050 г (0,0133 ммоль) (Bu₄N)₄[PW₁₁NbO₄₀] в 1 мл CH₃CN поместили в различные пространства Н-трубки. После этого свободное пространство трубки аккуратно заполнили чистым CH₃CN был для медлен-

ной диффузии реагентов навстречу друг другу. Синие кристаллы комплекса **60** осторожно собрали через 1 неделю. Выход 50%. Сушка продукта на воздухе даёт зеленоватый порошок. ИК (ATR, cm^{-1}): 3361 (ос), 1611 (ср), 1066 (с), 966 (с), 888 (ср), 756 (ср), 586 (сл).

Синтез $\text{K}_6\text{H}_2[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (61) и $\text{K}_4[\text{HGeNbW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (62): 0,121 г (0,308 ммоль) твёрдого Nb-Ох добавили к прозрачному раствору 1,0 г (0,308 ммоль) $\text{K}_6\text{Na}_2[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл дистиллированной воды. Этот раствор выдерживали при 60°C в течение 2 часов. Затем добавили 0,3 г KCl и поместили раствор в холодильник при 5°C для кристаллизации. Спустя 12-18 часов выделили смесь кубических бесцветных кристаллов комплекса **61** и игольчатых бесцветных кристаллов комплекса **62**.

Синтез $(\text{Vu}_4\text{N})_{4.5}\text{H}_{0.5}[\text{GeNbW}_{11}\text{O}_{40}]$ (63): 0,121 г (0,308 ммоль) твёрдого Nb-Ох добавили к прозрачному раствору 1,0 г (0,308 ммоль) $\text{K}_6\text{Na}_2[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл дистиллированной воды. Этот раствор выдерживали при 60°C в течение 2 часов. Затем в реакционную смесь добавляли 1,0 г $\text{Vu}_4\text{NBг}$. Белый осадок комплекса **63** отфильтровали, промыли 50 мл воды и высушили в вакууме. Выход 30%. Анализ: вычислено для $\text{C}_{72}\text{H}_{162.5}\text{N}_{4.5}\text{O}_{40}\text{GeW}_{11}\text{Nb}$ С, Н, N (%): 22.0, 1.6, 4.2. Найдено С, Н, N (%): 21.8, 1.6, 4.1. Вычислено для $\text{C}_{72}\text{H}_{162.5}\text{N}_{4.5}\text{O}_{40}\text{GeW}_{11}\text{Nb}$ Ge, W, Nb (%): 1.83, 51.6, 2.37. EDS найдено Ge, W, Nb (%): 1.32, 51.36, 2.20. ИК (ATR, cm^{-1}): 2960(сл), 2872(сл), 2185(сл), 1971(сл), 1483(ср), 1380(сл), 962(ср), 952(ср), 875(с), 818(с), 769(ос).

Синтез $(\text{Vu}_4\text{N})_4\text{H}_2[\text{BNbW}_{11}\text{O}_{40}]$ (64): 0,122 г (0,312 ммоль) твёрдого Nb-Ох добавили к прозрачному раствору 1,0 г (0,312 ммоль) $\text{K}_8[\text{NBW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл дистиллированной воды. Полученный раствор нагревали при 60°C в течение 2 часов. После охлаждения в реакционную смесь внесли 1,0 г $\text{Vu}_4\text{NBг}$. Продукт отфильтровали, промыли 50 мл воды и высушили в вакууме. Выход 30%. Анализ: вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{146}\text{N}_4\text{O}_{40}\text{BW}_{11}\text{Nb}$ С, Н, N (%): 20.5, 3.9, 1.5. Найдено С, Н, N (%): 19.8, 3.7, 1.5. Вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{146}\text{N}_4\text{O}_{40}\text{BW}_{11}\text{Nb}$ W, Nb (%): 54.12, 2.48. EDS найдено W, Nb (%): 55.48, 2.37. ИК (ATR, cm^{-1}): 2960(сл), 2872(сл), 2185(сл), 1971(сл), 1483(ср), 1380(сл), 962(ср), 952(ср), 875(с), 818(с), 769(ос).

$\text{K}_x\text{Li}_y\text{H}_z[(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})(\text{NbO}(\text{H}_2\text{O}))_n(\text{C}_2\text{O}_4)_m]\cdot \text{XXH}_2\text{O}$: Рассчитанное количество Nb-Ох добавили к прозрачному раствору 0,400 г (0,027 ммоль) $\text{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 92\text{H}_2\text{O}$ в требуемом объеме дистиллированной воды. Затем полученный раствор нагревали в течение 2 часов при 60°C. Через 12 часов после охлаждения до комнатной температуры большие бесцветные кристаллы продукта фильтровали под вакуумом и сушили на воздухе. Вся информация, касающаяся синтеза, обобщена в табл. 9, аналитические данные представлены в табл. 10.

ИК (ν , см^{-1}): 3355(сл), 1613(сл), 1414(сл), 1134(сп), 1080(сп), 1019(сл), 954(пл), 910(с), 815(с), 633(ос).

$\text{Li}_x(\text{NH}_4)_y\text{H}_z[(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})(\text{NbO}(\text{H}_2\text{O}))_n(\text{C}_2\text{O}_4)_m] \cdot \text{XXH}_2\text{O}$: Вычисленное количество Nb-Ох добавляли к прозрачному раствору 0,400 г (0,029 ммоль) $\text{Li}_{17}(\text{NH}_4)_{21}\text{H}_2[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 85\text{H}_2\text{O}$ в требуемом объеме дистиллированной воды. Реакционную смесь нагревали в течение 2 часов при 60°C при перемешивании. После охлаждения до комнатной температуры реакционный раствор поместили в холодильник при 5°C. Крупные бесцветные кристаллы продуктов появлялись через 12 часов. Их собирали фильтрованием и сушили на воздухе. Вся информация, относящаяся к синтезу, суммирована в табл. 11, аналитические данные представлены в табл. 12. ИК (ν , см^{-1}): 3401(сп), 3173(с), 2985(с), 1681(сп), 1405(с), 1126(сп), 1079(сп), 1018(с), 982(сл), 908(с), 796(с), 648(ос).

Т а б л и ц а 9

Экспериментальные условия для получения смешанных Nb / {P₈W₄₈} анионов, выделенных в виде K⁺/Li⁺ солей

A	m(мг) Nb-Ох	Соотношение Nb-Ох:{P ₈ W ₄₈ }	V(мл) H ₂ O; pH	Формула продукта	Выход(мг)
a	0,082	8:1	10; 3,5	$\text{K}_{25,7}\text{Li}_5(\text{NH}_4)_5[(\text{HP}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O}))_{3,3}] \cdot 73\text{H}_2\text{O}$	0,123
b	0,041	4:1	10; 4,3	$\text{K}_{30,8}\text{Li}_{3,5}(\text{NH}_4)_3[(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O}))_{1,7}] \cdot 74,5\text{H}_2\text{O}$	0,083
c	0,164	16:1	10; 2,0	$\text{K}_{21,6}\text{Li}_5(\text{NH}_4)_8\text{H}_{6,8}[(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})(\text{NbO}(\text{H}_2\text{O}))_{4,4}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}] \cdot 66\text{H}_2\text{O}$	0,140
d	0,082	8:1	5; 3,2	$\text{K}_{24,4}\text{Li}_5(\text{NH}_4)_{5,5}[(\text{HP}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O}))_{3,1}] \cdot 59\text{H}_2\text{O}$	0,154
e	0,082	8:1	15; 3,7	$\text{K}_{26,7}\text{Li}_4(\text{NH}_4)_{5,5}\text{H}_{2,6}[(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})(\text{NbO}(\text{H}_2\text{O}))_{3,8}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}] \cdot 55,5\text{H}_2\text{O}$	0,109

Т а б л и ц а 10

Данные элементного анализа выделенных K⁺/Li⁺ солей

Образец	Найдено							Вычислено							ТГА (%) 25-300
	C	H	N	K	Li	W	Nb	C	H	N	K	Li	W	Nb	
A(a)	0,5	0,9	0,5	6,5	0,2	58,2	2,1	0,52	1,2	0,46	6,6	0,23	58,2	2,0	10,8
A(b)	0,3	0,9	0,3	8,1	0,2	58,5	1,3	0,28	1,1	0,28	8,0	0,16	58,8	1,1	10,5
A(c)	0,3	1,0	0,7	5,6	0,2	58,9	2,6	0,24	1,2	0,75	5,7	0,23	59,1	2,7	9,1
A(d)	0,6	1,3	0,5	6,5	0,2	59,3	1,8	0,50	1,0	0,52	6,4	0,23	59,5	1,9	10
A(e)	0,6	1,2	0,5	7,1	0,2	59,4	2,5	0,51	1,0	0,52	7,0	0,19	59,3	2,4	8,8

Экспериментальные условия для получения смешанных Nb / {P₈W₄₈} анионов, выделенных в виде NH₄⁺/Li⁺ солей

В	m(мг) Nb-Ox	Соотношение Nb-Ox / {P ₈ W ₄₈ }	V(мл) H ₂ O; pH	Формула продукта	Выход (мг)
a	0,082	8:1	5; 4,0	Li _{3,3} (NH ₄) ₂₉ H ₅ [(P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄)(NbO(C ₂ O ₄)(H ₂ O)) _{4,1} (C ₂ O ₄) _{3,4}]·57H ₂ O	0,132
b	0,046	4:1	5; 4,8	Li _{3,5} (NH ₄) ₃₀ H _{1,1} [(P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄)(NbO(H ₂ O)) _{2,8} (C ₂ O ₄) _{1,5}]·57,5H ₂ O	0,093
c	0,184	16:1	5; 2,5	Li ₃ (NH ₄) ₃₀ [(P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄)(NbO(H ₂ O)) ₅ (C ₂ O ₄) ₄]·59H ₂ O	0,220
d	0,082	8:1	2,5; 3,8	Li _{4,2} (NH ₄) ₃₁ H[(P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄)(NbO(H ₂ O)) _{3,6} (C ₂ O ₄) ₃]·64H ₂ O	0,172

Данные элементного анализа выделенных NH₄⁺/Li⁺ солей

Name	Найдено						Вычислено.						ТГА (%) 25-300
	C	H	N	Li	W	Nb	C	H	N	Li	W	Nb	
В(a)	0,3	1,7	2,8	0,18	61,3	2,6	0,4	1,68	2,83	0,17	61,6	2,7	13,0
В(b)	0,2	1,8	2,9	0,18	62,3	1,9	0,26	1,73	2,98	0,17	62,5	1,8	13,2
В(c)	0,6	1,6	2,9	0,12	60,1	3,1	0,66	1,71	2,87	0,14	60,3	3,2	14,5
В(d)	0,5	1,8	3,0	0,18	60,8	2,4	0,5	1,8	3,0	0,20	60,9	2,3	14,4

Синтез Na₂₂K₂[(W₁₄Se₂O₅₂)₃(Mo₂O₂(μ-S)₂(H₂O)₂)₆]·75H₂O (65): 5,0 г Na₂WO₄·2H₂O (15,15 ммоль) растворили в дистиллированной воде (20 мл), к полученному раствору добавили 0,25 г SeO₂ (2,25 ммоль) при интенсивном перемешивании (pH 8,4). pH понизили до 4,7, используя 4 М HCl. Молочно-белый осадок, который образуется локально при добавлении HCl, быстро растворяется при перемешивании. Полученный бесцветный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение еще 30 мин и добавили 1 г K_{2-x}(NMe₄)_x[I₂Mo₁₀O₁₀S₁₀(OH)₁₀(H₂O)₅]·20H₂O (0,416 ммоль Mo₁₀, 2,08 ммоль {Mo₂O₂S₂}²⁺ кластера). Жёлтое твёрдое вещество растворялось в течение нескольких минут, после чего pH понизили до 3,5 с помощью 4 М HCl. Полученный прозрачный красный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч и оставили упариваться в открытом стакане. Упаривание реакционной смеси даёт 1,81 г тёмно-красных кристаллов, которые выделили фильтрованием и перекристаллизовали в 0,1 М водном растворе NaCl (60 мл), получив через 10 дней хорошо сформированные призматические тёмно-красные кристаллы комплекса **65**. Кристаллы отфильтровали, промыли холодной водой, этанолом и эфиром. Выход 1,1 г (22%). ИК (KBr, см⁻¹): 1622(с), 951(ср), 889(сл), 831(с), 821(пл), 758(ос), 663(пл), 597(пл). Анализ: вычислено для Na₂₂K₂[(W₁₄Se₂O₅₂)₃(Mo₂O₂(μ-S)₂(H₂O)₂)₆]·75H₂O (M = 14570,7 г мол⁻¹): H, 1.20; K, 0.54; Mo, 7.90; Na, 3.47; S, 2.64; Se, 3.25; W, 52.99. Найдено: H, 1.15; K, 0.62; Mo, 8.00; Na, 3.63; S, 2.65; Se, 3.36; W, 51.95. EDS рассчитанные атомные соотношения для Na₂₂K₂[(W₁₄Se₂O₅₂)₃(Mo₂O₂(μ-S)₂(H₂O)₂)₆]·75H₂O (полученные): Mo/S 1.0 (1.1); W/Mo 3.5

(3.3); W/Se 7.0 (7.8); Mo/Se 2.0 (2.4); W/Na =1.90 (2.3). ТГА: потеря массы 10,7% (до 300°C) соответствует 75 молекулам воды (рассчитано 10,74%).

Синтез $\text{Na}_{37}\text{K}_3[(\text{W}_{16}\text{Se}_2\text{O}_{58}(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{W}_2\text{O}_5)_2(\text{W}_4\text{O}_{13})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{SeO}_3)_4)] \cdot 130\text{H}_2\text{O}$ (66): 5 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15,15 ммоль) и 0,25 г (2,25 ммоль) SeO_2 растворили в дистиллированной воде (20 мл, конечный pH 8,4). Затем pH раствора понизили до 4,7 с помощью 4 М HCl (около 5 мл) и полученный бесцветный раствор перемешивали при комнатной температуре еще в течение 30 мин. Затем добавили 0,76 г твёрдого $\text{K}_{2-x}(\text{NMe}_4)_x[\text{I}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (0,32 ммоль Mo_{10} , что дает 1,58 ммоль $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ кластеров). Жёлтое твёрдое вещество растворялось в течение нескольких минут, после чего pH понизили до 2,1 с помощью 4 М HCl. Прозрачный тёмно-красный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, а затем медленно упаривали на воздухе при комнатной температуре. Через 1 неделю формируется смесь тёмно-красных монокристаллов с коричневым порошком (1,1 г). Твёрдый продукт выделили и перекристаллизовали из водного раствора при pH 2,1, через 10 дней медленного упаривания на воздухе получены тёмно-красные кристаллы комплекса **65**. Выход: 0,53 г (10%). Кристаллы выделяли фильтрованием и сушили на воздухе. ИК (KBr, cm^{-1}): 1624(с), 956(ср), 889(ср), 831(ср), 750(ос), 600(пл), 501(ш). Анализ: вычислено для $\text{Na}_{37}\text{K}_3[(\text{W}_{16}\text{Se}_2\text{O}_{58}(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{W}_2\text{O}_5)_2(\text{W}_4\text{O}_{13})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{SeO}_3)_4)] \cdot 130\text{H}_2\text{O}$ ($M = 25122 \text{ г мол}^{-1}$): Н, 1.09; К, 0.47; Мо, 6.11 ; Na, 3.39; S, 2.04; Se, 3.77; W, 55.62. Найдено: Н, 1.15; К, 0.41; Мо, 5.64; Na, 3.02; S, 2.12; Se, 3.39; W, 56.28. EDS рассчитанные атомные соотношения для $\text{Na}_{37}\text{K}_3[(\text{W}_{16}\text{Se}_2\text{O}_{58}(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{W}_2\text{O}_5)_2(\text{W}_4\text{O}_{13})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{SeO}_3)_4)] \cdot 130\text{H}_2\text{O}$ (найденные): W/Mo 4.75 (4.53); Mo/S 1.00 (1.02); W/S 4.75 (4.60); Mo/Se 1.33 (1.66); W/Na 2.05 (2.17); Na/K 12.33 (12.35). ТГА: потеря массы 9,7% до 300°C соответствует 130 молекулам воды (рассчитано 9,74%).

Синтез $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6 @ (\gamma\text{-CD})_2] \text{Cl}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (67): 1,0 г (0,43 ммоль) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в 30 мл воды при нагревании (90°C) и перемешивании. После этого к раствору при перемешивании добавляли 3,3 г (1,29 ммоль) твёрдого $\gamma\text{-CD}$. Затем реакцию смесь охладили до комнатной температуры и оставили медленно упариваться на воздухе, что привело к образованию тёмно-зелёных кристаллов, которые отфильтровали под вакуумом и высушили на воздухе. Выход: 2,785 г. Анализ: вычислено для $\text{C}_96\text{H}_{212}\text{Cl}_{14}\text{Nb}_6\text{O}_{106}$: С, 28.0; Н, 5.2. Найдено: С, 28.0; Н, 5.0. ИК (KBr, cm^{-1}): 3410(с), 2926(с), 1641(ср), 1413(сл), 1332(сл), 1246(сл), 1157(ср), 1110(сл), 1080(ср), 1055(ср), 1024(с), 999(ср), 937(ср), 856(сл), 756(сл), 704(сл), 608(сл), 580(сл), 530(сл), 480(сл), 446(сл), 401(сл). EDS найдено Nb: Cl = 6.0: 13.8. ТГА: потеря массы 11,6% между 50 и 150°C ($-26 \text{ H}_2\text{O}$), вычислено 11,5%.

Синтез $[\text{Pb}_2(\mu_2\text{-DMF})_2(\text{DMF})_8(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$ (68) и $[\text{Pb}_2(\mu_2\text{-DMF})_2(\text{DMF})_8(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]\cdot\text{DMF}$ (69): 356 мг (0,11 ммоль) кремневольфрамовой кислоты растворили в 3,5 мл ДМФА, затем к полученному раствору добавили раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (73 мг, 0,22 ммоль) в 3 мл ДМФА. Медленная диффузия диэтилового эфира в полученную смесь приводит к образованию кристаллического осадка комплекса **68** (в течение 8-12 ч). Когда диффузия проходит быстрее (3 ч против 8-12 ч) или образец комплекса **68** хранится в маточном растворе несколько дней (обычно 4-5) образуются кристаллы комплекса **69**. Общий выход 80-83%. Анализ: рассчитано для комплекса **68**, %: С 9.0; Н 1.76; N 3.5; найдено, %: С 9.1; Н 1.80; N 3.6. ИК (КВr, cm^{-1}): 3448(сл), 2928(сп), 2810(сл), 1645(с), 1495(сп), 1434(сп), 1385(сп), 1250(сп), 1108(сп), 1060(сл), 1012(сп), 973(сп), 919(с), 884(сп), 794(с), 660(сп), 556(сл), 533(сп), 481(сл), 386(сп).

Синтез $[(\text{Pb}(\mu_2\text{-DMF})_3(\text{DMF})_6)(\text{Pb}(\text{DMF})_6)(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})]\cdot 0,5\text{DMF}\cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ (70): 200 мг (0,034 ммоль) $\text{TbA}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ растворили в 3 мл ДМФА, затем к полученному раствору добавили раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (34 мг, 102 ммоль) в 2 мл ДМФА. Медленная диффузия диэтилового эфира в полученную смесь приводит к образованию кристаллического осадка комплекса **70**. Выход 89%. Анализ: вычислено для комплекса **70** %: С, 8.6; Н, 1.73; N, 3.3; найдено, %: С, 8.5; Н, 1.69; N, 3.3. ИК (КВr, cm^{-1}): 3523(сл), 2929(сп), 2873(сп), 2812(сл), 1641(с), 1495(сп), 1434(сп), 1377(с), 1252(сп), 1091(с), 1020(сл), 958(с), 918(с), 786(с), 600(сп), 528(сп), 379(с).

Синтез $[\text{Bi}(\text{DMF})_8][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (71): 0,087 г (0,512 ммоль) AgNO_3 растворили в 5 мл ДМФА, полученный раствор прилили по каплям в раствор 0,101 г (0,171 ммоль) BiI_3 в 5 мл ДМФА. Спустя 20 минут AgI отфильтровали и полученный прозрачный раствор добавили по каплям к раствору 0,500 г (0,171 ммоль) $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл ДМФА. Затем реакционную смесь поместили в пары диэтилового эфира и спустя несколько дней выделили кристаллы комплекса **71**. Выход: 0,529 г (84%, в расчёте на BiI_3). ИК (ATR, cm^{-1}): 1649(с), 1623(ос), 1493(сп), 1433(сп), 1414(сп), 1385(с), 1254(сп), 1098(сп), 1076(с), 974(с), 891(сп), 724(с), 659(ос), 592(с). Анализ: рассчитано для $[\text{Bi}(\text{DMF})_8][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ С, Н, N (%): 7.9, 1.5, 3.0; найдено С, Н, N (%): 7.8, 1.5, 3.0.

Кристаллизация $\{\text{Bi}(\text{DMF})_n\}^{3+}$ с $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$: 0,085 г (0,5 ммоль) AgNO_3 растворили в 3 мл ДМФА, полученный раствор медленно добавили в раствор 0,098 г (0,166 ммоль) BiI_3 в 3 мл ДМФА. Спустя двадцать минут осадок AgI отфильтровали, а фильтрат крикапали к раствору 0,500 г (0,166 ммоль) $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 3 мл ДМФА. Медленная диффузия диэтилового эфира привела к образованию смеси бесцветных кристаллов (несколько типов тонких пластин, одну из которых удалось охарактеризовать с помощью РСА $[\text{Bi}(\text{DMF})_7(\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40})]\cdot 1,7\text{DMF}\cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ (**72**)). После выделения всего твёрдого материала и

его сушки на воздухе происходит трансформация продуктов с образованием комплекса $[\text{Bi}(\text{DMF})_8][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ (**73**), который по данным РФА является изотипным комплексу **71**. Выход **73** 0,430 г (70%). ИК (ATR, cm^{-1}): 1626(с), 1488(сл), 1423(ср), 1362(ср), 1247(сл), 1113(сл), 1058(сл), 1011(сл), 968(ср), 912(ос), 883(ср), 779(ос), 662(с). Анализ: вычислено для $[\text{Bi}(\text{DMF})_8][\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ С, Н, N (%): 8.6, 1.7, 3.4; найдено С, Н, N (%): 8.5, 1.8, 3.4.

Синтез $[\text{Zn}(\text{DMF})_6]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (74**).** К смеси 43 мг (0,32 ммоль) ZnCl_2 и 108 мг AgNO_3 (0,64 ммоль) добавили 3,5 мл ДМФА. После интенсивного перемешивания образующийся осадок AgCl отфильтровали; к полученному раствору добавили 500 мг (0,16 ммоль) $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 3 мл ДМФА. Медленная диффузия паров диэтилового эфира в полученную смесь приводит к образованию кристаллов **74**, пригодных для РСА. Выход 78%. ИК (KBr, cm^{-1}): 3483(сл), 2934(сл), 2814(сл), 1645(с), 1494(сл), 1433(ср), 1375(ср), 1253(сл), 1116(ср), 1060(сл), 1014(ср), 968(с), 918(с), 885(ср), 793(с), 681(сл), 534(ср), 384(ср).

Синтез $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_4][\text{Zn}(\text{DMF})_6]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 6\text{DMF}$ (75**).** К смеси 24 мг (0,17 ммоль) ZnCl_2 и 59 мг (0,35 ммоль) AgNO_3 добавили 3,5 мл ДМФА. После интенсивного перемешивания в течение 30 мин выпавший осадок AgCl отфильтровали; к полученному раствору добавили 520 мг (0,17 ммоль) $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 3 мл ДМФА. Медленная диффузия паров диэтилового эфира в полученную смесь приводит к образованию кристаллов **75**, пригодных для РСА. Выход 83% при расчёте на ZnCl_2 . ИК (KBr, cm^{-1}): 3466(сл), 2931(сл), 2891(сл), 2809(сл), 1651(с), 1495(сл), 1436(ср), 1418(сл), 1377(ср), 1254(сл), 1114(сл), 1080(с), 981(с), 896(с), 809(с), 685(сл), 595(сл), 511(ср).

Синтез $[\text{Pb}_2(\mu_2\text{-DMF})_3(\text{DMF})_8][\text{PW}_{11}\text{NbO}_{40}] \cdot \text{DMF}$ (76**):** 2 мл раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,048 г, 0,14 ммоль) в ДМФА медленно добавили к 5 мл раствора $(\text{TBA})_4[\text{PW}_{11}\text{NbO}_{40}]$ (0,217 г, 0,06 ммоль) в ДМФА. Полученный раствор поместили в пары эфира при 5°C . Через несколько дней бесцветные кристаллы комплекса **76** отфильтровали и высушили на воздухе. Выход 0,120 г. Анализ: рассчитано для **76** С, Н, N, Pb, W, Nb, P (%): 10.6, 2.1, 4.1, 10.2, 49.6, 2.3, 0.8; найдено С, Н, N (%): 10.4, 2.0, 3.9; EDS найдено Pb, W, Nb, P (%): 10.0, 50.2, 2.1, 0.6. ^{31}P MAS ЯМР (15 кГц, δ): -14.0 м.д. ИК (ATR, cm^{-1}): 2960(ср), 2932(сл), 2872(сл), 1659(с), 1480(сл), 1470(сл), 1382(сл), 1251(сл), 1159(сл), 1080(сл), 1065(с), 9629(с), 940(сл), 881(с), 791(с).

Глава II. Гексаниобаты и гексатанталаты: получение, особенности строения и структурные трансформации

2.1. Общие замечания о синтезе гексаметаллатов

В литературе синтез солей гексаниобата и гексатанталата со щелочными металлами описывается довольно кратко. Например, в работе Флинна и Стаки 1969 г. [53] синтез $K_7[HNb_6O_{19}] \cdot 13H_2O$ описан как простое сплавление оксида ниобия и гидроксида калия без указания загрузок и температуры синтеза. Синтез калиевой соли гексатанталата по той же методике был описан более детально в 1997 г. Пикардом и Хартлем [66]. Действительно, как было показано в наших экспериментах, при температуре 400-450°C в избытке щёлочи (1:10 и выше) синтез идёт со 100% выходом и может служить для наработки больших количеств этой соли. При этом исследователи обращают внимание на большую склонность к образованию смешанных Na^+/K^+ солей и предупреждают от работы в стеклянной посуде и с загрязнённым натрием КОН. Поскольку растворимость натриевых солей ПОМ ниобия и тантала ниже, чем калиевых, то впервые натриевая соль $Na_7[HNb_6O_{19}] \cdot 15H_2O$ была получена именно из раствора калиевой соли при добавлении большого избытка ацетата натрия [53]. Её структура была определена А. Гойфоном спустя 10 лет [67]. Структура натриевой соли гексатанталата была опубликована в работе М. Найман и сотр. в 2007 г, в которой соль $Na_8[Ta_6O_{19}] \cdot 15H_2O$ была получена из $Rb_3[TaO_8]$ и $NaVO_3$ с долгой очисткой от катионов рубидия [3]. В связи с этим было необходимо разработать прямой метод синтеза, основанный на малой растворимости натриевых солей гексаметаллатов.

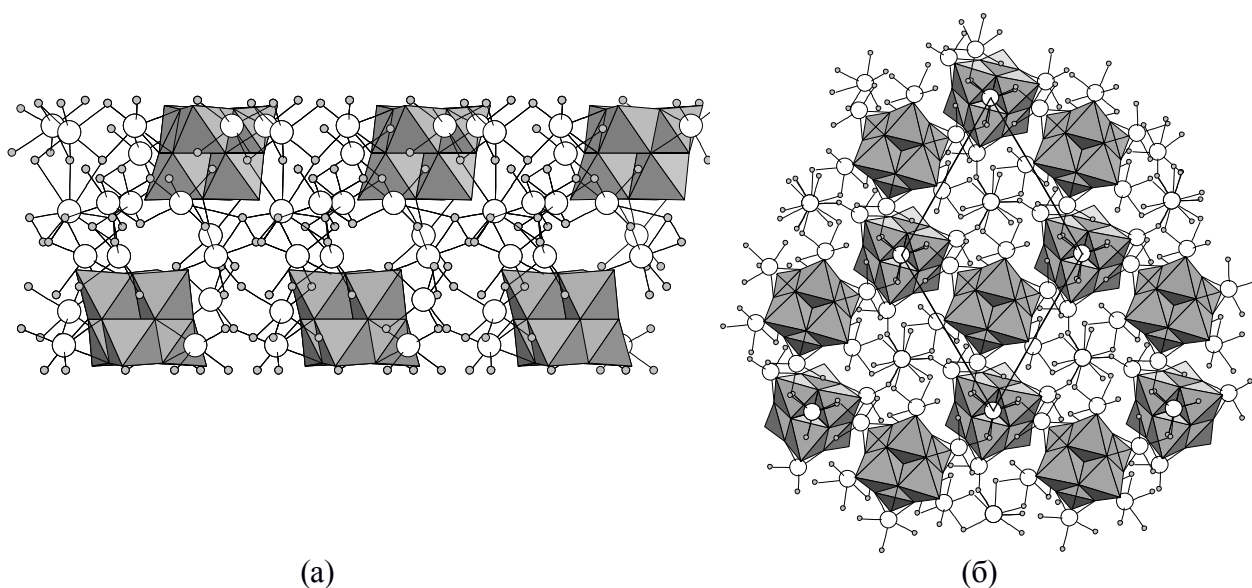
Взаимодействие оксида тантала и расплава гидроксида натрия проводили в мольном отношении 1:19, аналогично описанному в литературе [31,68,69]. Следует отметить, что при других соотношениях щелочной металл:тантал образуются фазы иного состава и строения. Недостаток щелочного металла ($Na:Ta = 3$) приводит к образованию не содержащего анионов $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ соединения $Na_5[TaO_5]$ [70], тогда как при большом избытке щелочного металла и высоких температурах образуется перовскитоподобный $NaTaO_3$ [71–73]. Полученная таким образом натриевая соль $Na_8[Ta_6O_{19}] \cdot 24,5H_2O$ (**1**) [74] дополняет ряд известных к настоящему моменту структур оксоцентрированных изополианионов $A_xB_y[Ta_6O_{19}] \cdot nH_2O$, где А и В = Na, K, Rb, Cs. Все эти соли содержат в своем составе изополианион $[Ta_6O_{19}]^{8-}$, геометрические характеристики которого в известных структурах близки (табл. 13). Натриевая соль - единственный представитель структур слоистого типа в этом ряду, что, по-видимому, обусловлено значительно большим, чем в остальных структурах, гидратным числом. Ковалентно связанные слои в кристаллической структуре **1** состоят из двух параллельных уровней изополи-

анионов $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, "проложенных" катионами натрия, которые координируют и атомы кислорода изополианионов, и сольватные молекулы воды как между, так и внутри уровней (рис. 1). Образованные катионами натрия искаженные октаэдры NaO_6 стыкуются в слое по вершинам, рёбрам и граням. Слои накладываются друг на друга со смещением во избежание контакта одноименно зараженных частиц и связаны между собой системой водородных связей $\text{Ta-O}(\text{H}_2)\dots\text{O}(\text{H}_2)\text{-Na}$. Толщина слоя составляет приблизительно $13,3 \text{ \AA}$, причём межслоевое расстояние значительно меньше и равно длине водородной связи $2,64\text{-}2,75 \text{ \AA}$. При этом упаковка изополианионов остаётся достаточно равномерной, т.к. расстояние между двумя уровнями расположения анионов в слое, отвечающее расстоянию между гранями октаэдров NaO_6 ($\sim 3,3\text{-}3,4 \text{ \AA}$), сопоставимо с расстоянием между слоями. Топология упаковок изополианионов в структурах $\text{A}_x\text{B}_y[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [66,75] показывает тенденцию к образованию мотивов, характерных для плотных упаковок (табл. 13), независимо от содержания кристаллизационной воды. Интересно, что для пар $\text{Cs}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$ и $\text{Cs}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ГЦК мотив упаковки изополианионов остается неизменным при увеличении размеров катионов от A^+ до $\text{A}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, $n=7\text{-}10$. Для меньших по размеру Na^+ и K^+ тенденция к плотнейшим упаковкам ослабевает, несмотря на достаточно большой размер $[\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. Тем не менее, в структуре $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ топология анионной подрешетки соответствует четырехслойной плотнейшей упаковке (зк) (рис. 2). Гидрат $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ сохраняет свой состав в течение длительного времени, что позволяет использовать его в качестве удобного исходного соединения для изучения химии полиоксотанталатов.

Некоторые характеристики известных структур состава

 $A_xB_y[Ta_6O_{19}] \cdot nH_2O$, где $x=7, 8$; $y=0, 1$; $n=0-24,5$

Соединение	пр.гр.	Размерность структуры	Ta – μ_6 -O, Å	Ta – μ_2 -O, Å	Ta – O _{H2O} , Å	Мотив упаковки изополианионов	Ссылка
1	$P6_3$	Слоистая	2,348(4)- 2,388(4)	1,967(4)- 2,000(3)	1,787(4)- 1,816(4)	Четырехслойная плотнейшая упаковка	Данная работа
NaK ₇ [Ta ₆ O ₁₉]·14H ₂ O	$P2_1$	Каркасная	2,31-2,43	1,91-2,09	1,80-1,83	ОЦК	[66]
K ₈ [Ta ₆ O ₁₉]·16H ₂ O	Ia^*	Каркасная	2,31-2,44	1,86-2,08	1,78-1,85	Гексагональная примитивная	[66]
Rb ₈ [Ta ₆ O ₁₉]·4H ₂ O	$C2/c$	Каркасная	2,29-2,32	1,95-1,97	1,74-1,78	ГЦК	[75]
Rb ₈ [Ta ₆ O ₁₉]·14H ₂ O	$P2_1/n$	Каркасная	2,32-2,39	1,80-1,83	1,95-2,00	ГЦК	[75]
Cs ₈ [Ta ₆ O ₁₉]·14H ₂ O	$P2_1/n$	Каркасная	2,32-2,38	1,79-1,84	1,95-2,00	ГЦК	[75]
Cs ₈ [Ta ₆ O ₁₉]	$I4/m$	Каркасная	2,34-2,37	1,96-2,01	1,79-1,80	ГЦК	[75]

* нестандартная установка пр.гр. Cc приведена в соответствии с оригинальной работой.Рис. 1. Вид слоя в кристаллической структуре Na₈[Ta₆O₁₉]·24,5H₂O вдоль оси b (а) и c (б).

Анионы приведены в виде координационных полиэдров, белыми и серыми шарами показаны соответственно катионы натрия и атомы кислорода молекул воды. Водородные связи не показаны.

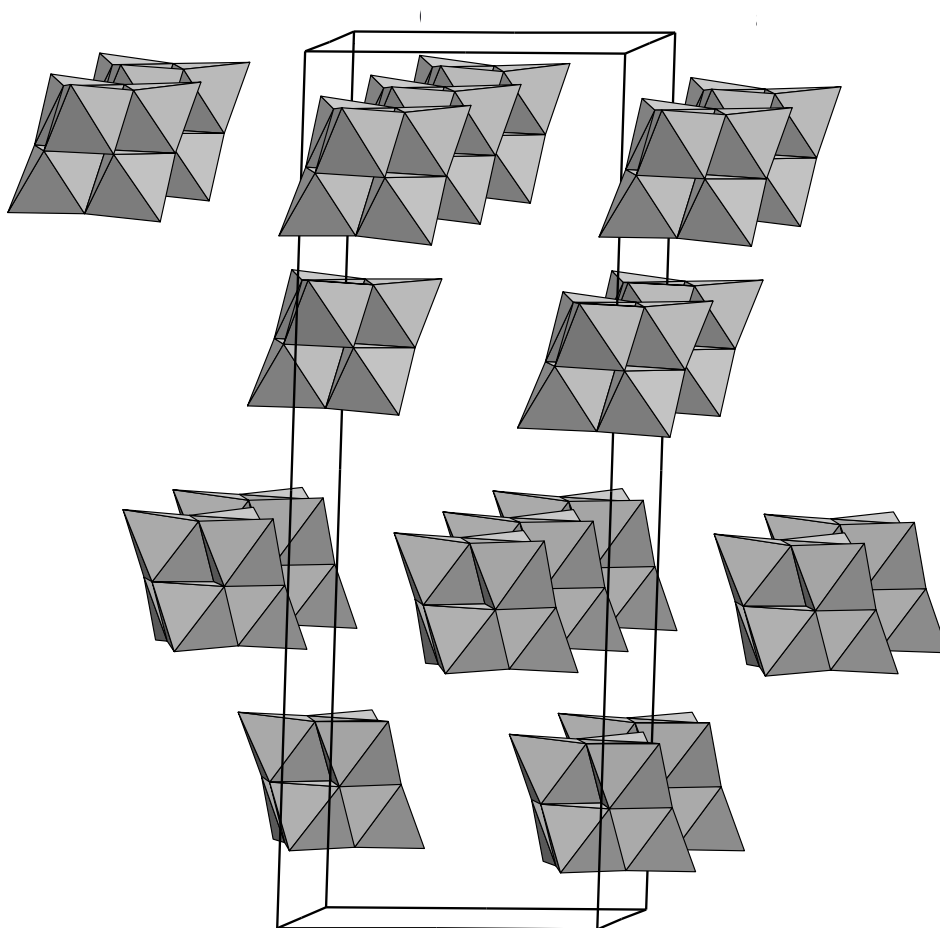


Рис. 2. Мотив четырёхслойной плотнейшей упаковки для анионной подрешетки **1**.

Анионы $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ представлены комбинацией координационных полиэдров вокруг атомов тантала.

Спустя год после публикации нашей работы, посвящённой синтезу $Na_8[Ta_6O_{19}] \cdot 24,5H_2O$, С. Бритвин с коллегами сообщил о синтезе $Na_8[Ta_6O_{19}] \cdot 26H_2O$ [76], при гидролизе $H_2[TaF_7]$ гидроксидом натрия.

Стоит отметить важную особенность синтеза гексаметаллатов через сплавление соответствующего оксида и гидроксида щелочного металла: качество предоставляемого сырья под коммерческой маркой "пятиокись ниобия/тантала" или "ниобиевая/танталовая кислота", которое может существенно влиять на чистоту и выход продукта. Приведём примеры из нашей практики. Советский оксид тантала марки "ч" имел синеватую окраску и после проведения синтеза давал синюю окраску промывных вод, но, к сожалению, выделить и охарактеризовать эти побочные продукты не удалось. Современные образцы оксида тантала загрязнены хлоридом аммония (!), поэтому смешивать такой оксид с гидроксидами металлов необходимо в вытяжном шкафу. Современные же образцы оксида ниобия имеют довольно яркую жёлтую (!) окраску, что не может не наводить на мысли о наличии примесей, например, железа. Дей-

ствительно, после сплавления такого оксида со щелочами и кристаллизации маточный раствор всегда имеет жёлтую или даже зелёную окраску. Однако при добавлении роданида никакого изменения окраски раствора не наблюдалось. В связи с этим были предприняты попытки кристаллизации жёлтого продукта из маточного раствора после выделения гексаниобата натрия. Упаривание привело к образованию смеси бесцветных (гексаниобат натрия и карбонат натрия) и жёлтых кристаллов, состав и строение последних были определены методом РСА. В кристаллической структуре присутствует анион $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, однако тепловые эллипсоиды двух "внутренних" (т.е., не имеющих терминальных оксидных лигандов) атомов металла заметно больше этих параметров для остальных атомов. Это однозначно указывало присутствие во внутренних позициях более легкого гетероатома (Fe?) (рис. 3). Действительно, метод EDS показал наличие железа. Поскольку в сильнощелочной среде Fe^{II} не существует, то полученный нами комплекс должен отвечать формуле $\text{Na}_8[\text{Nb}_9\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{28}]\cdot 34\text{H}_2\text{O}$. Этот же анион уже был описан нашими американскими коллегами в виде $(\text{TMA})_6[\text{H}_2\text{Nb}_9\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{28}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [77], но был синтезирован при выдерживании смеси гидратированного оксида ниобия, K_2FeO_4 и $\text{NMe}_4\text{OH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 100°C в течение двух дней. В его структуре атом железа разупорядочен аналогичным образом.

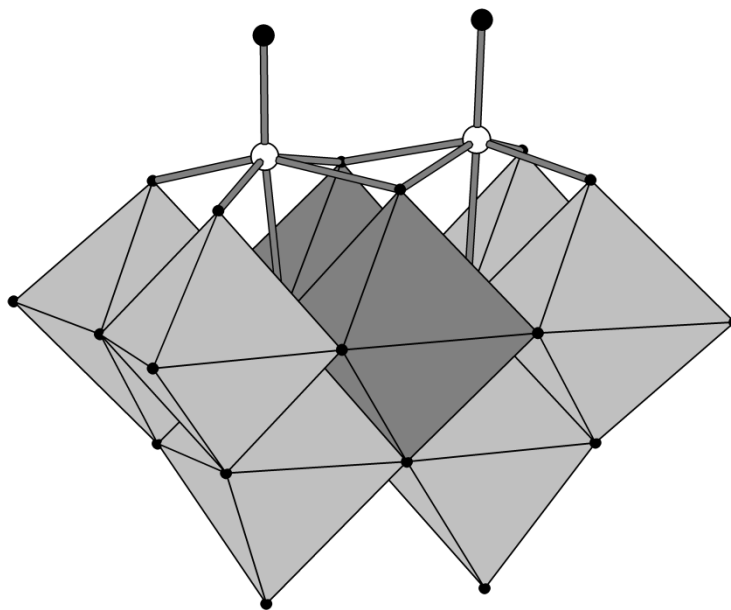


Рис. 3. Строение аниона $[\text{Nb}_9\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{28}]^{8-}$ в кристаллической структуре $\text{Na}_8[\text{Nb}_9\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{28}]\cdot 34\text{H}_2\text{O}$.

В связи с высокой плотностью заряда (отношение заряда аниона к числу неводородных атомов в ПОМ) гексаниобат обладает выраженной склонностью к протонированию. При растворении любой соли гексаниобата в чистой воде рН миллимолярных растворов возрастает до 12 за счёт протонирования ПОМ молекулами воды и одновременного высвобождения гид-

роксид-ионов, что говорит о высокой основности аниона. В растворах калиевой соли гексаниобат присутствует в виде $[\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{5-}$ (pH 8), $[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ (pH 10), $[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]^{7-}$ (pH 12) и $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ (pH 14) [78]. Для гексатанталата зафиксированы $[\text{HTa}_6\text{O}_{19}]^{7-}$, $[\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ и $[\text{H}_3\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{5-}$ [79]. В растворе NBu_4OH этот анион присутствует в виде $[\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ [35].

В структуре описанного ранее $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [67] имеется четыре независимые позиции катионов натрия (рис. 4), три из которых имеют непосредственную координацию к гексаниобату. В структуре выделенной нами натриевой соли дважды протонированного гексаниобата состава $\text{Na}_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (2) имеется несколько особенностей [80]. Основной структурной единицей является димер $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19})\}_2^{10-}$ (рис. 5), в котором каждый катион натрия координирован тремя кислородными лигандами треугольной грани $\{\text{Nb}_3\text{O}_3\}$ аниона Линдквиста и тремя молекулами кристаллизационной воды. Две из них выполняют мостиковую функцию, связывая катионы натрия, а третья является терминальной. Относительно оси $\text{Na} \dots \text{Na}$ гексаниобат-анионы находятся в транс-ориентации (рис. 5). Образование таких димерных структур ранее наблюдалось только в случае катиона лития в структуре $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15,5\text{H}_2\text{O}$, причём анионы находились в цис-ориентации относительно оси $\text{Li} \dots \text{Li}$ [81]. Ещё одной особенностью является двойное протонирование аниона $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, причём позиции обеих гидроксогрупп можно легко локализовать, проанализировав расстояния Nb-O и ближайшее окружение мостиковых оксидных лигандов. Типичная длина связи Nb=O составляет 1,7-1,9 Å, в то время как её удлинение до расстояния, превышающего 2,0 Å, свидетельствует о протонировании с образованием фрагмента Nb-OH. Соответственно, в структуре комплекса $\text{Na}_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ длины связей M-O в предполагаемых местах протонирования равны: $d(\text{Nb}1\text{-O}13) = 2,152(3)$; $d(\text{Nb}4\text{-O}13) = 2,126(3)$; $d(\text{Nb}2\text{-O}14) = 2,140(3)$; $d(\text{Nb}4\text{-O}14) = 2,129(3)$ Å. Кроме того, протонирование вызывает появление дополнительных укороченных контактов с молекулами кристаллизационной воды или соседними анионами: $d(\text{O}13\text{-O}20) = 2,683(3)$; $d(\text{O}14\text{-O}12) = 2,783(3)$ Å. Более того, удалось локализовать оба протона напрямую из данных РСА-эксперимента. Подобные укороченные контакты между протонированными гексаанионами $[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ наблюдались в структурах $\text{Cs}_6[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_6[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [82]. Недавно удалось показать существование таких димеров из протонированных анионов Линдквиста в растворе методом малоуглового рассеяния [83]. Стоит отметить, что в случае однократного протонирования гексаниобата натрия или калия локализовать положение гидроксогруппы напрямую не удаётся, но такие соединения подробно изучены методом ^1H ЯМР-спектроскопии [84]. Образование водородных связей между соседними димерами $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19})\}_2^{10-}$ приводит к возникновению бесконечных анионных цепочек в кри-

сталлографическом направлении [100]. Ещё одной особенностью полученной структуры является отсутствие координации дополнительных катионов натрия к высокозарядному аниону $[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{6-}$, что является крайне нетипичным для химии полиоксониобатов и танталатов. Для сравнения, в структуре соли $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ анион окружён шестью катионами Na^+ .

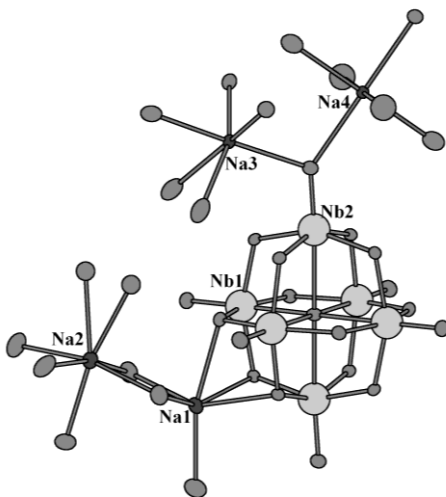


Рис. 4. Независимые позиции катионов натрия в кристаллической структуре $\text{Na}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

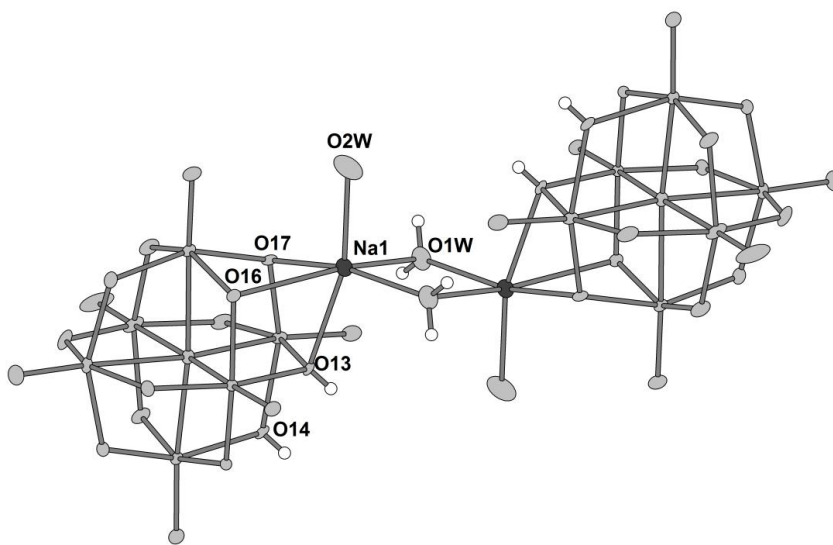


Рис. 5. Строение димера $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19})\}_2^{10-}$ в кристаллической структуре комплекса $\text{Na}_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$.

В кристаллической структуре $\text{Na}_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2]\cdot 46\text{H}_2\text{O}$ катионы объединяются в бесконечные цепочечные структуры за счёт мостиковых молекул кристаллизационной воды, которые связаны с анионными цепочками только посредством водородных связей.

В некоторых работах упоминается о гидрате $\text{Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [85,86] без какой-либо структурной характеристики; скорее всего, реальный продукт соответствует довольно стабильному гидрату $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Нами было обнаружено, что подщелачивание горячего раствора $\text{K}_9\text{Na}_2[\text{HMn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]\cdot 18.5\text{H}_2\text{O}$ [87] приводит к распаду этого комплекса с образованием $\text{Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (3) [88]. Этот комплекс является первой полностью замещённой натриевой солью гексаниобата. Он кристаллизуется в тригональной сингонии (*R*-3) с очень большим параметром *c* (94.3178 (74) Å), близким к утроенному значению параметра *c* (31,4305(7) Å) для натриевой соли гексатанталата $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ (*P*63) [74]. Также параметры *a* довольно близки (12,4002(9) в гексаниобате и 12,3622(2) Å в гексатанталате), что даёт нам основание описывать эти структуры как политипы. В 2012 г. С. Бритвин и др. описали политипы 2H и 6R $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, с параметром *c* = 94,6 Å в 6R [76]. Следовательно, мы можем классифицировать нашу структуру $\text{Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ как политип 6R. Причиной возникновения политипизма является объединение сольватированных катионов натрия и анионов гексаметаллата в независимые слои, связанные только водородными связями (рис. 6). Ситуация аналогична хорошо известному политипизму слоистых гидроксидов металлов, таких как $\text{Zn}(\text{OH})_2$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$. В кристаллической структуре 6R- $\text{Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ имеется шесть типов независимых слоев. Каждый слой состоит из двух типов $\text{Na}^+ / [\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ассоциатов (рис. 7), первый содержит 6 катионов натрия на гексаниобат ($\{\text{Na}_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$), а второй имеет только 4 катиона натрия ($\{\text{Na}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$). В ассоциате $\{\text{Na}_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$ катионы Na^+ координируются к гексаниобат-анионам двумя способами - три к $\{\text{Nb}_3\text{O}_3\}$ граням, что является типичным для координации гетерометаллов или металлоорганических фрагментов [89,90] и три к μ_2 -мостиковым оксолигандам. В случае $\{\text{Na}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$ четыре катиона натрия координируются к четырём $\{\text{Nb}_3\text{O}_3\}$ гранями гексаниобат-аниона и занимают вершины тетраэдра. В структуре $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ассоциаты $\text{Na}^+ / [\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ также присутствуют (только один тип, десять $\text{Na}^+ - \text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ контактов), при этом есть два типа координации Na^+ (рис. 4). Первый из них также связан с $\{\text{Nb}_3\text{O}_3\}$ гранями (2 контакта), а второй включает терминальные, а не мостиковые оксолиганды (8 контактов).

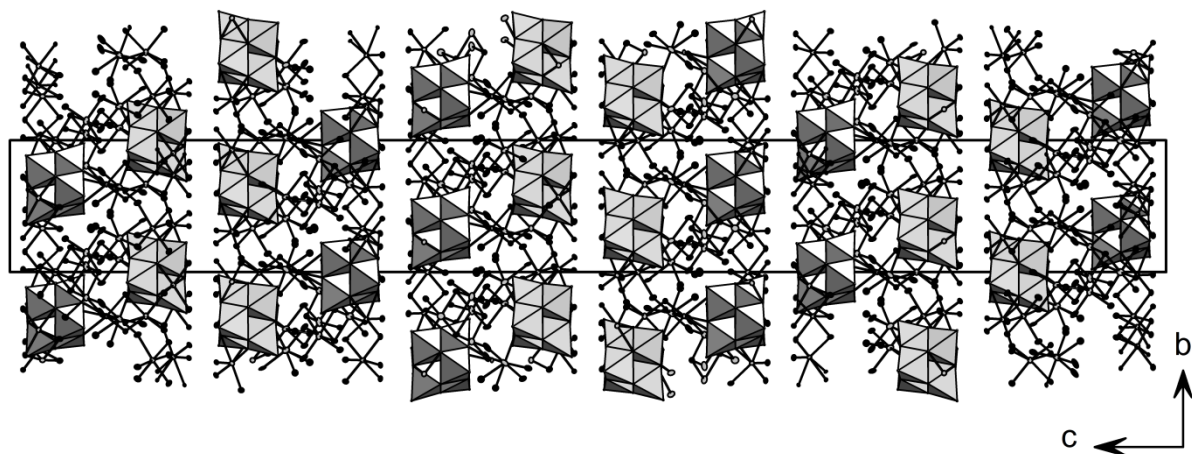


Рис. 6. Независимые слои, состоящие из сольватированных катионов и гексаниобат-анионов в кристаллической структуре $6R\text{-Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$.

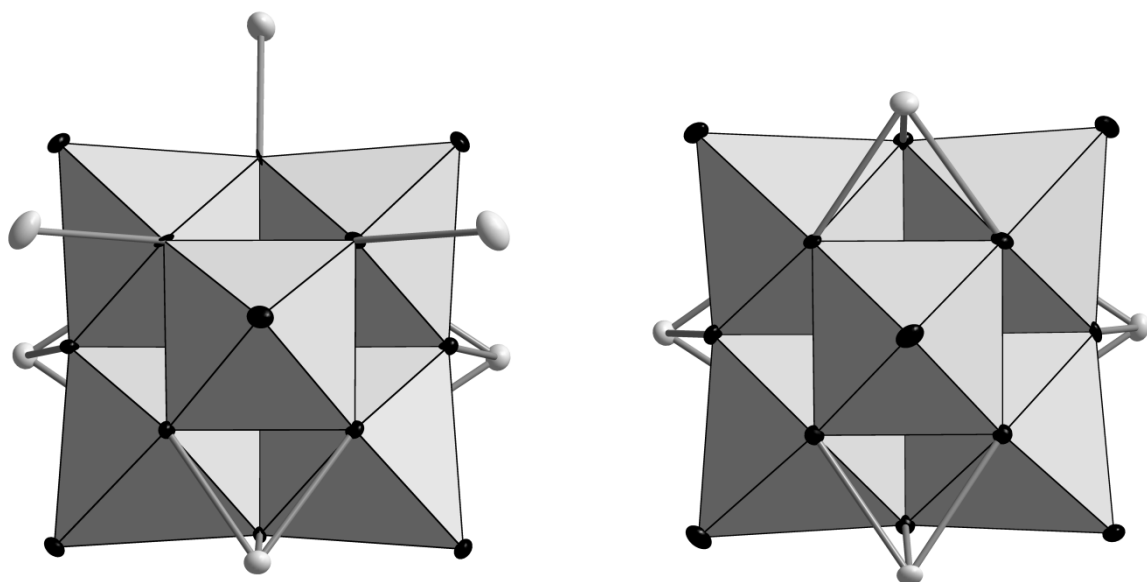


Рис. 7. Два типа $\text{Na}^+ / [\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ассоциатов в кристаллической структуре $6R\text{-Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, можно предположить, что протонирование гексаниобатов блокирует образование взаимодействий $\mu_2\text{-O}\dots\text{Na}^+$. Гидрат $6R\text{-Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ нестабилен на воздухе и быстро превращается в очень стабильную фазу $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Именно по этой причине, по-видимому, о структуре этого комплекса до нашей работы не упоминалось. Наши попытки синтезировать его непосредственно путём добавления большего количества NaOH к раствору $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ привели к образованию белого кристаллического осадка, который является смесью $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ и карбоната натрия, согласно данным РФА. Это ещё один пример тонких различий между химией полиоксокомплексов ниобия и тантала: полностью замещённая натриевая соль гексатанталата заметно более стабильна, чем её ниобиевый аналог.

2.2. Использование гексаниобата для построения более сложных структур. Реакции замещения и структурные перестройки

2.2.1. Взаимодействие гексаниобат-аниона с теллуровой кислотой

Исходя из особенностей строения анионов Линдквиста, можно представить себе существование гетерометаллических производных, в которых по меньшей мере один из атомов ниобия замещён на другой элемент в октаэдрической координации. На практике речь идёт о замене фрагмента $\{\text{Nb}=\text{O}\}^{3+}$ на эквивалентный, не обязательно изозарядный, фрагмент, например, $\{\text{Te}-\text{OH}\}^{5+}$. Возможность образования теллурамещённого аниона Линдквиста $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ была впервые показана проф. У. Кейси и соавторами при растворении $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot x\text{H}_2\text{O}$ в метанольном растворе Me_4NOH в присутствии H_6TeO_6 в жёстких условиях [91]. Это наблюдение открывает прекрасные возможности для модификации гексаниобата. Наше исследование в этом направлении проводилось параллельно работам Кейси, но результаты были опубликованы позже [92]. Мы показали методом ^{125}Te ЯМР, что реакция H_6TeO_6 с гексаниобатом в воде в относительно мягких условиях количественно приводит к $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$. В течение нескольких часов сигнал от H_6TeO_6 исчезает, а сигнал теллуropентаниобата $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ при 756 м.д. (25°C) постепенно возрастает. Химический сдвиг (ХС) ^{125}Te ЯМР для калиевой соли $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ изменяется в зависимости от температуры. Такое поведение свидетельствует о наличии сильной водородной связи между растворителем (водой) и терминальной ОН-группой $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$. Мы также наблюдали единственный сигнал (763 м.д.) в ^{125}Te ЯМР-спектре при 100°C для натриевой соли теллуropентаниобата, которая весьма ограниченно растворима и даёт достаточную для записи спектра ЯМР концентрацию только выше 100°C . Значение ХС ^{125}Te для натриевой соли лежит на

прямой графика зависимости ХС от температуры для калиевой соли, что означает присутствие в обоих случаях (для Na^+ и K^+) одного и того же монозамещенного аниона $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$, который оказывается единственным теллурсодержащим продуктом. Масс-спектр (ESI-MS) показывает серию пиков с общей формулой $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18} + 3\text{cat}]^{3-}$, $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18} + 4\text{cat}]^{2-}$ и $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18} + 5\text{cat}]^{-}$ (cat = комбинации H^+ и Na^+ (для натриевой соли) или H^+ и K^+ (для калиевой)), что подтверждает присутствие только монозамещенного аниона $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ в растворе.

Для растворенной в воде H_6TeO_6 ХС ^{125}Te составляет 713 м.д. (от $\delta(\text{Me}_2\text{Te}) = 0$ м.д.), тогда как координация теллурата к металлу приводит к умеренным высокочастотным сдвигам, как показано для $[\text{M}(\text{TeO}_4(\text{OH})_2)_2]^{5-}$ ($\text{M} = \text{Cu}$, $\delta = 774,5$; $\text{M} = \text{Ag}$, $\delta = 774$; $\text{M} = \text{Au}$, $\delta = 753$) [93,94]. Биядерный оксо-гидроксо комплекс теллура $[\text{Te}_2(\mu_2\text{-O})\text{O}_4(\text{OH})_4]^{4-}$ имеет химический сдвиг 710 м.д. [95–97]. ^{125}Te MAS ЯМР для твёрдого образца $(\text{Me}_4\text{N})_5[\text{H}(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ даёт сигнал при 754 м.д. с асимметричными сателлитами [91]. Из реакционной смеси после взаимодействия H_6TeO_6 с гексаниобатом натрия удалось выделить пригодные для РСА монокристаллы. Полученные данные свидетельствуют о почти идентичных элементарных ячейках натриевой соли теллуropентаниобата $\text{Na}_6[(\text{OH})\text{TeNb}_6\text{O}_{18}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (**4**, **Nb₅Te**) и $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (**Nb₆**). Однако тщательное изучение ИК-спектров выявляет различия в частотах колебаний, характерных для анионов Линдквиста, которые чётко отражают различия в симметрии соответствующих шестиядерных анионов. В случае реакции теллуровой кислоты с калиевой солью $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ добавление ацетона к реакционному раствору давало смесь небольших количеств бесцветного кристаллического продукта **5** и бесцветной суспензии, которая затвердевала после растирания с ацетоном в очень твёрдую аморфную массу. Предположительно, кристаллизация небольшого количества смешанной соли **5** из этого раствора обусловлена выщелачиванием катионов натрия из стекла в щелочной среде. Капиллярный электрофорез (КЭ) даёт возможность разделить заряженные частицы в растворе из-за различий в электрофоретической подвижности. Большой эффективный заряд и относительно небольшой размер сольватированного иона увеличивают скорость диффузии в электрическом поле внутри капилляра, заполненного электролитом. Для $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ электрофореграмма показывает один пик с временем удерживания 9,6 мин, что сопоставимо с $[\text{W}_4\text{V}_2\text{O}_{19}]^{4-}$ [98]. Были рассчитаны значения соответствующих электрофоретических подвижностей. Первоначально оценка была основана на предположении, что $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ при $\text{pH} = 12$ существует в растворе в виде $[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]^{7-}$ [78]. Поскольку значение pH для **4** также близко к 12, можно предположить протонирование аниона с образованием $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$, при этом электрофореграмма даёт один пик с временем удержива-

ния 10 мин (рис. 8). Далее были рассчитаны электрофоретические подвижности и радиусы для монопротонированных 7- и 6- зарядных анионов из следующих предположений: вязкость электролита принималась равной вязкости чистой воды (10^{-3} Па·с); гидродинамические радиусы анионных форм были рассчитаны по наблюдаемым временам миграции (t_i) после коррекции скорости электроосмотического потока, полной длины капилляра (L_{Σ}), эффективной длины капилляра (длина от капиллярного входа до детекторного окна, L_{eff}) и напряжения (U).

Значение электрофоретической подвижности (μ) рассчитывалось из экспериментальных данных [99]:

$$\mu_i = \frac{L_{eff} L_{\Sigma}}{t_i U}$$

Кроме того, оно может быть получено и из физических параметров системы:

$$\mu_i = \frac{z_i F}{6 \pi \eta r_i N_A}$$

где z_i – эффективный заряд молекулы, F – константа Фарадея, η – вязкость электролита, r_i – гидродинамический радиус молекулы, N_A – константа Авогадро.

Комбинация этих уравнений даёт следующее выражение для расчёта радиуса частицы:

$$r_i = \frac{z F t_i U}{6 \pi \eta \mu_i L_{\Sigma} L_{eff} N_A}$$

которое и было использовано для расчётов радиусов частиц, отвечающих пикам $[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]^{7-}$ и $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$. Результаты представлены в табл. 14.

Т а б л и ц а 14

Электрофоретические подвижности, радиусы гидратированных частиц и относительные радиусы $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ (Nb_6) и $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ (Nb_5Te) в боратном буфере (pH 9,2) при разной степени протонирования

Форма (заряд)	Электрофоретическая подвижность, $\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	Радиус гидратированной частицы, Å
$\text{Nb}_5\text{Te}(2-)$	$2,72 \cdot 10^{-8}$	6,46
$\text{Nb}_6(2-)$	$2,63 \cdot 10^{-8}$	6,26
$\text{Nb}_5\text{Te}(6-)$	$2,72 \cdot 10^{-8}$	19,38
$\text{Nb}_6(7-)$	$2,63 \cdot 10^{-8}$	21,90

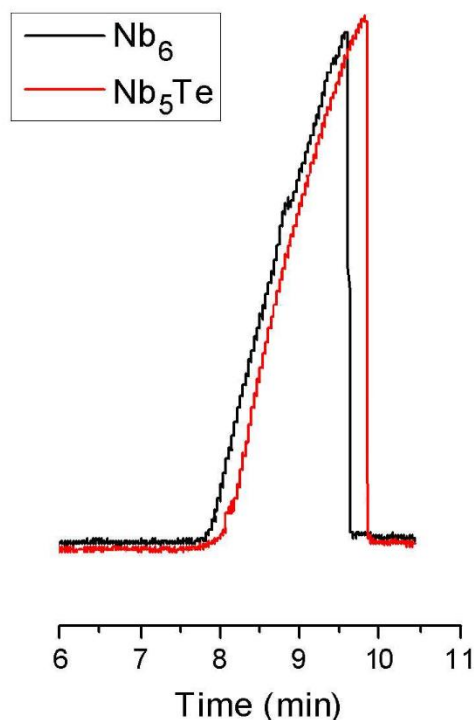


Рис. 8. Электрофореграммы растворов $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Nb_6) и $\text{Na}_6[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Nb_5Te).

Ясно, что для заряда 6– в случае **4** и 7– для гексаниобата получены нереалистично большие радиусы, соответственно 19,4 и 21,9 Å, что намного превышает величины, найденные для $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ по данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) (около 4 Å) [83]. Только в предположении гораздо меньшего заряда, например, 2–, получаются разумные значения, близкие к 6 Å. Однако мы не можем предполагать такую высокую степень протонирования в основном растворе, даже несмотря на то, что в ESI-MS обнаружены формы с высокой долей протонирования, поскольку степень протонирования в условиях ионизации ESI-MS может быть выше. Следовательно, на основании данных группы М. Найман [83] логично предположить высокую степень контактного ионного спаривания в 0,1 М $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который использовался в качестве электролита для КЭ. В этих условиях, когда $C(\text{Na}^+) \gg C([\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-})$, могут формироваться прочные контактные ионные пары с низким суммарным зарядом, такие как $[\text{Na}_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, что снижает эффективный отрицательный заряд аниона. То же самое относится к **4**, однако здесь заряд свободного иона составляет всего 6–, что делает его менее основным и менее подверженным образованию плотно удерживаемых ионных пар с Na^+ , что отражается в более высоком гидродинамическом радиусе и немного большем времени удерживания (теллуратопентаниобат мигрирует после гексаниобата в КЭ). Важно подчеркнуть, что наши исследования методом КЭ независимо подтверждают

сильное контактное ионное спаривание в растворе, ранее обнаруженное на основе исследований методом SAXS [83], а также согласуются с наличием детектируемых сигналов от ассоциатов в ESI-MS.

Первые эксперименты в области КЭ были осложнены низкой воспроизводимостью величин времён удерживания, что было вызвано изменением внутренней поверхности капилляра за счёт адсорбции полиоксониобатов. Это проблема была решена путём последовательной промывки капилляра 0,1 М HCl в течение 4 мин, деионизованной водой в течение 2 мин, 0,1 М NaOH в течение 4 мин, снова деионизованной водой в течение 4 мин и, наконец, электролитом в течение 5 мин после каждого эксперимента. УФ-спектры для **Nb₆** и **Nb₅Te** очень похожи, за исключением того факта, что максимум для **4** более интенсивный и смещён в сторону больших длин волн (240 против 230 нм). Это согласуется с данными Кейси [91]. Согласно расчётам, эта полоса поглощения отвечает переходу (μ_2 -O) $\rightarrow \pi^*$ (Nb-O) [100] и, следовательно, чувствительна к замене Nb на Te.

Калийную соль теллурупентаниобата выделяли путём добавления ацетона к реакционной смеси. Уже через несколько минут наблюдается появление бесцветных кристаллов $K_6Na[Nb_{5,5}\{Te(OH)\}_{0,5}O_{18,5}] \cdot 26H_2O$ (**5**). Этот комплекс кристаллизуется в пространственной группе *P*-1 и имеет две независимые $\{M_6O_{19}\}$ -единицы (по три независимых атома ниобия на единицу). Реакция теллуровой кислоты с гексаниобатом натрия приводит к кристаллизации чистой соли теллурупентаниобата состава $Na_6[(OH)TeNb_6O_{18}] \cdot 15H_2O$ (**4**), которая кристаллизуется в группе *Pnnm* с параметрами ячейки: $a = 12,1882(4)$, $b = 12,7467(4)$, $c = 10,0066(2)$ Å, изотипная соль $Na_7[HNb_6O_{19}] \cdot 15H_2O$ имеет следующие параметры: $a = 10,072(2)$, $b = 12,148(1)$, $c = 12,722(1)$ Å [67]. В ходе уточнения структур **4** и **5** удалось локализовать атом теллура в структуре аниона, решив две проблемы. Первая связана с общим позиционным разупорядочением Te по нескольким позициям металла, что даёт низкое содержание Te в каждой позиции (в пределе 1/6). Тем не менее, для $(Me_4N)_5[H_2TeNb_5O_{19}] \cdot 20H_2O$ [91] было установлено, что Te занимает только две из шести доступных позиций в октаэдре M_6 . Другая проблема заключается в том, что уточнение занятости тяжелого атома на фоне лёгких может дать ненадежные значения. Анализ параметров тепловых эллипсоидов Nb в **5** позволил найти различия между двумя независимыми единицами - в одной независимой единице они имели более низкие значения для всех позиций металла, чем в другой. Уточнение занятости позиций в блоке M_6 с более высокими значениями параметров тепловых эллипсоидов дало следующие данные: Nb1 / Te1, Nb2 / Te2, Nb3 / Te3 0,7 / 0,3 / 0,9 / 0,1 и 0,9 / 0,1 соответственно, что отвечает присутствию одного атома теллура на блок. Попытки найти статистику Nb / Te в другом блоке M_6 не привели к успеху. Это означает, что **5** содержит как $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, так и

$[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ в мольном соотношении 1:1, а его точный состав соответствует $\text{K}_{12}\text{Na}_2[\text{Nb}_6\text{O}_{19}][(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, который можно свести к $\text{K}_6\text{Na}[\text{Nb}_{5,5}\{\text{Te}(\text{OH})\}_{0,5}\text{O}_{18,5}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Атомное отношение Te / Nb равно 1:11, что примерно соответствует составу 1:12 для продукта, выделенного много лет назад индийской группой во главе с проф. Рзем по аналогичной реакции. Этому комплексу на основании элементного анализа была приписана формула $\text{K}_8[\text{H}_2\text{TeNb}_{12}\text{O}_{38}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, однако в реальности он, скорее всего, содержал эквимольную смесь $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ и $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ [101].

В случае **4** параметры тепловых эллипсоидов обоих независимых атомов ниобия практически одинаковы, что означает присутствие атома Te в обоих положениях. Уточнение статистики Nb / Te дало значения 0,8 / 0,2 и 0,045 / 0,05, что говорит о присутствии одного Te на M_6 -единицу. Для проверки нашей интерпретации данных РСА по локализации Te были изучены ^{125}Te и ^{23}Na MAS ЯМР-спектры для твёрдых и жидких образцов (рис. 9). И для раствора **4**, и для твёрдого образца **4** ^{125}Te ЯМР-спектры содержат ожидаемый единственный пик с типичным ХС для оксокомплексов Te(VI). Однако для твёрдого продукта, полученного добавлением ацетона к раствору $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$, полученного из $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, наблюдаются два сигнала при 713 и 770 м.д. После растворения в D_2O снова присутствует лишь один сигнал при 756 м.д. Обработка же этого раствора ацетоном снова даёт твёрдое вещество, в спектре которого снова проявляются те же два сигнала. Этот цикл можно проделать несколько раз. Возможно, ацетон, в случае калиевой соли, индуцирует конденсацию двух анионов $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ с образованием $[(M_6\text{O}_{18}\text{-O-}M_6\text{O}_{18})]^{12-}$, который полностью диссоциирует до $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ в воде. Такое поведение было зарегистрировано для других анионов типа Линдквиста [102], и появление двух сигналов можно объяснить образованием либо мостиков Te-O-Te, либо Te-O-Nb, в то время как Nb-O-Nb-мостик исключается, поскольку $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ не димеризуется таким образом. Чтобы избежать этих осложнений, далее в исследованиях использовалась только натриевая соль. В ^{125}Te MAS ЯМР-спектре **4** присутствует одиночный сигнал при 770 м.д., подтверждающий наличие $\{\text{TeO}_6\}$ -фрагмента в твёрдом образце. Чтобы проследить изменение доли Na^+ в разных позициях при переходе от **4** к $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, были записаны ^{23}Na MAS ЯМР-спектры.

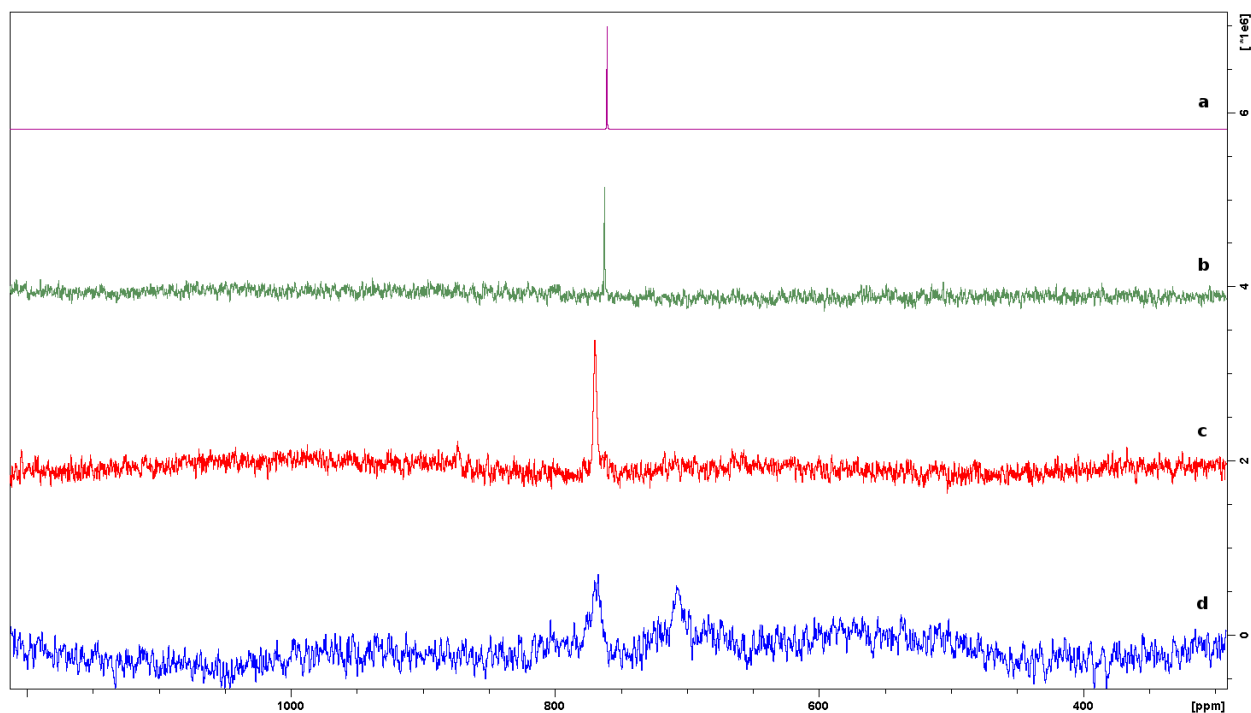


Рис. 9. а) ^{125}Te ЯМР спектр раствора $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ приготовленный *in situ* из $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и H_6TeO_6 (25°C); б) ^{125}Te ЯМР спектр раствора **Na₆-1** (100°C); в) ^{125}Te MAS ЯМР спектр **Na₆-1** (25°C); д) ^{125}Te MAS ЯМР спектр твёрдого вещества, полученного высаживанием ацетоном из раствора $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и H_6TeO_6 (25°C).

В структуре протонированного гексаниобата $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, определенной Гойфоном [67], существуют четыре независимых положения Na^+ с полной занятостью (рис. 4), дающих четыре сигнала асимметричной формы в ^{23}Na MAS ЯМР-спектре, три из которых находятся в положительной и один - в отрицательной области ХС. Экспериментальные данные, полученные Деблондом и сотр., хорошо согласуются с нашими наблюдениями [103]. В случае **4** наблюдаются только три сигнала. Это означает, что занятость одной из четырёх позиций Na^+ значительно уменьшилась, что подтверждают данные РСА, где уточнение дало следующую занятость позиций Na^+ : 0,95 (x2): 0,95 (x2): 0,8 (x2): 0,6 (x1). С химической точки зрения в обеих структурах имеются три катиона Na^+ , связанные с анионами гексаметаллата через $\text{Na}-\text{O}=\text{M}$ взаимодействия, и уникальный ион Na^+ , который не связан с анионом. Сигналы в положительной области скорее всего относятся к катионам натрия, взаимодействующим с ПОМ, тогда как сигнал в отрицательной области принадлежит изолированному катиону Na^+ .

2.2.2. Высокотемпературные перестройки гексаниобата

2.2.2.1. Силикатониобаты

Исторически первый шаг в химию гетерополиниобатов был сделан при гидротермальном растворении Nb_2O_5 в присутствии источника гетероэлемента в сильноосновной среде при 200-220°C – на границе устойчивости компактных полиниобатных структур [17]. Таким путём впервые удалось получить и структурно охарактеризовать гетерополиниобаты типа Кеггина $[\text{XNb}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$. В кристаллической структуре эти несущие большой отрицательный заряд анионы, как правило, соединены вместе в цепочки биядерными мостиками $\{\text{M}_2\text{O}_2\}^{n+}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ti}$), например, в $\text{K}_{12}(\text{Ti}_2\text{O}_2)[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [17], $\text{Na}_{12}(\text{Ti}_2\text{O}_2)[\text{TNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_{10}(\text{Nb}_2\text{O}_2)[\text{TNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{T} = \text{Si}, \text{Ge}$) [104], $\text{K}_{10}(\text{Nb}_2\text{O}_2)[\text{GeNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [18]. Но известны и примеры островных структур - $\text{Na}_{16}[\text{TNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{T} = \text{Si}, \text{Ge}$) [105] и $\text{Li}_{13}\text{K}[\text{SiNb}_{12}(\text{OH})_2\text{O}_{38}] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ [106]. Кроме того, обнаружены и лакунарные полиоксоениобаты - $\text{Na}_{14}[\text{H}_2\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}] \cdot 45,5\text{H}_2\text{O}$ [17] и $\text{Na}_{15}[(\text{PO})_3\text{PNb}_9\text{O}_{34}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ [107], структуры которых напрямую не связаны со структурным типом Кеггина.

Для получения силикатониобатов М. Найман и сотр. использовали сольвентотермальное растворение гидратированного оксида ниобия в присутствии основания и тетраэтоксисилана как источника силиката [17]. В нашем исследовании было показано, что термолиз водного раствора $\text{K}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ при 220°C в течение 10 часов приводит к образованию лакунарного полиоксоаниона $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$ с приемлемыми выходами [108]. В ^{29}Si ЯМР-спектрах реакционных растворов (как с силикатом, так и с силандиолом) наблюдаются только два сигнала, и они соответствуют сигналам от $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$ [17]. Продукты реакции были выделены и охарактеризованы методом РСА в виде $\text{NaK}_8\text{H}_6[\text{Na}@\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (**8**) и $\text{K}_{14}\text{H}[\text{K}@\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (**9**), соответственно. Длительное нагревание реакционной смеси в случае силандиола приводит к постепенной перегруппировке лакунарной структуры $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$ в закрытый анион со структурой α -Кеггина $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$, который был выделен и охарактеризован методом РСА в виде $\text{K}_8\text{H}_2(\text{Nb}_2\text{O}_2)[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. В водном растворе высокозарядные анионы $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ могут быть стабилизированы путём ассоциации с катионами щелочных металлов и/или путём координации двух "шапочных" фрагментов $\{\text{NbO}\}^{3+}$ аналогично образованию хорошо известного фосфованадата $[\text{PV}_{14}\text{O}_{42}]^{9-}$ из $[\text{PV}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ и двух "шапок" $\{\text{VO}\}^{3+}$ [109]. Подобная стабилизация также обнаружена в растворах германатониобатов Кеггиновского типа $\text{Rb}_{13}[\text{GeNb}_{13}\text{O}_{41}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{10,6}[\text{H}_{2,4}\text{GeNb}_{13}\text{O}_{41}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ [110].

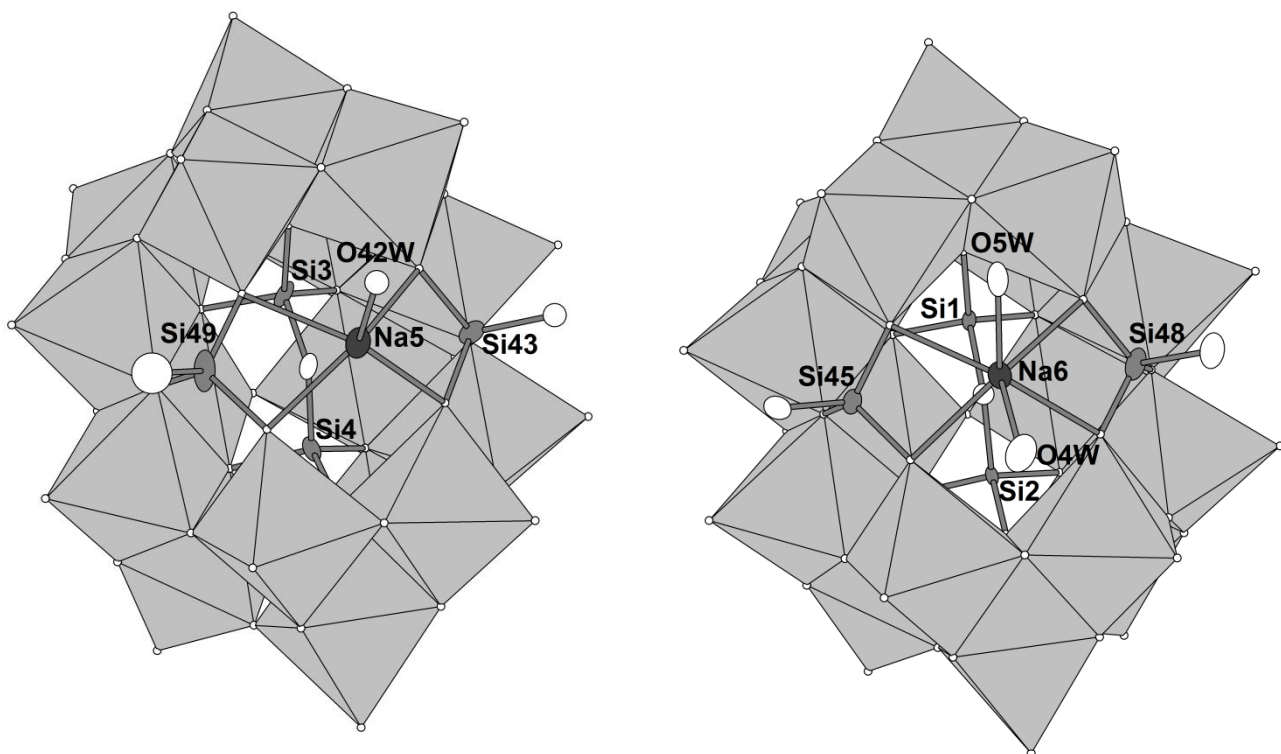


Рис. 10. Включение Na^+ в полость аниона $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$ (тепловые эллипсоиды 50% вероятности).
 Два типа катионов натрия в структуре 8.

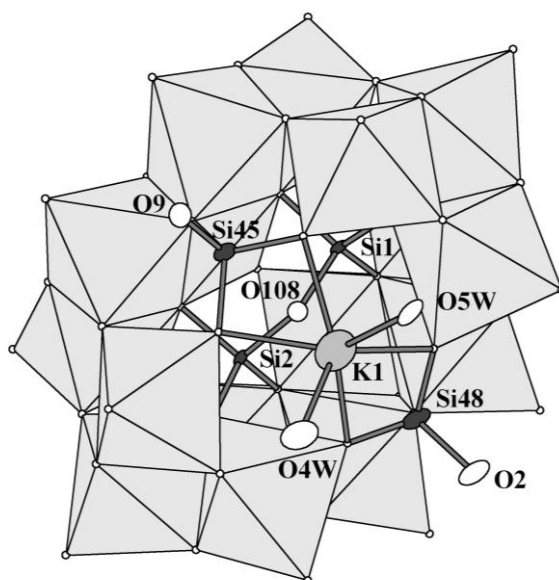


Рис. 11. Включение катиона калия в полость $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$ (тепловые эллипсоиды 50% вероятности) в кристаллической структуре 9.

Методом SAXS была обнаружена олигомеризация мономеров в цепочечные структуры, при этом степень олигомеризации определяется pH среды, ионным фоном и природой катиона. В растворе наблюдались "цепочки" длиной до шести анионов Кеггина, окружённые крупными катионами щелочных металлов для нейтрализации заряда.

Кристаллическая структура $\text{NaK}_8\text{H}_6[\text{Na}@\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ состоит из анионов $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$, связанных с сольватированными катионами натрия и калия. Анион включает четыре атома Si двух типов. Два "внутренних" атома кремния (тип 1) соединены кислородным мостиком ($d(\text{Si}1-\text{O}108) = 1,666(13) \text{ \AA}$, $d(\text{Si}2-\text{O}108) = 1,648(12) \text{ \AA}$) в пиросиликат $\{\text{Si}_2\text{O}_7\}$, типичный для структур силикатных минералов. Каждый из двух "внешних" атомов кремния (изолированные силикаты, тип 2) имеет терминальный кислородный лиганд ($d(\text{Si}45-\text{O}9) = 1,669(13) \text{ \AA}$, $d(\text{Si}48-\text{O}2) = 1,632(12) \text{ \AA}$). Более длинные расстояния Si-O, возможно, указывают на образование связей Si-OH. Эти два типа атомов Si и соответствуют двум сигналам в ^{29}Si ЯМР спектре, наблюдаемым в растворах $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$. В элементарной ячейке имеются два независимых полианиона, основное различие между которыми заключается в координационном числе катиона натрия, находящегося в лакуне (рис. 10). В анионе первого типа Na^+ имеет КЧ 5 (четыре атома кислорода полиоксоаниона и одна молекула воды), в анионе второго типа - КЧ 6 с двумя координированными молекулами воды. В обоих случаях расстояния Na-O лежат в ожидаемом интервале 2,29(2) - 2,48(2) \AA , определяемом суммой ионных радиусов Na^+ и O^{2-} . Это первый пример включения Na^+ в полость $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$, а также указание на то, что в условиях сильной конкуренции между Na^+ и K^+ именно Na^+ включается в лакуну $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$.

Кристаллическая структура $\text{K}_{14}[\text{HK}@\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ построена из тех же полиоксоиобатных гетерополианионов $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$, которые связаны между собой сольватированными катионами калия. Расстояния Si-O_t удлинены, $d(\text{Si}2\text{X}-\text{O}2\text{W}) 1,656(4) \text{ \AA}$ и $d(\text{Si}1\text{X}-\text{O}28) 1,652(4) \text{ \AA}$, это означает, что два дополнительных протона, которые необходимы для баланса заряда, расположены именно на этих атомах кислорода, образуя таким образом гидроксильные группы: $[(\text{SiOH})_2\text{Si}_2\text{Nb}_{16}\text{O}_{54}]^{14-}$. Полость лакунарного аниона занята катионом калия, который имеет КЧ 8: $d(\text{K}-\text{O}_{\text{Nb}}) = 2,748(4) - 2,817(4) \text{ \AA}$; $d(\text{K}-\text{O}_{\text{w}}) = 2,794(12) - 3,144(6) \text{ \AA}$ (рис. 11). В кристаллической структуре $\text{K}_8(\text{Nb}_2\text{O}_2)[\text{H}_2\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**10**) силикатониобатные анионы типа Кеггина $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ объединяются в бесконечные линейные цепи через дополнительные группы $\{\text{NbO}\}^{3+}$, как и в известных структурах $\text{K}_{12}(\text{Ti}_2\text{O}_2)[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [17] или $\text{Na}_{10}(\text{Nb}_2\text{O}_2)[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [104]. Основное различие между описанными в литературе и нашей структурами связано с числом катионов, так как в $\text{K}_8\text{H}_2(\text{Nb}_2\text{O}_2)[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ присутствует только восемь катионов K^+ . Кроме того, внутри

полимерных цепей отдельные анионы $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ могут вращаться на 180° , приводя к полному разупорядочению всех 52 атомов полиоксоаниона ($12\text{Nb} + 40\text{O}$) по двум альтернативным положениям и, кроме того, $\{\text{Nb}_2\text{O}_2\}^{6+}$ -мостики оказываются разупорядочены по четырём позициям. Эти две альтернативные ориентации аниона имеют только общий атом кремния в центре аниона. Анализ разупорядочения показывает, что в одной линейной цепочке существует четыре различных возможности соединения $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ анионов. Вращение анионов Кеггина было описано ранее в структуре $\text{Na}_{16}[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который даёт два сигнала при $-72,4$ и $-74,1$ м.д. в твердотельном ^{29}Si ЯМР от двух кристаллографически независимых атомов кремния [105]. В отличие от **10**, $\text{K}_{12}(\text{Ti}_2\text{O}_2)[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{10}(\text{Nb}_2\text{O}_2)[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, которые содержат линейные цепи, в структуре $\text{K}_{10}[\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются зигзагообразные анионные цепи, образованные анионами Кеггина $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$, соединёнными между собой мостиками $[\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ [111].

2.2.3. Ванадийсодержащие полиоксоанионы

Нагревание смеси метаванадата и гексаниобата натрия при 220°C (начальный pH 12) в течение 18 часов даёт обильный аморфный осадок и прозрачный бесцветный раствор, который содержит два различных типа ванадатов по данным ^{51}V ЯМР. В основном это циклический тетраваданат $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ (который является доминирующей формой ванадата при $C_v 10^{-2}$ М и pH 8-10 [8]; pH раствора в конце реакции был 10,3), а также небольшое количество нового продукта. Контролируемое упаривание раствора приводит к появлению небольшого количества гексагональных пластин комплекса $\text{Na}_9[\text{H}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ (**11**), который был охарактеризован методом РСА. Включение карбоната, скорее всего, связано с поглощением CO_2 из воздуха щелочным раствором. Добавление NaHCO_3 в реакционную смесь заметно улучшает выход продукта (до 13%) [112]. Анион $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{CO}_3)_2]^{13-}$ (рис. 12) имеет структуру типа α -Кеггина с двумя дополнительными фрагментами $\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}^+$, в которых атом ниобия имеет КЧ 7. Анализ BVS (Метод валентных усилий, программа Kalvados <https://www.fzu.cz/~knizek/kalvados/index.html>) атомов кислорода CO_3^{2-} согласуются с частичным протонированием O49. Такой способ координации ниобильных фрагментов типичен для высокозаряженных гетерододеканиобатов, например, в $\text{K}_{12}(\text{Ti}_2\text{O}_2)[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ анионы Кеггина $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ координируют дополнительные фрагменты $\{\text{TiO}\}^{2+}$, которые объединяют их в бесконечные цепочки [17]. В $\text{Na}_{10}(\text{Nb}_2\text{O}_2)[\text{TNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($T = \text{Si}, \text{Ge}$) имеются дополнительные $\{\text{NbO}\}^{3+}$ -фрагменты с аналогичной функцией [104]. Тем не менее, описаны и свободные от дополнительных "шапок" анионы, обнаруженные в структурах

$\text{Na}_{16}[\text{TNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{T} = \text{Si}, \text{Ge}$) [18]. Известны и Кеггиновские додеканиобатные анионы с одной дополнительной вершиной – в $\text{Rb}_{13}[\text{GeNb}_{13}\text{O}_{41}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_{10,6}[\text{H}_{2,4}\text{GeNb}_{13}\text{O}_{41}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{18}[\text{H}_6(\text{NbOH})\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ [110]. Исследование растворов $\text{Rb}_{13}[\text{GeNb}_{13}\text{O}_{41}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{10,6}[\text{H}_{2,4}\text{GeNb}_{13}\text{O}_{41}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ методом малоуглового рассеивания показало олигомеризацию мономеров в цепочечные структуры путем димеризации фрагментов $\{\text{NbO}\}^{3+}$. В нашем случае полимеризация анионов $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}\}_2]^{10-}$ в цепочки блокируется координацией CO_3^{2-} к координационно ненасыщенным шапочным атомами Nb (КЧ 5 без карбоната).

Более лёгкий аналог ниобия - ванадий также образует аналогичный "двухшапочный" анион типа Кеггина $[\text{PV}_{14}\text{O}_{42}]^{9-}$, но в сильно кислых средах [109]. Из-за меньшего ионного радиуса V^{5+} не проявляет тенденции к полимеризации в цепи и, по-видимому, существует только в мономерной форме. Группы $\{\text{VO}\}^{n+}$ также могут координироваться к высокозаряженным восстановленным додекамолибдатным анионам типа Кеггина, как это наблюдается в $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\{\text{VO}\}_2]^{n-}$ [113] и $[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}\{\text{VO}\}_2]^{3-}$ [114].

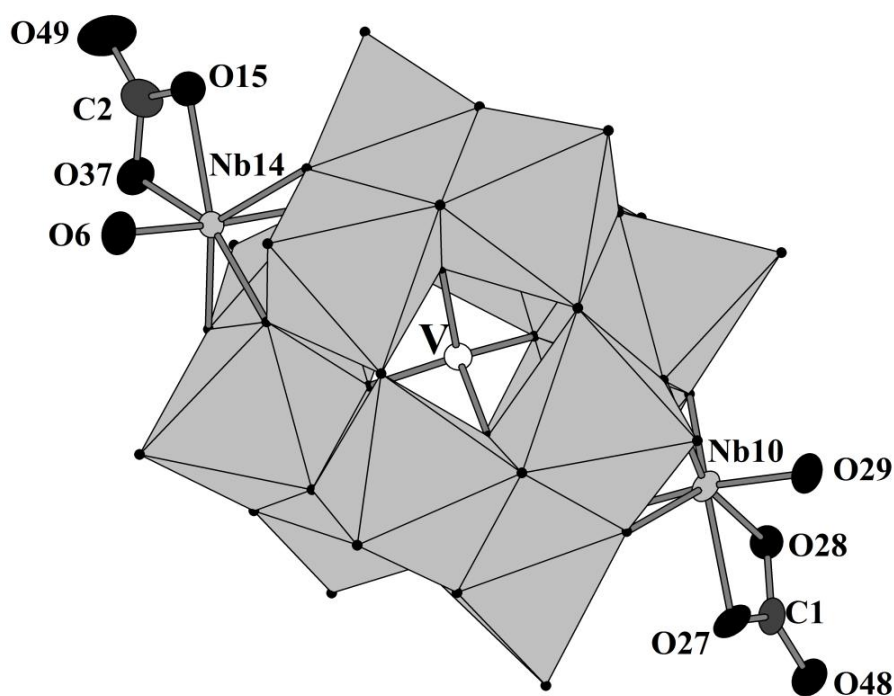


Рис. 12. Строение аниона $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{CO}_3)_2]^{13-}$ (тепловые эллипсоиды 50% вероятности).

Основные длины связей: $d(\text{O6-Nb14}) = 1,772(7)$; $d(\text{O15-Nb14}) = 2,181(7)$; $d(\text{O37-Nb14}) = 2,149(7)$; $d(\text{O27-Nb10}) = 2,175(7)$; $d(\text{O28-Nb10}) = 2,170(6)$; $d(\text{O29-Nb10}) = 1,774(7)$ Å; $d(\text{V-O})_{\text{cp}} = 1,695(6)$ Å.

$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\{\text{VO}\}_2]^{n-}$ был использован в качестве модели спинового кубита, поскольку редокс-активный анион Кеггина ограничен двумя противоположно координированными ионами ванадила, каждый из которых имеет локализованный спин $1/2$ [115,116]. Дополнительные $\{\text{VO}\}^{3+}$ -фрагменты могут быть координированы и к додеканиобатам типа Кеггина, что было показано для $(\text{TMA})_9[\text{V}_3\text{Nb}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [117] и $[\text{Cu}(\text{en})_2]_{3,5}[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\{\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{VO}\}_2\}[\text{Cu}(\text{en})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ [118]. Кроме того, они могут занимать даже шесть координационных мест на гранях додеканиобата, как в случае $[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{VO}\}_6](\text{OH})_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{enMe})_2]_4[\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{VO}\}_6](\text{OH})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{en} = 1,2$ -этилендиамин и $\text{enMe} = 1,2$ -диаминопропан) [119]. В нашем случае было использовано атомное отношение $\text{Nb}:\text{V} = 6:1$, но при этом никаких дополнительных ванадильных фрагментов не было обнаружено. Недавно Су и соавт. сообщили о синтезе $[\text{Na}(\text{H}_2\text{en})_5][\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{NO}_3)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_7\text{Na}_4[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{NO}_3)_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ из V_2O_5 , NaOH , $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и этилендиамина [120]. Мы попытались перейти от карбоната к нитрату, но образование аниона $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{NO}_3)_2]^{11-}$ не было обнаружено. Это означает, что в условиях синтеза $\text{Na}_9[\text{H}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ слабо координирующий нитрат не может стабилизировать структуру ванадододеканиобата.

Кристаллический образец $\text{Na}_9[\text{H}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ был изучен с помощью ^{51}V и ^{13}C MAS ЯМР. В спектре ^{51}V при скорости вращения 15 кГц наблюдается одна линия при -530 м.д. от тетраэдрического фрагмента $\{\text{VO}_4\}^{3-}$ внутри аниона. В ^{13}C MAS ЯМР мы обнаружили один несимметричный сигнал при 166 м.д. (15 кГц), обусловленный различными ориентациями CO_3^{2-} лигандов в кристаллической структуре. Эти данные подтверждают индивидуальность кристаллического образца $\text{Na}_9[\text{H}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. Однако его растворение в воде приводит к появлению нескольких форм в растворе по данным ^{51}V ЯМР. Основной сигнал при -532 м.д. соответствует пику при -530 м.д., наблюдаемому в твёрдом теле. Чтобы идентифицировать другие сигналы, растворы $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{CO}_3)_2]^{13-}$ исследовали с помощью масс-спектрометрии (ESI-MS). При этом наблюдается две серии сигналов: одна от свободного аниона Кеггина ($[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40} + n\text{Na}^+ + m\text{H}^+]^{2-}$), а другая от "двухшапочных" анионов Кеггина ($[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CH}_3\text{O})_2\}_2 + x\text{Na}^+ + y\text{H}^+]^{2-}$). Замещение карбонатного лиганда двумя метоксолигандами объясняется тем, что спектры ESI-MS регистрировали в основном в метаноле с небольшим количеством воды. Принимая во внимание данные SAXS о поведении $[\text{GeNb}_{13}\text{O}_{41}]^{13-}$, сигналы ^{51}V в области между -480 и -510 м.д. могут быть отнесены к олигомерным формам и свободному аниону $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$. Эта олигомеризация не может быть обнаружена в условиях ESI-MS, так как концентрация образца ниже 10^{-5} М, что намного меньше, чем необходимо для регистрации ^{51}V ЯМР-спектров. Чтобы получить более согласован-

ную картину, методом ^{51}V ЯМР были изучены водные растворы **11** при более высоких концентрациях, и действительно было обнаружено, что относительные интенсивности некоторых из этих дополнительных сигналов уменьшаются при разбавлении, что согласуется с диссоциацией олигомерных форм (рис. 13). В то же время относительная интенсивность сигнала при -482 м.д. значительно возрастает с разбавлением, тогда как относительная интенсивность сигнала исходного аниона $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}\{\text{CO}_3\}_2]^{13-}$ при -532 м.д. уменьшается. Это может объясняться обратимой диссоциацией групп $\{\text{NbO}\}^{3+}$ в разбавленных растворах. Этот эксперимент также помог отнести сигнал при -482 м.д. к свободному аниону Кеггина $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$. Более того, в качестве промежуточного продукта между $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ и $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}\{\text{CO}_3\}_2]^{13-}$ должен существовать и димер $\{(\text{Nb}_2\text{O}_2)[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]_2\}^{24-}$. Если это так, то сигнал при -487 м.д. может быть приписан этому димеру. Кроме того, были проведены ^{51}V ЯМР-эксперименты при различных рН. При этом было обнаружено равновесие между свободным анионом Кеггина $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ олигомерами и исходным "двухшапочным" анионом (рис. 14). Из этих данных удалось оценить "окна" рН, при которых $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ и $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}\{\text{CO}_3\}_2]^{13-}$ остаются стабильными: $11,6 \div 8,4$ и $13 \div 9,2$ единиц рН соответственно. При $\text{pH} \geq 12,4$ $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ не обнаружен, но в то же время возрастают интенсивности пиков при -492 и -496 м.д. Это можно объяснить образованием "одношапочного" аниона Кеггина $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}(\text{NbO}\{\text{CO}_3\})]^{14-}$. Постепенное снижение значения рН до 7 приводит к дополнительным сигналам, в области между -480 и -510 м.д. в соответствии с образованием $\{\text{Nb}_2\text{O}_2\}$ -связанных олигомеров. При рН 7 наблюдаются только олигомерные формы. Примечательно, что во всех этих экспериментах не было обнаружено сигналов от свободного ванадата, что указывает на сохранение структуры Кеггина в исследуемом интервале рН.

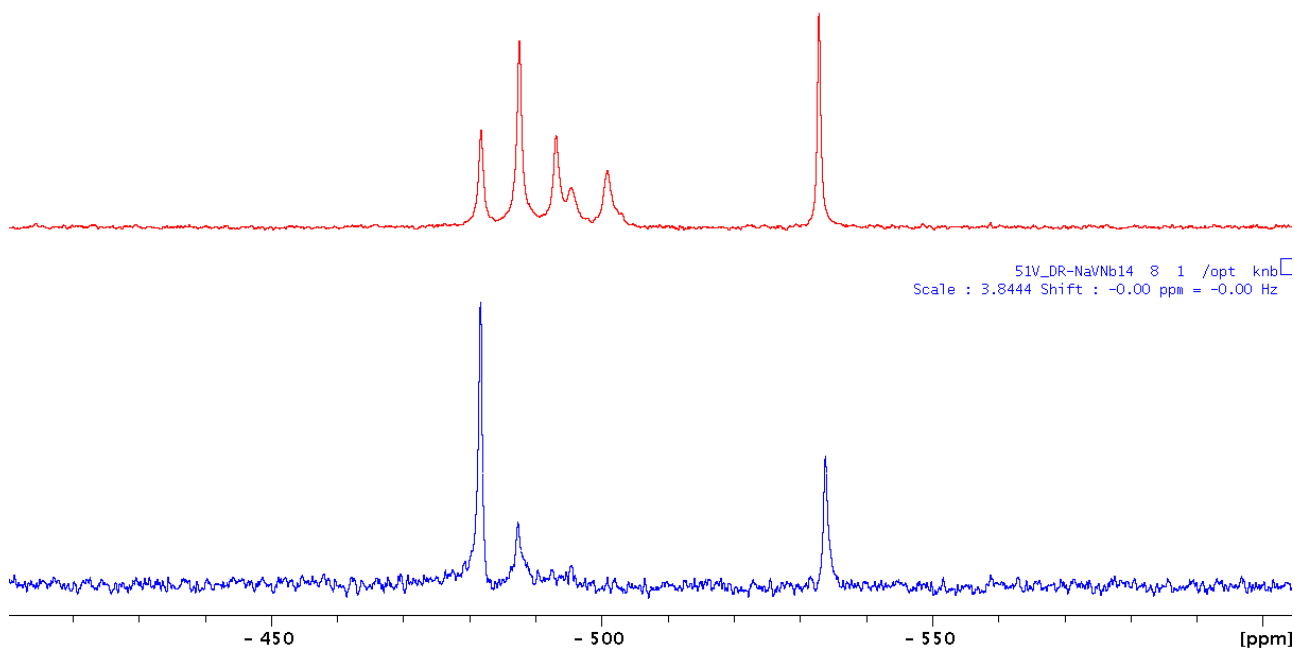


Рис. 13. ^{51}V ЯМР спектр водного раствора комплекса **11**. С 4,7 мМ (сверху), С 0,8 мМ (снизу).

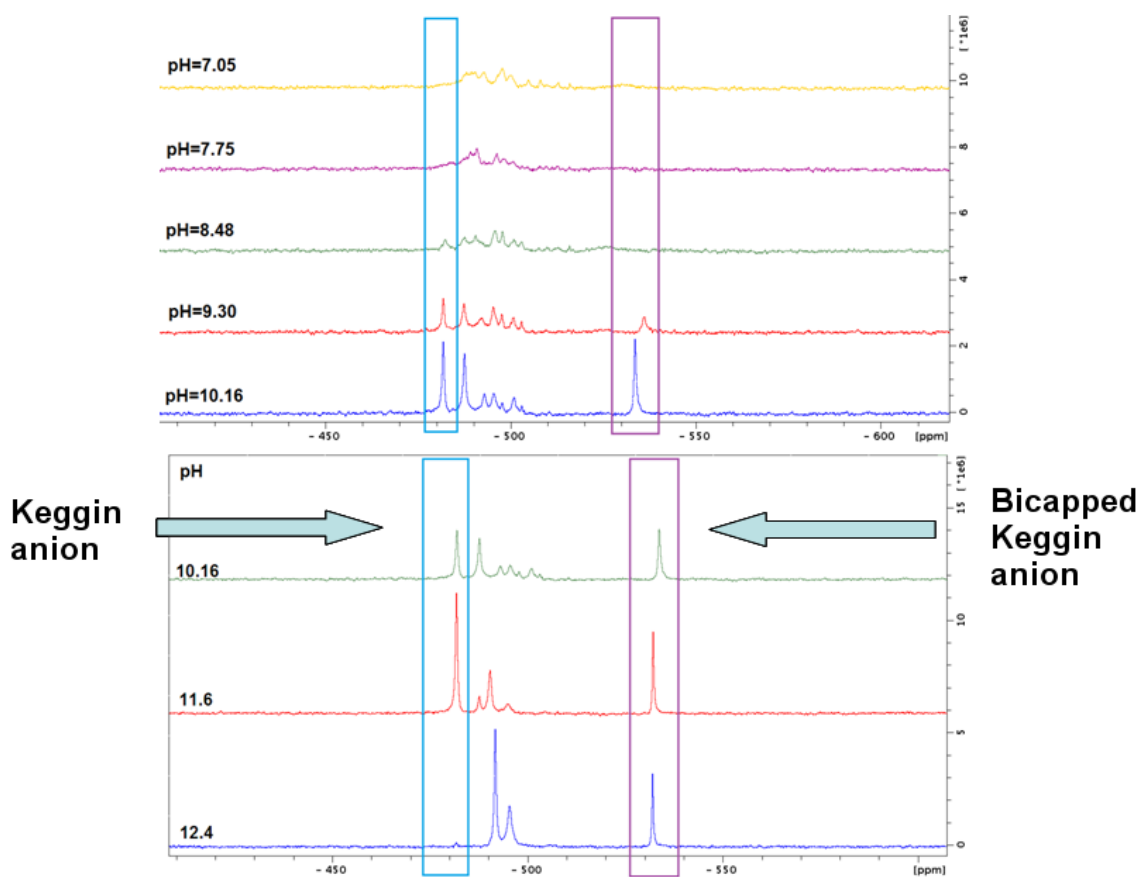


Рис. 14. Зависимость ^{51}V ЯМР-спектра $\text{Na}_9[\text{H}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}_2]\cdot 37\text{H}_2\text{O}$ от pH.

В литературе отсутствуют данные по химическим сдвигам ^{51}V ЯМР для двухшапочных анионов типа Кеггина $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{VO}\}_2]^{9-}$ [118] или ^{51}V MAS ЯМР-данные для $[\text{Na}(\text{H}_2\text{en})_5][\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{NO}_3)_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_7\text{Na}_4[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{NO}_3)_2]\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ [120]. В спектре ^{51}V ЯМР $(\text{TMA})_9[\text{V}_3\text{Nb}_{12}\text{O}_{42}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ присутствует узкий пик при $-520,0$ м.д. и широкий пик при $-528,1$ м.д. с приблизительным отношением интегральных интенсивностей 1:2, что соответствует центральному фрагменту $\{\text{VO}_4\}$ и двум координированным ванадильным группам [117]. Учитывая квадрупольный характер ядра ^{51}V , можно отнести узкий сигнал симметричному $\{\text{VO}_4\}$, а более широкий пик - к "шапочным" атомам ванадия в менее симметричном $\{\text{VO}_5\}$ -окружении. Это хорошо согласуется с ^{51}V ЯМР-спектрами изоструктурного "двухшапочного" изополиоксованадата типа Кеггина $[\text{VV}_{12}\text{O}_{40}\{\text{VO}\}_2]^{9-}$, для которого сигнал от центрального $\{\text{VO}_4\}$ наблюдался при -507 м.д., а $\{\text{VO}_5\}$ - при -531 м.д. [121]. Кроме того, для $[\text{PV}_{12}\text{O}_{40}\{\text{VO}\}_2]^{9-}$ пик при -523 м.д. был отнесён к $\{\text{VO}_5\}$, а пик при -575 м.д. - к $\{\text{VO}_6\}$ [109].

Противоионы оказывают очень сильное влияние как на растворимость, так и на структуру образующихся полиоксонииобатов и танталатов. Применяя эти соображения к полиоксоанионам с более высокой нуклеарностью, мы сравнили продукты, образующиеся при нагревании гексаниобата с ванадатом: i) в присутствии исключительно катионов натрия и ii) в присутствии калия и натрия одновременно. Чистые Na^+ -соли давали только комплекс **11**, а в присутствии K^+ , после тщательного контроля за процессом кристаллизации реакционной смеси, были получены кристаллы комплекса $\text{K}_6\text{Na}_{8,5}[\text{Nb}_{24}\text{V}_{3,5}\text{O}_{76}]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$ (**12**), содержащие анион $[\text{K}@\text{V}_x\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}]^{n-}$ (рис. 15). Этот анион построен из трёх октаэдров $\{\text{NbO}_6\}$ с общими гранями, имеющих общие вершины с тремя пентагональными блоками $\{(\text{NbO}_2)(\text{NbO}_6)_5\}$, которые, в свою очередь, дополнительно соединены тремя фрагментами *транс*- $\{\text{NbO}_2\}^+$, формируя таким образом остов полианиона целиком. В качестве альтернативного описания эту структуру можно рассматривать как гибрид трилакунарного Кеггиновского аниона $\{\text{VNb}_9\}$ и пентагональных строительных блоков $\{\text{NbNb}_5\}$, таких же, как, например, в $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ [122]. Такая комбинация не имеет аналогов в химии полиоксомолибдатов. Внутри аниона $[\text{K}@\text{V}_x\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}]^{n-}$ имеется пять полостей - четыре псевдотетраэдрические Т-полости (с четырьмя короткими ($1,829 - 2,088$ Å) и двумя длинными ($2,395 - 2,434$ Å) расстояниями V-O) и большая, подобная "краун-эфиру" - в нижней части. Т-полости заняты атомами ванадия с полностью или на $\frac{3}{4}$, а большую лауну занимает катион K^+ . Эти четыре Т-полости образуют супертетраэдрическую полость с топологией структуры P_4O_{10} .

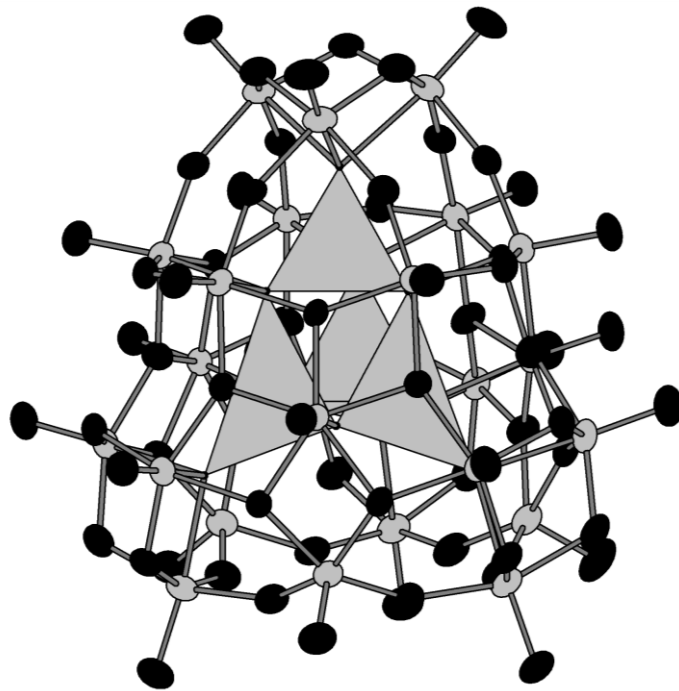


Рис. 15. Строение аниона $[K@V_xNb_{24}O_{76}]^{n-}$.

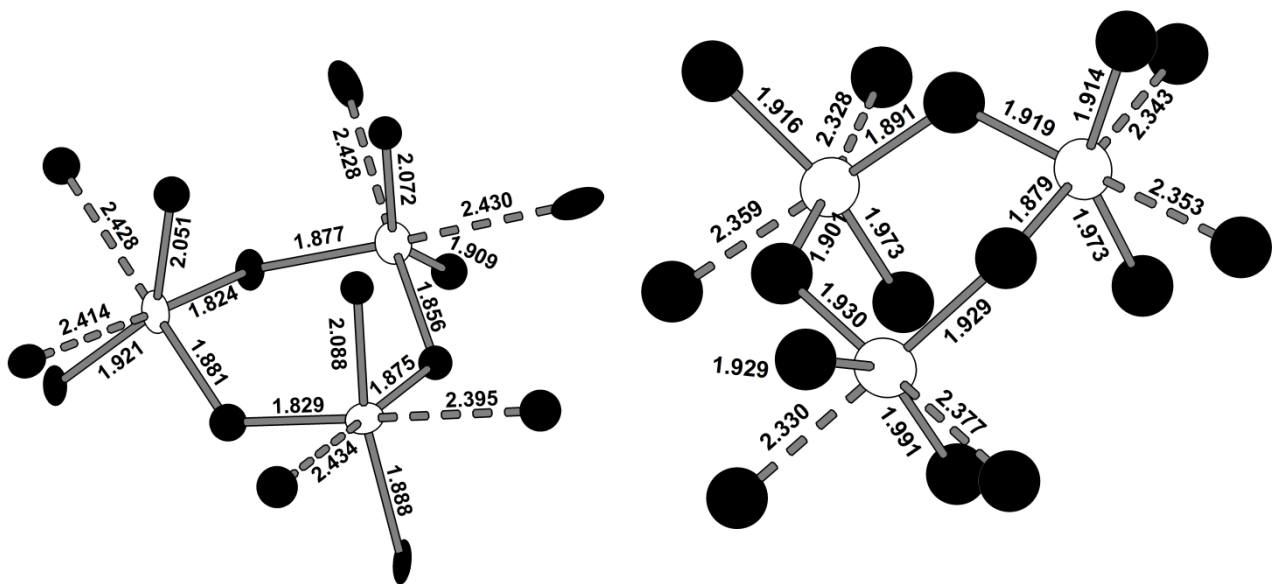


Рис. 16. Сравнение геометрии Т-полостей в структуре аниона $[K@V_xNb_{24}O_{76}]^{n-}$ (слева) и в структуре аниона $[HNb_{27}O_{76}]^{16-}$.

Из-за наличия вакансии в одной из позиций ванадия в твёрдой фазе присутствуют два типа анионов $[V_xNb_{24}O_{76}]^{n-}$ с $x = 4, n = 12$ и $x = 3, n = 17$, где одна из Т-полостей свободна (или, более вероятно, занята протоном). Следует сказать, что гептаэйкозаниобат $K_{13}Na_3[HNb_{27}O_{76}] \cdot 25H_2O$, описанный Кронином и сотр., имеет сходную структуру, в которой одна из Т-полостей, вероятно, занята протоном. Однако в своей кристаллической структуре эти анионы сильно разупорядочены, что затрудняет уточнение структуры и состава этого ПОМ. Из очевидной взаимосвязи между структурами $[V_4Nb_{24}O_{76}]^{12-}$ и $[HNb_{27}O_{76}]^{16-}$ мы предполагаем, что оба аниона должны иметь одинаковый набор Т-полостей, которые могут быть заняты ванадием (в нашем случае) или ниобием (в $[HNb_{27}O_{76}]^{16-}$).

Серьёзная проблема с интерпретацией структуры Кронина, на наш взгляд, заключается в том, что для Nb^{5+} это был бы очень редкий случай тетраэдрической координации в оксидном окружении лигандами. Сравнение координации V^{5+} и предполагаемого Nb^{5+} внутри Т-полостей показана на рис. 16. В обоих случаях имеется четыре коротких и два длинных расстояния М-О, а в случае Nb координация может быть описана как сильно искаженный тетраэдр с двумя дополнительно координированными оксидными лигандами. Такое координационное окружение для ниобия было обнаружено только в редкоземельных ортониобатах $LnNbO_4$ (минерал типа фергюсонита), которые образуются в температурном интервале 500-1100°C [123,124]. В соответствии с нейтронографическими экспериментами расстояния Nb-О в таком тетраэдре равны 1,834 Å [125]. Недавно Колис и сотр. сообщили о синтезе редкоземельных ортониобатов $RENbO_4$ (RE = Y, La - Lu) [126]. Эти соединения выращены в виде крупных монокристаллов в 30 М КОН при 700°C и 2 кбар. Ниобий образует более короткие связи с четырьмя атомами кислорода (средние расстояния Nb-О от 1,846 (5) и 1,927 (5) Å в семействе $RENbO_4$) и более длинные связи с двумя другими атомами кислорода (среднее расстояние Nb-О 2,455 (5) Å), образуя искаженный фрагмент $\{NbO_6\}$. Кажется маловероятным, что уже при 200°C ниобий самопроизвольно попадёт в такие энергетически неблагоприятные позиции. В связи с этим для структуры Кронина нельзя исключать какой-то структурный артефакт, возникающий из-за разупорядочения, и крайне вероятно, что занятость Т-полостей в $[HNb_{27}O_{76}]^{16-}$ должна быть намного ниже 1, если вообще не нулевая. К сожалению, в нашем случае мы также столкнулись с серьёзными проблемами с дифракцией кристаллов из-за образования стопок очень тонких слабо дифрагирующих пластин.

Интересно отметить, что в присутствии примерно эквимольных количеств K^+ (2,17 ммоль) и Na^+ (1,90 ммоль), при получении $[K@V_xNb_{24}O_{76}]^{n-}$, в лауну входят исключительно ионы калия. Для сравнения можно привести структуру аниона $[H_9K@Nb_{24}O_{72}]^{14-}$, который имеет очень похожую "краун-эфирную" полость, окруженную шестью $\{NbO_6\}$ октаэдр

рами. Более того, такая циклическая структура присутствует в минерале типа пироклора $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ [127]. Следовательно, мы можем предположить, что циклический фрагмент $\{\text{K}@\text{(NbO}_6)_6\}$ энергетически предпочтителен при более высоких температурах и может быть использован как строительный блок для построения различных полиниобатов. В поисках структурных аналогов $[\text{K}@\text{V}_x\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}]^{12-}$ были обнаружены комплексы $[\text{H}_2\text{Ti}_{28}\text{O}_{38}(\text{OEt})_{40}\text{LnCl}]$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce}$), которые также содержат три пентагональных $\{\text{TiTi}_5\}$ строительных блока и имеют большую полость, обрамлённую шестью октаэдрами TiO_6 , занятую катионом Ln^{3+} [128]. Это ещё один пример диагонального сходства между ниобием и титаном.

Растворимость $\text{K}_6\text{Na}_{8,5}[\text{Nb}_{24}\text{V}_{3,5}\text{O}_{76}]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$ в воде практически такая же, как у KVO_3 , что сильно затрудняет очистку продукта кристаллизацией. Более того, одновременное присутствие двух анионов в кристаллической фазе однозначно создаёт дополнительные трудности для определения точного состава. Раствор кристаллов этого комплекса был исследован методом масс-спектрометрии (ESI-MS). При этом наблюдались перекрывающиеся пики анионов: $[\text{CH}_3\text{OH} + \text{V}_4\text{Nb}_{24}\text{O}_{76} + x\text{K} + y\text{H}]^{3-}$, $[\text{H}_2\text{O} + \text{V}_4\text{Nb}_{24}\text{O}_{76} + x\text{Na} + y\text{H}]^{3-}$, $[\text{H}_2\text{O} + \text{V}_3\text{Nb}_{24}\text{O}_{76} + x\text{K} + y\text{H}]^{3-}$, $[\text{CH}_3\text{OH} + \text{V}_3\text{Nb}_{24}\text{O}_{76} + x\text{K} + y\text{H}]^{3-}$, $[\text{H}_2\text{O} + \text{V}_3\text{Nb}_{24}\text{O}_{76} + x\text{Na} + y\text{H}]^{3-}$. Эти данные подтверждают индивидуальность $[\text{V}_4\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}]^{12-}$ и $[\text{V}_3\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}]^{17-}$, присутствующих в структуре $\text{K}_6\text{Na}_{8,5}[\text{Nb}_{24}\text{V}_{3,5}\text{O}_{76}]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$. В ^{51}V MAS ЯМР-спектре $\text{K}_6\text{Na}_{8,5}[\text{Nb}_{24}\text{V}_{3,5}\text{O}_{76}]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$ имеется набор сигналов с центром в -530 м.д. В растворе они сливаются в одну линию при -532 м.д. (ширина 150 Гц) из-за квадрупольной природы ядра ^{51}V . В спектрах комбинационного рассеяния $\text{Na}_9[\text{H}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}_2]\cdot 37\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_6\text{Na}_{8,5}[\text{Nb}_{24}\text{V}_{3,5}\text{O}_{76}]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$ имеются наборы колебаний Nb-O и V-O: 1065 (ср), 913 (ос), 856 (с), 368 (ср), 250 (ср), 215 (ср) для **11** и 1065 (ср), 935 (ос), 919 (с), 907 (с), 867 (ср), 647 (ср), 498 (ср), 360 (ср), 329 (ср), 244 (ср), 211 (ср) для **12**. Полосы при 1065 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям тетраэдрических фрагментов $\{\text{VO}_4\}$. Сильные полосы при 913 (**11**) и 935 (**12**) см^{-1} должны соответствовать терминальным группам Nb = O. Колебания мостиковых Nb-O-Nb групп проявляются ниже 900 см^{-1} , что видно из сравнения со спектрами ANbO_3 (самые высокие частоты Nb-O-полос 876 см^{-1} (для Li^+), 800 см^{-1} (для Na^+), 832 см^{-1} (для K^+) [129]. В CaNb_2O_6 полоса Nb-O проявляется при 904 см^{-1} , а в AlNbO_4 при 932 см^{-1} [129].

2.3. Заключение к Главе II

В данном исследовании были систематизированы данные о методах синтеза и строении новых натриевых солей шестиядерных полиоксоанионов ниобия и тантала: $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, $6R\text{-Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$.

Показано, что гексаниобат-анион взаимодействует с теллуровой кислотой в водном растворе, приводя к замещению одного атома ниобия на атом теллура с образованием теллуropентаниобат-аниона.

Были предложены два новых источника кремния для получения кремнийсодержащих полиоксоаниобатов в водных растворах. В случае $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ выход лакунарного аниона $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$ оказался даже несколько выше по сравнению с $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или ранее предложенным $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Кроме того, была обнаружена перегруппировка лакунарного аниона в закрытый анион со структурой α -Кеггина при длительном нагревании реакционной смеси. Лакунарный анион $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$ может включать в полость как Na^+ , так и K^+ с заметным предпочтением для Na^+ .

Удалось продемонстрировать термические перестройки гексаниобата в присутствии гетерометалла в гидротермальных условиях, которые в зависимости от катионного состава реакционной смеси могут идти различными путями. В случае натрия был выделен $\text{Na}_9[\text{H}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$, состоящий из "двухшапочного" V-центрированного полиоксоаниобата типа α -Кеггина. В воде он находится в равновесии с ванадододеканиобатом и полимерными формами, образующимися в при потере координированного карбоната, одного или двух $\{\text{NbO}\}^{3+}$ фрагментов и олигомеризации путём их превращения в $\{\text{Nb}_2\text{O}_2\}^{6+}$ линкеры. В присутствии калия выделена твёрдая фаза, содержащая два уникальных аниона $[\text{V}_4\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}]^{12-}$ и $[\text{V}_3\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}]^{17-}$ с топологией тригональной пирамиды. Эти полиоксоаниобаты имеют гибридный металлоостов, состоящий из фрагмента структуры Кеггина, сшитого с пентагональными $\{\text{NbNb}_5\}$ строительными блоками, расположенными вокруг центральной супертетраэдрической полости. Полость занята тремя или четырьмя ионами V^{5+} . Таким образом, $[\text{V}_4\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}]^{12-}$ можно рассматривать как полиниобат, собранный вокруг V_4O_{10} в качестве матрицы, являющейся аналогом молекулярного P_4O_{10} , и неизвестного в свободном состоянии (эта молекула наблюдалась лишь в газовой фазе [130]), но стабилизированного внутри полиоксоаниобата. $[\text{V}_3\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}]^{17-}$ можно аналогичным образом рассматривать как содержащий включенный циклический триванадат $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$, который вносит лишь незначительный вклад в равновесия в растворах свободных ванадатов.

Глава III. Координация металлоорганических фрагментов к ПОМ 5 группы. Использование координированных фрагментов в качестве маркеров для изучения поведения полиоксометаллатов в растворе

Металлоорганические полусэндвичевые 12-электронные фрагменты $\{(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}\}^{2+}$ (arene = C_6H_6 и его производные) и $\{\eta^5\text{-CpM}\}^{2+}$ (Cp = C_5H_5 и его производные; M = Rh, Ir) широко используются в качестве строительных блоков для создания как полиядерных, так и кластерных соединений [131–133]. Они выступают как активные центры катализаторов [134–136] и придают биологическую активность широкому ряду комплексов [137–143].

Координация металлоорганических фрагментов, таких как $\{(\text{p-cym})\text{Ru}\}^{2+}$ или $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+}$ к ПОМ, открывает широкие возможности для синтеза смешаннометаллических комплексов, которые мы будем называть гибридными комплексами, благодаря наличию чисто неорганической (ПОМ) и металлоорганической частей. Подобные гибридные соединения интересны не только с академической точки зрения, но и в контексте развития химии ПОМ, в том числе, ПОМ, содержащих благородные металлы, каталитические свойства которых хорошо изучены [144].

Жёсткая геометрия и наличие трёх вакантных координационных мест делают $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+}$ и его аналоги отличными строительными блоками для координации к ПОМ разного типа. Ярким примером использования этого строительного блока является простой и эффективный синтез гексаванадатного комплекса $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ из $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ и NaVO_3 [145–147]. Соединение является стабильным в неводных растворителях и в воде, но при $\text{pH} < 4$ теряет металлоорганический фрагмент. Эта реакция является отличной иллюстрацией стабилизации несуществующей структуры ПОМ путём координации металлоорганических фрагментов, поскольку свободный гексаванадат $[\text{V}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ со структурой Линдквиста неизвестен (существует лишь циклический гексаванадат $[\text{V}_6\text{O}_{18}]^{6-}$, структура которого состоит из сочленённых через общие вершины тетраэдров) [148]. Стабилизация более компактной структуры Линдквиста, вероятно, связана с почти полной защитой ядра ПОМ объёмными кольцами лигандов Cp^* и компенсацией высокого отрицательного заряда металлоорганическими фрагментами. Существует и описан весь ряд смешанных родий-иридиевых комплексов $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_4\text{-}_n\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}_n\text{V}_6\text{O}_{19}]$ [149]. Эти соединения проявляют каталитическую активность [150,151].

Реакцией $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{цис-Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]$ с $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeCN})_3]^{2+}$ получены все три возможных диастереомера $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{2-}$ в соотношении 1: 1: 1 [152]. Координация $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+}$ к трёхзамещенному аниону Кеггина $[\text{SiNb}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{7-}$ даёт 1:1 комплекс $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}\text{SiNb}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{5-}$, в котором металлоорганический фрагмент региоселективно координирован атомами кислорода, обрамляющими треугольную грань $\{\text{NbW}_2\}$ [25,153]. В то же время грань $\{\text{V}_3\}$ пред-

почтительна для координации при образовании ванадиевого аналога, $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}\text{H}_2\text{PV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{6-}$ [154]. Описаны и производные P/V/W аниона со структурой Доусона с координированными $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+}$ фрагментами, $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{P}_2\text{V}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{5-}$ и $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}\text{P}_2\text{V}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}]^{6-}$, где координация идёт селективно по грани $\{\text{V}_2\text{W}\}$ [155]. Следует отметить, что в зарубежных публикациях координация металлоорганического фрагмента к ПОМ называется "прививание к поверхности ПОМ" или "декорирование ПОМ", что является примером предпочтения яркой образности вместо научной строгости – речь на самом деле идет всё о той же координации. Так, металлоорганические фрагменты $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+}$ и $\{\text{codRh}\}^+$ были "привиты на поверхность" смешанного P/Nb/W аниона Доусона $[\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{9-}$ с образованием $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{7-}$ и $[\{\text{codRh}\}\text{P}_2\text{Nb}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{8-}$, соответственно [156–158].

В химии полиниобатов и политанталатов координация металлоорганических фрагментов была продемонстрирована на двух примерах: $\{(\text{p-cym})\text{Ru}\}^{2+}$ к $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ [159] и $\{\text{M}'(\text{CO})_3\}^+$ ($\text{M}' = \text{Mn}, \text{Re}$) к $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) [90]. В реакции $\{(\text{p-cym})\text{Ru}\}^{2+}$ с $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ получен ряд продуктов: комплекс, содержащий один координированный металлоорганический фрагмент был охарактеризован с помощью ЯМР на ядрах ^{17}O и масс-спектрометрии [159]. Комплекс с двумя координированными фрагментами был выделен и структурно охарактеризован в виде соли $\text{K}_4[\text{транс-}\{(\text{p-cym})\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (рис. 17) [159].

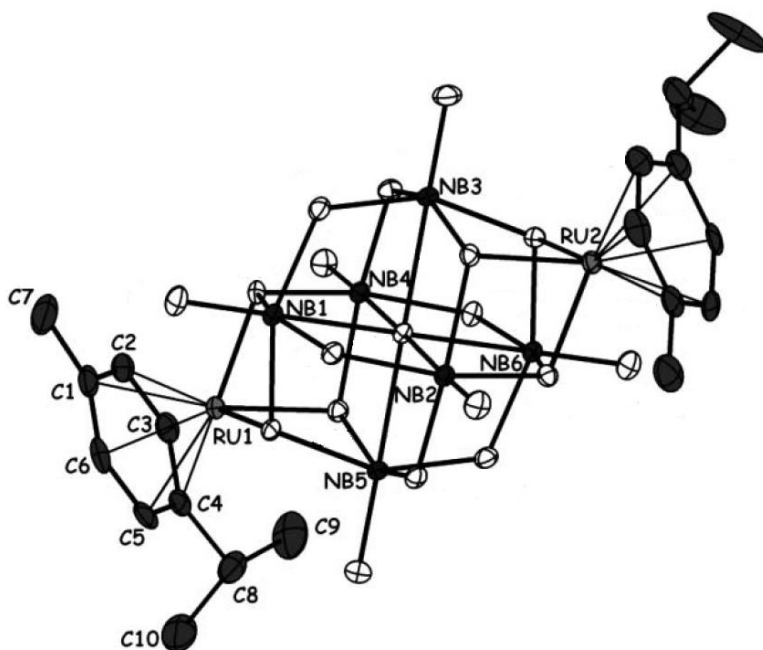


Рис. 17. Структура аниона $[\text{транс-}\{(\text{p-cym})\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{4-}$.

Образование комплексов с тремя и четырьмя координированными фрагментами было зафиксировано масс-спектрометрически. Авторы обнаружили цис-транс изомеризацию (относительно взаимного расположения треугольных граней, координирующих металлооргани-

ческие фрагменты, в случае транс-изомера они связаны центром инверсии) в водном растворе $K_4[\text{транс-}\{(p\text{-сум})\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ на основании температурной зависимости ХС в ^1H ЯМР-спектрах. Это означает, что гибридный анион неустойчив и металлоорганические фрагменты лабильны в растворе, хотя авторы почему-то не фиксируют при этом образование комплекса 1:1 и почему-то не уделяют внимание затруднённому вращению молекулы *p*-сум из-за контактов с терминальными оксидными лигандами полиоксоаниона. В связи с этим есть сомнения в правильности интерпретации этих данных.

В нашем исследовании мы сосредоточились на изучении координации $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ и $\{\text{Cr}^*\text{M}\}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) к полиоксометаллатам металлов 5 группы. В предыдущих исследованиях автора диссертации эти металлоорганические фрагменты были использованы для синтеза и изучения реакционной способности халькогенидных кластерных комплексов [160,161]. Приобретенный опыт был использован для координации $\{(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}\}^{2+}$ ($\text{arene} = \text{C}_6\text{H}_6$ и его производные) и $\{\eta^5\text{-CrM}\}^{2+}$ к полиоксоанионам на основе металлов 5 группы. Важным стимулом для развития этого направления послужила возможность использования координированных металлоорганических фрагментов в качестве маркеров для изучения поведения ПОМ металлов 5 группы в растворе методами ЯМР. Это связано с тем, что для чисто неорганических полиниобатов и танталатов методы ЯМР (как и другие спектроскопические методы) малоинформативны. "Прививание" органического фрагмента вводит в состав ПОМ такие ядра как ^1H и ^{13}C , открывая весь широкий арсенал методов современной ЯМР-спектроскопии.

3.1. Комплексы рутения. Использование ^1H DOSY ЯМР и капиллярного электрофореза для анализа поведения гексатанталат анионов с координированными $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ фрагментами в водных растворах

3.1.1. Синтез и кристаллическая структура комплексов 13 и 14

Свежеприготовленный раствор $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) в воде (0,012 М) имеет рН 11,5 ввиду сильного гидролиза, приводящего к образованию трёх протонированных форм $[\text{HTa}_6\text{O}_{19}]^{7-}$, $[\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ и $[\text{H}_3\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{5-}$. Координация $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ к $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ уменьшает отрицательный заряд гексатанталата и степень протонирования, тем самым снижая рН по мере комплексообразования, что можно использовать как первичный индикатор реакции. Действительно, нагревание смеси $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ и $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ (соотношение ПОМ / Ru 1: 1) приводит к образованию жёлтого раствора с рН 8,4, в котором основным продуктом должен быть комплекс $\{[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}]\text{Ta}_6\text{O}_{19}\}^{6-}$ (**13⁶⁻**) [102]. Этот раствор был проанализирован методом масс-спектрометрии (ESI-MS).

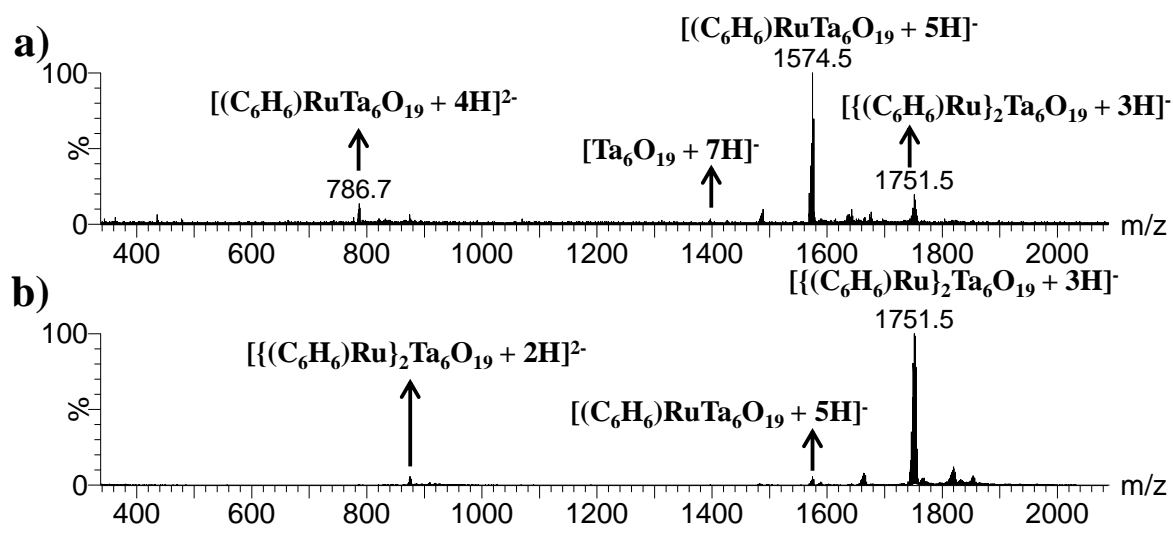


Рис. 18. Масс-спектры реакционных смесей после реакции гексатанталата натрия и $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ в мольном соотношении POM / Ru 1: 1 (a) и POM / Ru 1: 2 (b).

В масс-спектре (рис. 18) действительно присутствуют сигналы от $\mathbf{13}^{6-}$ в качестве основного продукта ($[{(C_6H_6)Ru}Ta_6O_{19} + 5H]^-$ (m/z 1574,5) и $[{(C_6H_6)Ru}Ta_6O_{19} + 4H]^{2-}$ (m/z 786,7)). Кроме того, в спектре наблюдается незначительный по интенсивности пик при m/z 1751,5, соответствующий $[{(C_6H_6)Ru}_2Ta_6O_{19} + 3H]^-$ с двумя координированными фрагментами $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$. Также в спектре присутствует свободный $[Ta_6O_{19}]^{8-}$, проявляющийся в виде $[Ta_6O_{19} + 7H]^-$ с m/z 1396,6. Медленное упаривание реакционного раствора на воздухе приводит к жёлтым пластинчатым кристаллам комплекса $\mathbf{13}$, состав и строение которого были установлены методом РСА. В его структуре неожиданно обнаружены анионы $[{(C_6H_6)RuTa_6O_{18}}]_2(\mu-O)]^{10-}$ (рис. 19), построенные из двух фрагментов $\{(C_6H_6)RuTa_6O_{18}\}$, объединённых оксидным мостиком.

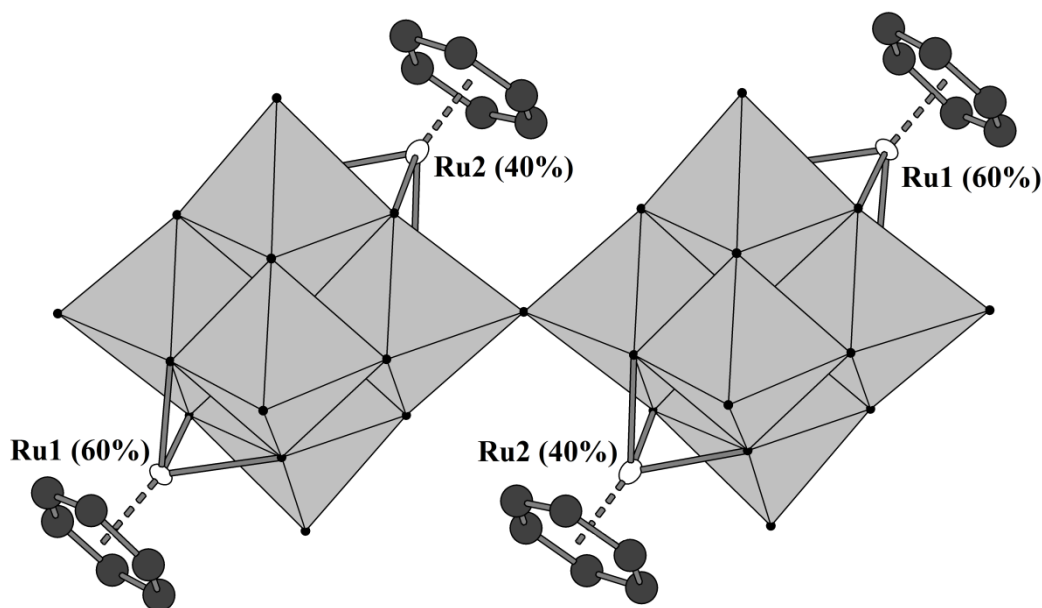
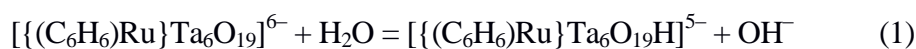


Рис. 19. Строение аниона $[\{(C_6H_6)RuTa_6O_{18}\}_2(\mu-O)]^{10-}$ (атомы водорода бензольных колец опущены) в кристаллической структуре комплекса **13**.

Формирование $[\{(C_6H_6)RuTa_6O_{18}\}_2(\mu-O)]^{10-}$ можно рассматривать как координационно-индуцированную конденсацию двух гексатанталат-ионов:



Примечательно, что такая конденсация никогда не наблюдалась в случае свободного, некоординированного гексатанталата. Возможно, понижение заряда комплекса 1:1 $[\{(C_6H_6)Ru\}Ta_6O_{19}]^{6-}$ по сравнению с гексатанталатом облегчает взаимодействие между двумя отрицательно заряженными ионами. Координация катионного фрагмента $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ безусловно влияет на электронную плотность на атомах кислорода ПОМ. Стоит отметить, что в масс-спектре (ESI-MS) повторно растворенных кристаллов **13** в воде присутствуют лишь сигналы от мономерного $\mathbf{13}^{6-}$ аниона без каких-либо признаков димера, что указывает на то, что конденсация представляет собой обратимый процесс при переходе от раствора к твёрдому состоянию и наоборот. Т.е., в твёрдом теле всегда присутствует димер, а в растворе наблюдается только мономер. Кроме того, в водном растворе комплекса **13** со временем постепенно растёт интенсивность сигналов от $[\{(C_6H_6)Ru\}_2Ta_6O_{19}]^{4-}$ ($\mathbf{14}^{4-}$) и свободного гексатанталата, что свидетельствует о присутствии динамического равновесия в водном растворе за счёт обратимой координации аренрутениевого фрагмента.

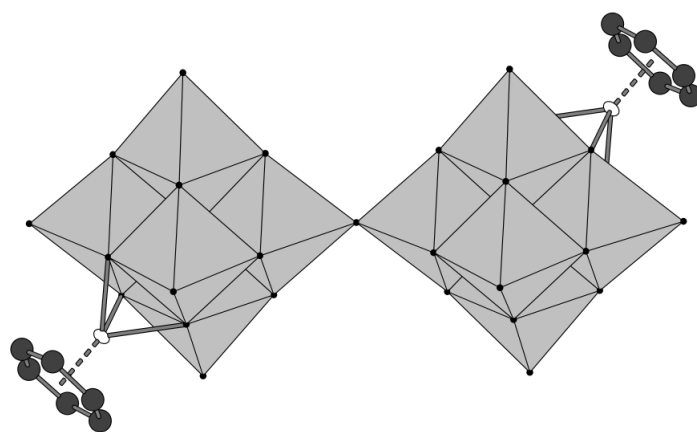
В ИК-спектре комплекса **13** наблюдаются интенсивные полосы колебаний при 852, 682 и 544 cm^{-1} от гексатанталатного фрагмента. В $Na_8[Ta_6O_{19}] \cdot 24,5H_2O$ эти полосы наблюда-

ются при 842, 687 и 532 см^{-1} [74]. На основании отнесения, данного в литературе [162], их можно классифицировать как $\nu_{\text{as}}(\text{Ta-O}_t)$, $\delta_s(\text{Ta-O}_{\text{br}})$ и $\delta_{\text{as}}(\text{Ta-O}_{\text{br}})$ соответственно. Полоса при 774 см^{-1} может быть отнесена к δ колебанию мостикового фрагмента Ta-O-Ta между двумя $\{\text{Ta}_6\text{O}_{18}\}$ фрагментами. Её можно сравнить с величиной δ (Ti-O-Ti) 716 см^{-1} для $[(\text{TiMo}_5\text{O}_{18})_2(\mu\text{-O})]^{6-}$ [163].

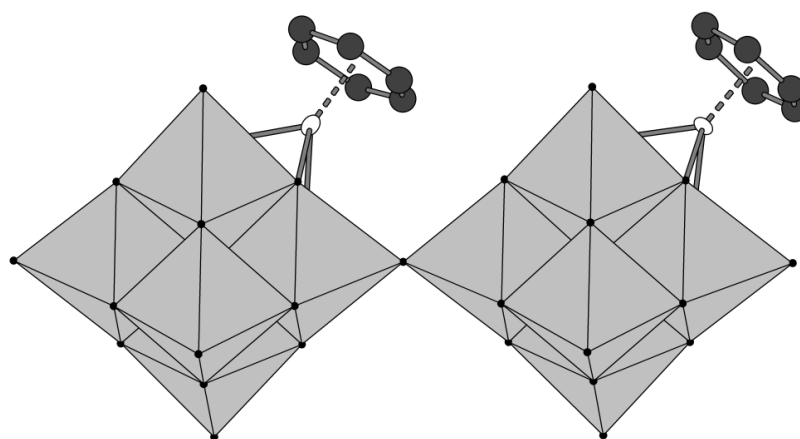
Димерный $[(\text{Ta}_6\text{O}_{18})_2\text{O}]^{10-}$ анион в кристаллической структуре комплекса **13** лежит в центре симметрии пространственной группы $C_{2\text{h}}$. В результате имеется только одна кристаллографически независимая единица $\{\text{Ta}_6\text{O}_{18}\}$, которая координирует фрагмент $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$. Последний разупорядочен по двум позициям с относительной занятостью 0,6 / 0,4.

Чтобы интерпретировать это разупорядочение, необходимо рассмотреть возможные места координации фрагмента $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ к $\{\text{Ta}_6\text{O}_{18}\}$. Каждый гексатанталат имеет 8 равноценных позиций для координации металлоорганического фрагмента, соответственно треугольным граням октаэдра Ta_6 .

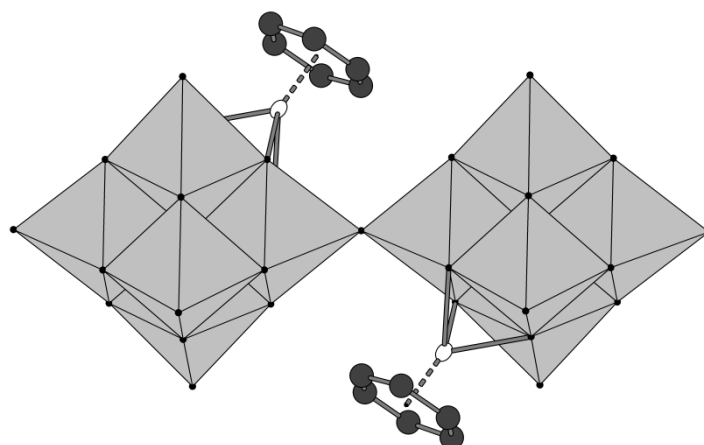
Принимая во внимание свободное вращение групп $\{\text{Ta}_6\text{O}_{18}\}$ вокруг линейного мостика $\mu\text{-O}$ и предполагая, что каждая группа содержит только один фрагмент $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$, число возможных положений сводится к двум для каждого $\{\text{Ta}_6\text{O}_{18}\}$ и, следовательно, возможны три изомера: А (транс-транс), В (цис-цис) и С (цис-транс) (рис. 20). Простейшая модель разупорядочения предполагает присутствие только двух изомеров А и В в соотношении А/В = 0,6/0,40, находящихся в одном и том же кристаллографическом положении. Теоретически, изомер С также может существовать в кристалле. Согласно Структурной базе данных Кембриджа (CSD, V.5.34 30), фрагмент $\{\text{M}_6\text{O}_{18}\}_2\text{O}$ в известных структурах обладает заслонённой конформацией с различным углом взаимного вращения (φ) квадратов MO_4 вокруг оси М-($\mu\text{-O}$)-М (табл. 15). Например, существуют два полиморфа $(\text{Bu}_4\text{N})_4[(\text{NbW}_5\text{O}_{18})_2\text{O}]$ с различными типами кристаллической упаковки либо со строго линейным расположением полиоксометаллатных фрагментов относительно оси Nb-($\mu\text{-O}$)-Nb, либо с заслонённой конформацией блоков $\{\text{NbW}_5\text{O}_{18}\}$, аналогично наблюдаемой в **13**.



A (транс-транс) изомер



B (цис-цис) изомер



C (цис-транс) изомер

Рис. 20. Возможные изомеры гибридного аниона $[\{(C_6H_6)RuTa_6O_{18}\}_2(\mu-O)]^{10-}$.

Некоторые геометрические характеристики $\{M_6O_{18}\}_2O^{n-}$ анионов

Формула	ТГС аниона	M-(μ-O), Å	ω(M-(μ-O)-M), °	φ, °	Ссылка
$(Bu_4N)_4[(NbW_5O_{18})_2O]$	C_2	1,888	180,0	0,8	[164]
$(Bu_4N)_4[(NbW_5O_{18})_2O]$	C_i	1,887	180	0	[165]
$(Bu_4N)_4[(TiMo_5O_{18})_2O] \cdot 2MeCN$	C_2	1,801	173,0	-78,6	[166]
$(Bu_4N)_4[(TiW_5O_{18})_2O] \cdot 2MeCN$	C_2	1,801	173,0	-78,6	[163]
$Na_{10}[\{(C_6H_6)RuTa_6O_{18}\}_2(\mu-O)] \cdot 39,4H_2O$	C_i	1,898	180	0	[102]

Угол M-(μ-O)-M (ω) может отклоняться от 180° в изоструктурных соединениях $(Bu_4N)_4[(TiM_5O_{18})_2O] \cdot 2MeCN$, M = Mo, W. Равновесие между мономерными шестиядерными анионами и оксо-мостиковыми димерными ассоциатами, по-видимому, является общей особенностью анионов типа Линдквиста $[M_6O_{19}]^{n-}$, содержащих металл 4 или 5 группы. Так, в случае смешанных анионов $[M'M_5O_{19}]^{n-}$ именно гетерометаллы участвуют в образовании мостика M'-O-M'. В ацетонитрильных растворах $(Bu_4N)_5[PW_{11}TiO_{40}]$ было обнаружено равновесие между $[PW_{11}TiO_{40}]^{5-}$, протонированным $[PW_{11}Ti(OH)O_{40}]^{4-}$ и гидроксо-мостиковым димером $[(PTiW_{11}O_{39})_2OH]^{7-}$ [167]. Финке и Дроге сообщили о равновесии между $[SiW_9Nb_3O_{40}]^{7-}$ и $[Si_2W_{18}Nb_6O_{77}]^{8-}$ с образованием до трёх Nb-O-Nb мостиков между анионами типа Кеггина $\{SiW_9Nb_3\}$ в зависимости от pH [25]. Возможные механизмы этих процессов были изучены с помощью квантово-химических расчётов в группе проф. Ж. Поблета [168].

Уменьшение количества гексатанталата до мольного соотношения $[Ta_6O_{19}]^{8-} / Ru = 1:2$ приводит к преимущественному образованию аниона $[\{(C_6H_6)Ru\}_2Ta_6O_{19}]^{4-}$ (pH в конце реакции 7,6), выделенного в виде натриевой соли $Na_4[trans-\{(C_6H_6)Ru\}_2Ta_6O_{19}] \cdot 20H_2O$ (**14**) (рис. 21). В масс-спектре (ESI-MS) присутствуют основные пики от **14**⁴⁻ в виде двух протонированных форм ($[\{(C_6H_6)Ru\}_2Ta_6O_{19} + 3H]^-$ (m/z 1751,5) и $[\{(C_6H_6)Ru\}_2Ta_6O_{19} + 2H]^{2-}$ (m/z 875,3)). Кроме этого, присутствуют очень слабые сигналы от протонированных форм **13**⁶⁻, также свидетельствующие о наличии, в условиях съёмки масс-спектра при существенном разбавлении, равновесия между анионами с различным количеством координированных аренрутениевых фрагментов в растворе.

В ¹³C ЯМР-спектре раствора после выделения **14** наблюдается один интенсивный сигнал при 77,8 м.д., который соответствует биядерному катионному комплексу $[(C_6H_6)_2Ru_2(\mu-OH)_3]^+$, рядом с которым присутствует группа очень слабых сигналов при 78,6, 78,9, и 79,7 м.д., которые относятся к формам $[(C_6H_6)_2Ru_2(\mu-OH)_xCl_{3-x}]^+$. Кристаллизация из этих растворов приводит к образованию известного $[(C_6H_6)_2Ru_2(\mu-OH)_3]Cl \cdot 3H_2O$ [169].

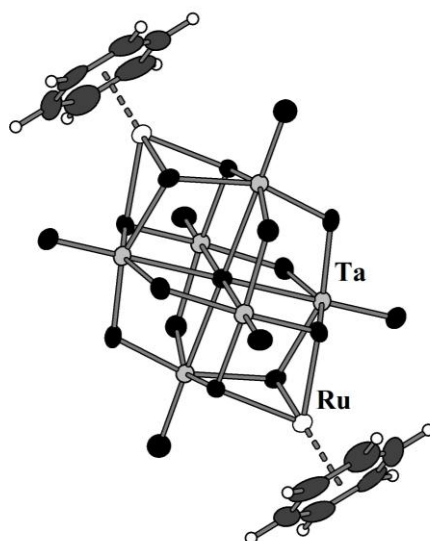


Рис. 21. Структура гибридного аниона $[\{(C_6H_6)Ru\}_2Ta_6O_{19}]^{4-}$.

Строение гибридного аниона $\mathbf{14}^{4-}$ показано на рис. 21. Анион занимает частное положение в пространственной группе $C2/m$ с точечной симметрией C_{2h} ($2/m$). Два фрагмента $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ координированы транс относительно друг друга тремя атомами кислорода двух противоположных граней $\{Ta_3O_7\}$. Расстояния Ru-O в $\mathbf{14}$ короче, чем в $\mathbf{13}$ (в среднем 2,127 против 2,151 Å). Кристаллические упаковки анионов в структурах комплексов $\mathbf{13}$ и $\mathbf{14}$ имеют искаженные ОЦК и ГЦК мотивы. Катионы натрия в обоих случаях координированы молекулами воды и атомами кислорода гибридных анионов.

3.1.2. Поведение в растворе комплексов $\mathbf{13}$ и $\mathbf{14}$

Для изучения поведения комплексов $\mathbf{13}$ и $\mathbf{14}$ использовались три независимых метода - $^{13}C\{^1H\}$ и 1H ЯМР спектроскопия, ESI-MS и капиллярный электрофорез (КЭ). В ^{13}C ЯМР-спектре комплекса $\mathbf{13}$ в D_2O наблюдается один основной сигнал при 81,41 м.д. и два небольших пика при 81,85 и 81,70 м.д. Аналогично, 1H ЯМР-спектр имеет один основной (90%) пик при 5,85 м.д. и два слабых сигнала при 5,94 м.д. (9%) и 5,99 м.д. ($\leq 1\%$). В соответствии с данными ESI-MS, основные пики в ^{13}C и 1H ЯМР-спектрах относятся к аниону $\mathbf{13}^{6-}$, тогда как минорные пики можно отнести к цис- и транс-изомерам комплекса 1:2, $[\{(C_6H_6)Ru\}_2Ta_6O_{19}]^{4-}$. При этом транс-изомеру, вероятно, отвечает сигнал в 1H ЯМР-спектре при 5,94 м.д., тогда как цис-изомеру - который должен быть менее стабильным, чем транс-изомер - сигнал при

5,99 м.д. Температурная зависимость ХС в ^1H ЯМР-спектре показывает, что при 80°C комплекс 1:1 нестабилен, и интенсивность сигналов от комплексов 1:2 постепенно возрастает.

Метод ^1H DOSY ЯМР является мощным инструментом определения размера и молекулярной массы комплексных соединений [170]. Мы использовали этот метод для изучения поведения комплекса **13** в водном растворе, поскольку мономерная и димерная формы должны иметь разные коэффициенты самодиффузии. Эксперимент в D_2O дал коэффициенты самодиффузии $D = 315 \pm 10 \text{ мкм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $D = 325 \pm 10 \text{ мкм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно, для сигналов при 5,85 м.д. и 5,94 м.д., тогда как интенсивность пика при 5,99 м.д. оказалась слишком низкой для точного определения D . Столь близкие значения показывают, что соответствующие этим сигналам комплексы обладают близкими гидродинамическими радиусами и тем самым исключают присутствие димерных анионов $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}\}_2(\mu\text{-O})]^{10-}$.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H}$$

По уравнению Стокса-Эйнштейна (связывает коэффициент диффузии D для сферических объектов и R_H - гидродинамический радиус; где k - постоянная Больцмана, T - температура, принятая в этом исследовании равной 300 K ; η вязкость растворителя, равная вязкости воды при 300 K ($1,002 \text{ Па} \cdot \text{с}$)) были рассчитаны гидродинамические радиусы этих частиц, оказавшиеся в диапазоне $0,675\text{--}0,696 \text{ нм}$. Эти значения соответствуют радиусам, ожидаемым для сольватированных мономерных анионов $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ и $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{4-}$, но не для димерного аниона $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}\}_2(\mu\text{-O})]^{10-}$, что независимо подтверждает данные масс-спектрометрии.

Полная диссоциация димерного аниона в водном растворе была подтверждена и методом капиллярного электрофореза. Электрофореграммы для водных растворов **1** и **2** показаны на рис. 22. Водный раствор **13**, к которому в качестве эталона добавлено некоторое количество **14**, демонстрирует два хорошо разрешенных пика. Второй пик соответствует сольватированному аниону $\mathbf{14}^{4-}$, что было подтверждено ЭСП и методом добавок. В связи с этим, первый пик должен соответствовать сольватированному мономерному аниону $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$, поскольку сигнал от димера, который имеет больший размер и заряд, и большее время удерживания, должен появиться только после второго сигнала. Таким образом, КЭ также свидетельствуют о том, что в водном растворе $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}\}_2(\mu\text{-O})]^{10-}$ распадается на мономерные анионы $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$.

Таким образом, данные трёх независимых методов исследования полностью согласуются с тем что: 1) димер $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}\}_2(\mu\text{-O})]^{10-}$ не существует в водном растворе, 2) однозамещенный $\mathbf{13}^{6-}$ анион находится в равновесии с дважды замещенным $\mathbf{14}^{4-}$ (присутст-

вующим в виде транс- и цис-изомеров) и свободным гексатанталатом согласно равновесию (3), для которого можно оценить константу равновесия $K_2 \approx 0,012$ на основе интегралов сигналов в ^1H ЯМР-спектре.

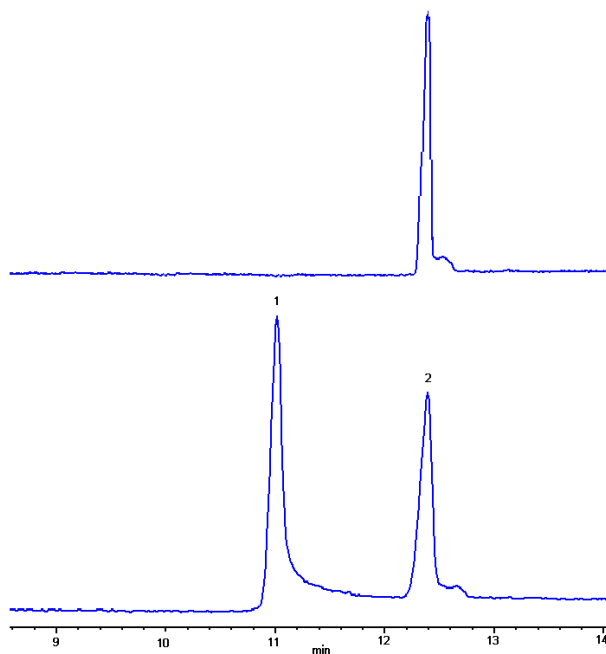
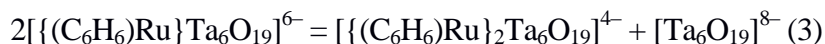
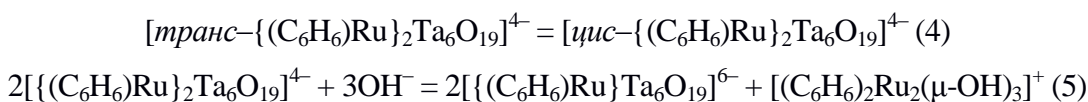


Рис. 22. Электрофореграммы для комплексов **1** (снизу) и **2** (сверху).

Лёгкая диссоциация $[\{(C_6H_6)RuTa_6O_{18}\}_2(\mu-O)]^{10-}$ согласуется с высокой реакционной способностью мостиков М-О-М в димерных комплексах $[\{TiMo_5O_{18}\}_2(\mu-O)]^{6-}$ и $[\{NbMo_5O_{18}\}_2(\mu-O)]^{4-}$. Гидролиз последнего с образованием $[NbW_5O_{19}]^{3-}$ происходит во влажном CH_3CN . Реакция $(Bu_4N)_4[(NbW_5O_{18})_2O]$ со спиртами и фенолами (ROH) приводит к образованию $(Bu_4N)_2[Nb(OR)W_5O_{18}]$ путём расщепления мостика Nb-O-Nb [165]. В противоположность этому, гидролиз $(NBu_4)_3[(OMe)TiW_5O_{18}]$ с образованием димера $(NBu_4)_6[(\mu-O)(TiW_5O_{18})_2]$ идёт чрезвычайно медленно и требует длительного нагревания [163].

^{13}C ЯМР-спектр комплекса **14** в D_2O имеет два сигнала при 81,95 м.д. и 81,82 м.д. Им отвечают сигналы в 1H ЯМР-спектре при 5,97 (6%) м.д., 5,92 (93%) м.д. и 5,85 ($\leq 1\%$). Эта картина, скорее всего, соответствует смеси цис- (6%) и транс- (93%) изомеров $[\{(C_6H_6)Ru\}_2Ta_6O_{19}]^{4-}$, аналогично тому, что наблюдалось для $[\{(p\text{-сум})Ru\}_2Nb_6O_{19}]^{4-}$ [159], а пик при 5,85 м.д. соответствует аниону **13**⁶⁻. Температурная зависимость ХС в 1H ЯМР-спектре для **14** показывает стабильность комплекса в растворе: отсутствие изменений в спектре при выдерживании в течение 2 часов при 80°C указывает на то, что отношение цис-

и транс-изомеров не меняется. Методом ^1H DOSY ЯМР определены коэффициенты самодиффузии $D = 315 \pm 10 \text{ мкм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $D = 325 \pm 10 \text{ мкм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, соответствующие сигналам при 5,92 и 5,97 м.д., тогда как интенсивность пика при 5,85 м.д. слишком мала для точного определения значения D . Рассчитанные из этих данных гидродинамические радиусы лежат в диапазоне 0,675-0,696 нм, что согласуется с данными, полученным для раствора комплекса **13** и хорошо согласуется с приведённым отнесением пиков: $[\text{цис}-\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ 5,97 м.д., $[\text{транс}-\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ 5,92 м.д. и **13**⁶⁻ - 5,85 м.д. Эти результаты свидетельствуют о наличии равновесий (4) и (5) в растворе. Первое соответствует процессу изомеризации и смещено в сторону предпочтительного образования транс-изомера при обычных условиях. Второе соответствует декоординации одного фрагмента $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$. Эта гипотеза подтверждается наличием небольшого широкого пика при 5,4 м.д. в ^1H ЯМР-спектре, относящегося к $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\text{OH})_3]^+$.



Были проведены дополнительные ESI-MS-эксперименты, чтобы оценить стабильность **14**⁴⁻ в доступном для метода диапазоне pH. При $\text{pH} > 5$ водные растворы оказались достаточно стабильными, а доминирующие пики в спектрах отвечали комплексу **14**. Таким образом, координация $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ стабилизирует гексатанталатный фрагмент за пределами щелочного диапазона pH. Ниже pH 5 (добавление HCl) происходит полное исчезновение сигналов от гибридных анионов. Были обнаружены и Ru-содержащие формы, идентифицированные как $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_3 + n\text{NaCl}]^-$ и $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_5]^-$. Ta-содержащие формы вообще не были зафиксированы из-за осаждения нерастворимого гидратированного оксида Ta^V в этих условиях. При pH 13 происходит сильное подавление интенсивности комплексных ионов за счёт повышения концентрации ионов натрия (повышение pH достигалось добавлением NaOH), однако были зафиксированы двузарядные пики, соответствующие $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19} + 2\text{cat}]^{2-}$ (где "cat" комбинация $\text{H}^+ + \text{Na}^+$), что свидетельствует о стабильности комплекса в сильнощелочных средах. В оптимальных для КЭ условиях комплекс **14**⁴⁻ дает один пик на электрофореграмме с небольшим сателлитом справа (рис. 22). Этот небольшой пик исчезает при $\text{pH} \geq 11,5$, поэтому можно предположить, что два наблюдаемых пика соответствуют различным протонированным формам $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{4-}$, обладающим разной подвижностью.

3.2. Изучение координации $\{Cr^*M\}^{2+}$ ($M = Rh, Ir$) фрагментов к гексаметаллатам

3.2.1. Гибридные анионы с $\{Cr^*Rh\}^{2+}$

Нагревание водного раствора $K_7[HNb_6O_{19}] \cdot 13H_2O$ или $Cs_8[Ta_6O_{19}] \cdot 14H_2O$ в присутствии $[Cr^*RhCl_2]_2$ (молярное соотношение $\{Cr^*Rh\}^{3+}$ и $[M_6O_{19}]^{8-}$ в обоих случаях 2:1) при 80-90°C в течение 8 часов приводит к растворению металлоорганического комплекса с образованием жёлто-оранжевых растворов с pH 8,8. Диффузия паров ацетона в реакционные растворы приводит к кристаллизации продуктов состава $K_4[(Cr^*Rh)_2Nb_6O_{19}] \cdot 20H_2O$ (**15**) и $Cs_4[(Cr^*Rh)_2Ta_6O_{19}] \cdot 18H_2O$ (**16**), соответственно [171]. ИК-спектры и аналитические данные подтверждают наличие координированных $\{Cr^*Rh\}^{2+}$ в твёрдых продуктах. Кристаллические структуры обоих комплексов содержат гибридные анионы $[trans-\{Cr^*Rh\}_2M_6O_{19}]^{4-}$ (рис. 23), в которых металлоорганические фрагменты $\{Cr^*Rh\}^{2+}$ координированы по противоположным треугольным граням $\{M_3O_3\}$. В обоих случаях кристаллизуются исключительно транс-изомеры, что подтверждается данными РФА, свидетельствующими о фазовой чистоте образующихся кристаллов.

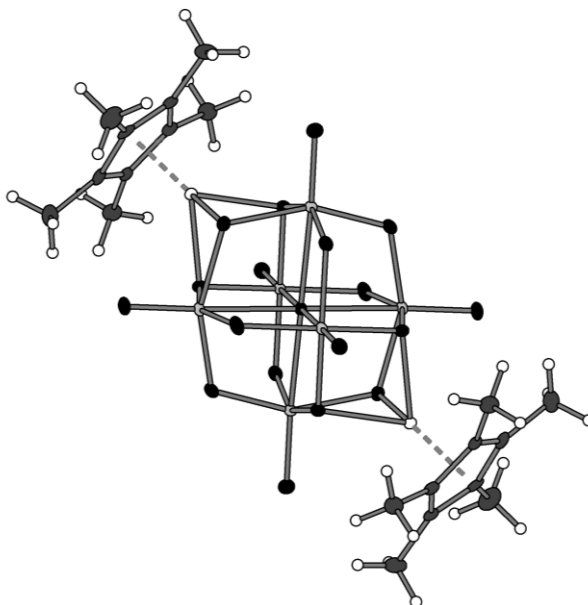


Рис. 23. Строение $[trans-\{Cr^*Rh\}_2M_6O_{19}]^{4-}$ в **15** ($M = Rh$) и **16** ($M = Ir$).

Средние расстояния Rh-O составляют 2,149(5) Å для **15** и 2,138(8) Å для **16**. Для сравнения, в $[Cr^*Rh(H_2O)_3](OTf)_2$ длина связи Rh-O составляет 2,156(8) Å [172], а в $[Cr^*_2Rh_2(OH)_3] \cdot 11H_2O$ – 2,109 Å [173]. Это значение близко и к величине 2,11 Å, найденной в $[\{Cr^*Rh\}_4V_6O_{19}] \cdot 3CH_3CN \cdot H_2O$ и $[\{Cr^*Rh\}_3\{Cr^*Ir\}V_6O_{19}] \cdot 3CH_3CN \cdot H_2O$, которые имеют идентичный тип координации фрагмента $\{Cr^*Rh\}^{2+}$ [149]. Самая короткая связь Rh-O в этой серии (2,026 Å) наблюдается в $(NBu_4)_7[\{Cr^*Rh\}P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$, где фрагмент $\{Cr^*Rh\}$ связан исключительно с тремя атомами кислорода Nb-O-Nb мостиков в анионе Доусона [156].

Кристаллическая структура **15** имеет слоистую упаковку из-за наличия гидрофильной полиоксометаллатной части и гидрофобных лигандов Cr*. Слои стыкуются вместе посредством π-π-взаимодействий ароматических C₅-колец. Два катиона K⁺ координируются к треугольным гранями {M₃O₃} в цис-положениях относительно металлоорганических фрагментов {Cr*Rh}³⁺ фрагментов (K1 имеет КЧ = 8, среднее расстояние K1-O составляет 2,918(6) Å, K2 имеет КЧ = 7 и среднее расстояние K2-O 2,830(8) Å). Катионы K⁺ объединяются в димеры посредством молекул кристаллизационной воды. Высокая растворимость **15** в воде объясняется наличием только двух катионов K⁺, координированных к [транс-{Cr*Rh}₂M₆O₁₉]⁴⁻ аниону, что согласуется с объяснением аномальных тенденций растворимости в для щелочных солей полиниобатов и политанталатов, предложенной проф. М. Найман [16]. Кристаллическая структура комплекса **16** также имеет слоистую упаковку с ориентацией слоев [110] из-за сосуществования гидрофильной полиоксометаллатной части и гидрофобных лигандов Cr*. Катионы Cs⁺ координируются к гибридным анионам подобно катионам K⁺ в структуре **15**, и также образуют димеры, ориентированные вдоль слоев (Cs1 с КЧ = 8, d(Cs1-O)_{ср} = 3,13 (1) Å, Cs2 с КЧ = 9, d(Cs2-O)_{ср} = 3,11(1) Å). Симметрия элементарных ячеек **15** и **16** отличается, по-видимому, из-за наличия больших по размеру катионов Cs⁺ в кристаллической структуре комплекса **16**.

Оба комплекса при растворении в воде дают щелочную среду. Растворы **15** или **16** в воде с концентрацией порядка 2 мМ имеют рН 8,8, что существенно ниже, чем при растворении солей щелочных металлов анионов [M₆O₁₉]⁸⁻ (M = Nb, Ta) равной концентрации (10,5 – 11,0). В масс-спектре водного раствора **15** наблюдается основной пик от дианиона [{Cr*Rh}₂Nb₆O₁₉ + 2H]²⁻ (m/z 669,7) и незначительный сигнал от однозарядной формы [{Cr*Rh}₂Nb₆O₁₉ + 3H]⁻ (m/z 1340,5). Масс-спектр раствора **16** очень похож на спектр **15**, и содержит ожидаемые сигналы от протонированных форм [{Cr*Rh}₂Ta₆O₁₉]⁴⁻, а именно [{Cr*Rh}₂Ta₆O₁₉ + 2H]²⁻ и [{Cr*Rh}₂Ta₆O₁₉ + 3H]⁻ с m/z 933,8 и 1868,6, соответственно. Это с большой вероятностью означает, что в разбавленном водном растворе при естественном рН оба аниона [{Cr*Rh}₂M₆O₁₉]²⁻ существуют в виде двух протонированных форм [{Cr*Rh}₂M₆O₁₉ + 2H]²⁻ и [{Cr*Rh}₂M₆O₁₉ + 3H]⁻. Протонирование указывает на основность [{Cr*Rh}₂M₆O₁₉]⁴⁻ анионов и отвечает за увеличение рН раствора, хотя и в меньшей степени, чем при растворении некоординированных гексаниобата и танталата. Были проведены ЯМР-исследования на ядрах ¹H и ¹³C реакционных смесей после синтеза соединений **15** и **16**. Стоит отметить, что известные сигналы от [Cr*₂Rh₂(OH)₃]⁺ (1,61 м.д.) и от [Cr*Rh(H₂O)₃]⁺ (1,50 м.д.) не были обнаружены в обоих случаях. В случае **15** в ¹H ЯМР-спектре наблюдается два основных синглета, расположенных при 1,80 и 1,78 м.д. в соотношении 50:48, кроме того, имеется очень слабый сигнал (около 2% от общей интенсивности), расположенный при

1,82 м.д. В ^{13}C ЯМР-спектрах наблюдается два набора сигналов от координированных Cr^* -лигандов 8,48 (с), 8,43 (с); 93,75 (д, $J_{\text{Rh-C}}^2 = 10$ Гц), 93,56 (д, $J_{\text{Rh-C}}^2 = 10$ Гц), в то время как сигналов от формы с интенсивностью 2% не обнаружено. Для сравнения в ЯМР-спектрах для $[\text{Cr}^*\text{RhMoO}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в CDCl_3 наблюдается тот же тип сигналов: ^1H ЯМР – 1,75 с; ^{13}C ЯМР – 9,33 с, 90,15 д ($J_{\text{Rh-C}}^2 = 8,8$ Гц) [174]. Методом ^1H DOSY ЯМР для этой реакционной смеси показано, что коэффициенты самодиффузии для двух основных сигналов при 1,80 и 1,78 м.д. одинаковы ($D = 325 \pm 10 \text{ мкм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), тогда как интенсивность малого пика при 1,82 м.д. оказалась слишком низкой для точного определения значения D . Идентичные значения свидетельствуют о том, что обе формы обладают схожими гидродинамическими радиусами в растворе. Отношение Стокса-Эйнштейна, примененное к последним, даёт значение радиуса 0,675 нм, что соответствует сольватированным транс- и цис-изомерам. Слабый пик при 1,82 м.д. отвечает примеси $[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, зафиксированной ESI-MS ($[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19} + \text{H}]^-$ с m/z 1576,5) в реакционной смеси. В случае же раствора чистого комплекса **15** были обнаружены только два сигнала при 1,82 и 1,78 м.д. с одинаковыми коэффициентами диффузии. Для ответа на вопрос о возможной цис-транс изомеризации в растворе были проведены эксперименты по изучению температурной зависимости ХС ^1H ЯМР-спектра. Чистый комплекс **15** (10 мг) растворили в 1 мл D_2O при 1 °С. Уже при этой температуре присутствуют два сигнала с относительной интенсивностью 35: 65. Нагревание до 80°С со сканированием через каждые 10 градусов, приводит к небольшому изменению в интенсивностях сигналов (45 : 55). Интенсивности сигналов не меняются после выдерживания раствора в течение 1 часа при 80°С. Растворение чистого транс-изомера при пониженной температуре (1°С) вряд ли сразу приведет к появлению сопоставимых количеств цис и транс изомеров. Терминальные атомы кислорода полиоксометаллатной части препятствуют свободному вращению объёмного Cr^* лиганда, что приводит к появлению неэквивалентности метильных групп. Это подтверждается моделью с использованием Ван-дер-Ваальсовых радиусов, и может быть причиной температурных изменений, наблюдаемых в спектре ЯМР.

В случае комплекса **16** в ЯМР-спектрах наблюдаются два основных сигнала при 1,78 (с) и 1,75 (с) м.д. с отношением интенсивностей 31:69 в ПМР-спектре и при 8,6 (с), 8,57 (с), 94,25 (д, $J_{\text{Rh-C}}^2 = 10$ Гц), 94,07 (д, $J_{\text{Rh-C}}^2 = 10$ Гц) м.д. в ^{13}C ЯМР спектре. Оба сигнала по данным ^1H DOSY ЯМР имеют одинаковое значение коэффициента самодиффузии $D = 305 \pm 10 \text{ мкм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Это значение соответствует гидродинамическому радиусу 0,720 нм, что согласуется со значениями, ожидаемыми для сольватированного аниона $[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{4-}$. Эксперименты по изучению температурной зависимости ХС в спектре ПМР показывают поведение, ана-

логичное **15**, что указывает на неэквивалентность метильных групп в качестве причины расщепления сигналов в ЯМР, а не на цис-транс изомеризацию.

Реакции калиевой и цезиевой солей $[M_6O_{19}]^{8-}$ с $[Cr^*RhCl_2]_2$ в мольном соотношении $[M_6O_{19}]^{8-} / \{Cr^*Rh\}^{2+}$ 1:1 в приведённых выше условиях были изучены с помощью масс-спектрометрии. Попытки получить из этих реакционных смесей монокристаллы, пригодные для РСА, не привели к успеху. Диффузия паров ацетона приводила только к образованию слабо дифрагирующих кристаллических порошков жёлтого цвета. Они экстрагировались метанолом с образованием жёлтых растворов, в масс-спектрах которых в случае Nb были зафиксированы следующие пики: $[\{Cr^*Rh\}Nb_6O_{19} + 5H]^-$ (m/z 1104); $[\{Cr^*Rh\}Nb_6O_{17}(OMe)_2 + 3H]^-$ (m/z 1132); $[\{Cr^*Rh\}Nb_6O_{18}(OMe) + 4H]^-$ (m/z 1118), плюс сигналы от различных $\{H_x + K_y + \text{гибридный анион}\}$ ассоциатов. Кроме того были обнаружены сигналы от анионов с соотношением $[M_6O_{19}]^{8-} : \{Cr^*Rh\} 1:2$: $(\{Cr^*Rh\}_2Nb_6O_{19} + 3H)^-$ (m/z 1340); $[\{Cr^*Rh\}_2Nb_6O_{18}(OMe) + 2H]^-$ (m/z 1354); $[\{Cr^*Rh\}Nb_6O_{16}(OMe)_3 + 3H]^-$ (m/z 1382) и сигналы от ионных ассоциатов $\{H_x + K_y + \text{гибридный анион}\}$. В случае гексатанталата были обнаружены только сигналы от комплекса 1:1, а именно: $[\{Cr^*Rh\}Ta_6O_{18}(OMe) + 3H]^{2-}$ (m/z 824) и $[\{Cr^*Rh\}Ta_6O_{18}(OMe) + 4H]^-$ (m/z 1646).

Взаимодействие натриевой соли гексатанталата и $[Cr^*RhCl_2]_2$ в соотношении $[Ta_6O_{19}]^{8-} / \{Cr^*Rh\}^{2+} = 1:2$ приводит к образованию соответствующего анионного комплекса, который был выделен и структурно охарактеризован в виде натриевой соли $Na_4[\{Cr^*Rh\}_2Ta_6O_{19}] \cdot 17H_2O$ (**18**) [175]. В структуре **18** металлоорганические фрагменты $\{Cr^*Rh\}^{2+}$ координируются по противоположным граням $\{Ta_3O_3\}$ октаэдра Ta_6 , ("анти-транс"-координация) [92]. Средняя длина связи (Rh-O 2,150(3) Å) аналогична наблюдаемым в $K_4[\{Cr^*Rh\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 17H_2O$ (2,149(5) Å) и $Cs_4[\{Cr^*Rh\}_2Ta_6O_{19}] \cdot 18H_2O$ (2,138(8) Å). В кристаллической структуре **18** имеется три типа катионов натрия, различающихся координационным окружением. Ион Na1 имеет КЧ 6 из 5 молекул кристаллизационной воды и μ_2 -мостикового оксидного лиганда от аниона (Na1-O6 2,497(4) Å), а в состав координационной сферы Na2 входят 6 молекул воды. Координационные полиэдры обоих катионов далеки от идеализированной октаэдрической геометрии. Искажения, скорее всего, вызваны эффектами упаковки анионов. Ион Na3 координирует 4 молекулы воды и два μ_2 -мостиковых оксидных лиганда соседних анионов (Na3-O7 2,800(3) Å) в транс-положении относительно друг друга. Координационный полиэдр имеет точечную симметрию D_{4h} и близок к идеализированному октаэдру. Катионы натрия, молекулы кристаллизационной воды и комплексные анионы формируют слои в кристаллографическом направлении [110], которые стыкуются между собой посредством π - π взаимодействий между Cr^* -лигандами. Такой тип упаковки реализуется

также в $K_4[\{Cr^*Rh\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 17H_2O$, $Cs_4[\{Cr^*Rh\}_2Ta_6O_{19}] \cdot 18H_2O$
 $K_4[\{(p-cym)Ru\}_2Nb_6O_{19}]$ [159].

В водном растворе комплекс **18** не проявляет тенденции к изомеризации путём перекоординации $\{Cr^*Rh\}^{2+}$ фрагментов, что было показано посредством изучения температурных изменений ХС 1H ЯМР-спектра. При комнатной температуре наблюдаются два сигнала от неэквивалентных протонов метильных групп Cr^* лигандов, ввиду их замороженного вращения, вызванного отталкиванием от атомов кислорода гексатанталата. Этот эффект также наблюдался в водных растворах $K_4[\{Cr^*Rh\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 17H_2O$ и $Cs_4[\{Cr^*Rh\}_2Ta_6O_{19}] \cdot 18H_2O$. Для аренового комплекса $K_4[\{(p-cym)Ru\}_2Nb_6O_{19}]$, имеет место цис-транс изомеризация в растворе, поэтому можно говорить о большей лабильности связи $Ru^{II}-O$ по сравнению со связью $Rh^{III}-O$. В ^{13}C ЯМР-спектре наблюдается 4 сигнала, что можно объяснить наличием двух конформеров, различающихся взаимным расположением пяти атомов углерода Cr^* -кольца и трёх атомов кислорода в координационной сфере родия за счет заторможенного вращения кольца и метильных групп. При этом дублет в районе 94 м.д. с $J_{C-Rh}^2 = 10$ Гц отвечает атомам углерода, непосредственно связанным с родием, а синглет в районе 8,5 м.д. соответствует атомам углерода метильных групп.

3.2.2. Использование $\{Cr^*Rh\}^{2+}$ для изучения координационных возможностей теллурупентаниобата $[TeNb_5O_{19}]^{7-}$

Координация $\{Cr^*Rh\}^{2+}$ к $[(OH)TeNb_5O_{18}]^{6-}$ проводилась двумя методами: 1) медленное растворение твёрдого $[Cr^*RhCl_2]_2$ в водном растворе $Na_6[(OH)TeNb_5O_{18}] \cdot 15H_2O$ при нагревании; 2) смешивание водного раствора теллуруниобата с заранее приготовленным водным раствором $[Cr^*_2Rh_2(OH)_3]NO_3$ с последующим нагреванием реакционной смеси [92]. В первом случае реакции проводились в мольных соотношениях $[(OH)TeNb_5O_{18}]^{6-} / \{Cr^*Rh\}^{2+}$ 1:1 и 1:2 при 80°C. При этом были получены жёлтые растворы, из которых твёрдые вещества жёлтого цвета были выделены осаждением ацетоном. Для дальнейшей характеристики продукты промывали хлористым метиленом, сушили и экстрагировали метанолом. Упаривание этих экстрактов давало жёлто-оранжевые твёрдые вещества (**19** и **21** для стехиометрии реакции 1:1 и 1:2 соответственно). Увеличение температуры реакции или добавление метанола для лучшей растворимости $[Cr^*RhCl_2]_2$ уменьшает выходы **19** и **21**. По данным ЭА и ТГА, **19** представляет собой смесь $Na_5[\{Cr^*Rh\}TeNb_5O_{19}] \cdot nH_2O$ (84%) с $Na_3[\{Cr^*Rh\}_2TeNb_6O_{19}] \cdot nH_2O$ (16%), а состав **21** близок к $Na_3[\{Cr^*Rh\}_2TeNb_6O_{19}] \cdot 19H_2O$.

Образцы **19** и **21** исследовали методами ЯМР и ESI-MS. Водный раствор **21** даёт четыре сигнала в ^{125}Te ЯМР-спектре: два при 833 и 829 м.д. в виде дублетов ($^2J_{Te-Rh}$ 30 Гц), синглет при 737 м.д. и широкий сигнал при 750 м.д., что соответствует, по-видимому, двум близко расположенным сигналам. Спектр в метаноле (рис. 24) также имеет четыре сигнала. Два дублета ($J^2_{Te-Rh} = 30$ Гц) при 833 и 828 м.д. обусловлены координацией фрагментов $\{Cr^*Rh\}^{2+}$ к грани $\{TeNb_2O_3\}$, а образование мостиков $Te-O-Rh$ объясняет появление расщепления, характеризующееся константой $^2J_{Te-Rh}$. К тому же, координация приводит к смещению ХС относительно свободного $[(OH)TeNb_5O_{18}]^{6-}$ (760 м.д.). Остальные два сигнала должны соответствовать формам со свободными гранями $\{TeNb_2O_3\}$. Это свидетельствует об устойчивости $[\{Cr^*Rh\}_2TeNb_5O_{19}]^{3-}$ к декоординации $\{Cr^*Rh\}^{2+}$, аналогичной той, что рассматривалась в предыдущем разделе для $[\{Cr^*Rh\}_2Nb_6O_{19}]^{4-}$ [171]. Сравнение данных ESI-MS **21** в воде и метаноле выявило существенное влияние растворителя на появление различных форм в растворе (рис. 25).

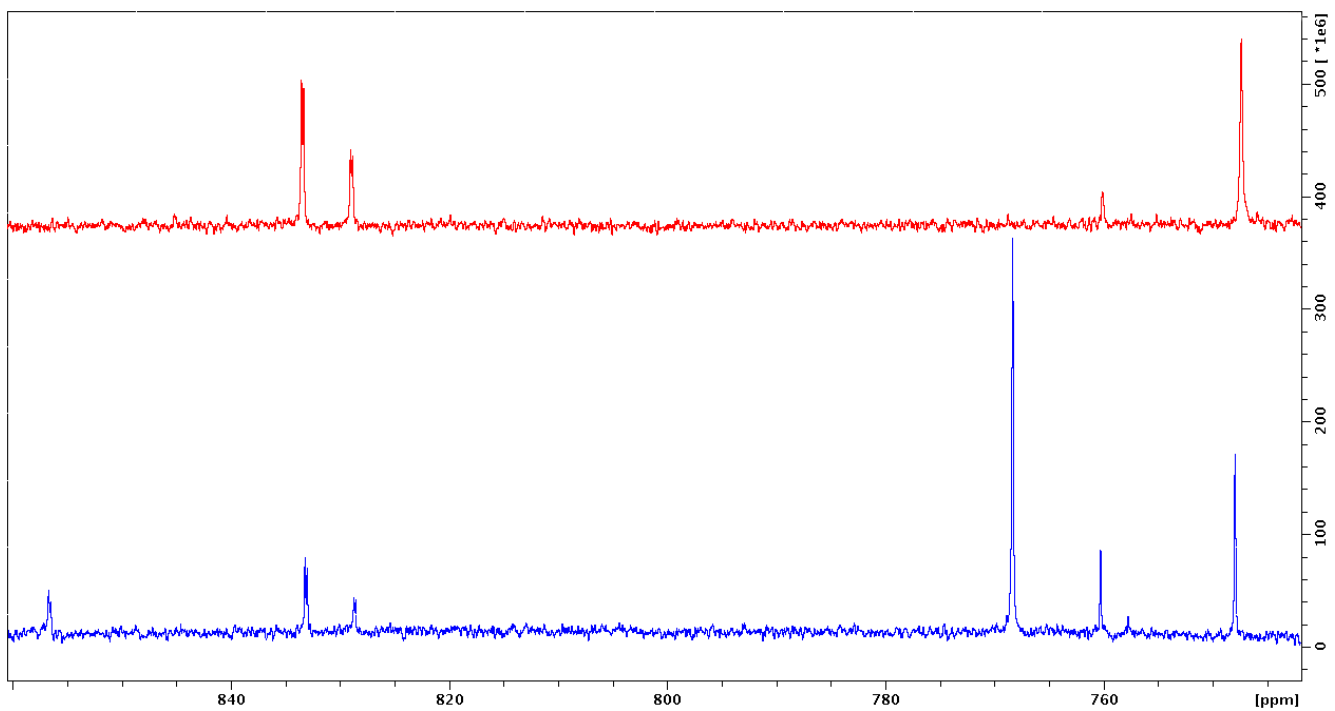


Рис. 24. ^{125}Te ЯМР спектры **19** (снизу) и **21** (сверху) в CD_3OD .

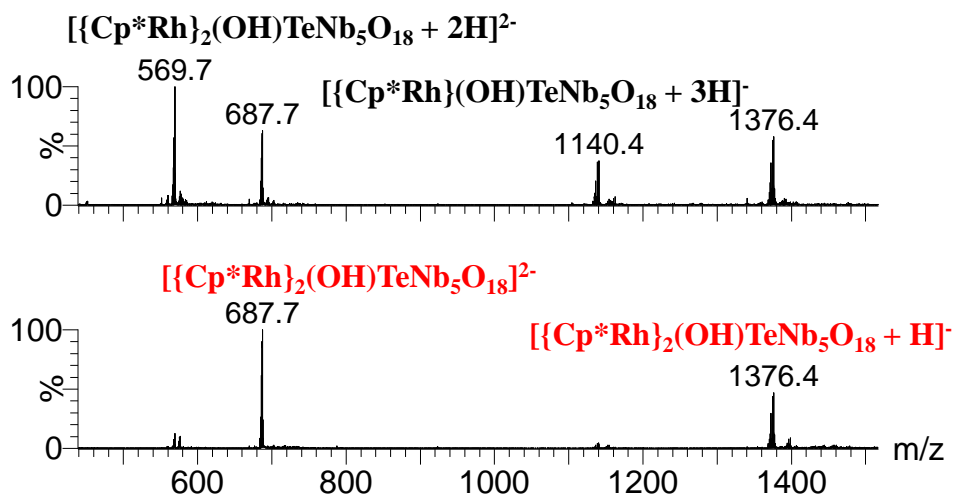


Рис. 25. Масс-спектр водного (сверху) и метанольного (снизу) растворов **21** ($U_c = 10 \text{ V}$).

В масс-спектре водного раствора **21** (рис. 25) проявляются пики как от $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{5-}$, так и от $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{3-}$, тогда как в метанольном растворе доминируют пики от $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{3-}$, а сигналы однозамещенного $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{5-}$ практически не проявляются. Это указывает на то, что использование воды в качестве подвижной фазы стимулирует декоординацию $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+}$ во время ионизации. Поскольку концентрации, необходимые для записи масс-спектра, на несколько порядков ниже используемых для записи спектра на ядре ^{125}Te , это равновесие становится существенным только при сильном разбавлении и не детектируется в условиях съёмки спектров ЯМР. Данные ESI-MS в метаноле соответствуют наблюдаемому ^{125}Te ЯМР-спектру в том же растворителе. Эти наблюдения позволяют отнести дублеты с химическим сдвигом более 800 м.д. и синглет при 737 м.д. (747 м.д. в MeOH) к трём различным изомерам аниона $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{3-}$. Для описания изомеров, возникающих в результате координации двух полусэндвичевых фрагментов $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+}$, были введены особые обозначения, как показано на рис. 26. Удобно разделить октаэдр M_6 на две части - выше и ниже плоскости M_4 (рис. 26а). Координация к любой из двух граней фрагмента $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+}$ приведет к трём возможным ситуациям: когда такие грани будут иметь общий край, вершину или вообще не будут иметь общих элементов, соответственно (рис. 26, bd). Изомер без общих элементов между занятыми гранями будем называть анти-транс (рис. 26d). Он всегда будет иметь атом Te, участвующий в образовании мостика Te-O-Rh, и один из сигналов в ^{125}Te ЯМР-спектре выше 800 м.д. должен принадлежать этому изомеру. Син-цис изомер (с общим краем) скорее всего не реализуется по стерическим причинам из-за двух объёмных Cp^* лигандов, перекрывающихся при координации к соседним граням. Остаётся син-транс изомер (рис. 26с), и в этом случае Te может как входить в состав, так и не принадлежать общей грани. Поэтому мы относим другой сигнал выше 800 м.д. этому изомеру с занятой $\{\text{TeNb}_2\text{O}_3\}$ гранью и сигнал 737 (H_2O) / 747 (CH_3OH) м.д. к изомеру, где Te не участвует в образовании Te-O-Rh мостиков. Синглет с 760 м.д., который явно появляется в метаноле и соответствует широкому сигналу при 750 м.д. в воде, может быть отнесён либо к непрореагировавшему $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ и метилированному $[(\text{OMe})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ в метаноле, либо к димерным ассоциатам.

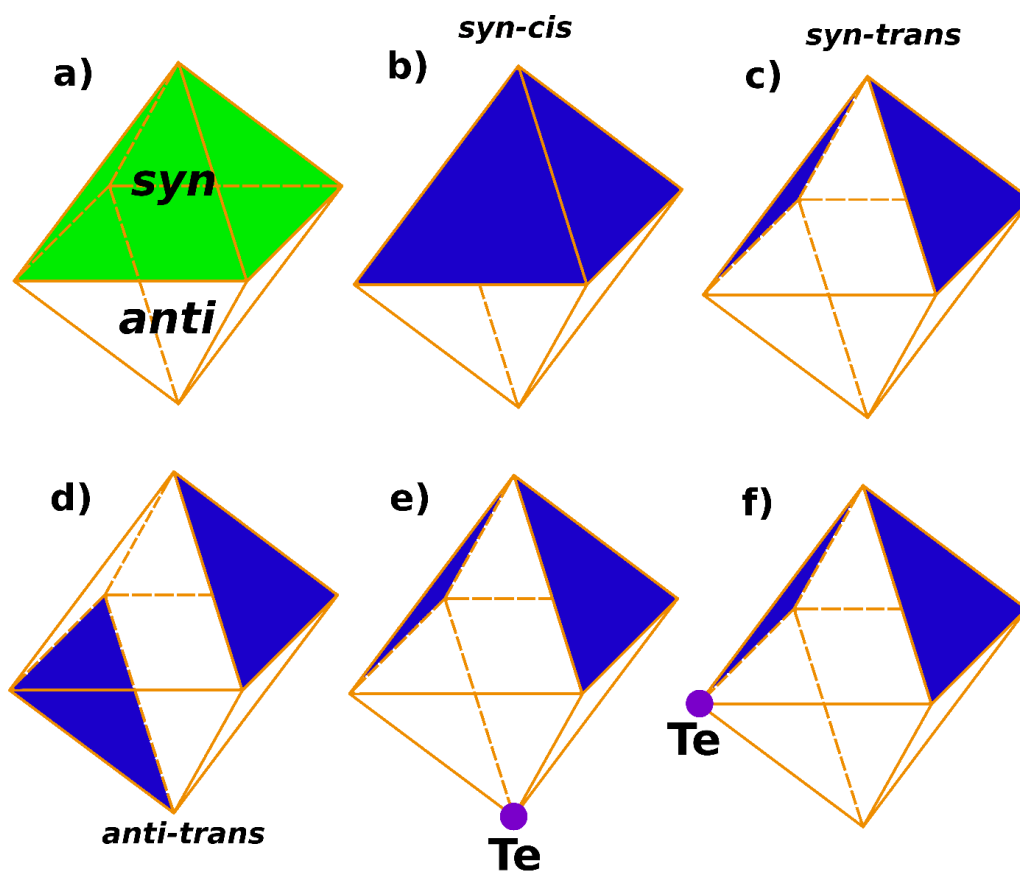


Рис. 26. Возможные изомеры $[\{LM'\}_2M_6O_{19}]^{n-}$ (4b-d),
положение металлоорганических фрагментов показано тёмными гранями.

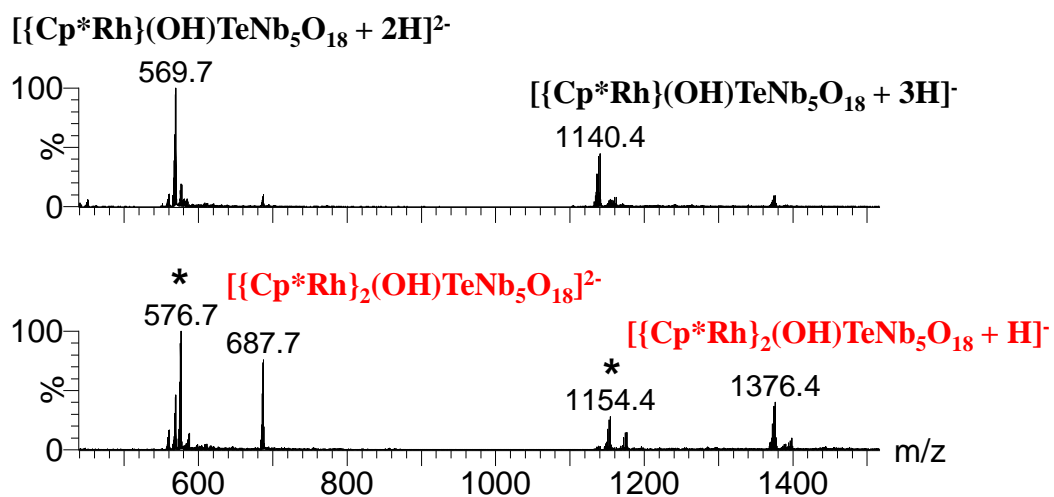


Рис. 27. Масс-спектр **19** в воде (сверху) и в метаноле (снизу);
пики отмеченные * принадлежат метоксопроизводным гибридных анионов.

Поскольку, по данным ЭА и ТГА, в состав **19** входят как комплексы типа 1:1, так и 1:2, то в водном растворе присутствуют как $[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{3-}$, так и $[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{5-}$ в разной степени протонирования, причём преобладающими формами должны быть производные $[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{5-}$. В ^{125}Te ЯМР-спектре водного раствора наблюдается 6 сигналов. Из них четыре пика такие же, как и в растворе **21**, и поэтому их следует отнести к изомерам $[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{3-}$. Оставшиеся сигналы соответствуют изомерам с одним координированным $\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}^{2+}$ фрагментом. Их можно классифицировать в зависимости от того, принадлежит ли атом Te к занятой фрагментом $\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}^{2+}$ грани или нет. Координация к грани $\{\text{TeNb}_2\text{O}_3\}$ даёт дублет при 857 м.д., тогда как координация к любой грани $\{\text{Nb}_3\text{O}_3\}$ даёт синглет при 768 м.д. Если бы образование обоих изомеров было чисто статистическим, можно было ожидать соотношение интенсивностей 1:1, так как в структуре аниона Линдквиста $[\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{7-}$ имеется четыре $\{\text{TeNb}_2\text{O}_3\}$ - и четыре $\{\text{Nb}_3\text{O}_3\}$ -грани. Однако пик при 768 м.д. намного интенсивнее пика при 857 м.д. Это может указывать на то, что фрагмент $\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}^{2+}$ имеет тенденцию избегать граней $\{\text{TeNb}_2\text{O}_3\}$.

Сосуществование $[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ и $[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{5-}$ также наблюдается и по данным ESI-MS. Масс-спектры для **19** регистрировались как в воде, так и в метаноле, при этом наблюдался тот же эффект растворителя, что и для **21** (рис. 27): сигналы от комплексов 2:1 проявились только в метаноле, тогда как в водном растворе их интенсивность очень мала. Можно сделать вывод, что в разбавленных водных растворах (условия записи масс-спектрометров) наблюдается существенное смещение равновесия в сторону образования комплекса 1:1. Напротив, в метаноле наблюдаются более высокие концентрации ионов $[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{3-}$, что согласуется с данными ^{125}Te ЯМР. Эти наблюдения были использованы для получения чистого кристаллического образца $\text{Na}_3[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**20**).

Второй подход к синтезу гибридных анионов на основе $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ и $\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}^{2+}$ основан на гомогенной реакции теллуропентинобата с $[\text{Cr}^*\text{Rh}_2(\text{OH})_3]\text{NO}_3$, легко получаемого из $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ и AgNO_3 . Следуя данному подходу были выделены твёрдые продукты **22** и **23**. По данным ЭА и ТГА состав **22** соответствует смеси $\text{Na}_5[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}\text{TeNb}_5\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (87%) с $\text{Na}_3[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_6\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (13%), что очень похоже на **19**, а состав **23** может быть сформулирован как $\text{Na}_3[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, аналогично **21**.

Медленная диффузия паров ацетона при 4°C в раствор после реакции $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ с $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ или $[\text{Cr}^*\text{Rh}_2(\text{OH})_3]\text{NO}_3$ (мольное соотношение $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-} / \{\text{Cr}^*\text{Rh}\}^{2+}$ 1:2) приводит к росту жёлтых монокристаллов комплекса **20**, которые были охарактеризованы методом РСА. Уточнение занятости Nb/Te позиций основано на тепловых эллипсоидах чистых позиций Nb и согласуется с наличием одного атома Te

на анион. Стоит отметить, что в этой структуре Те занимает лишь четыре из шести возможных позиций, все они располагаются в одной плоскости М4 - два с 40% и два с 10% заполнением (рис. 28). Анион присутствует в качестве анти-транс изомера. Наличие Те также проявляется в небольшом, но систематическом удлинении связей М-О₁: $d(\text{Nb3-O9}) = 1,774(6)$ против $d(\text{M-O8}) = 1,782(6) \text{ \AA}$ ($\text{M} = 0,6\text{Nb} + 0,4\text{Te}$). Расстояния Rh-O 2,128(5); 2,155(6); 2,158(6) \AA близки к значениям 2,145(5); 2,147(5); 2,155(5) \AA в $\text{K}_4[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ [171]. В структуре присутствуют только три катиона Na^+ на анион, что отвечает депротонированию группы {Te-OH}. В кристалле катионы Na^+ присутствуют в двух независимых позициях: ионы в позиции Na1 соединяют два полиоксоаниона контактами $\text{Na}-\mu_2\text{O}$ (2,691(6) \AA), находящихся в транс-ориентации в координационной сфере NaO_6 , дополненной молекулами кристаллизационной воды. В координационной сфере Na2 находится пять молекул сольватной воды и один $\mu_2\text{-O}$ -лиганд полиоксоаниона (2,648(6) \AA). В кристаллической упаковке катионы натрия образуют бесконечные цепи вдоль кристаллографического направления [010], которые вместе с гибридными анионами формируют слои вдоль направления [110].

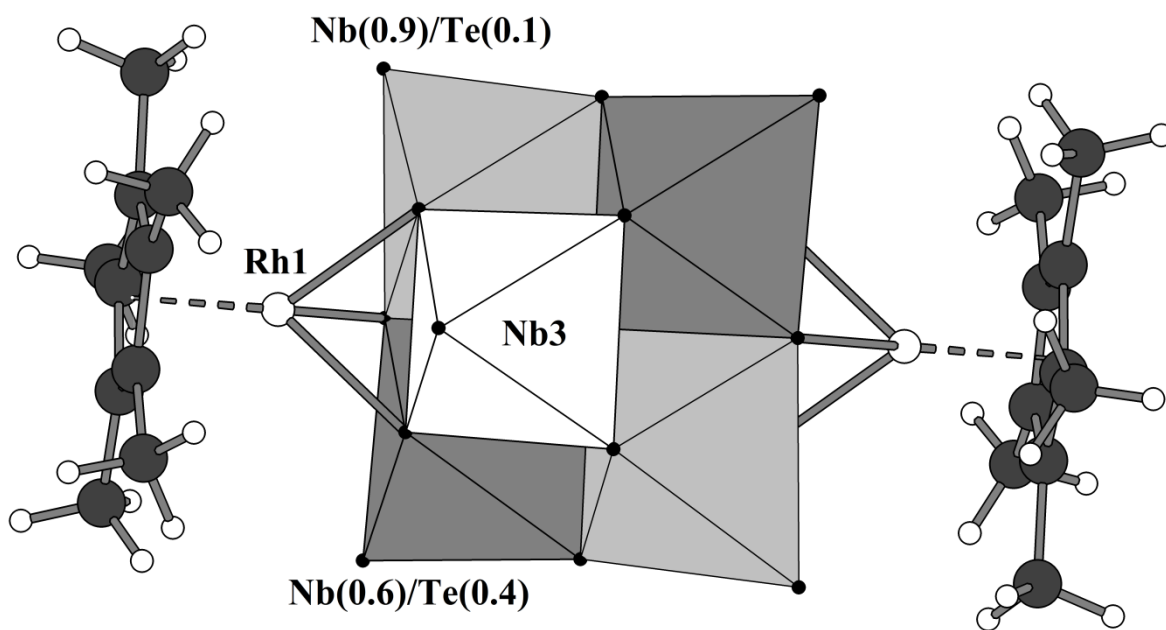


Рис. 28. Распределение Те в гибридном анионе $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{3-}$, найденное при анализе кристаллической структуры **20**.

Чтобы сравнить относительную стабильность гибридных комплексов $\{Cr^*Rh\}^{2+} / [(OH)TeNb_5O_{18}]^{6-}$ и $\{Cr^*Rh\}^{2+} / [Nb_6O_{19}]^{8-}$, к раствору **19** в воде добавили эквимольное количество $Na_7[HNb_6O_{19}]$. Смесь выдерживали при 60°C в течение 12 часов, а затем записывали ^{125}Te ЯМР-спектры. Было обнаружено два сигнала: основной при 756 м.д. (80%) от свободного $[(OH)TeNb_5O_{18}]^{6-}$ и минорный при 745 м.д. (20%, неидентифицирован), что указывает на почти полную декоординацию $\{Cr^*Rh\}^{2+}$ от теллуратопентаниобата и перенос металлоорганического фрагмента на $[Nb_6O_{19}]^{8-}$. Это означает, что формирование комплексов с более высокозаряженными анионами $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ более предпочтительно по сравнению с координацией к $[(OH)TeNb_5O_{18}]^{6-}$.

Таким образом, нами продемонстрировано образование гибридных анионов путём координации фрагментов $\{Cr^*Rh\}^{2+}$ к гексаниобат-, теллуropентаниобат- и к гексатанталат-анионам. Продукты реакций не зависят от типа катиона. Образование комплексов 1:1 для обоих гексаметалатов, вероятно, является термодинамически неблагоприятным, так как равновесие смещено в сторону образования $[транс-\{Cr^*Rh\}_2M_6O_{19}]^{4-}$. В случае теллуropентаниобата полученные данные позволяют управлять более сложным характером взаимодействий.

3.2.3. Комплексы с $\{Cr^*Ir\}^{2+}$

На основании накопленных знаний о родийсодержащих комплексах, было решено исследовать иридийсодержащие комплексы. ПОМ, содержащие иридий как в своей структуре, так и с координированными иридийсодержащими металлоорганическими фрагментами, до сих пор являются наименее изученными. Это связано с особенностями химии комплексов иридия (инертность, отсутствие хороших стартовых соединений, окисление и т.д.).

Реакция водного раствора $Na_7[HNb_6O_{19}] \cdot 15H_2O$ с твёрдым $[Cr^*IrCl_2]_2$ при 50-60°C, в присутствии небольшого количества этанола для подавления окисления Ir^{3+} до Ir^{4+} приводит к жёлтому раствору, диффузия паров ацетона в который приводит к кристаллизации смеси солей состава $Na_4[транс-\{Cr^*Ir\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 22H_2O$ (**25**) и $Na_8[H_2(Cr^*IrNb_6O_{18})_2(O)] \cdot 47H_2O$ (**26**), монокристаллы которых были разделены вручную и охарактеризованы методом РСА [176]. Кристаллическая структура $Na_8[H_2(Cr^*IrNb_6O_{18})_2(O)] \cdot 47H_2O$ содержит димерные анионы $[H_2(Cr^*IrNb_6O_{18})_2(O)]^{8-}$, которые обладают той же структурой полиоксометаллатного остова, как и ранее рассмотренный $[(C_6H_6)RuTa_6O_{18}]^{10-}$ [102]. Таким образом, конденсация гексаметаллатов $[XM_6O_{19}]^{6-}$ в виде гибридных комплексов в оксо-мостиковые димеры возможна как для ниобатов, так и для танталатов. Стоит ещё раз подчеркнуть, что такая кон-

денсация никогда не наблюдалась для свободных гексаметалатов. Вероятно, координация одного положительно заряженного металлоорганического фрагмента, такого как $\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}^{2+}$ или $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$, приводит к перераспределению отрицательного заряда на анионе Линдквиста с возникновением своего рода диполя, что облегчает конденсацию. В структуре $\text{Na}_{10}[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}\}_2(\mu\text{-O})]\cdot 39,4\text{H}_2\text{O}$ металлоорганические фрагменты $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ разупорядочены по двум позициям относительно плоскости Ta4-Ta4, что свидетельствует о присутствии нескольких изомеров. Для $[\text{H}_2(\text{Cr}^*\text{IrNb}_6\text{O}_{18})_2(\text{O})]^{8-}$ в кристаллической структуре комплекса **26** присутствует только один изомер (рис. 29). Лиганды Cr^* позиционно разупорядочены относительно C_5 -центроида, поскольку вращение этих объёмных лигандов затруднено из-за слишком близких контактов $\text{C-H}\dots\text{O}=\text{Nb}$. Фрагменты $\{\text{Nb}_6\text{O}_{18}\}$ в анионе находятся в заклонённой конформации. Длины связей Nb-O и Ir-O являются типичными, а оба расстояния Nb-O (1,9082(6) Å) в мостике Nb-O-Nb эквивалентны. Анионы $[\text{H}_2(\text{Cr}^*\text{IrNb}_6\text{O}_{18})_2(\text{O})]^{8-}$ образуют бесконечные цепи вдоль кристаллографического направления [001] за счет π - π стекинговых взаимодействий между кольцами.

Реакция $[\text{Cr}^*\text{IrCl}_2]_2$ с гексатанталатом натрия в мольном соотношении 1:2 приводит к образованию большого количества зелёного осадка и жёлтого раствора. Окисления Ir^{III} в растворе танталата (образование зелёного осадка) нельзя избежать даже в присутствии EtOH, а выход гибридного комплекса ниже, чем в случае Nb. Диффузия паров ацетона в жёлтый фильтрат приводит к образованию тонких желтых пластинчатых кристаллов состава $\text{Na}_6[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (**27**). В отличие от **26**, гибридные анионы $[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ (рис. 30) присутствуют в кристаллической структуре **27** в мономерной форме. Это первый структурно охарактеризованный пример мономерного гибридного аниона с соотношением ПОМ-полусэндвичевый фрагмент на основе $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$.

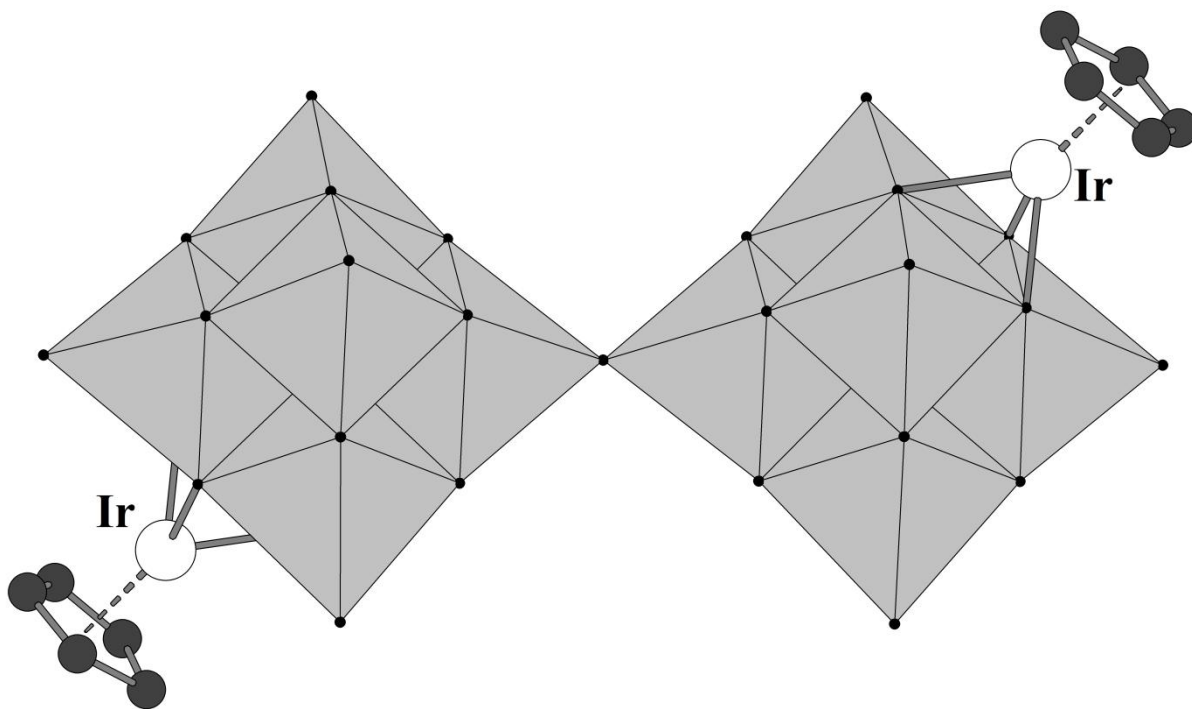


Рис. 29. Строение гибридного аниона $[H_2(Cp^*IrNb_6O_{18})_2(O)]^{8-}$ в кристаллической структуре $Na_8[H_2(Cp^*IrNb_6O_{18})_2(O)] \cdot 47H_2O$.

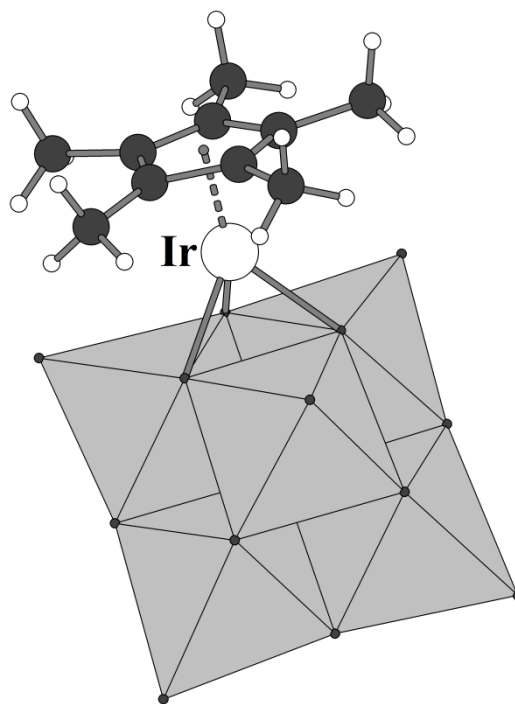


Рис. 30. Строение гибридного аниона $[Cp^*IrTa_6O_{19}]^{6-}$ в кристаллической структуре $Na_6[Cp^*IrTa_6O_{19}] \cdot 27H_2O$.

Различие в поведении $[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}\text{M}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ обусловлено склонностью к образованию ионных ассоциатов, различных для Nb и Ta. Это препятствует образованию H-связанных димеров [83,177], которые могут быть промежуточными продуктами реакции конденсации.

Известно, что природа катиона играет очень важную роль в химии полиоксониобатов и танталатов ("химия, управляемая катионами"), образуя устойчивые ассоциаты с ПОМ как в твердом состоянии, так и в растворах. Можно ожидать, что их роль и в химии гибридных анионов также будет существенной. Однако в кристаллической структуре комплекса **27** катионы натрия соединяются в бесконечные цепочки только с помощью мостиковых молекул кристаллизационной воды и не участвуют в координации с полиоксоанионами. Такие полимерные катионы образуют полости, которые заполняют анионы, связанные с катионными цепями только посредством водородных связей между молекулами воды и кислородными лигандами $[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$. Отсутствие прямой координации катиона щелочного металла к ПОМ очень необычно для полиоксониобатов и танталатов, где координация катионов к граням $\{\text{M}_3\text{O}_3\}$ играет ключевую роль в определении их растворимости и даже детектируется в растворе [16,81,178]. Структура **27** является первым примером отсутствия прямой координации катиона к полиоксометаллатному фрагменту. Это наблюдение согласуется с данными SAXS, которые продемонстрировали наличие тесного контактного ионного взаимодействия в водных растворах солей $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ со щелочными металлами, в то время как в растворах $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ образуются лишь ионные пары, разделённые молекулами воды [37]. Причиной этого различия может быть более высокая основность оксидных мостиков в танталате, которая приводит к предпочтительному образованию сильных водородных связей с молекулами воды координационной сферы катиона вместо прямой координации к граням ПОМ [37]. Более детально информация о кристаллических упаковках гибридных анионов суммирована в разделе 3.2.5.

Реакции $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ с $[\text{Cr}^*\text{IrCl}_2]_2$ в отношении $\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}^{2+} / [\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 2: 1 в указанных выше условиях приводят к следующим продуктам: $\text{Na}_4[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (**25**), $\text{K}_4[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (**24**) и $\text{Na}_4[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**28**), соответственно. Монокристаллы были получены диффузией паров ацетона в водные растворы реакционных смесей. В кристаллических структурах присутствуют гибридные анионы $[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{M}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ ($d(\text{Ir}-\text{O})_{\text{cp}} = 2,147(4) \text{ \AA}$ (**25**), $2,133(3) \text{ \AA}$ (**24**), $2,156(5) \text{ \AA}$ (**28**)). Тщательный подбор условий синтеза имеет решающее значение. Проведение реакций в условиях, аналогичных использованным для координации $\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}^{2+}$, приводит к зелёно-желтым растворам и большому количеству зелёного осадка. Чтобы предотвратить окисление Ir^{3+} кислородом воздуха, к реакционной смеси добавляли

немного этанола. Это ускоряет растворение $[\text{Cr}^*\text{IrCl}_2]_2$, но уменьшает выходы вследствие образования побочных продуктов. Они были выделены с помощью экстракции в CHCl_3 твёрдого остатка, полученного при упаривании маточного раствора (гибридные анионы нерастворимы в CHCl_3). ^1H ЯМР-спектр экстрактов показал наличие гидридных комплексов иридия с сигналами при -12,6, -13,6 и -13,8 м.д., последний из которых относится к известному комплексу $[\text{Cr}^*_2\text{Ir}_2\text{HCl}_3]$ (лит. данные -13,72 м.д.) [179]. Медленное же упаривание на воздухе реакционных растворов после фильтрации зелёного осадка приводит к жёлтым кристаллам состава $[\text{Cr}^*_2\text{Ir}_2\text{H}_3]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**НЗ**) и $[\text{Cr}^*_2\text{Ir}_2(\text{OH})_3]\text{Cl}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**ОНЗ**), которые соответствуют доминирующим Ir-содержащим формам в этих условиях. Комплекс **ОНЗ** содержит хорошо известный катион $[\text{Cr}^*_2\text{Ir}_2(\text{OH})_3]^+$, и его геометрия аналогична таковой в структуре $[\text{Cr}^*_2\text{Ir}_2(\text{OH})_3]\text{OH}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [180]. Появление этого продукта связано с акваацией $[\text{Cr}^*\text{IrCl}_2]_2$ в щелочных растворах $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. Для **НЗ** качество рентгеновского эксперимента позволило локализовать только два мостиковых гидрида, но длина связи Ir-Ir (2,4681(3) Å) хорошо соответствует значению 2,465(1) Å для $[\text{Cr}^*_2\text{Ir}_2\text{H}_3](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ [181]. В случае известного дигидрида $[\text{Cr}^*_2\text{Ir}_2\text{H}_2]$ расстояние Ir-Ir, напротив, заметно короче – 2,4157(6) Å. Поскольку химический сдвиг ^1H ЯМР при -13,42 м.д. (C_6D_6) [182], зарегистрированный для дигидрида, был близок к величине -13,6 м.д., наблюдаемой нами для экстракта в CHCl_3 , то на основании данных ^1H ЯМР и РСА можно предположить сосуществование $[\text{Cr}^*_2\text{Ir}_2\text{H}_3]^+$, $[\text{Cr}^*_2\text{Ir}_2\text{H}_2]$ и $[\text{Cr}^*_2\text{Ir}_2\text{HCl}_3]$ в реакционном растворе. Гидридные комплексы являются результатом β -элиминирования в $\{\text{Ir}-\text{OEt}\}$ комплексах, которые образуются из этанола и $[\text{Cr}^*\text{IrCl}_2]_2$ в сильнощелочных растворах гексаметалатов. В самом деле, реакция $[\text{Cr}^*\text{IrCl}_2]_2$ с небольшим количеством EtOH в воде при pH 12 немедленно приводит к образованию той же смеси Ir-гидридов, которая наблюдается в случае гексаметаллатов по данным ^1H ЯМР. Кроме того, стоит отметить, что при взаимодействии $\text{Na}_4[\text{транс}-\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ с NaBH_4 в воде, через 10 часов по данным ^1H ЯМР наблюдаются сигналы смеси гидридных комплексов. Среди них есть и описанные выше продукты, что свидетельствует о декоординации $\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}^{2+}$ и образовании гидридных комплексов. Однако есть в этой смеси и неидентифицируемые сигналы, поэтому не исключено существование и смешанных комплексов Ir-гидрид / ПОМ. К сожалению, выделить их не удалось.

Родиевые аналоги гибридных анионов не проявляют способности к цис-транс-изомеризации в растворе и демонстрируют затруднённое вращение объёмных Cr^* -лигандов. Такое поведение ожидалось и для Ir (Ir^{3+} только на 0,02 Å больше Rh^{3+}). Вопрос о существовании и поведении комплексов 1:1 в растворе (являются ли они мономерными или образуют оксо-мостиковые димеры, и находятся ли в равновесии с комплексами 2:1 и свободным гек-

саметаллатом) здесь особенно интересен, поскольку комплексы 1:1 были обнаружены как в мономерной форме (для Ta в **27**), так и в виде димера (для Nb в **26**). Действительно, реакция $[\text{Cr}^*\text{IrCl}_2]_2$ с $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ в мольном отношении $\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}^{2+} / [\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 1:1 приводит к образованию смеси комплексов 1:1 и 2:1, которые кристаллизуются в виде **26** (тонкие жёлтые пластинки) и **25** (жёлтые призмы). В ^1H и ^{13}C ЯМР-спектрах наблюдаются наборы близко расположенных сигналов, связанных с наличием двух комплексов, каждый из которых имеет затруднённое вращение Cr^* -колец. По данным масс-спектрометрии (ESI-MS), в водном растворе **26** присутствуют пики от следующих протонированных форм: $[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}\text{Nb}_6\text{O}_{19} + 4\text{H}]^{2-}$ (m/z 597), $[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}\text{Nb}_6\text{O}_{19} + 5\text{H}]^-$ (m/z 1194,5), $[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19} + 2\text{H}]^{2-}$ (m/z 759) и $[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19} + 3\text{H}]^-$ (m/z 1518,5). Это означает, что димерный в твёрдом теле комплекс ниобия демонстрирует в растворе такое же поведение, как и ранее рассмотренный танталат $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}\}_2(\mu\text{-O})]^{10-}$. В обоих случаях димеры образуются только в процессе кристаллизации, а повторное растворение кристаллических твёрдых веществ в воде вызывает их количественную диссоциацию. Масс-спектр метанольного раствора **26** показывает присутствие как пиков от гибридного аниона 1:1, так и пиков от комплекса 2:1; кроме того, в спектре присутствуют пики их моно- и диметоксо производных. В отличие от ниобатов, в водном растворе чистого комплекса **27** присутствует только продукт 1:1 ($[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19} + 4\text{H}]^{2-}$ с m/z 861 и $[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19} + 5\text{H}]^-$ с m/z 1723). В метанольном растворе не было обнаружено равновесия с комплексом 2:1, однако было зафиксировано наличие дополнительных пиков от метоксо производных комплекса 1:1. Если же реакции выполняются с одним молем $[\text{Cr}^*\text{IrCl}_2]_2$ на один моль гексаметалата, обнаруживаются только ожидаемые 2:1-комплексы. Они дают по два синглета в спектрах ^1H ЯМР при 1,67 и 1,69 (**25**); 1,66 и 1,68 (**24**); и 1,68 и 1,70 м.д. (**28**) из-за разных ориентаций протонов метильных групп, вращение которых относительно фрагмента $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ затруднено. Данные ESI-MS подтверждают исключительное образование гибридных анионов типа 2:1, которые не диссоциируют с образованием комплексов 1:1.

Окисление Ir^{3+} до Ir^{4+} в воде на свету или при нагревании комплексов $\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}^{2+}$ с $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ даёт возможность предположить образование коллоидных $\{\text{Ir}_x\text{O}_y\}$ -структур, "декорированных" на поверхности полиоксометаллатными фрагментами. Наличие Ir^{4+} делает такие комплексы очень активными в процессах фото и электроокисления воды [183–186]. При попытке же окислить комплекс **24** стехиометрическим количеством $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, для получения гипотетического $[\text{транс}\text{-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}^{\text{IV}}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, реакционная смесь приобретает тёмно-зелёную окраску. При этом наблюдается эффект Тиндаля и характерный широкий пик в ЭСП с центром в области 640 нм ввиду быстрого образования наночастиц IrO_2 . Образование последних объясняется нестабильностью координированного Cr^* при Ir^{4+} [187]. С помощью метода све-

торассеивания (DLS) было показано, что в растворе присутствуют наночастицы со средним размером 100 нм.

Водный раствор **25** был протестирован на электрокаталитическую активность в процессе окисления воды методом циклической вольтамперометрии. Было обнаружено, что раствор с концентрацией комплекса 10^{-3} М демонстрирует значительное увеличение анодного тока с началом каталитического окисления воды при 1,0 В относительно Ag/AgCl. Анодный ток (296 μ А) при 1,6 В для раствора комплекса **7** в 5,1 раза превышает ток (57,7 μ А) для чистого раствора. Волна $\text{Ir}^{3+} / \text{Ir}^{4+}$ не наблюдалась, поскольку она, скорее всего, скрыта волной каталитического окисления воды. Кроме того, было изучено влияние полиоксониобата на активность катализатора электрокаталитического окисления воды. Для этого был протестирован водный раствор комплекса $[\text{Cr}^* \text{Ir}_2(\text{OH})_3]\text{NO}_3$ в условиях, аналогичных описанным выше для **25**. В ходе эксперимента было показано аналогичное поведение (т.е. наличие волны каталитического окисления воды), но увеличение анодного тока было меньше, чем в случае комплекса **25**. Можно предположить некое влияние полиоксоанионов на процесс окисления, скорее всего, вызванное структурированием каталитически активного продукта, генерируемого в водном растворе.

Таким образом, в ходе изучения иридийсодержащих гибридных анионов ниобия и тантала были обнаружены интересные различия в химическом поведении этих комплексов, непосредственно связанные с природой металла. Стоит, конечно же, отметить общую тенденцию комплексов 1:1 к обратимой димеризации в процессе кристаллизации. Следует обратить внимание на обнаруженную возможность растворения гибридных анионов в метаноле (но не этаноле и других органических растворителях!), что является очень важной находкой в случае полиоксониобатов и танталатов, для которых химия в неводных растворах имеет принципиально иные особенности.

3.2.4. Специфическая растворимость солей гибридных комплексов со щелочными металлами в метаноле

Координация металлоорганических фрагментов к гексаниобатам и гексатанталатам должна сообщать им растворимость в органических растворителях, как это происходит в случае молибдена и вольфрама [188,189]. Однако из всех органических растворителей гибридные анионы $[\{\text{Cr}^* \text{M}'\}_x \text{M}_6 \text{O}_{19}]^{n-}$ и $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_x \text{M}_6 \text{O}_{19}]^{n-}$ ($\text{M}' = \text{Rh}, \text{Ir}; x = 1, 2; n = 6, 4$) способны растворяться только в одном – метиловом спирте [190]. Несмотря на присутствие двух лигандов Cr^* , они не растворяются ни в ацетонитриле, ни в хлористом метиле, ни даже в этаноле!

Метанольные растворы были изучены, в первую очередь, с помощью масс-спектрометрии. Систематические исследования метанольных растворов, содержащих $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{M}_6\text{O}_{19}]^{4-}$, показали образование метоксокомплексов, которые были легко идентифицированы на основе значений m/z и их изотопного распределения (табл. 16). Натриевые соли комплексов $\text{Na}_4[\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6[\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ также растворимы в CH_3OH , и в этих растворах, согласно данным масс-спектрометрии, присутствуют сигналы от моно- и диметоксопроизводных [176]. Метоксокомплексы были обнаружены и в спектрах ESI-MS $[\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}_2\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ и $[\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{5-}$. Это указывает на общую тенденцию гибридных анионов к образованию метоксопроизводных при растворении в метаноле. Поэтому было бы логично объяснить исключительную растворимость в метаноле образованием метоксокомплексов за счёт метилирования нескольких мостиковых оксидных лигандов. В свежее приготовленных метанольных растворах, скорее всего существует равновесие между оксо- и метоксо-формами. Следует принять во внимание, что съёмки масс-спектров проходят при огромном разбавлении (концентрация образца приблизительно 5×10^{-5} М в CH_3OH), это существенно смещает равновесие в сторону метоксокомплексов по сравнению с обычными "препаративными" концентрациями. Кроме того, появление сигналов от метоксо-форм может быть обусловлено и вторичными процессами, действующими только в газовой фазе в экспериментальных условиях регистрации масс-спектров.

Мы попытались выделить эти метоксокомплексы непосредственно из метанольных растворов и доказать их образование в более концентрированных растворах методом ЯМР. Для этой цели продукт реакций гексаниобата натрия с $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ (соотношение $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}/[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 2:1), а также заранее полученные $\text{K}_4[\text{транс-}\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{транс-}\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ были перекристаллизованы из метанола.

Формы, обнаруженные методом ESI-MS в метанольных растворах гибридных комплексов

Комплекс	Обнаруженные формы	m/z
$K_4\{[Cp^*Rh]_2Nb_6O_{19}]\}$	$([Cp^*Rh]_2Nb_6O_{19}H_2)^{2-}$ $([Cp^*Rh]_2Nb_6O_{18}(OCH_3)H)^{2-}$ $([Cp^*Rh]_2Nb_6O_{19}H_3)^-$ $[Cp^*Rh]_2Nb_6O_{18}(OCH_3)H_2^-$	669,7 676,7 1340,5 1354,5
$Cs_4\{[Cp^*Rh]_2Ta_6O_{19}]\}$	$([Cp^*Rh]_2Ta_6O_{19}H_2)^{2-}$ $([Cp^*Rh]_2Ta_6O_{18}(OCH_3)H)^{2-}$ $([Cp^*Rh]_2Ta_6O_{19}H_3)^-$ $[Cp^*Rh]_2Ta_6O_{18}(OCH_3)H_2^-$	933,8 940,8 1868,6 1882,6
Продукты реакции $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ и $[Cp^*RhCl_2]_2$ при соотношении Rh/M ₆ 1:1	$([Cp^*Rh]Nb_6O_{19}H_4)^{2-}$ $[Cp^*Rh]Nb_6O_{18}(OCH_3)H_3^{2-}$ $[Cp^*Rh]Nb_6O_{17}(OCH_3)_2H_2^{2-}$ $([Cp^*Rh]Nb_6O_{19}H_5)^-$ $[Cp^*Rh]Nb_6O_{18}(OCH_3)H_4^-$ $[Cp^*Rh]Nb_6O_{17}(OCH_3)_2H_3^-$	551,7 558,7 565,7 1104,4 1118,4 1132,4
Продукты реакции $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ и $[Cp^*RhCl_2]_2$ при соотношении Rh/M ₆ 1:1	$([Cp^*Rh]Ta_6O_{19}H_4)^{2-}$ $[Cp^*Rh]Ta_6O_{18}(OCH_3)H_3^{2-}$ $[Cp^*Rh]Ta_6O_{17}(OCH_3)_2H_2^{2-}$ $([Cp^*Rh]Ta_6O_{19}H_5)^-$ $[Cp^*Rh]Ta_6O_{18}(OCH_3)H_4^-$ $[Cp^*Rh]Ta_6O_{17}(OCH_3)_2H_3^-$	815,8 822,8 829,8 1632,7 1646,7 1660,7
$Na_4\{[Cp^*Ir]_2Nb_6O_{19}]\}$	$([Cp^*Ir]_2Nb_6O_{19}H_2)^{2-}$ $[Cp^*Ir]_2Ta_6O_{18}(OCH_3)H)^{2-}$ $([Cp^*Ir]_2Nb_6O_{19}H_3)^-$ $[Cp^*Ir]_2Ta_6O_{18}(OCH_3)H_2^-$	758,8 765,7 1518,6 1532,5
$Na_6\{[Cp^*Ir]Ta_6O_{19}]\}$	$([Cp^*Ir]Ta_6O_{19}H_4)^{2-}$ $[Cp^*Rh]Ta_6O_{18}(OCH_3)H_3^{2-}$ $[Cp^*Rh]Ta_6O_{17}(OCH_3)_2H_2^{2-}$ $([Cp^*Ir]Ta_6O_{19}H_5)^-$ $[Cp^*Rh]Ta_6O_{18}(OCH_3)H_4^-$ $[Cp^*Rh]Ta_6O_{17}(OCH_3)_2H_3^-$	860,8 867,8 874,9 1722,7 1736,7 1750,7

Перекристаллизация из CH_3OH даёт крупные жёлтые кристаллы состава $\text{Na}_4[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14,125\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**29**), структура которого определена методом РСА. Фазовая чистота продукта была подтверждена методом РФА. Кристаллическая структура состоит из анионов $[\text{транс}-\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{4-}$, не содержащих никаких метокси групп, и катионов натрия, которые объединяются в димеры $[(\text{MeOH})_3\text{Na}(\mu\text{-MeOH})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_2]^{2+}$ посредством мостиковой молекулы метанола. Формулу продукта можно, следовательно, представить в виде $[(\text{MeOH})_3\text{Na}(\mu\text{-MeOH})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_2]_2[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 2,125\text{MeOH}$. Катионные димеры объединяют анионы в трёхмерную структуру. Это первый пример кристаллической структуры гибридного аниона, в которой происходит нарушение стандартного слоистого структурного мотива кристаллической упаковки, общего для всех ранее известных гибридных комплексов, несущих два координированных фрагмента C_6H_6 или Cr^* . Образование трёхмерной структуры приводит к формированию бесконечных каналов, расходящихся по кристаллографическим направлениям $[010]$ и $[100]$, которые заполнены разупорядоченными молекулами метанола (2,125 молекул на формульную единицу согласно уточнению структуры). Молекулы метанола, координированные к катионам, образуют достаточно короткие водородные связи с мостиковыми оксолигандами ($d(\text{MeOH} \dots \mu_2\text{-O})$ составляют 2,645 и 2,701 Å) гибридного ПОМ. Более того, одна сольватная молекула воды образует более слабую водородную связь ($\text{H}_2\text{O} \dots \text{O}$ 2,821 Å) с $\mu_2\text{-O}$ лигандом гибридного аниона.

Соли $\text{K}_4[\text{транс}-\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{транс}-\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ также растворяются в метаноле, но кристаллические образцы не могут быть получены путём медленного испарения растворителя. В одной из попыток кристаллизации из метанольных растворов был использован дибензо-18-краун-6. В его присутствии в обоих случаях удалось получить жёлтые кристаллы, но, как ни странно, молекулы краун-эфира не входят в кристаллические структуры продуктов, которые имеют состав $\text{K}_4[\text{транс}-\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**30**) и $\text{K}_4[\text{транс}-\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 10\text{MeOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**31**). Они не изоструктурны: **30** кристаллизуется в ПГС $P2_1/c$, а **31** - в группе $P-1$. Это различие связано с различием в количестве сольватных молекул метанола и воды. Независимо от этих различий, в обеих структурах анионы $[\text{транс}-\{\text{Cr}^*\text{M}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ объединены с "поликатионами" (бесконечные цепи из катионов калия, связанных сольватными молекулами метанола, молекулами воды и кислородными лигандами гибридных анионов) в слои, ориентированные вдоль кристаллографических направлений $[011]$ ($\text{M} = \text{Rh}$) или $[110]$ ($\text{M} = \text{Ir}$). Остальные катионы калия в обеих структурах занимают свободные грани $\{\text{Nb}_3\text{O}_3\}$. В **30** эти катионы имеют КЧ 7 (три оксолиганда с грани аниона, три молекулы воды и одна молекула метанола), а в

31 K^+ имеет КЧ 8 (три оксолиганда от грани аниона, три молекулы воды и две молекулы метанола). Молекулы метанола, координированные к катионам, образуют водородные связи с ПОМ как в кристаллической структуре **30**, так и в **31**. Лишь молекулы метанола, расположенные вблизи аниона, образуют более прочные водородные связи: $(d(Nb=O\dots HOCH_3) = 2,761 \text{ \AA}$ в **30**), чем молекул воды $(d(Nb=O\dots H_2O) = 2,900 \text{ \AA}$ в **30**). Этот эффект более значим в случае более богатого CH_3OH комплекса **31**. Ориентация всех молекул позволяет им участвовать в образовании водородных связей с анионом $(d(O\dots O) = 2,717\text{-}2,748 \text{ \AA})$. Качественные эксперименты показали, что соли $Cs + (Ta)$, $K + (Nb)$, $Na + (Ta, Nb)$ для комплексов типа $[{Cr^*M}_2M_6O_{19}]^{4-}$ ($M = Rh, Ir$) и соли $K + (Nb)$, $Na + (Nb, Ta)$ для $[{(C_6H_6)Ru}_2M_6O_{19}]^{4-}$ также растворимы только в метаноле. Кристаллические упаковки всех этих солей слоистые, причём слои образованы гибридными анионами и сольватированными катионами, которые стыкуются вместе только через π - π взаимодействия между органическими лигандами. Метанол может проникать между такими слоями и заменять воду в координационных сферах катионов, в то время как CH_3CN и тем более CH_2Cl_2 к этому не способны. Метанольные растворы производных тантала нестабильны и разлагаются с образованием аморфных осадков.

Соединения **29-31** были выделены с высокими выходами. Это означает, что, либо метоксокомплексы образуются только в растворе и обратно гидролизуются при кристаллизации, или же они кинетически стабильны, но их доля невелика. Чтобы проверить эту гипотезу, мы изучили метанольные растворы **30** и **31** с помощью ЯМР. В ^{13}C ЯМР-спектрах комплексов **30** и **31** в CD_3OD появляются по два сигнала при 68 и 61 м.д. для комплекса Rh, и при 61 и 56 м.д. для комплекса Ir, в дополнении к сигналам от Cr^* . Поскольку свободный метанол дает сигнал при 49,5 м.д., эти сигналы могут быть отнесены к координированному CH_3O^- . Действительно, проф. Эррингтон и сотр. для $(Bu_4N)_2[(MeO)NbW_5O_{18}]$ в CD_3CN отнесли сигнал с 65,91 м.д. к координированному метоксидному лиганду CH_3O^- [165]. Аналогичные химические сдвиги для различных типов метоксопроизводных описывают и другие авторы [191–193]. Каралиота и сотр. даже предложили различать терминальный Nb-OCH₃ и мостиковый Nb-(μ -OCH₃)-Nb типы координации по величине ХС, приписав ХС ^{13}C 67 м.д. для мостикового лиганда и 60-64 м.д. для терминального в метанольных растворах $NbCl_5$ [194]. Таким образом, ^{13}C ЯМР-спектры доказывают образование метоксокомплексов в метанольных растворах **30** и **31** в достаточно высоких концентрациях. Для подтверждения соответствия найденных отнесений ХС были проведены DFT расчёты изомеров модельного комплекса $[{Cr^*Ir}_2Nb_6O_{18}(OCH_3)]^{3-}$. Расчётные значения ХС составили 60,6 м.д. и 63,4 м.д. для терминального и мостикового метоксида, соответственно. Эти результаты показывают, что разница между химическими сдвигами для терминального и мостикового метоксолиганда ощутима и

согласуется с отнесением Каралиоты [194]. Следовательно, в растворах присутствуют комплексы как с терминальным, так и с мостиковым CH_3O -лигандом, причём возможны три изомера, как показано на рис. 31. Образование метоксидных комплексов также косвенно следует из появления новых сигналов от лигандов Cr^* , которые проявляются при 93,70 и 94,23 м.д. в виде широких линий, сдвинутых относительно сигналов 92,91 и 92,68 м.д. от $[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{4-}$.

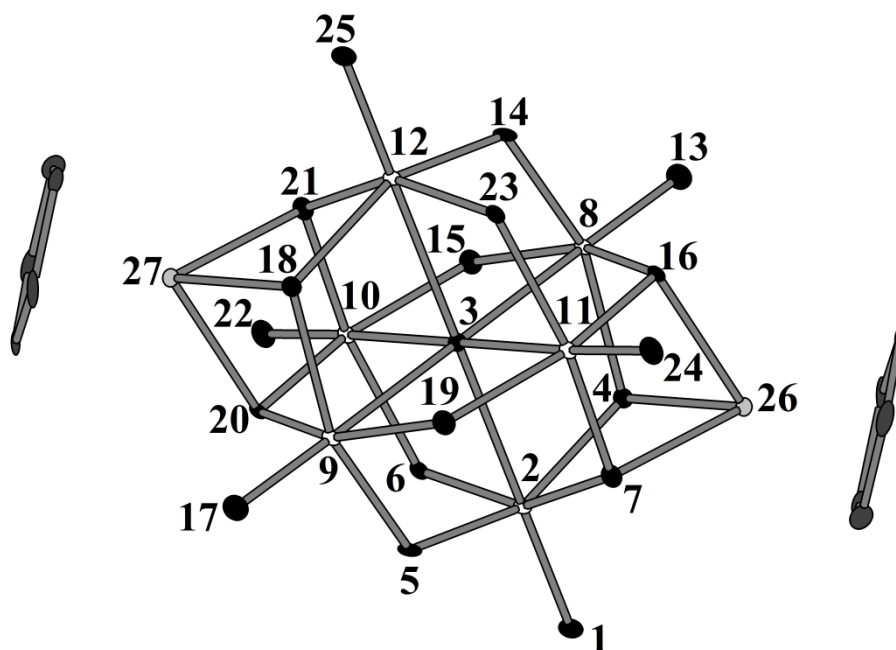


Рис. 31. Нумерация атомов, использованная для DFT расчётов $[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{18}(\text{OCH}_3)]^{3-}$.

Изомер I: CH_3 группа добавлена на терминальный оксолиганд (любой из O1, O24, O13, O17, O22, O25).

Изомер II: CH_3 добавлена к мостиковому оксолиганду (O14, O15, O23, O5, O6, O19).

Изомер III: CH_3 добавлена к оксолиганду, координирующему гетерометалл (O4, O7, O16, O18, O20, O21).

Сигналы протонов метильных групп в ^1H ЯМР в метанольных растворах NbCl_5 лежат в трёх областях – около 4,5 м.д., 4,2-3,8 м.д. и 3,3 м.д. – и обусловлены мостиковыми и терминальными метоксолигандами и свободным метанолом, соответственно [194]. ^1H ЯМР-спектр раствора комплекса **29** в MeOH даёт ХС 3,530, 3,520, 3,504, 3,491, 3,468 м.д. в случае терминальной координации и 4,284 м.д. для мостиковой координации, в ^{13}C ЯМР-спектре наблюдается только один сигнал при 61 м.д. Для комплекса **30** ^1H ЯМР также показывает образование как производного с терминальным MeO^- ($\delta = 3,67$ м.д.), так и форм с мостиковыми метоксолигандами (при 4,53-4,55 м.д.). Сигналы Cr^* от $[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}^{4-}$ появляются при 1,90 и 1,87 м.д. вместе с новыми сигналами при 1,92 и 1,94 м.д. Последние два сигнала могут быть отнесены к сигналам Cr^* для CH_3O^- комплексов. Интенсивность сигнала при 3,67 м.д. в спектре ПМР составляет 5% от суммарной интенсивности двух сигналов с $\delta = 1,90$ и 1,87 м.д., поэтому соответствующий сигнал Cr^* должен иметь 10-кратную интенсивность, что, в свою очередь, соответствует интегральному значению пика с $\delta = 1,92$ м.д. Точно так же интегральная интенсивность сигналов от мостиковой группы CH_3O^- (от различных изомеров при 4,53-4,55 м.д.) составляет всего 1%, что коррелирует с интенсивностью пика Cr^* при 1,94 м.д. (10%). Общая интенсивность сигналов Cr^* от метоксокомплексов составляет 60% от уровня $[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}^{4-}$, что указывает на высокую степень метилирования (37,5%) и качественно согласуется с данными масс-спектрометрии. В метанольном растворе комплекса **31** ПМР спектр также указывает на образование гибридных анионов с терминальным (3,68 м.д.) и мостиковым (4,35, 4,33, 4,32, 4,30, 4,29, 4,26 м.д.) положениями метоксогрупп. Сигналы Cr^* появляются при 1,83, 1,81 м.д. (для $[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}^{4-}$) и 1,85-1,87 м.д. (для метилированных производных). Сигналы при 1,85 м.д. могут быть отнесены к изомерам с терминальным положением CH_3O^- группы (10% от интенсивности Cr^* исходного $[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}^{4-}$), а сигналы около 1,87 м.д. - к изомерам с мостиковым метоксидом (100% интенсивности). Это соответствует суммарному метилированию около 53%. Образование новых форм в CH_3OH растворах можно также наблюдать и в ^{13}C ЯМР-спектре благодаря появлению новых сигналов Cr^* при 84,75 и 85,65 м.д. в виде широких резонансов вместе с сигналами от $[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}^{4-}$ при 83,67 и 83,64 м.д. Наблюдаемые сигналы в ^1H ЯМР для всех комплексов суммированы в табл. 17. Кроме того, как в случае Rh, так и в случае Ir имеется сигнал с $\delta = 29,4$ м.д. (^1H ЯМР $\delta = 3,37$ м.д.), который также появлялся и в работе Каралиоты и сотр. [194] и был отнесен авторами к CH_3Cl . Однако, это более похоже на сигнал от ацетона (30 м.д., <http://nmrshiftdb.nmr.uni-koeln.de/>).

Данные ^1H ЯМР для растворов 29-31 в CD_3OD

Комплекс	$\delta(\text{терм})^*$	$\delta(\text{мостиковые})^*$
29	3,530, 3,520, 3,504, 3,491, 3,468	4,284
30	3,670	4,002, 3,987, 4,553, 4,537, 4,528
31	3,678, 3,630	4,347, 4,334, 4,307, 4,294, 4,260

* отнесённые по данным Каралиоты.

Таким образом, образование метоксокомплексов действительно происходит в метанольных растворах и способствует повышению растворимости $\text{Na}_4[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ и $\text{K}_4[\{\text{Cr}^*\text{M}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) в метаноле в результате специфического сольволиза.

Для получения более детальной информации об образовании метоксокомплексов были проведены DFT-расчёты. Расчёт распределения заряда на терминальных оксолигандах свободного аниона Линдквиста $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ показывает равные заряды Хиршфельда $-0,754$. Координация фрагмента $\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}^{2+}$ приводит, как и ожидалось, к общему уменьшению отрицательного заряда для всех терминальных лигандов, но терминальные атомы кислорода на свободной грани, противоположной $\{\text{Cr}^*\text{IrNb}_3\text{O}_3\}$, сохраняют больший отрицательный заряд, $-0,620$ против $-0,565$. Это означает, что координация $\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}^{2+}$ "поляризует" структуру Линдквиста таким образом, что более отрицательно заряженные атомы кислорода принадлежат грани, противоположной фрагменту $\{\text{Cr}^*\text{IrNb}_3\text{O}_3\}$. Возможно, это и объясняет предпочтительное образование транс-изомеров, наблюдаемых для дизамещённых гибридных анионов $[\{\text{XM}\}_2\text{M}_6\text{O}_{19}]^{4-}$. Координация металлоорганического фрагмента к $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ значительно увеличивает положительный заряд на атомах Nb (почти на 0,2 единицы). Это может привести к стабилизации интермедиата с КЧ 7, где молекула CH_3OH координируется к атому Nb, и в литературе есть примеры ПОМ с семикоординированными атомами Nb и Ta [116,195–198]. Далее можно представить перенос протона на терминальный или мостиковый оксолиганд и следующую за этим замену OH^- на CH_3O^- . Были рассчитаны полные энергии и заряды Хиршфельда для различных изомеров монометирированного $[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{18}(\text{OCH}_3)]^{3-}$. Образование единственного возможного метоксокомплекса с терминальным положением метоксолиганда (изомер I) оказывается несколько выгоднее по сравнению с мостиковым изомером, где метилирование происходит в шести эквивалентных Nb-O-Nb группах (изомер II). Изомер с $\mu_3\text{-OCH}_3$ (изомер III) оказался наименее энергетически выгодным. Это согласуется с существованием $(\text{Bu}_4\text{N})_2[(\text{MeO})\text{NbW}_5\text{O}_{18}]$ с терминальной Nb-OCH₃ группой, но не исключает

ет наличия в равновесии присутствующих метоксо-мостиковых изомеров, как видно из ЯМР-спектров [165].

Таким образом, специфическая растворимость гибридных комплексов с катионами щелочных металлов в метаноле обусловлена как образованием метоксокомплексов (обнаруженных как в разбавленных, так и в относительно концентрированных растворах), так и специфической сольватацией катионов Na^+ и K^+ (как видно из кристаллических структур продуктов, которые были выделены из таких растворов), вкуче с гидрофобными взаимодействиями между MeOH и Cr^* или C_6H_6 . Это, однако, не объясняет недостаток растворимости в этаноле, который является лучшим донором по сравнению с метанолом. Однако CH_3OH отличается от $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ существенно большим значением диэлектрической постоянной (ϵ), 31 против 24. Таким образом, метанол лучше этанола подходит для разрушения кристаллической решётки этих ионных соединений именно из-за достаточно высокого значения ϵ . Поскольку кристаллическая упаковка как $\text{K}_4[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, так и $\text{K}_4[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ состоит из слоев, образованных гибридными анионами и сольватированными катионами, которые стыкуются вместе только через π - π взаимодействия между органическими лигандами, метанол может проникать между этими слоями и заменять воду в координационных сферах катионов. Таким образом, строение твёрдых фаз может также являться важным фактором появления такой уникальной растворимости. В связи с этим, особенности кристаллических упаковок всех известных гибридных комплексов будут проанализированы в следующем разделе.

3.2.5. Кристаллические упаковки гибридных комплексов

Уже неоднократно подчеркивалось, что катионы играют очень важную роль в химии полиоксониобатов и танталатов, образуя ассоциаты с ПОМ как в твёрдом состоянии, так и в растворах [16]. В этой связи изучение корреляции между прямой координацией катиона щелочного металла (A^+) к гексаметаллату и его сольватацией, а также взаимосвязи между координационным поведением A^+ и типом кристаллической упаковки гибридных комплексов представляют большой интерес. Рассмотрим последовательно структуры солей $\text{A}_n[\{\text{Cr}^*\text{M}'\}_x\text{M}_6\text{O}_{19}]$ и $\text{A}_n[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_x\text{M}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$), полученные в данной работе, начиная с $\text{A} = \text{Na}$.

3.2.5.1. Натрий

Как отмечалось выше, реакция гексантаantalата натрия с $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ даёт анти-транс изомер аниона $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{4-}$, выделенный и структурно охарактеризованный в виде натриевой соли $\text{Na}_4[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [175]. В кристаллической структуре имеются три разновидности катионов Na^+ , которые отличаются типами координационного окружения. При этом все типы катионов связаны молекулами кристаллизационной воды и оксолигандами анионов в зигзагообразные цепи вдоль кристаллографической оси b (рис. 32). Координационную сферу Na1 занимают пять молекул кристаллизационной воды и один μ_2 -O лиганд полианиона (Na1-O6 2,497(4) Å). Координационное окружение вокруг Na2 построено исключительно из шести молекул H_2O . Оба типа координационных полиэдров сильно искажены и мало напоминают правильный октаэдр. Na3 координирует только четыре молекулы воды, дополнительно связывая два μ_2 -O лигандов от двух соседних анионов (Na3-O7 2,800(3) Å), которые находятся в транс-ориентации в координационной сфере. Координационный полиэдр вокруг Na3 имеет точечную симметрию D_{4h} и наиболее близок к идеальной октаэдрической геометрии.

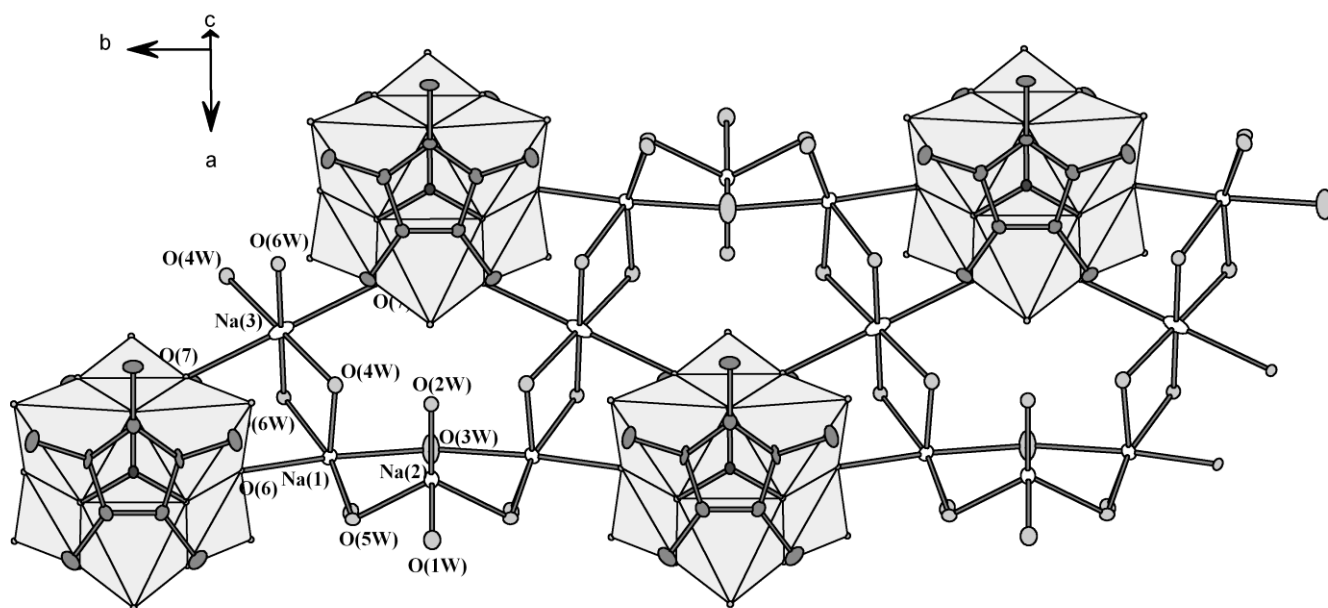


Рис. 32. Зигзагообразные поликатионные цепи в кристаллической структуре комплекса $\text{Na}_4[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

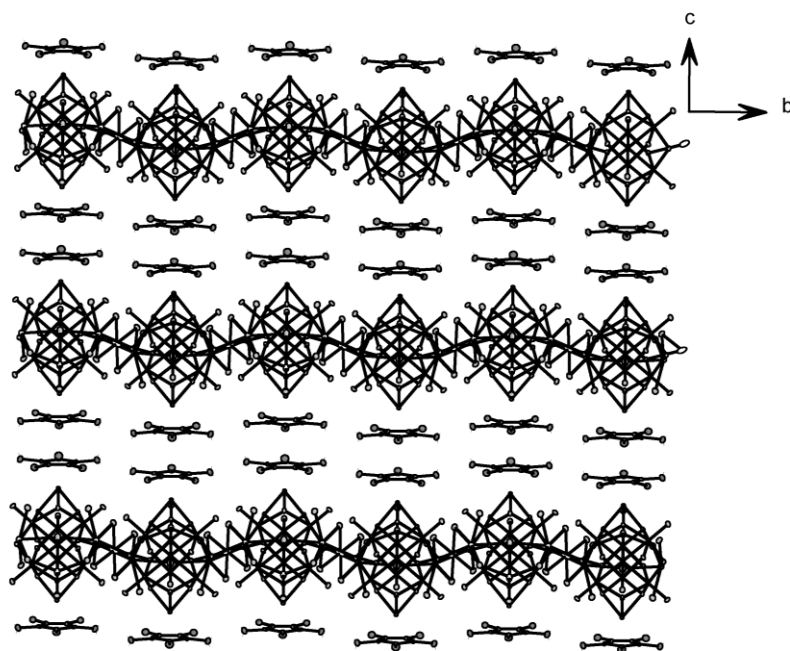


Рис. 33. Слоистая упаковка комплекса $\text{Na}_4[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Катионы, молекулы кристаллизационной воды и гибридные анионы образуют слои вдоль кристаллографического направления $[110]$, которые стыкуются друг с другом через π - π взаимодействия между кольцами Cr^* лигандов соседних слоёв (рис. 33). Аналогичный тип упаковки был найден в кристаллической структуре $\text{K}_4[\{(\text{p-sum})\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [159]. В кристаллической структуре $\text{Na}_4[\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ катионы натрия, связанные молекулами кристаллизационной воды и терминальными оксолигандами гибридных анионов, образуют зигзагообразные цепи ("поликатионы"), которые также реализуются в структуре $\text{Na}_4[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [176]. Натриевые соли гексатанталатных комплексов с $\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}^{2+}$ и $\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}^{2+}$ изоструктурны.

В кристаллической структуре $\text{Na}_4[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ существуют два типа катионов натрия [176]. Катионы первого типа образуют линейные цепи, при этом их координационные сферы заняты молекулами кристаллизационной воды и μ_2 -O-лигандами гибридных анионов (рис. 34). Катионы второго типа координированы свободными $\{\text{Nb}_3\text{O}_3\}$ -гранями, образуя ассоциаты $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}^{3-}$. Соль $\text{Na}_3[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_5\text{O}_{19}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ имеет аналогичную структуру с линейными "поликатионами", но без участия катионов натрия второго типа [92].

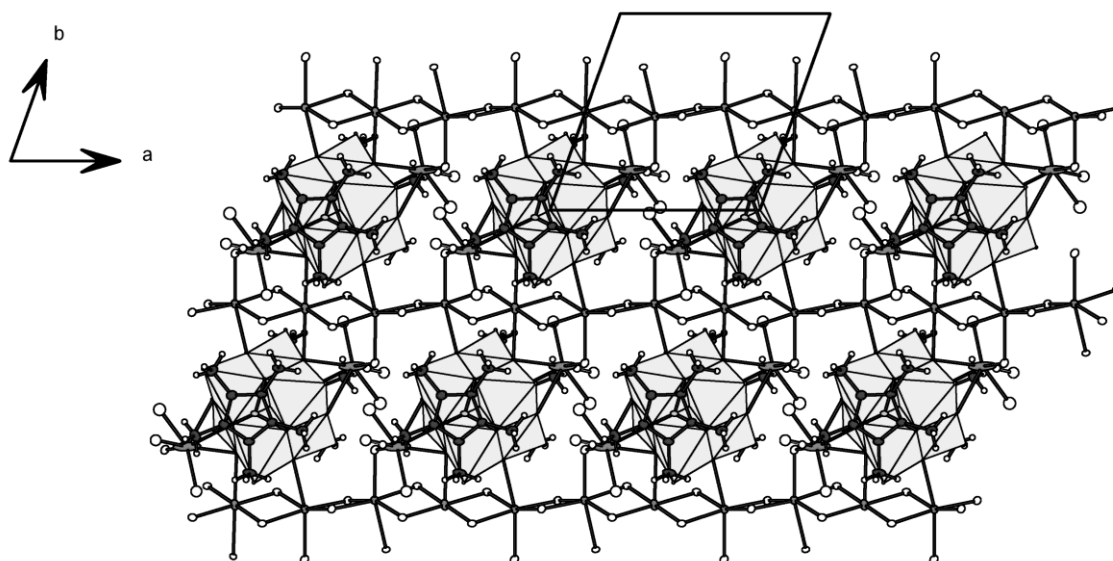


Рис. 34. Линейные цепи "поликатионов" в кристаллической структуре комплекса $\text{Na}_4[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Ожидалось, что в более богатых щелочным металлом солях $\text{Na}_6[\{\text{Cr}^*\text{M}'\}\text{M}_6\text{O}_{19}]$ и $\text{Na}_6[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}\text{M}_6\text{O}_{19}]$ дополнительные катионы натрия будут вовлечены в непосредственную координацию с гибридным анионом. Однако в $\text{Na}_6[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ катионы натрия объединены в бесконечные цепи исключительно с помощью молекул воды и вообще не имеют прямых контактов с полиоксоанионами [176]. Катионные цепочки образуют полости, которые занимают анионы $[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$, при этом взаимодействие между анионами и "поликатионами" осуществляется посредством водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода $[\{\text{Cr}^*\text{Ir}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$. Отсутствие прямой координации катиона щелочного металла уникально для полиоксонитратов и танталатов, для которых координация катионов с гранями $\{\text{M}_3\text{O}_3\}$ играет ключевую роль в их растворимости и даже наблюдается в растворе [83,199]. Катионы и гибридные анионы образуют двойные слои, ориентированные в кристаллографическом направлении [101], которые стыкуются вместе посредством π - π взаимодействий между кольцами Cr^* (рис. 35).

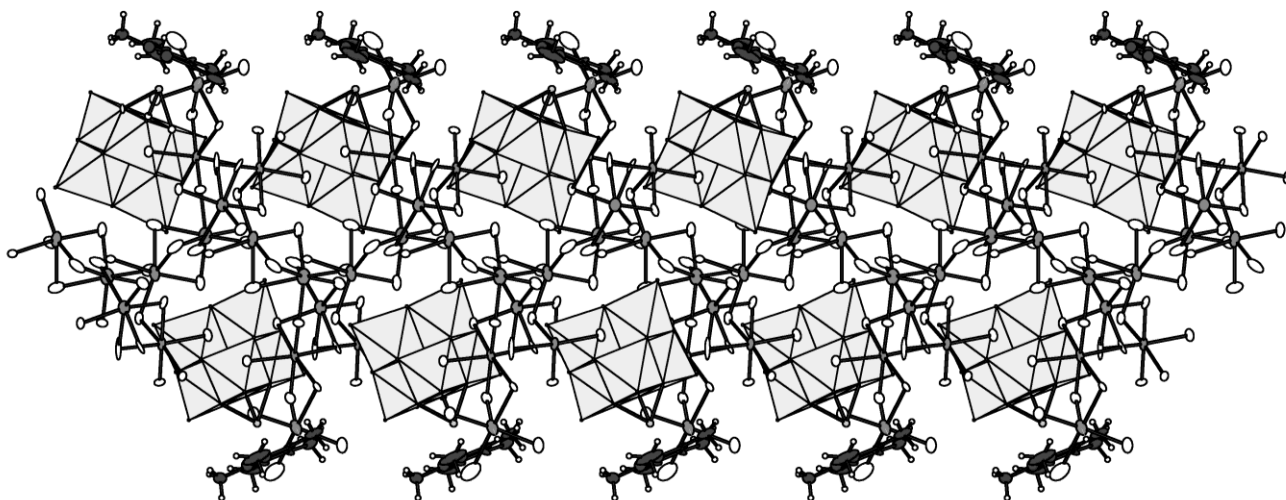


Рис. 35. Двойной слой в кристаллической структуре комплекса $\text{Na}_6\{[\text{Cr}^*\text{Ir}]\text{Ta}_6\text{O}_{19}\}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$.

Реакция $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ с $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ даёт $\text{Na}_4\{[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, перекристаллизация которого из метанола приводит к крупным жёлтым кристаллам состава $\text{Na}_4\{[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}]_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}\cdot 14,125\text{MeOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [190]. Его кристаллическая структура состоит из гибридных анионов $[\text{транс}-\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ и катионов натрия, которые агрегируются в димеры $[(\text{MeOH})_3\text{Na}(\mu\text{-MeOH})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_2]^{2+}$. Катионные димеры объединяют анионы в трёхмерную структуру. Это первый пример повышения уровня организации в кристаллической структуре за пределами стандартного слоистого структурного мотива. Формирование 3D-каркаса приводит к бесконечным каналам, пронизывающим структуру вдоль [010] и [100] кристаллографических направлений и заполненным разупорядоченными молекулами метанола. Молекулы метанола, координированные к катионам Na^+ , образуют сильные водородные связи с атомами $\mu_2\text{-O}$ гибридных анионов ($d(\text{OH} \dots \text{O})$ 2,645 и 2,701 Å). Стоит отметить, что сольватные молекулы воды образуют более слабые водородные связи с $\mu_2\text{-O}$ лигандами (2,821 Å). Удаление метанола из каналов разрушает этот замечательный каркас.

3.2.5.2. Калий

Кристаллическая структура $\text{K}_4[\text{транс}-\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ имеет типичную слоистую упаковку из-за наличия гидрофильных полиоксометаллатов и гидрофобных Cr^* лигандов [171]. Слои стыкуются через $\pi\text{-}\pi$ взаимодействия между ароматическими кольцами (рис. 36). В кристаллической структуре присутствуют два типа катионов калия (рис. 37). Катионы первого типа координированы к свободным треугольным граням $\{\text{Nb}_3\text{O}_3\}$, которые находятся во взаимной анти-транс ориентации, и син-цис положениях к координированным $\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}^{2+}$ металлоорганическим фрагментам. Катионы второго типа координированы к тер-

минальным и μ_2 -O оксолигандам гибридного аниона. Между собой катионы первого и второго типа связаны в димеры посредством молекул кристаллизационной воды. Далее такие димеры объединяются вместе также с помощью сольватных молекул воды. Высокая растворимость $K_4[\text{транс-}\{Cr^*Rh\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 20H_2O$ в воде объясняется довольно большим числом катион-анионных контактов, что согласуется с объяснением аномальной растворимости солей щелочных металлов $PONb$ (Ta), предложенной в работе проф. М. Найман [16].

В структуре $K_4[\text{транс-}\{Cr^*Ir\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 22H_2O$ все катионы калия имеют в координационной сфере атомы μ_2 -O гибридного ПОМ и молекулы кристаллизационной воды, в то время как свободные грани анионов не участвуют в координации. Катионы, анионы и сольватные молекулы воды образуют слои вдоль кристаллографического направления [110]. Слои стыкуются вместе через взаимодействия между Cr^* -лигандами соседних слоёв. Межслоевое пространство заполнено сольватными молекулами воды, не принимающими участие во взаимодействии с катионами.

Соли $K_4[\text{транс-}\{Cr^*Rh\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 20H_2O$ и $K_4[\text{транс-}\{Cr^*Ir\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 22H_2O$ растворяются в метаноле, из полученных растворов кристаллизуются метанольные сольваты $K_4[\text{транс-}\{Cr^*Rh\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 4MeOH \cdot 10H_2O$ и $K_4[\text{транс-}\{Cr^*Ir\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 10MeOH \cdot 4H_2O$. В обеих кристаллических структурах гибридные анионы $[\text{транс-}\{Cr^*M\}_2Nb_6O_{19}]^{4-}$ связаны с "поликатионами" калия (бесконечные цепи катионов, связанных сольватными молекулами метанола и воды) через мостиковые кислородные лиганды в слои, ориентированные вдоль кристаллографических направлений [011] ($M = Rh$) или [110] ($M = Ir$). В обеих структурах дополнительные катионы K^+ координированы свободными $\{Nb_3O_3\}$ -гранями анионов. КЧ этих катионов различны и отличаются на одну молекулу метанола: в случае Rh эти катионы имеют КЧ 7 (три оксолиганда поверхности аниона, три молекулы воды и одна молекула метанола), в то время как в случае Ir он имеет КЧ 8. Молекулы метанола, координированные к катионам, образуют водородные связи с гибридными анионами. Молекулы метанола, которые расположены только вблизи аниона, образуют более сильные водородные связи ($d(Nb = O \dots NOMe) = 2,761 \text{ \AA}$), чем молекул воды ($d(Nb = O \dots H_2O) = 2,900 \text{ \AA}$) в кристаллической структуре $K_4[\text{транс-}\{Cr^*Rh\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 4MeOH \cdot 10H_2O$.

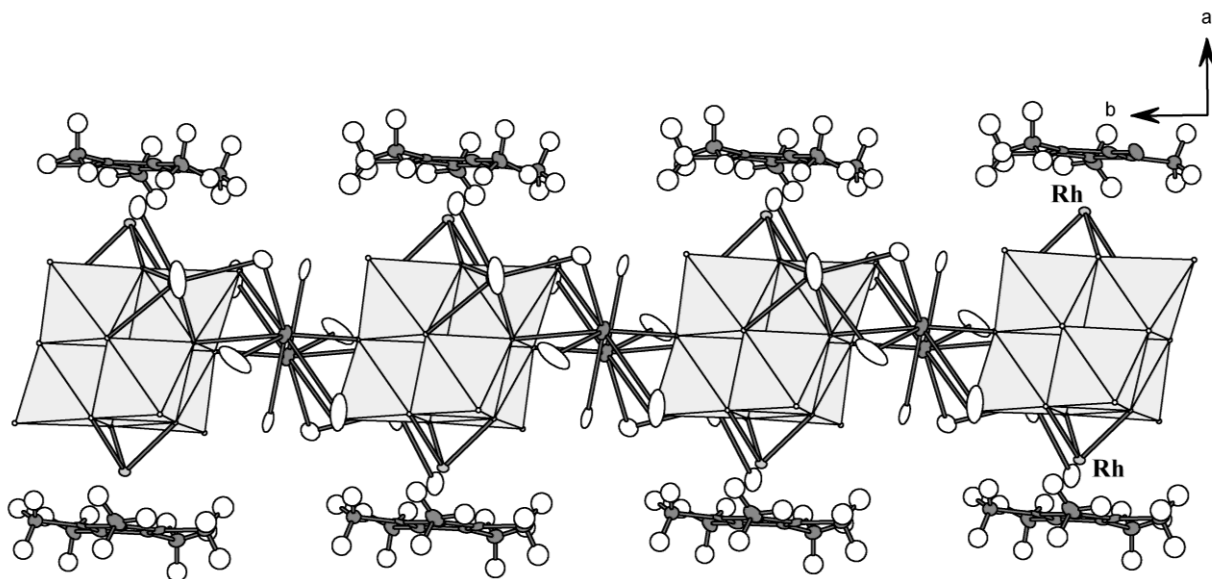


Рис. 36. Строение слоя в кристаллической структуре комплекса $K_4[\text{trans-}\{Cr^*Rh\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 20H_2O$.

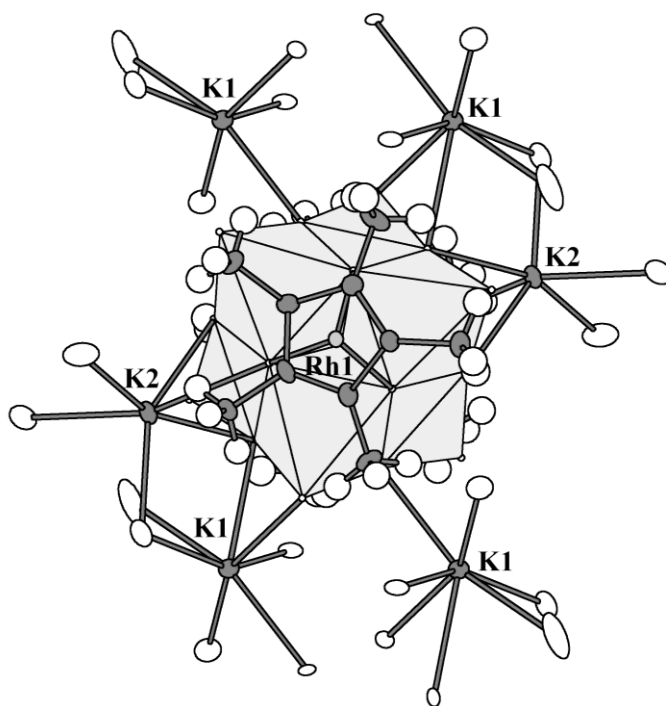


Рис. 37. Катион-анионные взаимодействия в кристаллической структуре комплекса $K_4[\text{trans-}\{Cr^*Rh\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 20H_2O$.

3.2.5.3. Цезий

Кристаллическая структура $\text{Cs}_4[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ также имеет слоистый тип кристаллической упаковки, но на этот раз с ориентацией слоев [110] из-за сосуществования гидрофильной полиоксометаллатной части и гидрофобных Cr^* -лигандов [171]. Катионы цезия координируют только μ_2 -O-лиганды, а не занимают треугольных граней, в отличие от более мелких щелочных катионов (рис. 38).

Реакция $\text{Cs}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ с $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ в мольном соотношении 1:1 дает желтый раствор гибридного комплекса 2:1, который может быть непосредственно осажден ацетоном в виде гидрата $\text{Cs}_4\{[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}]_2\text{M}_6\text{O}_{19}\}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Этот гидрат можно растворить в метаноле с образованием желтого раствора, медленное упаривание которого даёт желтые кристаллы смеси $\text{Cs}_4[\text{транс-}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 8\text{MeOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (основной продукт, **32**) и $\text{Cs}_4[\text{транс-}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 4\text{MeOH}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (минорный продукт, **33**). Комплекс **32** кристаллизуется в триклинной сингонии (ПГС *P*-1) со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 9,9751(7)$ Å, $b = 10,6386(9)$ Å, $c = 14,1200(12)$ Å; $\alpha = 67,976(3)^\circ$; $\beta = 72,366(3)^\circ$; $\gamma = 64,087(2)^\circ$. Гибридные анионы $[\text{транс-}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ и катионы цезия образуют слои, ориентированные вдоль кристаллографического направления [110]. В структуре существует несколько типов катионов Cs^+ , два из которых координированы к граням $\{\text{Nb}_3\text{O}_3\}$ в анти-транс позициях друг к другу и в син-цис положениях к $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ (рис. 39). Минорный продукт $\text{Cs}_4[\text{транс-}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 4\text{MeOH}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ также кристаллизуется в триклинной сингонии (ПГС *P*-1), но с другими параметрами элементарной ячейки: $a = 9,9347(8)$ Å, $b = 14,1215(13)$ Å, $c = 17,8439(18)$ Å, $\alpha = 101,864(3)^\circ$; $\beta = 90,084(3)^\circ$; $\gamma = 99,936(3)^\circ$. К сожалению, монокристалл этой фазы, обладающий достаточно хорошей дифракцией для полноценного РСА эксперимента не был обнаружен, поэтому здесь представлена только модель кристаллической структуры. Основное различие между кристаллическими структурами **32** и **33** заключается в координации катионов цезия. В **32** они не координированы к граням $\{\text{Nb}_3\text{O}_3\}$ (рис. 39), хотя в катион-анионных взаимодействиях участвуют как μ_2 -O, так и терминальные кислородные лиганды гибридных анионов. В слоях расположение колец C_6H_6 не является параллельным, как в **32**, вместо этого образуются гофрированные слои (рис. 40). Это первый пример такой гофрированной упаковки среди солей $\text{A}_n[\{\text{Cr}^*\text{M}'\}_x\text{M}_6\text{O}_{19}]$ и $\text{A}_n[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_x\text{M}_6\text{O}_{19}]$.

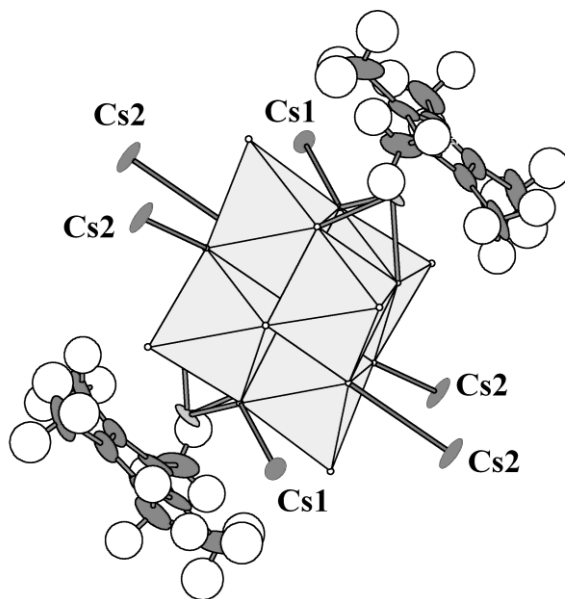


Рис. 38. Катион-анионные взаимодействия в кристаллической структуре комплекса $Cs_4[trans-\{Cp^*Rh\}_2Ta_6O_{19}] \cdot 20H_2O$.

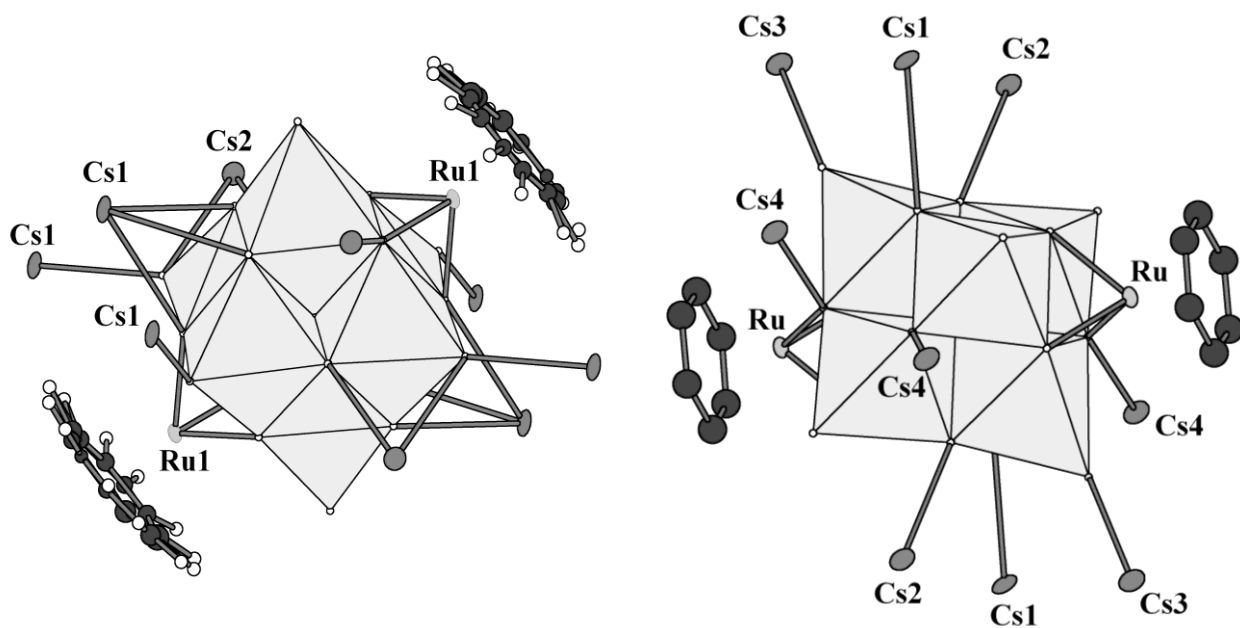


Рис. 39. Катион-анионные взаимодействия в кристаллических структурах комплексов $Cs_4[trans-\{(C_6H_6)Ru\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 8MeOH \cdot 2H_2O$ (слева) и $Cs_4[trans-\{(C_6H_6)Ru\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 4MeOH \cdot 6H_2O$ (справа).

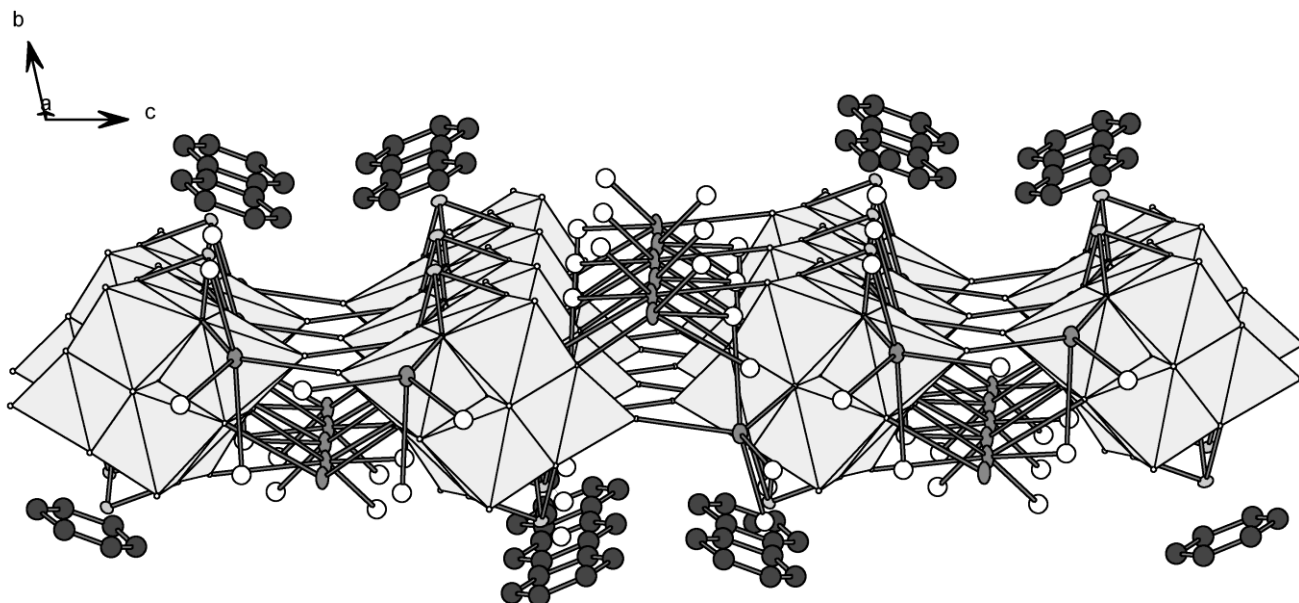


Рис. 40. Гофрированные слои в кристаллической структуре комплекса $Cs_4[trans\text{-}\{(C_6H_6)Ru\}_2Nb_6O_{19}]\cdot 4MeOH\cdot 6H_2O$.

Таким образом, анализ кристаллических упаковок гибридных комплексов показывает систематическое формирование упаковок слоистого типа с параллельным линейным расположением слоёв по типу ААА... Взаимодействие между слоями основано на π - π контактах между координированными к поверхности гибридного аниона металлоорганическими фрагментами. Обнаружено всего два исключения из этой тенденции – образование 3D-каркаса в случае $Na_4[\{(C_6H_6)Ru\}_2Nb_6O_{19}]\cdot 14,125MeOH\cdot 2H_2O$ и образование гофрированных слоёв в структуре $Cs_4[trans\text{-}\{(C_6H_6)Ru\}_2Nb_6O_{19}]\cdot 4MeOH\cdot 6H_2O$.

3.2.6. Координация $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ к гетерополиниобатам со структурой Кеггина

В рамках данного исследования был разработан простой метод синтеза комплекса $Na_9[H_4VNb_{12}O_{40}\{NbO(CO_3)\}_2]\cdot 34H_2O$, содержащего ванадий-центрированный анион со структурой α -Кеггина с двумя дополнительными $\{NbO(CO_3)\}^+$ вершинами [112]. Поведение этого аниона в растворе было описано в главе II. Для того, чтобы получить больше информации о процессах, происходящих в растворе этого комплекса, был использован опыт, полученный при изучении гибридных комплексов на основе анионов типа Линдквиста.

Длительное нагревание водного раствора $Na_9[H_4VNb_{12}O_{40}\{NbO(CO_3)\}_2]\cdot 34H_2O$ с твёрдым $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ в мольном соотношении $\{VNb_{12}\} / \{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ 1:4 даёт коричневый рас-

твор. Медленная диффузия паров ацетона в реакционную смесь приводит к росту коричневых кристаллов $\text{Na}_6[\text{H}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 41,25\text{H}_2\text{O}$, которые были выделены и охарактеризованы методом РСА. В кристаллической структуре металлоорганические фрагменты асимметрично координированы к "поверхности" аниона со структурой α -Кеггина $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ ($d(\text{V}-\text{O})_{\text{ср}} = 1,708(6) \text{ \AA}$) (рис. 41). Неожиданной особенностью является асимметричность координации металлоорганических фрагментов: три фрагмента $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ координированы к треугольным граням аниона, а четвертый - к прямоугольной грани (рис. 42).

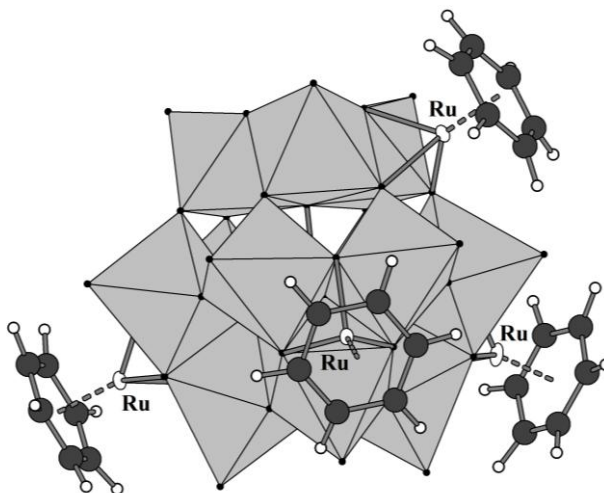


Рис. 41. Строение асимметричного гибридного аниона $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$.

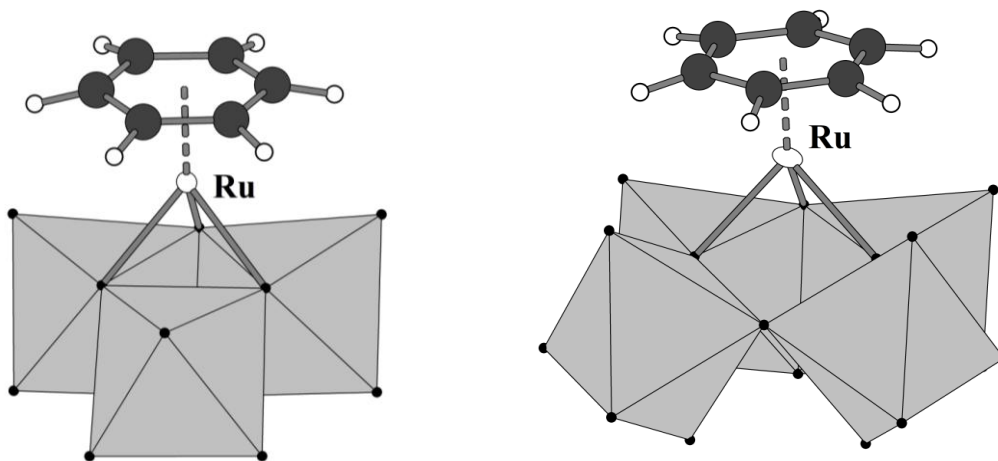


Рис. 42. Координация фрагмента $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ к треугольной и прямоугольной граням аниона α -Кеггина $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$.

Координация к граням $\{\text{Nb}_3\text{O}_3\}$ аналогична наблюдаемой для различных металлоорганических фрагментов с симметрией C_{3v} , таких как $\{\text{M}(\text{CO})_3\}^+$, $\{(\text{arene})\text{Ru}\}^{2+}$ и $\{\text{Cr}^*\text{M}\}^{2+}$, к $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), где подобные треугольные грани являются единственными доступными участками для координации [90,200,201]. Координация же такого фрагмента к прямоугольной грани является очень нетипичной и оставляет возможность миграции металлоорганического фрагмента между четырьмя доступными оксолигандами в грани. Для двух типов $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ фрагментов не замечено заметных различий между длинами связей Ru-O: все они лежат в диапазоне 2,082(6) - 2,144(6) Å, что хорошо согласуется со значениями для $\text{K}_4[\{(\text{p-cym})\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ [159]. Мы не можем пока предложить объяснение, почему четвертый металлоорганический фрагмент предпочитает такой тип координации, поскольку использование четырех треугольных граней, ориентированных по вершинам тетраэдра, должно давать более сферическую форму гибридного аниона с более равномерным распределением поверхностного заряда. Попытки выделить предполагаемый симметричный изомер всегда приводили к кристаллизации несимметричного продукта как единственной твердой фазы. Более того, в кристаллической структуре комплекса отсутствует координация катионов натрия к свободным треугольным граням, типичная для гексаниобатных производных [16]. Катионы Na^+ вовлечены, однако, в образование бесконечных цепочечных "поликатионов" с участием сольватных молекул воды и терминальных оксолигандов гибридных анионов.

Асимметрия координации бензолрутениевых "шапок" позволяет ожидать динамического поведения с участием $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ -фрагмента. Водные растворы $\text{Na}_6[\text{H}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 41,25\text{H}_2\text{O}$ были изучены методами ЯМР и масс-спектрометрии. В ^{51}V ЯМР-спектре были обнаружены два широких сигнала при -470 и -474 м.д. с отношением интенсивностей 1:2. Такие широкие сигналы указывают на обмен металлоорганическими фрагментами $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ между несколькими позициями на поверхности $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ аниона. Более того, эти сигналы должны соответствовать двум различным $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_x\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ формам в растворе. Чтобы исследовать это равновесие, был использован метод ^1H DOSY ЯМР. Применяя соотношение Стокса-Эйнштейна, были идентифицированы два типа комплексов в растворе с приблизительными радиусами 8 Å ($300 \mu\text{m}^2/\text{c}$) и 10 Å ($240 \mu\text{m}^2/\text{c}$), которые можно отнести к формам с тремя (меньший) и четырьмя (более крупный) координированными металлоорганическими фрагментами. Это действительно предполагает существование равновесия между $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ и $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{9-}$. В соответствии с ^1H DOSY, сигналы между 6,1 и 6,2 м.д. соответствуют формам с более низким коэффициентом диффузии и поэтому могут быть отнесены к

фрагменту $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$, координированному к прямоугольной грани $[(C_6H_6)Ru]_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$, поскольку они отсутствуют в протонном спектре формы с более высоким коэффициентом диффузии, соотнесённым с $[(C_6H_6)Ru]_3VNb_{12}O_{40}]^{9-}$. Следует отметить, что известные гибридные комплексы гексаниобатов и гексатанталатов с $\{(arene)Ru\}^{2+}$ не демонстрируют такого рода диссоциации в растворе. В случае $K_4\{(p\text{-сум})Ru\}_2Nb_6O_{19}\cdot 20H_2O$ было обнаружено равновесие между анти-транс и син-транс изомерами [159]. Однако, в растворах как $Na_4[транс-\{(C_6H_6)Ru\}_2Ta_6O_{19}]\cdot 20H_2O$ [171], так и $Na_{10}[\{(C_6H_6)RuTa_6O_{18}\}_2(\mu-O)]\cdot 39,4H_2O$ [102] такая изомеризация отсутствовала. Увеличение скорости изомеризации было продемонстрировано для менее отрицательно заряженного теллуропентаниобата $[(OH)TeNb_5O_{18}]^{6-}$: для " $\{Cr^*Rh\}_2(OH)TeNb_5O_{18}$ " наблюдалось образование всех возможных изомеров, за исключением тех, которые являются стерически неблагоприятными [92]. Поскольку плотность заряда (определяемая как отношение заряда аниона к числу неводородных атомов в ПОМ согласно [16]) для $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$ составляет 0,28 против 0,32 для $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, эти наблюдения свидетельствуют о том, что электростатика является одним из основных факторов, определяющим лабильность гибридных ПОМ с координированными металлоорганическими фрагментами в растворе. Соответственно, гибридные комплексы на основе аниона $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$ должны быть более лабильными, чем комплексы с $[Nb_6O_{19}]^{8-}$. Масс-спектры раствора $Na_6[H\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}]\cdot 41,25H_2O$ в смеси вода-метанол (0,7:0,3 по объёму) дают три набора сигналов: основные от различных комбинаций $[(C_6H_6)Ru]_3VNb_{12}O_{40} + xNa^+ + yH^+ + z(CH_3OH)]^{2-}$ и $[(C_6H_6)Ru]_4VNb_{12}O_{40} + xNa^+ + yH^+ + z(CH_3OH)]^{2-}$ и минорную группу сигналов от комплекса 2:1 $[(C_6H_6)Ru]_2VNb_{12}O_{40} + xNa^+ + yH^+ + z(CH_3OH)]^{2-}$.

Таким образом, был получен первый пример гибридного металлоорганического комплекса на основе аниона со структурой α -Кеггина $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$, что демонстрирует принципиальную способность Кеггиновских анионов с закрытой структурой ("планарные" или "нелакунарные" структуры Кеггина) координировать металлоорганические фрагменты в водном растворе. Для анионов Кеггина, образуемых элементами VI группы (Mo и W), подобное поведение не характерно. В случае ниобия такая координация становится возможной из-за высокого отрицательного заряда аниона (при замене вольфрама на ниобий отрицательный заряд возрастает на 12 единиц!). Этот анион неожиданно использует для координации оксолиганды как треугольных граней, так и прямоугольной грани, образуя асимметричный изомер в твёрдой фазе. Образование таких асимметричных гибридных анионов является очень интересным фактом, поскольку у аниона остается одна свободная треугольная грань, что открывает дополнительные возможности для модификации такого типа комплексов. В водном растворе

один металлоорганический фрагмент диссоциирует, приводя к равновесию между комплексами 4:1, 3:1 и свободным $[(C_6H_6)_2Ru_2(OH)_3]^+$. Согласно ^{51}V и 1H DOSY ЯМР металлоорганические фрагменты могут мигрировать по поверхности аниона Кеггина.

Аналогично была изучена координация $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ к силикатониобатному аниону $[SiNb_{12}O_{40}]^{16-}$. Основным продуктом реакции $K_{10}(Nb_2O_2)[SiNb_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$ и $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ по данным масс-спектрометрии также является $[\{(C_6H_6)Ru\}_4SiNb_{12}O_{40}]^{8-}$ – анион типа Кеггина с четырьмя координированными металлоорганическими фрагментами [201]. Вырастить пригодные для РСА монокристаллы не удалось, но на основании данных, полученных для рассмотренного выше комплекса ванадия $Na_6[H\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}] \cdot 41,25H_2O$ можно предположить, что и в этом случае металлоорганические фрагменты координированы асимметрично: три фрагмента занимают треугольные грани $\{Nb_3O_3\}$, а четвертый координируется к четырехугольной грани. Можно также предположить, что такой комплекс должен быть менее лабилен в растворе из-за чуть большего отрицательного заряда гибридного аниона.

3.2.7. Заключение к главе IV

В данной части работы детально изучены условия образования гибридных комплексов ПОМ 5 группы с металлоорганическими фрагментами $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ и $\{Cr^*M\}^{2+}$ ($M = Rh, Ir$) (табл. 18). Особое внимание было уделено изучению поведения таких комплексов в растворе, причем для этого впервые были применены такие методы как 1H DOSY ЯМР и капиллярный электрофорез. Изучение поведения гибридных комплексов со стехиометрией 1:1 привело к открытию димеризации гексаметаллатных фрагментов при образовании таких комплексов, что никогда не наблюдалось для свободных гексаметаллатов. Это означает, что металлоорганические фрагменты играют ключевую роль в этом процессе, создавая дисбаланс поверхностного заряда аниона и понижая общий заряд. Кроме того, была обнаружена специфическая растворимость гибридных комплексов в метаноле. Было предложено объяснение этого явления как синергетического эффекта образования метоксокомплексов, сольватации катиона и сравнительно высокой диэлектрической проницаемости метанола.

ПОМ. Так, комплексы 2:1 на основе чистых гексаметаллатов (заряд 8–) не проявляют склонности к потере металлоорганического фрагмента в водном растворе или к изомеризации. В же время комплексы того же состава на основе теллуропентаниобата (заряд 7–) оказываются весьма лабильными. Для более крупного аниона со структурой Кеггина даже высокий отрицательный заряд 15– не способствует уменьшению лабильности координированных аренрутениевых фрагментов в растворе.

Гибридные комплексы, полученные в данной работе.

Комплекс	Состояние в твёрдой фазе	Состояние в растворе
$\text{Na}_{10}[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}\}_2(\mu\text{-O})]\cdot 39,4\text{H}_2\text{O}$ (13)	Димер	Мономер
$\text{Na}_4[\text{транс-}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (14)	Мономер	Мономер
$\text{K}_4[\text{транс-}\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (15)	Мономер	Мономер
$\text{Cs}_4[\text{транс-}\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (16)	Мономер	Мономер
$\text{Na}_4[\text{транс-}\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (18)	Мономер	Мономер
$\text{Na}_3[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{TeNb}_6\text{O}_{19}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (20)	Мономер	Мономер
$\text{K}_4[\text{транс-}\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (24)	Мономер	Мономер
$\text{Na}_4[\text{транс-}\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (25)	Мономер	Мономер
$\text{Na}_8[\text{H}_2\{\text{Cp}^*\text{IrNb}_6\text{O}_{18}\}_2(\text{O})]\cdot 47\text{H}_2\text{O}$ (26)	Димер	Мономер
$\text{Na}_6[\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (27)	Мономер	Мономер
$\text{Na}_4[\text{транс-}\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (28)	Мономер	Мономер
$\text{Na}_4[\text{транс-}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 14,125\text{MeOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (29)	Мономер	Мономер
$\text{K}_4[\text{транс-}\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 4\text{MeOH}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (30)	Мономер	Мономер
$\text{K}_4[\text{транс-}\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 10\text{MeOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (31)	Мономер	Мономер
$\text{Cs}_4[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 8\text{MeOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (32)	Мономер	Мономер
$\text{Cs}_4[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 4\text{MeOH}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (33)	Мономер	Мономер
$\text{Na}_6[\text{H}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 41,25\text{H}_2\text{O}$ (34)	Мономер	Мономер, смесь изомеров

Глава IV. Метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС и его применение для изучения состояния ПОМ в водных растворах

Одной из главных особенностей химии ПОМ является относительная лабильность как в водных, так и в органических растворах, которая приводит к образованию целого набора продуктов, которые зачастую трудно разделить и идентифицировать из-за близости их химического поведения и отсутствия референсных спектральных данных для индивидуальных компонентов. Поскольку установление идентичности состава и строения ПОМ в твердой фазе и растворе является принципиально важным моментом, представляет безусловный интерес исследование поведения ПОМ в водных растворах. Их изучение в настоящее время базируется на использовании масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии. Использование этих методов осложняется склонностью ПОМ к гидролизу и ассоциации с катионами, особенно в случае ПОМ с высоким отрицательным зарядом, что приводит к возникновению ряда протонированных форм в растворе и ионных ассоциатов, сильно затрудняющих отнесение пиков в масс-спектрах. Помимо этого, ПОМ, за небольшим исключением, чрезвычайно склонны к самым непредсказуемым структурным превращениям в растворе в зависимости от условий среды, таких как рН, температура, концентрация, природа катиона. Для наблюдения за всеми этими процессами и их корректного учета требуются специальные прямые методы и подходы, иначе неизбежны серьезные ошибки. Разобраться с числом компонентов может помочь, например, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), однако имеется лишь несколько примеров применения этого метода в химии ПОМ [37,38,202]. В связи с этим особое внимание следует уделять комбинированным методам, таким как комбинация ВЭЖХ или капиллярного электрофореза (КЭ) с элемент-селективным детектором, например, атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) [203], что является наиболее подходящим для оценки стехиометрии компонентов, образующихся в растворах. К моменту начала наших исследований нам не удалось найти ни одной публикации, посвященной исследованию ПОМ с использованием комбинированных методов.

Следует отметить, что успешное использование этого метода во многом зависит от организации узла взаимодействия ВЭЖХ и ИСП-АЭС. Оптимизация стыковочного узла очень важна, поскольку в зависимости от типа распылительной камеры она определяет эффективность использования аэрозоля, возникающего на выходе разделительной колонны ВЭЖХ. Минимизация объема соединительного пути также является очень важным фактором, который уменьшает пиковое уширение за пределами колонны ВЭЖХ. Комбинация КЭ с элемент-селективными детекторами имеет значительные технические ограничения, связанные с чрез-

вычайно небольшим количеством образца (около нескольких нанолитров) и небольшими значениями (или отсутствием) расхода жидкости на выходе сепарационного капилляра и на входе образца в распылитель. В отличие от КЭ, ВЭЖХ позволяет сравнительно легко организовать стыковку с системами распыления ИСП-АЭС. В данной работе нам удалось создать и протестировать на нескольких примерах эффективный инструмент для изучения поведения ПОМ в водных растворах в большом интервале рН.

4.1. Равновесие в растворах фосфованадодвольфрамов

Как уже упоминалось, в растворах ПОМ могут находиться в виде смеси различных форм в зависимости от концентрации, рН, температура и т.д. Индивидуальные компоненты смеси часто демонстрируют очень сходные свойства, например, практически одинаковые УФ-спектры, близкие величины химических сдвигов в спектрах ЯМР и т.д., что затрудняет их идентификацию. Во многих случаях очень сложно однозначно отнести сигналы на хроматограмме даже с использованием элемент-селективных детекторов. Поэтому методологии, основанные на использовании комбинации ВЭЖХ и элемент-селективного детектора должны проявлять себя с более выгодной стороны. Для апробации метода мы предложили подход, суть которого заключается в подготовке так называемых условно-модельных комплексов при различных стехиометрических соотношениях Р: V: Мо (которые формировали фосфорцентрированные анионы типа Кеггина), которые были исследованы с использованием ВЭЖХ и ЯМР-спектроскопии. Идентификацию пиков в хроматограммах проводили с использованием данных ^{51}V ЯМР (число форм) и данных ИСП-АЭС (соотношение элементов) для каждого пика [204].

Первоначально растворы комплексов были изучены методами ^{51}V ЯМР (рис. 43) и ВЭЖХ (рис. 44). Для смеси фосфорной кислоты, метаванадата натрия и молибдата натрия заданного состава при соотношении Р: V: Мо, равного 1: 1: 11 в водном растворе, был зарегистрирован единственный сигнал в ^{51}V ЯМР-спектре, положение которого идентично положению сигнала от аниона $[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ [205,206]. Можно предположить, что в хроматограмме (рис. 44а) единственный пик (1) соответствует единственному комплексу, содержащему Р: V: Мо = 1: 1: 11, а другие относятся к "молибдату" (полимолибдату, скорее всего, гепта – или октамолибдату) и чистому фосфомолибдату $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, идентифицированному с использованием индивидуального раствора фосфомолибденовой кислоты.

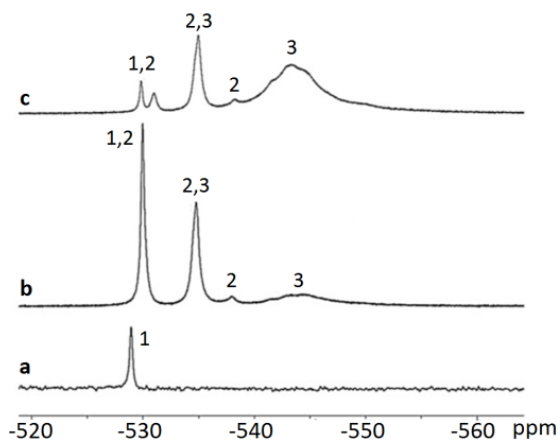


Рис. 43. ^{51}V ЯМР-спектры растворов ПОМ, полученных в разных соотношениях P:V:Mo, pH 0.85; *a* – 1:1:11; *b* – 1:2:10; *c* – 1:3:9. 1 – $[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$, 2 – $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$, 3 – $[\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}]^{6-}$.

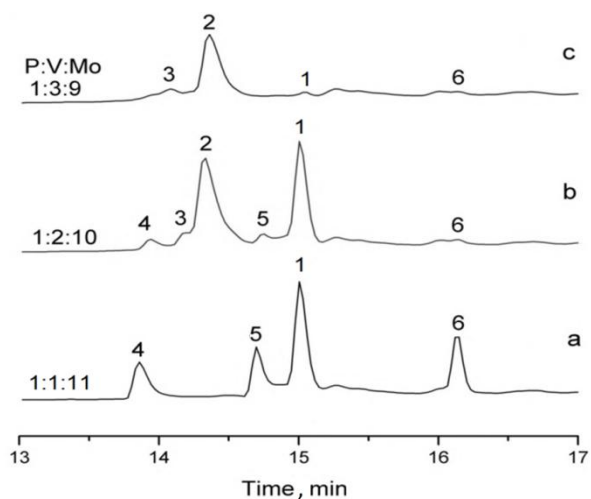


Рис. 44. Хроматограммы (ВЭЖХ) для тех же смесей ПОМ (pH 2.7): *a* – 1:1:11; *b* – 1:2:10; *c* – 1:3:9. Условия разделения: *ProntoSIL* 120-5-C18AQ, элюенты: *A* – 0,04% ТВАН, 1% АсОН (pH 2.7), *B* – ацетонитрил; градиент: 0 – 9.4 мин. 20–80% *B*; 9.4 – 12.5 мин. 80% *B*; 12.5 – 18.75 мин. – 80–100% *B*; скорость потока – 160 мкл/мин; *T* 35°, 1 – $[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$, 2 – $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$, 3 – $[\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}]^{6-}$, 4 – $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, 5 – неизвестный продукт, 6 – полимолибдат.

Ранее было показано, что в водном растворе $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ наблюдается пять позиционных α -изомеров и ещё две второстепенных формы, вероятно, β -изомеры Кеггина [205]. В ^{51}V ЯМР-спектре (рис. 43) наблюдаются только три пика для $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$, относящихся предположительно к перекрывающимся сигналам от α -изомеров. Однако, по данным ВЭЖХ оказалось, что при соотношении реагентов P: V: Mo 1:2:10 в растворе образуется смесь трёх ванадийсодержащих комплексов *разного состава* (рис. 44b), содержащая $[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ (пик 1), $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ (пик 2) и $[\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}]^{6-}$ (пик 3). Это не согласуется с ранее предложенной интерпретацией данных и демонстрирует ограниченность метода ЯМР как единственного для характеристики данных объектов.

Реакция самосборки $[\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}]^{6-}$ из моноядерных оксокомплексов также неселективна и снова приводит к смеси $[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ и $[\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}]^{6-}$ (рис. 44c). Для подтверждения полученных результатов был использован метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС в режиме online. Условия разделения были слегка модифицированы по сравнению с данными, приведёнными на рис. 44, в соответствии с ограничениями, связанными со стыковкой ВЭЖХ и ИСП-АЭС: объём инжесктированного образца на уровне концентрации комплексов $2,5 \cdot 10^{-4}$ М составлял не более 2 мкл, чтобы избежать перегрузки колонны ВЭЖХ.

Ширина пика на выходе из колонны составляла около 1 мин. Принимая во внимание скорость потока подвижной фазы $200 \text{ мкл} \cdot \text{мин}^{-1}$, можно предположить, что концентрация комплексов в фракциях, подвергнутых элемент-селективному детектированию, была уменьшена до $2,5 \cdot 10^{-6}$ М. К сожалению, было невозможно оценить содержание фосфора в исследуемых образцах, поскольку оно близко к пределу обнаружения элемента ИСП-АЭС ($\approx 100 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$) в соответствии с общей формулой исследуемых комплексов $[\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{3-x}$ [207]. По этой причине стехиометрия комплексов оценивалась по содержанию молибдена и ванадия. Следует отметить, что в ВЭЖХ-ИСП-АЭС имеется ключевой момент, состоящий в организации соединительного блока для объединения выхода разделительной колонны с камерой распыления ИСП-АЭС спектрометра. В рамках нашего технического решения проблемы, элюент из выпускного отверстия колонки доставлялся непосредственно в распылительную камеру, минуя перистальтический насос, который служил только для удаления избытка жидкости из камеры.

Внедрение модуля ВЭЖХ в ИСП-АЭС налагает серьёзные ограничения на состав подвижной фазы, а именно, на наличие органического растворителя, который нарушает равномерное горение плазмы вплоть до её тушения: при содержании ацетонитрила в элюенте около 70-80 об.% плазма гаснет. Использование изократического режима заметно снижает эффективность разделения даже при постоянной концентрации ацетонитрила $\leq 50\%$. В этом случае

использование микроколоночной ВЭЖХ является значительным преимуществом, поскольку минимизирует тушение плазмы органическим растворителем.

Чтобы устранить это препятствие, мы разбавили жидкость, поступающую из колонки в распылительную камеру, деионизированной водой. Для обеспечения оптимального смешивания использовался полиэтиленовый тройник, один из входов которого служит для подачи потока элюента из разделительной колонны, а другой - для подачи деионизированной воды с использованием перистальтического насоса. Выход из тройника был связан непосредственно с распылительной камерой прибора ИСП-АЭС. Таким образом, было реализовано последовательное двойное обнаружение (UV-VIS и ИСП-АЭС), которое позволило контролировать условия разделения, а именно эффективность и разрешение для пар соседних пиков. Скорость потока разбавителя варьировали в диапазоне $0,2-3,0$ мл·мин⁻¹ (5-75 оборотов в минуту перистальтического насоса соответственно), оптимальное значение было скорректировано экспериментально. Оказалось, что при скорости потока менее 2 мл·мин⁻¹ достаточное разведение не достигалось, и до завершения обнаружения плазма гасла. В то же время при расходе свыше 3 мл·мин⁻¹ также наблюдалось тушение плазмы, вероятно, из-за увеличения содержания воды в аэрозоле, поступающего в камеру. Более того, увеличение степени разбавления уменьшает концентрацию аналита в растворе, а также увеличивает шум детектора и, следовательно, ошибку определения элементов. Стационарное состояние плазмы и оптимальные значения аналитических сигналов достигались при скорости потока 200 мкл·мин⁻¹ и скорости разбавителя 2 мл·мин⁻¹. В этих условиях устойчивое горение плазмы наблюдалось даже тогда, когда концентрация ацетонитрила в градиентном профиле достигала 60-70%.

Было обнаружено, что значительного уширения пиков в пути пробы от выхода УФ-детектора к распылительной камере спектрометра ИСП-АЭС не происходит (рис. 45). Можно видеть, что эффективность разделения ($R = 1,3$) уменьшается незначительно, что позволяет считать разрешение для пиков 1,2 и 3 вполне удовлетворительным. Для определения содержания молибдена и ванадия во фракции, соответствующей хроматографическому пику, с использованием выбранных линий элементов для каждого из комплексов, применяли внешнюю стандартную калибровку с растворами, содержащими молибдат- и ванадат-ионы. В соответствии с калибровочными кривыми были определены концентрации молибдена и ванадия во фракциях (пиках) на выходе колонны и рассчитаны атомные отношения элементов для каждой фракции. Было обнаружено, что состав исследуемых фосфованадомолибдатных комплексов согласуется с экспериментально установленной стехиометрией, предложенной по данным ⁵¹V ЯМР, и результатами, полученными с помощью ВЭЖХ: пик I соответствует ком-

плексу $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$, пик II – $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$, пик III – $[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$. Результаты расчёта представлены в табл. 19.

Ключевое допущение при вычислении состава пика состоит в том, что для каждого элюированного компонента отношение количеств молибдена и ванадия постоянно, поэтому отношение аналитических сигналов этих элементов в хроматограмме в координатах "время удерживания - интенсивность аналитического сигнала" также постоянно для выбранных спектральных линий. Для них были рассчитаны соотношения интегральных интенсивностей и значений Mo / V. Эта операция проводилась для всех возможных комбинаций ранее выбранных линий для Mo (202,0 нм, 281,6 нм, 317,0 нм) и V (292,4 нм, 311,0 нм). Таким образом, были рассчитаны отношения Mo / V для пиков I, II и III.

Для каждой пары пиков (i и j) значения X_{ij} сравнивались со значениями N_{ij} , связанными с ожидаемым составом комплекса:

$X_{ij} = S_i(Mo)S_j(V) / S_j(Mo)S_i(V)$, где $S_i(Mo)$ - площадь i-го пика в хроматограмме для Mo, $S_i(V)$ - то же самое для ванадия. Затем, учитывая, что площадь пика пропорциональна абсолютному содержанию соответствующего элемента в зоне, выходящей из столбца, X_{ij} может быть записана как:

$$X_{ij} = S_i(Mo)S_j(V) / S_j(Mo)S_i(V) = n_i a S_i(Mo) m_j b S_j(V) / n_j b S_j(Mo) m_i a S_i(V),$$

где n_i и n_j - числа атомов Mo в комплексах, соответствующих i-му и j-му пику, соответственно (стехиометрические коэффициенты для атомов Mo), m_i и m_j - количество атомов ванадия, соответственно, площадь $S_i(Mo)$ -пика, соответствующая количеству комплекса на один атом молибдена и $S_i(V)$ - то же самое для ванадия; a и b - некоторые коэффициенты, соответствующие концентрации комплекса в пике.

Произведение областей пиков, нормированное на число атомов элементов в комплексах с учётом концентрации комплексов в соответствующем пике, равно 1, т.е. X_{ij} будет определяться как отношение стехиометрических коэффициентов элементов в соответствующем комплексе:

$$X_{ij} = n_i m_j / n_j m_i$$

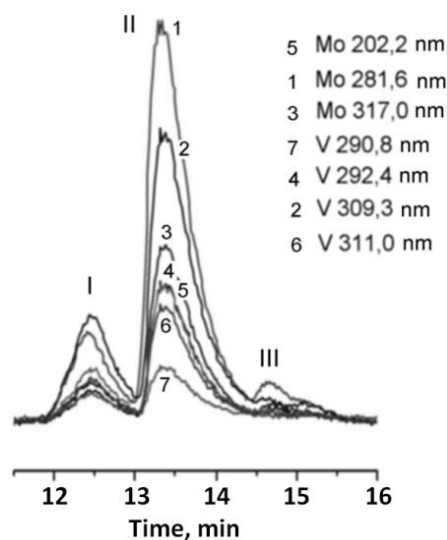


Рис. 45. Хроматограмма комплексов с общей формулой $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{-(3+x)}$ в координатах "время удерживания - интенсивность линии": I – $[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$, II – $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$, III – $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$.

Т а б л и ц а 19

Атомные соотношения Mo/V, полученные по данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС

Номер пика	[Mo], мг·л ⁻¹	[V], мг·л ⁻¹	Mo/V (теория)	Mo/V (найдено)	Состав комплекса
I	16,5±1,4	5,4±0,3	3,0	3,0±0,3	PV ₃ Mo ₉
II	42,7±5,1	8,7±1,0	5,0	4,8±0,5	PV ₂ Mo ₁₀
III	14,9±0,8	1,4±0,2	11,0	10,6±0,8	PVMo ₁₁

Исходя из полученных данных мы отнесли пик I в хроматограмме (рис. 45) к $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$, пик II – $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$, пик III – $[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$. Предлагаемый метод расчёта подтверждает правильность гипотезы о предполагаемом составе комплексов. Это означает, что метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС применим для прямой идентификации ПОМ в реакционной смеси и других сложных соединений в водных растворах. Однако, в тех случаях, когда применимы другие методы (например, ЯМР), безусловно, стоит использовать комбинацию этих методов. С другой стороны, когда таких методов нет, то использование ВЭЖХ-ИСП-АЭС остаётся единственным средством изучения таких растворов. Это будет продемонстрировано в следующем разделе.

4.2. Исследование прямого замещения металла в анионах $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ и $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$

Методика синтеза смешанных анионов типа Линдквиста $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{n-}$ была разработана Даббаби и Бойером в 1976 году [24] и заключается в понижении pH раствора, содержащего гексаниобат и вольфрамат-анионы. Позже было показано, что смешанные $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{n-}$ формы могут быть получены и путём прямой замены Nb на W в щелочных средах [208]. Выше мы обсудили наши результаты по синтезу теллурупентаниобата при нагревании гексаниобата с теллуровой кислотой, что можно считать прямой реакцией замещения ниобия в анионе типа Линдквиста [92]. Это означает, что такие реакции могут быть обычными для гексаниобата и, вероятно, могут контролироваться такими факторами, как соотношение реагентов, pH, температура, ионный фон и время реакции. В 2007 году Розанцев и др. сообщили о титровании смесей $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ и вольфрамата натрия соляной кислотой и оценили термодинамические параметры образования $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ и $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$ [209–211]. Чтобы получить более детальную информацию об образовании различных $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{n-}$, мы изучили продукты реакции между гексаниобатом и вольфрамовой кислотой при базовом pH и различных исходных молярных соотношениях методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Данные УФ-детектора дают информацию о количестве различных форм в растворе и их времени удержания (рис. 46а), тогда как данные ВЭЖХ-ИСП-АЭС дают возможность рассчитать отношение Nb / W для каждого пика и распределение Nb между разными формами (рис. 46б).

Распределение $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{n-}$ анионов со временем (рис. 47а и рис.47б) показывает следующие тенденции. Монозамещённый $[\text{Nb}_5\text{WO}_{19}]^{7-}$ появляется только при малом соотношении W: Nb₆, и его доля никогда не превышает 20% от общей концентрации Nb. Увеличение стехиометрии $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$: H₂WO₄ до 1:2 приводит к полному исчезновению монозамещённого продукта и образованию двухзамещённого аниона (x = 4), доля которого также низка (≤ 20%). Он неустойчив и через два дня распадается на гексаниобат и свободный вольфрамат. Дальнейшее увеличение количества вольфрама последовательно даёт $[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$, $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$ и $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$. Двухзамещённый анион (x = 4) доминирует на диаграмме распределения при введении от 3 до 5 экв. H₂WO₄ на 1 экв. $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ через 24 часа, но через 48 часов образование трёхзамещённого (x = 3) аниона становится более ощутимым: $[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$ и $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$ присутствуют в сопоставимых количествах. При введении 4 экв. H₂WO₄ $[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$ и $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$ присутствуют в сопоставимых количествах, однако через 48 часов равновесие смещается в сторону $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$.

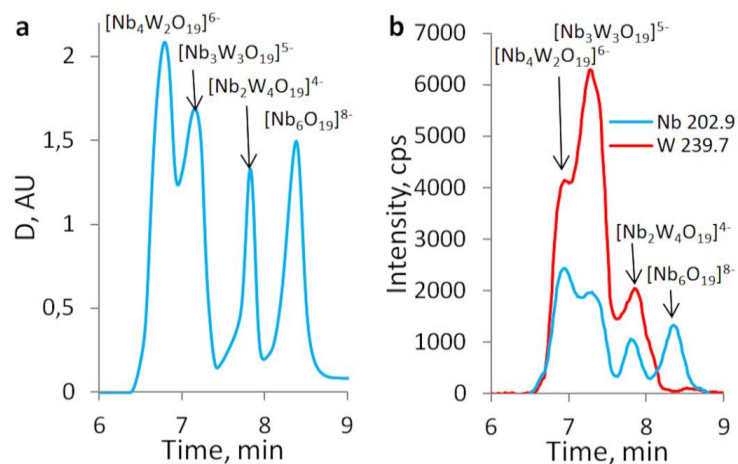


Рис. 46. Типичный вид а – ВЭЖХ и б – ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмм продуктов.

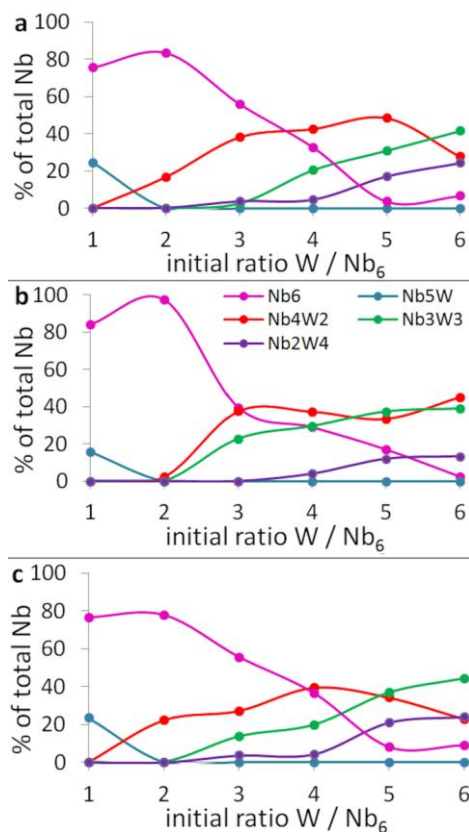


Рис. 47. Распределение ниобия в зависимости от W/Nb_6 соотношения согласно данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС: а – через 1 день ($C_0Nb_6=0,029M$), б – через 2 дня ($C_0Nb_6=0,029 M$), с – через 1 день ($C_0Nb_6=0,007 M$); Nb6 – $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, Nb5W – $[Nb_5WO_{19}]^{7-}$, Nb4W2 – $[Nb_4W_2O_{19}]^{6-}$, Nb3W3 – $[Nb_3W_3O_{19}]^{5-}$, Nb2W4 – $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$.

Со временем доля этого продукта увеличивается почти до 80% от общего количества Nb в системе, а дизамещённый анион практически исчезает из состава реакционной смеси. Доля $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ не изменяется со временем и остается ниже 5% от общей концентрации ниобия. Он начинает проявляться в значительных количествах только при введении 5 экв. H_2WO_4 , и именно в этот момент гексаниобат практически исчезает.

Доля $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ уменьшается при дальнейшем кипячении, а гексаниобат снова появляется в реакционной смеси. Похоже, что в этих условиях (умеренно щелочной раствор) вольфрамат медленно "вымывается" из смешанных вольфрамониобатов; этот процесс подавляется только при избытке вольфрамата, для чего требуется не менее 6 экв. вольфрамовой кислоты.

Из полученных данных следует, что "средне-замещённые" $[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$ и $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$ являются наиболее предпочтительными продуктами в этой системе и существуют в равновесии практически во всём интервале концентраций. Известно, что при более низком pH $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$ становится неустойчивым и полностью преобразуется в $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ [208]. Образование смешанных анионных форм в системе $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-} / \text{H}_2\text{WO}_4$ также зависит от начальной концентрации реагентов. Разбавление в основном влияет на равновесие между $[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$ и $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$: разница между вкладом этих двух форм становится более выраженной (рис. 46, с).

Интересной проблемой в химии анионов типа Линдквиста является создание триметаллических анионов, основанных, например, на ниобии, теллуре и вольфраме в нашем конкретном случае. Мы изучили реакции теллурупентаниобата с вольфрамовой кислотой. Для контроля эффективности и максимального разрешения использовалось последовательное двойное обнаружение (УФ и ИСП-АЭС). Реакция приводит к образованию различных продуктов при разных начальных соотношениях W / TeNb5. Данные УФ-детектора ВЭЖХ дают информацию о числе форм в растворе и их временах удерживания, тогда как данные ВЭЖХ-ИСП-АЭС дают возможность рассчитать отношение Nb / W и Nb / Te для каждого пика ВЭЖХ и распределение Nb между различными формами. Главной особенностью системы теллурупентаниобат / вольфрамовая кислота по сравнению с системой гексаниобат / вольфрамовая кислота является повышенная реакционная способность теллурупентаниобата. $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ более инертен для замещения ниобия, тогда как $[\text{Nb}_5\text{TeO}_{19}]^{7-}$ является гораздо более лабильным (рис. 48).

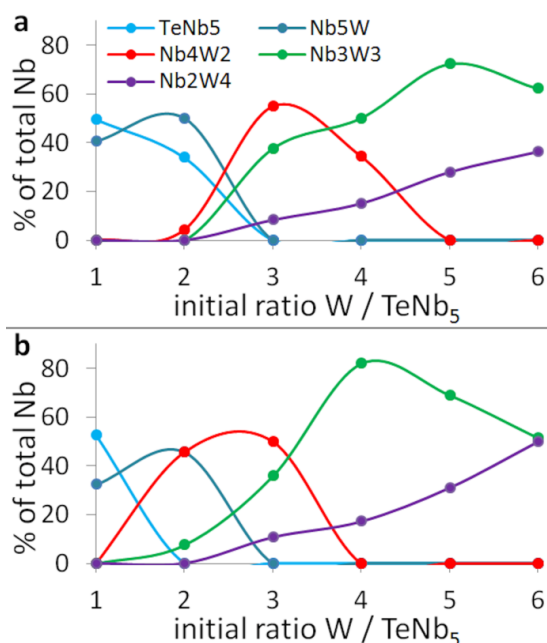


Рис. 48. Распределение Nb для различных W/TeNb₅ соотношений, рассчитанное на основе данных ВЭЖХ-ИСП-АЭС: а – через 1 день (C₀TeNb₅ = 0,0087 М), б – через 2 дня (C₀TeNb₅ = 0,0087 М); TeNb₅ – [TeNb₅O₁₉]⁷⁻, Nb₅W – [Nb₅WO₁₉]⁷⁻, Nb₄W₂ – [Nb₄W₂O₁₉]⁶⁻, Nb₃W₃ – [Nb₃W₃O₁₉]⁵⁻, Nb₂W₄ – [Nb₂W₄O₁₉]²⁻.

Однако триметаллические анионы ни разу не были зафиксированы: во всех случаях наблюдалось только замещение Te. При введении 1 экв. H₂WO₄ наблюдаются примерно равные концентрации [Nb₅TeO₁₉]⁷⁻ и [Nb₅WO₁₉]⁷⁻. Это означает, что замена Te более благоприятна, чем замена Nb. Теллуропентаниобат полностью исчезает в присутствии 3 экв. вольфрамовой кислоты, образуя смесь [Nb₄W₂O₁₉]⁶⁻, [Nb₃W₃O₁₉]⁵⁻ и [Nb₂W₄O₁₉]⁴⁻ с преобладанием [Nb₄W₂O₁₉]⁶⁻ – 50% от общего количества Nb, что значительно больше величины, полученной для гексаниобат-аниона в аналогичных условиях.

Максимальная доля [Nb₃W₃O₁₉]⁵⁻ (>70% от общего количества Nb) и полное исчезновение [Nb₄W₂O₁₉]⁶⁻ наблюдались при введении 5 экв. вольфрамовой кислоты. Доля тетразамещённого продукта [Nb₂W₄O₁₉]²⁻ максимальна при введении 6 экв. вольфрамовой кислоты через 48 ч, когда она сравнивается с долей [Nb₃W₃O₁₉]⁵⁻. Образование смешанных анионов в системе теллуропентаниобат / вольфрамовая кислота также зависит от времени реакции. Мы наблюдали увеличение степени замещения со временем реакции и смещение максимальных концентраций форм при более низких количествах вольфрамовой кислоты (рис. 48b). Следовательно, теллуропентаниобат гораздо лучше подходит для получения значительного количества вольфрамониобатов, и эта реакция может быть оптимизирована до препаративного метода их синтеза.

Смеси продуктов можно выделить в твёрдую фазу путём добавления ацетона к реакционному раствору. Образование смешанных вольфрамониобатов хорошо видно по спектрам комбинационного рассеяния. Характерная полоса проявляется для гексаниобата при 876 см^{-1} . В случае теллурупентаниобата она смещается до 896 см^{-1} , а при введении W происходит дальнейшее смещение за 900 см^{-1} и расщепление.

Основное различие между включением W и Te в структуру гексаниобата связано со степенью замещения. В случае вольфрама анион Линдквиста может быть последовательно трансформирован из $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ в $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$, в то время как в случае теллура может быть включен только один атом. Причины этого различия являются как кинетическими, так и термодинамическими. Известно, что W(VI) в основных растворах представляет собой тетраэдрический WO_4^{2-} анион, который может легко расширить свою координационную сферу, тогда как Te(VI) всегда является октаэдрическим в водных растворах. С электронной точки зрения как W(VI), так и Nb(V) имеют конфигурацию d^0 с аналогичными координационными предпочтениями, включая формирование сильно искажённой координаты $\{\text{O}=\text{M}---\text{O}\}$. Этот факт является предпосылкой для образования этими элементами анионов Линдквиста с сильным анизотропным связыванием вдоль координаты $\{\text{O}_1-\text{M}-\mu_6-\text{O}\}$. Напротив, для Te(VI) такое искажение очень не выгодно, с явным предпочтением почти идеальной октаэдрической координации. Можно ожидать, что включение более одного Te в структуру аниона Линдквиста вызовет слишком большое напряжение, превышающее допустимый предел для этого структурного типа.

Каталитические свойства ванадийсодержащих анионов Кеггина хорошо известны, а исследования стабильности и реакционной способности таких анионов в растворе очень важны. Ниобийзамещенные аналоги гораздо менее известны, и их химия остается плохо изученной. Образование смесей ниобовольфрамфосфатов $[\text{PNb}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+x)-}$ ($x = 1-3$, были обнаружены все возможные геометрические изомеры) было показано в реакциях самосборки [212]. В случае молибдатов имеется лишь одно упоминание о получении $[\text{PNbMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ без убедительных доказательств [213]. Чтобы получить достоверную информацию о существовании $[\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+x)-}$, мы применили комбинированный метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС для детекции продуктов реакции фосфомолибденовой кислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ с оксалатным комплексом ниобия $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в разных мольных соотношениях. Движущей силой этой реакции является образование очень стабильных оксалатных комплексов молибдена, которые постепенно осаждаются из реакционной смеси [214].

Реакция всегда даёт смеси ПОМ различного состава в зависимости от концентрации и pH. Данные, полученные из ВЭЖХ-ИСП-АЭС (рис. 49), дают возможность рассчитать атом-

ные отношения Mo / Nb. Для всех используемых мольных соотношений $\text{PMo}_{12} / \text{Nb}$ (1/1, 1/2, 1/3) в $\text{C}_0(\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) = 7$ mM мы обнаружили образование только $[\text{PMo}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4-}$ и $[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ (рис. 49). Следует отметить, что все растворы также содержат исходный $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Следовательно, оксалатный комплекс ниобия индуцирует обмен вплоть до двух атомов Mo в $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ до достижения стехиометрии $[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]^{5-}$. Дальнейшее введение Nb вызывает разрушение структуры Кеггина, что предотвращает образование $[\text{PMo}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}]^{9-}$, в отличие от систем P / V / Mo и P / Nb / W, где такие тризамещённые формы обнаруживаются [204,212]. Однако реакция самосборки между молибдатом натрия, Nb-Ox и фосфорной кислотой при pH 3 даёт смеси моно-, би- и тризамещённых анионов, которые детектируются методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС (рис. 50).

С помощью ЯМР на ядрах ^{31}P обнаружено образование геометрических изомеров в случае $[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ и $[\text{PMo}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}]^{6-}$, аналогично системе P / Nb / W [212]. К сожалению, отсутствие данных ^{31}P ЯМР для отдельных $[\text{PMo}_{12-x}\text{Nb}_x\text{O}_{40}]^{n-}$ форм на данном этапе затрудняет полное отнесение всех сигналов.

Таким образом, реакция гексаниобата с вольфрамовой кислотой приводит к образованию смешанных Nb / W анионов Линдквиста. Степень замещения зависит от количества H_2WO_4 и времени реакции. Наиболее предпочтительными являются анионы $[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$ и $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$, которые наблюдаются в широком диапазоне стехиометрии реагентов. В случае реакции теллуропентаниобата с H_2WO_4 не образуются анионы Nb / Te / W Линдквиста, но наблюдается обмен Te на W, который даёт однотипные смешанные вольфрамониобаты, но с более высокими выходами и с различным распределением форм по сравнению с исходным гексаниобатом. Таким образом, теллуропентаниобат является перспективным исходным реагентом для препаративного синтеза шестиядерных гетерометаллических анионов ниобия. Реакция фосфомолибденовой кислоты с моноядерным оксалатом ниобия приводит к образованию $[\text{PMo}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4-}$ и $[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]^{5-}$, существование которых было показано впервые. В отличие от ниобовольфрамфосфатов и ванадомолибдофосфатов, в реакции замещения не обнаружен тризамещённый анион Кеггина $[\text{PMo}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}]^{6-}$, который, однако, доступен в реакции самосборки из Nb-Ox, фосфорной кислоты и молибдата натрия.

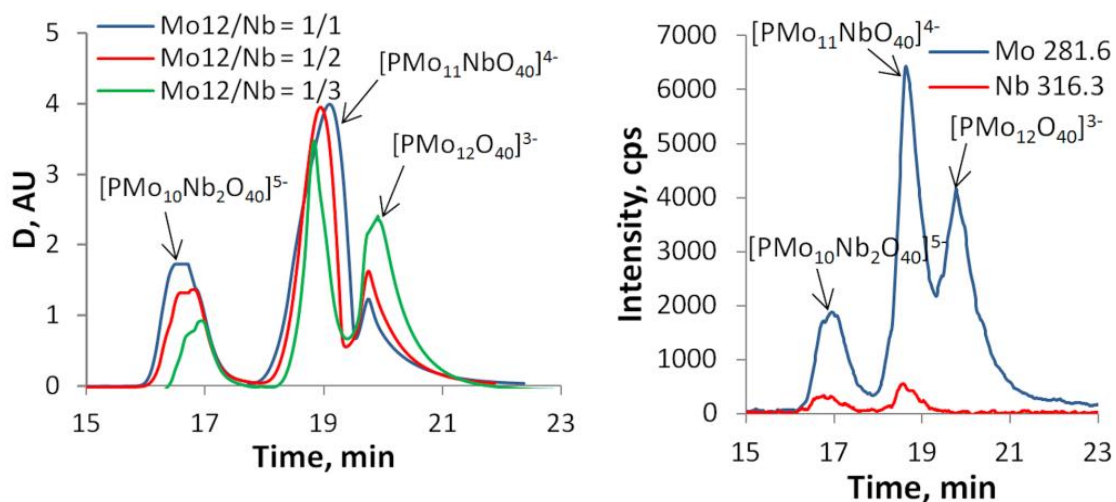


Рис. 49. ВЭЖХ-УФ хроматограммы смесей ПОМ при различных соотношениях Мо/Nb (слева). ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмма для смеси продуктов при соотношении $\text{Mo}_{12}/\text{Nb} = 1/3$ в координатах "время удерживания–интенсивность линии" (справа).

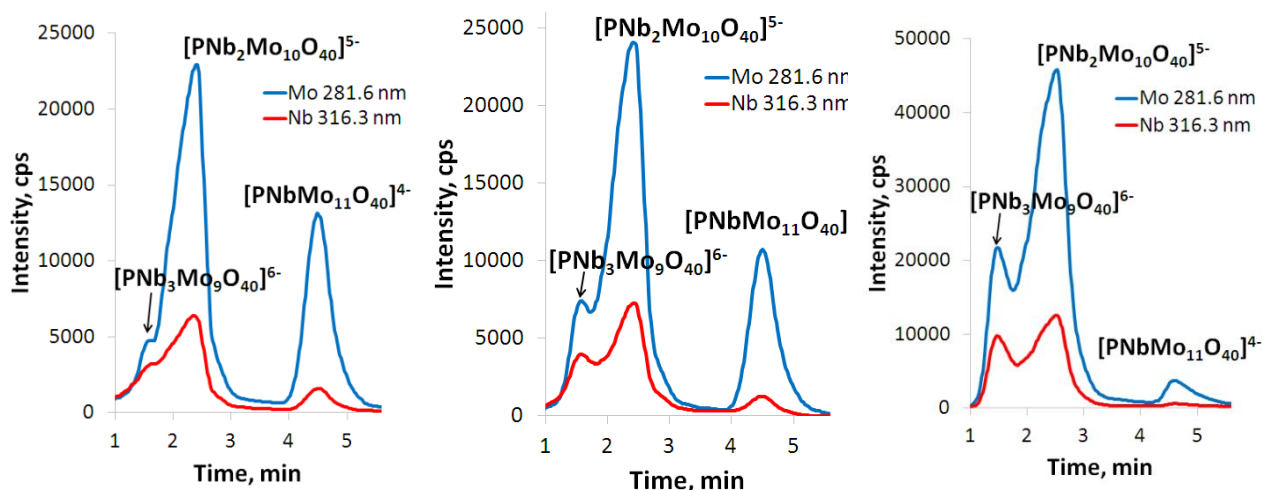


Рис. 50. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы смесей ПОМ в координатах "время удерживания–интенсивность линии". Соотношения $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{Nb-Ox}$ возрастают от 12:1 до 12:3 (слева направо).

4.3. Исследование растворов $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$ с помощью ВЭЖХ-ИСП-АЭС

Равновесия в водных растворах $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$ подробно изучались Р.И. Максимовской и Г.М. Максимовым с использованием метода ^{183}W ЯМР [215]. На основе этих данных мы попытались отнести хроматографические пики, наблюдаемые в водных растворах $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$ комбинированным методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС (рис. 51). Как правило, время удерживания увеличивается при увеличении pH, и анализ проводился на основе профилей хроматограмм. Следует также учитывать, что спектральные интенсивности линий бора значительно слабее, чем у вольфрама, и наблюдаемое соотношение между W и B не является надёжным. В связи с этим не представлено соотношение B / W для каждого пика, и во внимание бралось только качественное присутствие или отсутствие бора в составе ПОМ. Первый пик на всех хроматограммах соответствует свободному вольфрамату. При pH 7 наблюдается пик от $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$ (время удерживания 6 мин) и пик от большего по размерам ПОМ (10 мин), что не наблюдалось в работе Р.И. Максимовской (вероятно, из-за низкой концентрации для проявления в ^{183}W ЯМР-спектре). Известно, что при pH 6 $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$ полностью превращается в $[BW_{13}O_{46}]^{11-}$ и некий промежуточный продукт, предположительно $[BW_{11}O_{39}WO_2]^{7-}$. Следовательно, два пика со временем удерживания между 5 и 7 мин можно отнести к $[BW_{13}O_{46}]^{11-}$ и этому промежуточному продукту. Как показали А. Тезе и соавт. [216], существует и тримерная форма $[BW_{13}O_{46}]^{11-}$ - $[B_3W_{39}O_{132}]^{21-}$, которая стабильна в диапазоне pH от 3 до 6. Это означает, что пик с более высоким временем удерживания (10 мин.) следует отнести именно к этому комплексу. При pH 5 имеются два основных продукта: $[BW_{13}O_{46}]^{11-}$ и $[BW_{11}O_{39}WO_2]^{7-}$. $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ появляется лишь при pH 4 в соответствии с данными ЯМР, и мы регистрировали его появление как увеличение интенсивности пика со временем удерживания 8,5 мин параллельно увеличению интенсивности первого пика со временем удерживания 7 мин, отнесённому к свободному поливольфрамату. Наконец, при pH 3 наблюдаются только два основных пика – от $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ (12,5 мин.) и $[B_3W_{39}O_{132}]^{21-}$.

Реакция Nb-Ox и $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$ при нагревании (60°C) даёт прозрачный раствор, но добавление различных типов катионов приводит к неидентифицируемым осадкам, что указывает на наличие смеси продуктов или некоторых процессов полимеризации. Используя способность TBA⁺ избирательно осаждать только низкозарядные ПОМ, нам удалось выделить $(Bu_4N)_4H_2[BNbW_{11}O_{40}]$ с низким выходом. Это означает, что анион $[BNbW_{11}O_{40}]^{6-}$ не является преобладающим среди продуктов реакции. Метод ESI-MS в растворе CH₃CN подтверждает, что выделенная TBA⁺ соль содержит только $[BNbW_{11}O_{40}]^{6-}$ анион. Таким образом, реакция лакунарного борвольфрамата с Nb-Ox даёт сложную смесь продуктов.

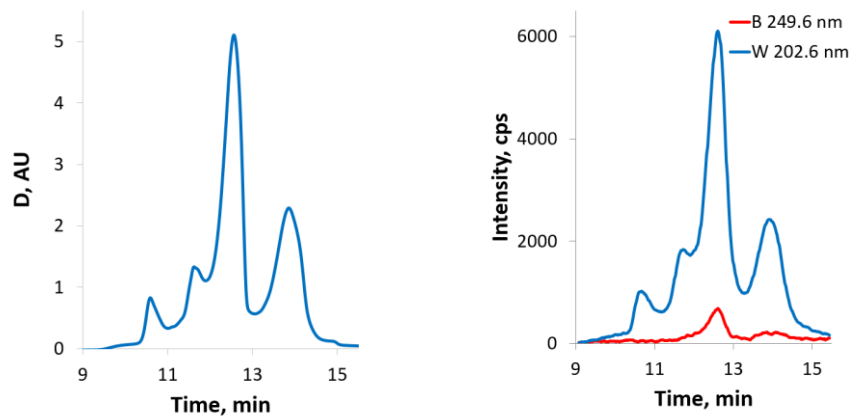


Рис. 51. а) ВЭЖХ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы форм в растворе $K_8[HBW_{11}O_{39}]$ (0,001 M) при pH 3.

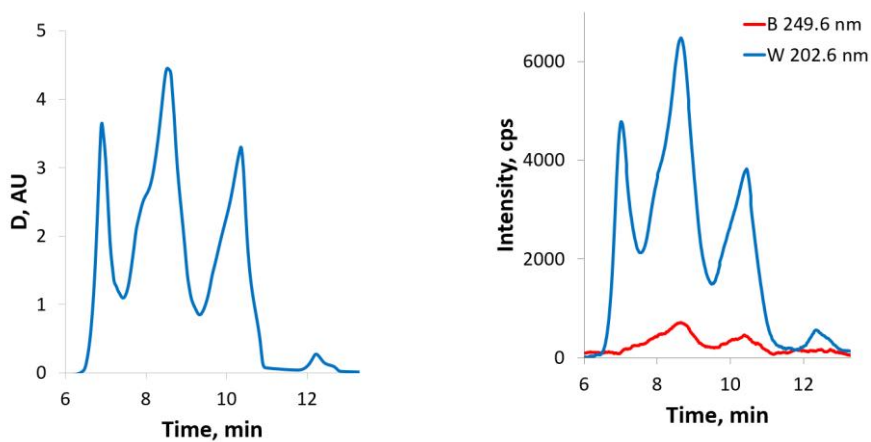


Рис. 51. б) ВЭЖХ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы форм в растворе $K_8[HBW_{11}O_{39}]$ (0,001 M) при pH 4.

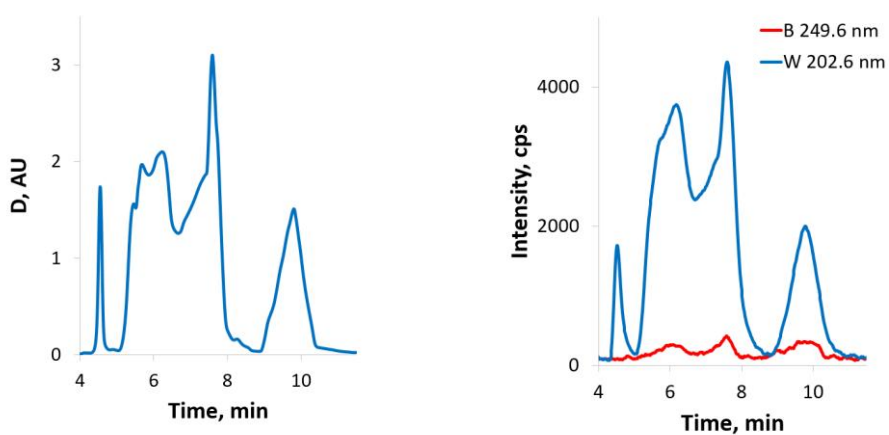


Рис. 51. в) ВЭЖХ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы форм в растворе $K_8[HBW_{11}O_{39}]$ (0,001 M) при pH 5.

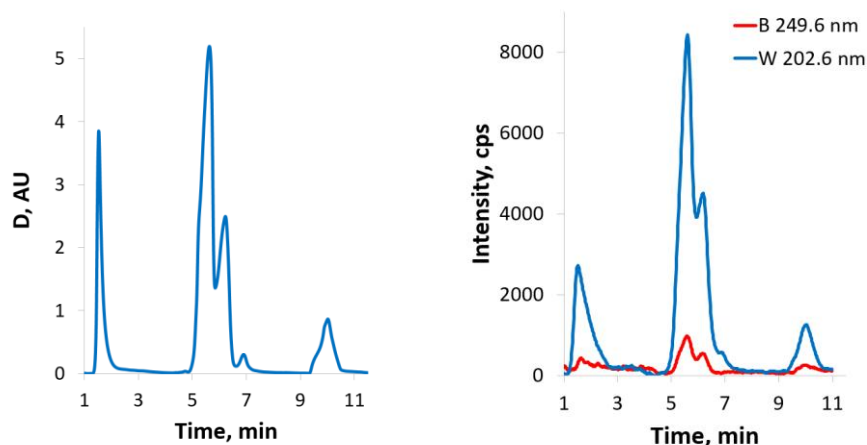


Рис. 51. г) ВЭЖХ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы форм в растворе $K_8[HBW_{11}O_{39}]$ (0,001 М) при pH 6.

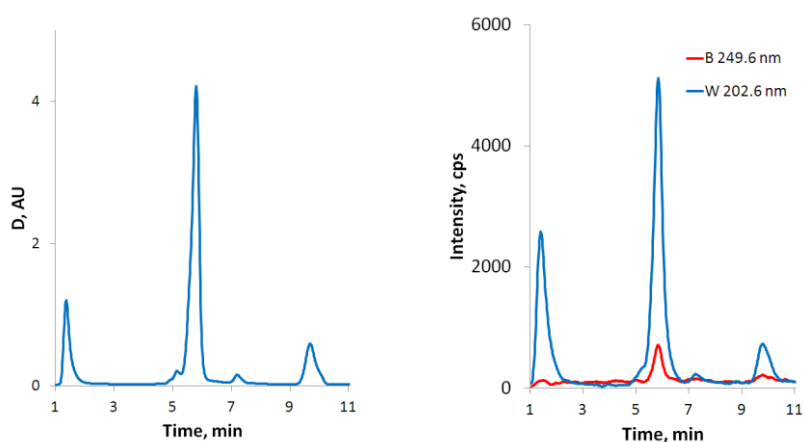


Рис. 51. д) ВЭЖХ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы форм в растворе $K_8[HBW_{11}O_{39}]$ (0,001 М) при pH 7.

4.4. Комплексообразование $Mn(IV)$ с $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, $[TeNb_5O_{19}]^{7-}$ и $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ и устойчивость образующихся ПОМ

Весьма интересен тот факт, что координация с гексаниобатами со структурой Линдквиста приводит к стабилизации высоких степеней окисления переходных металлов. При этом гексаниобат-анионы могут занимать шесть координационных мест вокруг Mn^{IV} и Ni^{IV} , стабилизируя состояние окисления (IV) в образующихся "сэндвичевых комплексах" со стехиометрией гетерометалл:гексаниобат = 1:2 [217–220]. Ещё в 1967 году М. Поуп и сотр. сообщили о получении $[Mn^{IV}(Nb_6O_{19})_2]^{12-}$, а в 1969 году Флинн и Стаки выделили и структурно охарактеризовали его в виде натриевой соли $Na_{12}[Mn(Nb_6O_{19})_2] \cdot 50H_2O$. Они опубликовали свою кристаллическую структуру с величиной R-фактора 11,7%, который слишком высок по современным стандартам. Кристаллическая структура была повторно описана китайскими исследователями в 2006 году и уточнена как $Na_{12}[Mn(Nb_6O_{19})_2] \cdot 52H_2O$ с $R = 3\%$ [221]. Основываясь

на стехиометрии, анализе УФ-спектров и длин связей Mn-O, нет никаких сомнений в наличии Mn(IV) в этих соединениях. Способность ПОМ стабилизировать Mn^{IV} описана для полимолибдатов [222,223] и поливанадатов [224–227]. В 2004 г. Х. Фрис и др. сообщили о первом природном минерале, содержащем в своей структуре гексаниобат и марганец [228]. Этот минерал получил название петерандерсэнит (IMA2012-084) и имеет состав Mn^{II}₄Nb₆O₁₉·14H₂O. В его кристаллической структуре существуют два типа ионов Mn²⁺, а не Mn⁴⁺, причем первый тип соединяет три аниона Линдквиста, а второй - заполняет свободное пространство и имеет только молекулы воды в координационной сфере. Это соединение пока не было получено в лабораторных условиях.

Нет информации о солях аниона [Mn^{IV}(Nb₆O₁₉)₂]¹²⁻ с другими катионами, и почти ничего неизвестно о поведении этого комплекса в водных растворах. Нет данных о существовании или получении его танталового аналога. Кроме того, Mn^{IV} является относительно редким состоянием окисления в чисто неорганических комплексах и представляет интерес с точки зрения магнетохимии и фотоактивности. В развитие данной тематики нами была выделена новая, смешанная калий-натриевая соль [Mn^{IV}(Nb₆O₁₉)₂]¹²⁻ и изучены её магнитные свойства и спектры ЭПР [87]. Реакция гексаниобата калия с ацетатом Mn^{II} в присутствии пероксида водорода при нагревании даёт стабильный коричневый раствор комплекса Mn^{IV}, в отличие от незакомплексованных форм Mn^{2+/3+/4+}, образующих при этих же pH осадки γ-MnO(OH), гидроксидов или гидратированных оксидов. Присутствие Na₂EDTA (рекомендовано в [219]) не стабилизирует окисленные формы Mnⁿ⁺ в достаточной степени и реально не требуется. В нашем случае соль Na₂EDTA лишь послужила источником натрия; при его отсутствии для получения смешанной соли можно с равным успехом добавлять сульфат натрия. Выдерживание реакционного раствора при 2°C в течение 12 часов даёт оранжевые полиэдрические кристаллы состава K₉Na₂[HMn(Nb₆O₁₉)₂]·18,5H₂O (**35**), которые были охарактеризованы методами РСА и РФА. Кристаллическая структура построена из обычных анионов [Mn(Nb₆O₁₉)₂]¹²⁻ сэндвичевого типа и двух типов катионов - K⁺ и Na⁺. Примечательно, что обнаружена чёткая структурная дифференциация между ними: K⁺ координируется к полиоксометаллату, а координационная сфера Na⁺ заполнена исключительно молекулами воды (d(Na-O) = 2,36(1) и 2,41(1) Å).

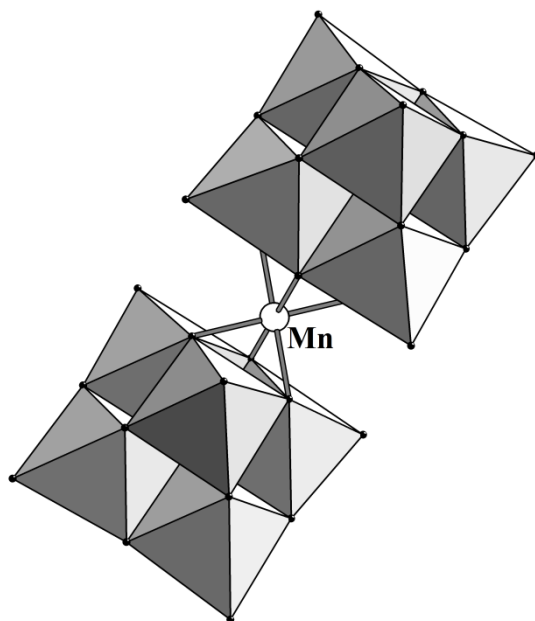


Рис. 52. Структура аниона $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$.

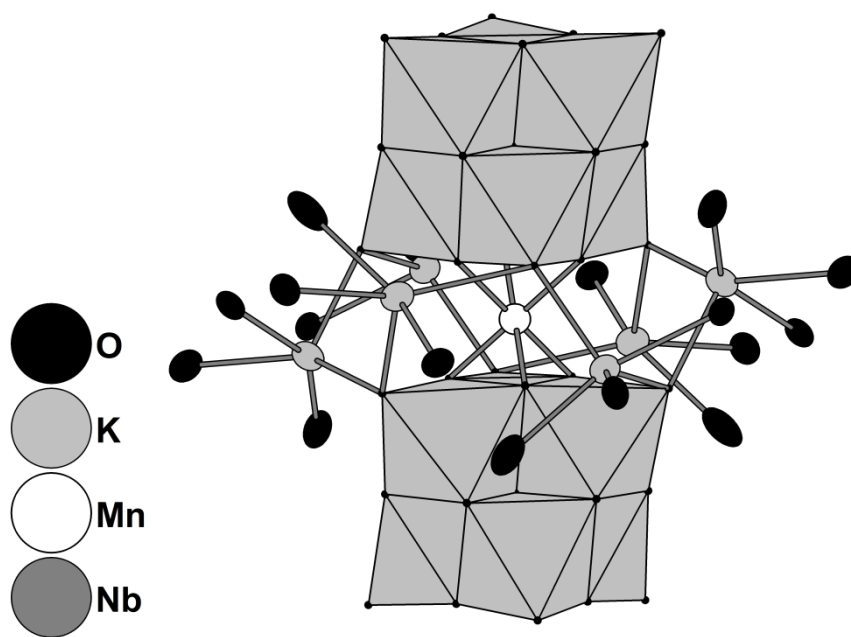


Рис. 53. Координация катионов калия к центральному ядру $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$.

Следует отметить, что натриевая соль $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, но преднамеренное введение катионов калия в соотношении $\text{K}^+:\text{Na}^+ = 7:1$ в реакционный раствор приводит к кристаллизации продукта **35** в кубической сингонии. Это даёт еще одно доказательство того, что катионы играют очень важную роль в построении кристаллической структуры ПОМ. Хорошо известно, что тип катиона оказывает значительное влияние как на растворимость, так и реакционную способность полиоксониобатов и танталатов. Преимущественная координация K^+ к $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$ не очевидна, поскольку, как правило, катионы Na^+ взаимодействуют предпочтительнее с полиоксониобатными анионами, чем более тяжелые щелочные металлы, что объясняет, среди прочего, слабую растворимость полиоксониобатов натрия в воде.

Катион Mn^{4+} имеет правильное октаэдрическое окружение, обеспечиваемое шестью оксолигандами от двух гексаниобат-анионов, $d(\text{Mn}-\text{O}) = 1,97(1) \text{ \AA}$ (рис. 52). В ранней структуре $\text{Na}_{12}[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ расстояния $\text{Mn}-\text{O}$ были намного короче - $1,87 \pm 0,01 \text{ \AA}$, а в повторно расшифрованной структуре $\text{Na}_{12}[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 52\text{H}_2\text{O}$ длины связей $\text{Mn}-\text{O}$ лежат в интервале $1,902(3) - 1,908(3) \text{ \AA}$, что также существенно короче, чем в **35**. Эти значения также соответствуют расстояниям $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{O}$ в MnO_2 ($1,87-1,94 \text{ \AA}$) [229] и $\text{Na}_7\text{H}_4[\text{Mn}(\text{IO}_6)_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ($1,90 \text{ \AA}$) [230]. Чтобы подтвердить правильность нашей формулировки $\text{K}_9\text{Na}_2[\text{HMn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18,5\text{H}_2\text{O}$ как комплекса Mn^{IV} (а не Mn^{III} или Mn^{II}), для которых такие удлиненные расстояния $\text{Mn}-\text{O}$ были бы более естественными, были изучены магнитные свойства комплекса **35**. При 300 K $\text{K}_9\text{Na}_2[\text{HMn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18,5\text{H}_2\text{O}$ имеет $\mu_{\text{eff}} = 3,72 \text{ мБ}$, который практически постоянен до 30 K , далее он слегка уменьшается до $3,54 \text{ мБ}$ в интервале температур от 30 до 5 K . Зависимость $1/\chi$ (Т) линейна и подчиняется закону Кюри-Вейсса с $C = 1,733 \text{ K} \cdot \text{см}^3 / \text{моль}$ и постоянной Вейсса $\Theta = -0,37 \text{ K}$. Значения μ_{eff} в температурном диапазоне $300-30 \text{ K}$ и константа Кюри находятся в хорошем согласии с теоретическими значениями $3,87 \text{ мБ}$ и $1,875 \text{ K} \cdot \text{см}^3 / \text{моль}$ для одного парамагнитного центра со спином $S = 3/2$ ($g = 2$), как и ожидалось для конфигурации $d^3 \text{ Mn}^{4+}$. Обменные взаимодействия между парамагнитными центрами очень слабы, как видно из постоянства μ_{eff} в широком температурном диапазоне и малой постоянной Вейсса. Некоторое уменьшение μ_{eff} ниже 30 K , вероятно, является результатом анизотропных эффектов. Параметр расщепления в нулевом поле ($H = DS_z^2$) составляет $|D| = 3,7 \text{ см}^{-1}$ при $g = 1,92$ из анализа зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$. Таким образом, магнитные данные полностью подтверждают наличие Mn^{4+} в $\text{K}_9\text{Na}_2[\text{HMn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18,5\text{H}_2\text{O}$, несмотря на относительно длинные расстояния - $\text{Mn}-\text{O}$ $1,97(1) \text{ \AA}$ - против $1,902(3) - 1,908(3) \text{ \AA}$ для $\text{Na}_{12}[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 52\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, это показывает правильность включения протона для баланса анионного заряда в соответствии с формулой $\text{K}_9\text{Na}_2[\text{HMn}^{\text{IV}}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18,5\text{H}_2\text{O}$. Объяснение такого сильного удлинения расстояний $\text{Mn}-\text{O}$ состоит, на наш взгляд, в том, что координированные катионы калия сильно связаны с центральной частью аниона (рис. 53), образуя жёсткую "матрицу" $\{\text{K}_6\text{Nb}_{12}\text{O}_{38}\}$, что приводит к адаптации геометрических требований иона Mn^{4+} к размеру полости этой "матрицы".

Было изучено поведение **35** в водном растворе методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Идентификацию продуктов эволюции этого комплекса в растворе проводили по времени удерживания (рис. 54), с добавлением чистого гексаниобата в качестве внутреннего стандарта. Данные (рис. 55) позволяют рассчитать атомные отношения Nb/Mn для каждого пика (табл. 20). Стоит отметить, что результаты, полученные с использованием пар спектральных линий Nb 202,9 нм / Mn 257,6 нм и Nb 202,9 нм / Mn 259,3 нм, завышены (до 18%). Возможной причиной этому является влияние ацетонитрила или спектральных помех на линию Nb 202,9 нм. Поэтому предпочтительным является выбор спектральных линий Nb 309,4 нм, Mn 257,6 нм и Mn 259,3 нм: погрешность определения атомного отношения составляет лишь 0,5-4,8%. С помощью этой методики обнаружено, что растворы, содержащие $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$, нестабильны даже при комнатной температуре во времени. Так, через час после растворения $\text{K}_9\text{Na}_2[\text{HMn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18,5\text{H}_2\text{O}$ при нагревании (60°C) только $65 \pm 5\%$ от общего количества Nb присутствует в виде $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$. Эта величина мало меняется после выдерживания раствора в течение двух недель при комнатной температуре ($63 \pm 5\%$), но через три недели интенсивность пика гексаниобата увеличивается, а процентное содержание Nb, присутствующего в виде $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$, уменьшается до $51 \pm 4\%$. Предположительно, при диссоциации одного гексаниобатного лиганда из $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$, комплекс Mn^{4+} становится неустойчивым и превращается в $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или Mn^{4+} может быть восстановлен водой до Mn^{2+} , который не удерживается оставшимся $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, приводя к полной деградации $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$.

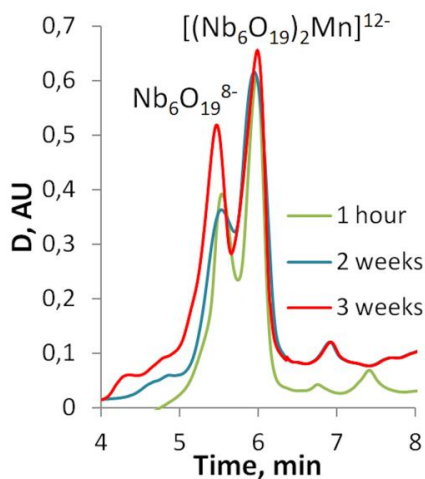


Рис. 54. ВЭЖХ-УФ хроматограммы растворов $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$ (pH 10,5) после нагревания в течение 1 часа, выдерживания раствора в течение 2 и 3 недель при комнатной температуре.

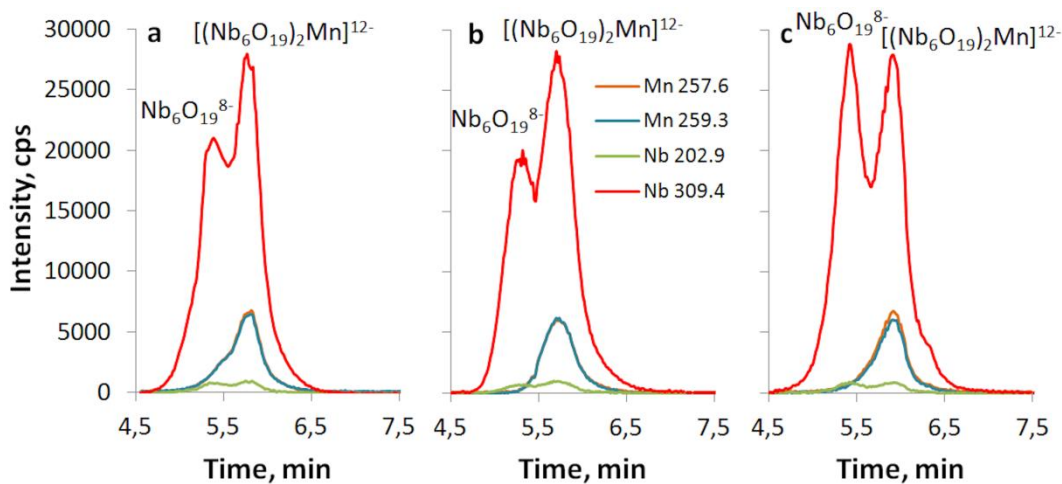


Рис. 55. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы растворов $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$ (рН 10,5) в координатах "время удерживания – интенсивность линии": а – после нагревания при 60°C в течение часа, б – после 2х недель нахождения раствора при комнатной температуре, с – после 3х недель нахождения раствора при комнатной температуре.

Т а б л и ц а 20

**Атомные отношения Nb/Mn для пика $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$,
полученные при анализе данных ВЭЖХ-ИСП-АЭС**

Время	Nb / Mn	Nb / Mn	Nb / Mn	Nb / Mn
1 час	12,7±0,6	12,8±0,6	11,5±0,6	11,7±0,5
2 недели	14,2±0,7	13,4±0,7	12,4±0,6	11,7±0,5
3 недели	12,2±0,6	12,8±0,6	11,4±0,6	12,1±0,6

Теллурупентаниобат реагирует с Mn^{2+} в присутствии H_2O_2 медленнее, чем гексаниобат. Буровато-коричневая окраска раствора появляется только через 10-15 минут, а не сразу, как в случае $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$. Более того, согласно данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС, реакция не завершается даже через два часа. Мы не смогли найти условий для выделения чистого кристаллического продукта, содержащего $[\text{Mn}(\text{TeNb}_5\text{O}_{19})_2]^{10-}$; при всех попытках кристаллизации выпали аморфные осадки. При добавлении Na_2SO_4 для уменьшения растворимости был выделен продукт, формула которого, по аналитическим данным, может быть записана как $\text{K}_9\text{Na}[\text{Mn}(\text{TeNb}_5\text{O}_{19})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Сходство его ИК-спектров и спектров $\text{K}_9\text{Na}_2[\text{HMn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18,5\text{H}_2\text{O}$ указывает на структуру, аналогичную $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$. Однако его растворимость очень низкая, и перекристаллизация продукта затруднена. Образование и стабильность $[\text{Mn}(\text{TeNb}_5\text{O}_{19})_2]^{10-}$ в растворе были исследованы методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС. В хроматограмме с УФ-детекцией наблюдаются три пика (рис. 56) - исходный $[\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{7-}$, анион сэндвичевого типа $[\text{Mn}(\text{TeNb}_5\text{O}_{19})_2]^{10-}$ и третий продукт "X",

идентифицированные по атомным отношениям (таблица 21). Первый пик (без Mn) относится к $[\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{7-}$ (или $[(\text{TeOH})\text{Nb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$), и его количество снижается до 7% через неделю. Данные ВЭЖХ-ИСП-АЭС дают возможность рассчитать распределение Nb между тремя формами во времени. Содержание $[\text{Mn}(\text{TeNb}_5\text{O}_{19})_2]^{10-}$ растёт со временем, однако даже через неделю его доля не превышает 24% от общего количества Nb в растворе. Продукту "X" (рис. 57), доля которого увеличивается до 70% от общего количества Nb через одну неделю, отвечают следующие атомные отношения: Nb / Mn = 30; Te / Mn = 6; Nb / Te = 5 (рис. 58). Этот продукт можно условно представить как $[(\text{TeNb}_5\text{O}_{19})_6\text{Mn}]^{38-}$, предполагая, что всю координационную сферу вокруг Mn^{4+} занимают шесть терминальных оксолигандов теллуропентаниобат-анионов, возможно, через связи Mn-O-Te. Однако это, очевидно, слишком упрощенная формулировка, которая приводит к неправдоподобно высокому отрицательному заряду. Поскольку ВЭЖХ-ИСП-АЭС даёт только отношения между Mn, Te и Nb, не сообщая о содержании кислорода, вполне возможно, что этот анионный комплекс имеет более сложную, конденсированную структуру с меньшим числом атомов кислорода и меньшим зарядом, однако все попытки его выделить оказались безуспешными.

В случае гексатанталата развитие коричневатой окраски после добавления H_2O_2 происходит ещё медленнее. Через час реакционный раствор центрифугировали для удаления тёмно-коричневого осадка. Конечный коричневый раствор исследовали с помощью ВЭЖХ-ИСП-АЭС, но обнаружить Mn/Ta или любые Ta-содержащие формы в растворе после введения реакционной смеси в колонку ВЭЖХ не удалось.

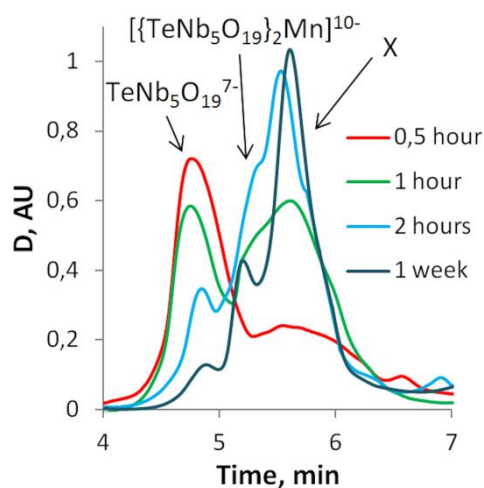


Рис. 56. ВЭЖХ-УФ хроматограммы продуктов реакции теллуропентаниобата с $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ в присутствии H_2O_2 (pH 10,1). Для пика X – Nb/Mn=30; Te/Mn=6; Nb/Te=5.

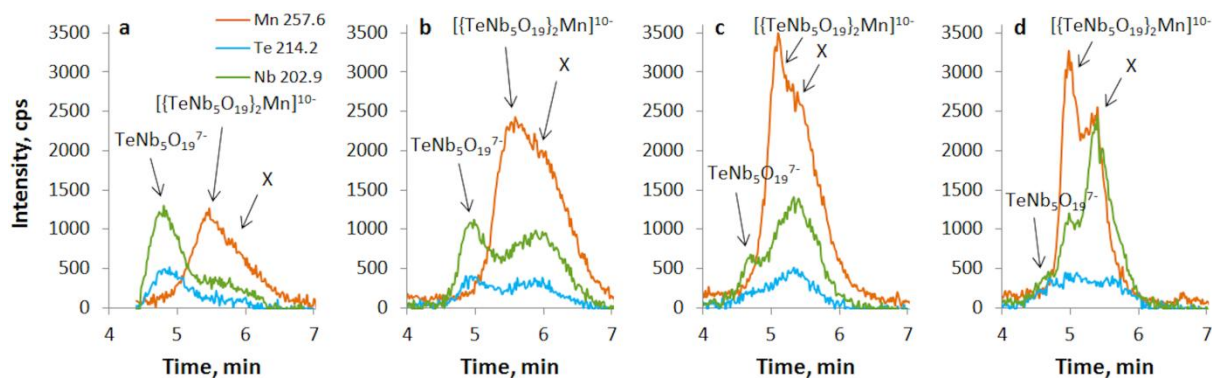


Рис. 57. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы продуктов реакции теллурипентаниобата с $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ в присутствии H_2O_2 (рН 10,1). а – 0,5 часа, б – 1 час, с – 2 часа, d – после 1 недели стояния раствора при к.т.

Т а б л и ц а 21

Атомные соотношения Nb/Te, Te/Mn, Nb/Mn для $\text{TeNb}_5\text{O}_{19}^{7-}$, $[\{\text{TeNb}_5\text{O}_{19}\}_2\text{Mn}]^{10-}$ и пика X рассчитанные из данных ВЭЖХ-ИСП-АЭС

Анион	Nb / Te	Te / Mn	Nb / Mn
$\text{TeNb}_5\text{O}_{19}^{7-}$	$5,1 \pm 0,3$	-	-
$[\{\text{TeNb}_5\text{O}_{19}\}_2\text{Mn}]^{10-}$	$5,2 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	$10,6 \pm 0,8$
X	$5,1 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,4$	$30,5 \pm 1,5$

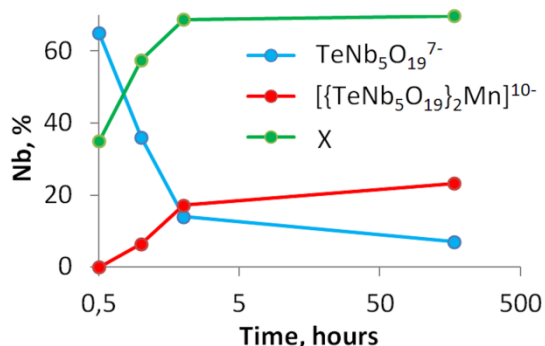


Рис. 58. Распределение Nb по формам в реакционной смеси от времени.

Вполне возможно, что танталаты очень быстро реагируют с материалом колонки, и решение этой проблемы требует отдельной работы. Простой тест ИСП-АЭС этого раствора показывает наличие всех элементов, что согласуется с нашим предположением о сильной сорбции танталсодержащих комплексов именно на колонке ВЭЖХ. По-видимому, комплекс гексатанталата Mn^{4+} гораздо менее устойчив, чем $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$ и даже $[\text{Mn}(\text{TeNb}_5\text{O}_{19})_2]^{10-}$. Уже через три часа реакционный раствор превращается в гелеобразное коричневатое вещество. Его отделяли центрифугированием, сушили на воздухе и анализировали (EDS показывает наличие требуемых элементов, но их соотношение не согласуется с предполагаемой формулой), однако попытки растворить его заново не привели к успеху. ИК-спектр продукта неин-

формативен, и предположительно, отвечает смеси олигомерных и полимерных политанталатов. В связи с этим стоит упомянуть, что в 1969 г. М. Поуп и др. изучали комплексообразование смешанных анионов $[\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{O}_{19}]^{8-}$ с Mn^{4+} . Образование комплексов наблюдалось для всех x , исключая чистый гексатанталат. Было предложено два объяснения этому факту: во-первых, небольшое различие между ионными радиусами Nb^{5+} и Ta^{5+} , а во-вторых, утверждалось, что "5d-орбитали больше, чем 4d-орбитали, что позволяет более эффективно осуществлять π -донирование от внешних атомов кислорода, что делает изополитанталат более слабым основанием Бренстеда, чем ниобат" [231].

Чтобы получить более полное представление о природе аморфных продуктов, выделенных из реакций Mn^{IV} с теллурупентаниобатом и гексатанталатом, были изучены спектры ЭПР для $\text{K}_9\text{Na}_2[\text{HMn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18,5\text{H}_2\text{O}$ (**18**) и коричневых осадков, полученных из реакционных растворов $[\text{Mn}(\text{TeNb}_5\text{O}_{19})_2]^{10-}$ (**Mn-Te**) и $[\text{Mn}(\text{Ta}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$ (**Mn-Ta**). На рис. 59 показаны спектры ЭПР непрерывной волны (CW) для **18**, **Mn-Te** и **Mn-Ta** при комнатной температуре в диапазонах X и Q. Формы спектров не зависят от температуры при 80-300 К.

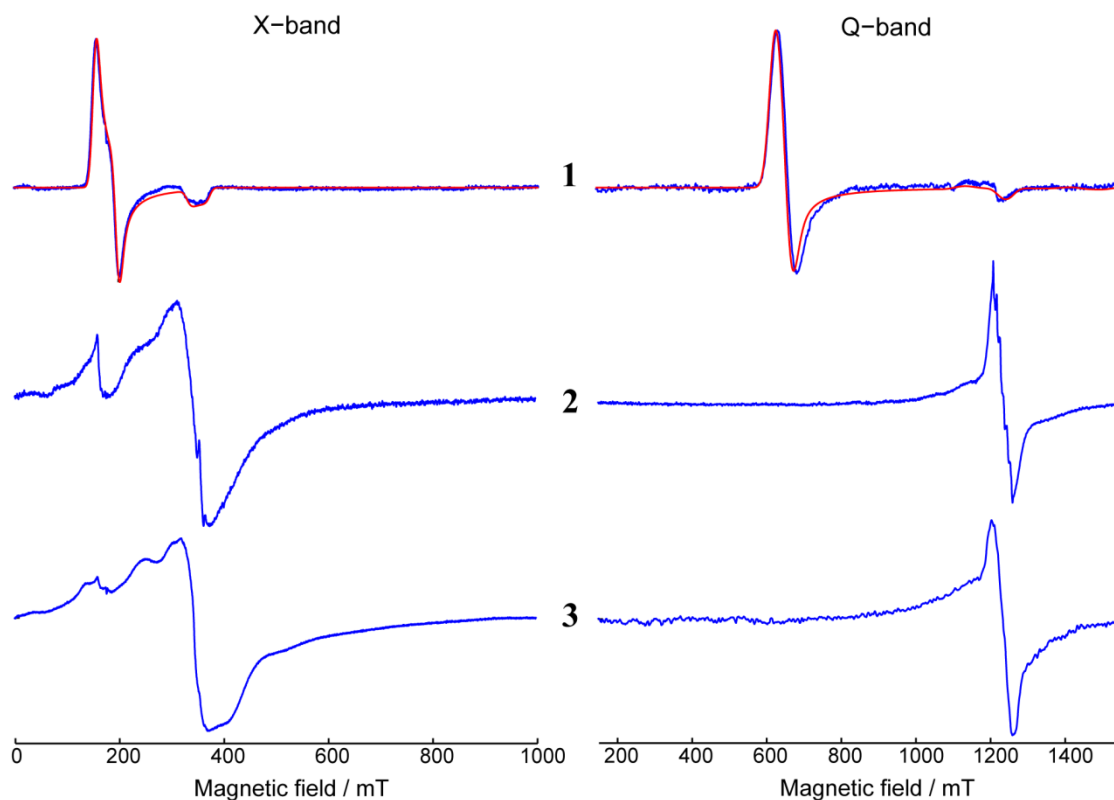


Рис. 59. ЭПР-спектры **18**, **Mn-Te** и **Mn-Ta** при 293 К в X-диапазоне (слева ~9,75 ГГц) и Q-диапазоне (справа, ~34,3 ГГц).

Спектр ЭПР в X-диапазоне для **18** показывает сильный сигнал в половинном поле ($g \approx 4$) и слабый сигнал вблизи центрального поля ($g \approx 2$), что характерно для систем с $S = 3/2$ и большим расщеплением в нулевом поле (ZFS), превышающим энергию микроволнового кванта. Спектр в Q-диапазоне также проявляет сигнал в половинном поле, подразумевая, что микроволновый квант Q-диапазона ($\sim 1,1 \text{ см}^{-1}$) всё ещё меньше, чем ZFS. Этот вывод полностью согласуется с данными магнитной восприимчивости, рассмотренными выше. Кроме того, интенсивность спектра ЭПР между 80 и 300 К постоянна, поскольку межмолекулярные взаимодействия между парамагнитными центрами ожидаемо слабы. Спектры как в X-, так и в Q-диапазонах могут быть удовлетворительно смоделированы с одним и тем же набором параметров: $g = 1,97$, $a(^{55}\text{Mn}) = 7,14 \text{ мТ}$, $D = 1,6 \text{ см}$. Изотропные значения g и a связаны с высокой симметрией октаэдра MnO_6 , где все связи Mn-O идентичны. Для $\text{K}_{10}\text{H}_2[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ в спектре ЭПР наблюдаются широкие асимметричные сигналы с $g = 3,8\text{--}3,86 \text{ мБ}$ при 300 К и $3,87 \text{ мБ}$ при 77 К [231]. Спектры ЭПР **Mn-Te** и **Mn-Ta** очень похожи между собой; в то же время они резко отличаются от спектра **18**. В X-диапазоне **Mn-Te** и **Mn-Ta** показывают слабо разрешённые линии в окрестности центрального поля ($g \approx 2$), что становится более заметным в Q-диапазоне. В области половинного поля ($g \approx 4$) не обнаружено никаких сигналов, ожидаемых для системы $\text{Mn}^{4+} S = 3/2$ с большим расщеплением в нулевом поле. Кроме того, интенсивность сигналов ЭПР снижается при 80 К по сравнению с 300 К с коэффициентами около 3 и 2 для **Mn-Te** и **Mn-Ta** соответственно. Это указывает на наличие обменных взаимодействий между парамагнитными центрами порядка 100 см^{-1} . Очень вероятно, что центры Mn^{4+} в этих материалах соединены в более крупные образования, что приводит к сужению обменной линии и эффективному усреднению расщепления в нулевом поле. Это говорит о том, что осадки **Mn-Te** и **Mn-Ta** имеют полимерное строение, включающее образование агрегатов $\{\text{Mn}_x\text{O}_y\}$. Для исключения варианта с образованием известных гидратированных оксидов Mn^{III} и Mn^{IV} были получены ЭПР-спектры $\beta\text{-MnO}_2$ (β) и $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ (γ). Спектры являются обменно-суженными и показывают одиночные широкие линии с $g \sim 2$, при этом форма спектров β и γ немного отличаются. Во всех случаях эти спектры существенно отличаются от спектров $\text{K}_9\text{Na}_2[\text{HMn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18,5\text{H}_2\text{O}$. В то же время они не так сильно отличаются от спектров **Mn-Te** и **Mn-Ta**, поэтому, чтобы выявить возможное присутствие примесей β в **Mn-Te** и **Mn-Ta**, были проанализированы спектры ЭПР Q-диапазона. На первый взгляд спектр β сильно отличается от спектров **Mn-Te** и **Mn-Ta**, поскольку наблюдаемая линия ЭПР в β значительно шире. В то же время спектры как **Mn-Te**, так и **Mn-Ta** показывают некоторые широкие плечи вокруг доминирующей линии с $g \approx 2$. Эти особенности действительно могут быть обусловлены примесями β в **Mn-Te** или **Mn-Ta**. Однако спектр β заметно шире. Таким

образом, сравнение спектров ЭПР комплексов **Mn-Te** и **Mn-Ta** с модельными соединениями β и γ ясно показывает, что **Mn-Te** и **Mn-Ta** не содержат β и γ . Однако информация, полученная из ЭПР, ограничена из-за выраженного обменного сужения во всех четырёх соединениях, и данные ЭПР не могут быть использованы для доказательства предполагаемых структур комплексов **Mn-Te** и **Mn-Ta**.

Таким образом, реакции $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ и $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ с $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ в присутствии H_2O_2 приводят к образованию комплексов Mn^{4+} с этими полиоксометаллатами, которые резко отличаются по своей стабильности. Только в случае гексаниобата удалось выделить и охарактеризовать продукт в виде $\text{K}_9\text{Na}_2[\text{HMn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18,5\text{H}_2\text{O}$. В этой смешанной соли катионы калия непосредственно координируются к аниону, в отличие от общего предпочтения полиниобатов к натрию. Магнитные свойства и спектр ЭПР подтверждают его состав как комплекс Mn^{IV} . В растворе $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$ быстро разлагается при нагревании, но достаточно стабилен (недели) при комнатной температуре. Соответствующий теллуропентаниобат $[\text{Mn}(\text{TeNb}_5\text{O}_{19})_2]^{10-}$ образуется в тех же условиях с меньшей скоростью и никогда не доминирует в растворе. Он заметно менее стабилен, чем $[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$. В случае гексатанталата медленно образующийся комплекс Mn^{IV} ещё менее стабилен и не был выделен.

Как было продемонстрировано в Главе III, введение "меток" в виде металлоорганических фрагментов может существенно помочь в изучении строения полиоксометаллатов, присутствующих в водных растворах при различных pH. Поэтому была предпринята попытка координации фрагмента $\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}^{2+}$ к полученному *in situ* предполагаемому $[\text{Mn}(\text{Ta}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$ с целью облегчения его кристаллизации. Для этого был приготовлен раствор комплекса $[\text{Cr}^*_2\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_3](\text{NO}_3)$ заданной концентрации путём взаимодействия $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ с нитратом серебра в водном растворе. Добавление этого раствора к реакционной смеси, содержащей Mn^{4+} и гексатанталат, не вызывает признаков появления осадка, что говорит о стабильности такой смеси. В процессе кристаллизации посредством диффузии паров ацетона в конечный раствор наблюдается образование бордового осадка, который при стоянии покрывается красивыми жёлтыми кристаллами. Состав и строение продукта, к сожалению, оказались идентичными комплексу $\text{Na}_4[\text{транс-}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**14**). Можно заключить, что происходит постепенное превращение $[\text{Mn}(\text{Ta}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$ в $[\text{транс-}\{\text{Cr}^*\text{Rh}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ с потерей марганца [175].

4.5. Заключение к главе IV

На основе ВЭЖХ и ИСП-АЭС удалось создать комбинированный метод, который отлично зарекомендовал себя при анализе сложных смесей ПОМ как в кислых, так и в щелочных средах. В данной главе приведены примеры исследований, в которых метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС сыграл ключевую роль. Так, этим методом удалось проанализировать ход реакции замещения атомов ниобия на атомы вольфрама при взаимодействии гексаниобата калия и вольфрамовой кислоты. В аналогичной системе, но при использовании теллуropентаниобата было обнаружено замещение атома теллура на атом вольфрама, что является первым примером реакций замещения одного элемента на другой в структуре шестиядерного аниона типа Линдквиста. Анализ продуктов такого типа реакций в растворах невозможен другими методами.

Используя этот метод, удалось показать образование такого класса соединений как фосфониобомолибдаты, которые дальше могут быть выделены и изучены. Кроме того, удалось проанализировать поведение в водных растворах широкого спектра самых разнообразных комплексов на основе ПОМ. В следующих главах использование этого метода будет приводиться в ходе обсуждения поведения тех или иных комплексов в водных растворах.

Глава V. Благородные металлы в химии ПОМ 5 и 6 групп

Характерным свойством ПОМ является способность выступать в роли полидентатных лигандов, координируя атомы различных металлов. Среди особенно интересных комплексов такого типа можно выделить комплексы ПОМ с благородными металлами, которые представляют особый интерес благодаря тому, что сочетание "ПОМ-благородный металл" должно обеспечить синергетический эффект, делая их высокоэффективными катализаторами широкого спектра реакций. Комплексы ПОМ с благородными металлами демонстрируют в высшей степени необычные и подчас уникальные химические свойства, такие как металлизирование связи С-Н с образованием металлоорганических соединений, устойчивых в водных растворах и на воздухе, активация нитридных лигандов, высокая активность в реакциях окисления воды и др. [23,144].

Наиболее изученными в этой области являются комплексы $\{EW_{11}MO_{39}\}$, полученные в результате включения благородного металла в структуру монолакунарных производных Кеггина. Формально благородный металл с октаэдрической координацией заменяет группировку $\{WO\}^{4+}$ в родительской структуре Кеггина $\{EW_{12}\}$, встраиваясь в виде фрагмента $\{ML\}$. Основы этой химии были заложены в конце 1970-х и начале 1980-х годов Марку [232], Зонневилем и Турне [233], а затем развитие этого направления нашло отражение в публикациях группы проф. М. Поупа, который с помощью различных физико-химических методов однозначно определил состав и строение продуктов реакций лакунарных ПОМ с благородными металлами, исправив ошибки, допущенные в ранних работах [40,234]. С тех пор химия комплексов Ru с ПОМ была изучена достаточно подробно [23,144]. Для остальных благородных металлов имеется довольно мало примеров комплексов с ПОМ, в особенности для иридия [235], осмия [236,237] и платины; для золота достоверные примеры вообще отсутствовали до нашей работы [238]. Помимо включения октаэдрически координированного благородного металла в лакунарную структуру Кеггина или Доусона, возможны и другие варианты координации полиоксометаллатов к благородным металлам. Например, координация плоскоквadratных фрагментов ($M = Pt(II), Pd(II), Au(III)$) к лакунарным ПОМ со структурой Кеггина приводит к димеризации в $M\{EW_{11}MO_{39}\}_2$, в которых каждый благородный металл координирует две монолакунарные единицы $\{EW_{11}O_{39}\}$. Эта ситуация благоприятна для образования прямой связи М-М по классической схеме Коттона, если электронная конфигурация (d^n) имеет соответствующее число электронов ($n < 8$). Это было реализовано для Rh(II) [234,239] и Pt(II) [240] (и Re(III) [241]). Возможно расширение такого подхода и на ПОМ со структурой типа Доусона [242].

Октаэдрические ионы благородных металлов могут также служить центральными гетероатомами для образования структур типа Андерсона $\{MW_6O_{24}\}$ или $\{MMo_6O_{24}\}$. Это было реализовано для Rh(III) [243–245], Pt(IV) [246] и Pd(IV) [247]. Более того, благородные металлы могут занимать октаэдрические позиции в структурах типа Линдквиста, $\{MW_5O_{18}\}$, или координировать их по одной из граней как своеобразные неорганические тридентатные лиганды. Как и в структурах типа Кеггина, использование металлов с плоско-квадратной геометрией приводит к димеризации $\{MW_5O_{18}\}$ -фрагментов в $\{MW_5O_{18}\}_2$ без связи М–М [239,248,249]. С точки зрения последующего развития химии наиболее важным классом соединений являются комплексы типа Кеггина и Доусона, где благородный металл с КЧ = 6 имеет координационное место, занятое лигандом L. Принимая во внимание мягкость (в терминах теории ЖМКиО) благородных металлов, можно ожидать образования относительно стабильных комплексов с L, являющимися π -акцепторными лигандами (CO, NO, N₂ и т.д.) или даже относительно стабильными металлорганическими комплексами с σ связью М–С.

5.1. Координация гексаниобата к Pt(IV).

Несмотря на то, что координационная химия платины имеет долгую историю и может рассматриваться как классика неорганической химии, на удивление мало известно о координации Pt(IV) и, в особенности, Pt(II) полиоксометаллатами. Более того, некоторые сообщения о якобы платинасодержащих ПОМ являются сомнительными. К моменту начала работы надежно охарактеризованные Pt-содержащие ПОМ ограничивались рядом Pt(IV) -содержащих структур типа Андерсона с различной степенью протонирования, получивших широкую известность в узких кругах благодаря многочисленным, хотя и весьма однотипным, работам южнокорейского профессора У. Ли [250]. Уже в ходе выполнения данного исследования были опубликованы работы о координации Pt(II) лакунарными $[W_5O_{18}]^{6-}$ и $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ [248,251,252]. Имеются спорные данные о синтезе комплекса силиковольфрамата с двумя координированными атомами Pt(IV) $(C(NH_2)_3)_8[SiPt_2W_{10}O_{40}] \cdot 6H_2O$, полученного из гидроксида $[Pt(OH)_6]^{2-}$ и $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ [253]. Высказано предположение, однако, что эта формулировка не правильная, а продукт представляет собой простую гуанидиниевую соль $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ с традиционным разупорядочением аниона, что создавало иллюзию присутствия фрагмента $Si(W,Pt)_{12}$ (атомные факторы рассеивания платины и вольфрама очень близки) [246]. Нагрев же $[PtCl_4]^{2-}$ и $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ при pH = 4, как сообщается, приводит к комплексу с мольным отношением Pt / ПОМ 2:1. Однако он остаётся недостаточно охарактеризованным, и сами авторы статьи, по неизвестным причинам, обсуждают его как комплекс 1:1 [51]. Утверждается, что $[WZnPt^{II}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ является продуктом реакции

$[\text{WZn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ с $[\text{PtCl}_4]^{2-}$; он демонстрирует каталитическую активность в реакциях окисления [254,255]. Однако строение этого комплекса не было подтверждено методом РСА. Сообщение о получении $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{OH}_2)(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{16-}$ вообще было опровергнуто и отозвано самими авторами [256].

Гетерополикислоты на основе анионов Кеггина реагируют с $[\text{PtMe}_2(\text{COD})]$ с выделением метана и связыванием координационно ненасыщенного металлоорганического фрагмента $\{\text{PtMe}(\text{COD})\}^+$ с ПОМ, либо как жёстко связанной ионной пары, либо путём координации с одним из терминальных атомов кислорода [257]. В семействе ПОМ металлов 5 группы единственным примером Pt-содержащего комплекса выступает хорошо охарактеризованный $[\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{V}_9\text{O}_{28}]^{5-}$ со структурой, производной от известного декаванадата путём замещения одного из атомов ванадия на платину [258,259]. Таким образом, синтез и адекватная характеристика Pt-содержащих ПОМ по-прежнему актуальны. Сведения о координации производных платины к полиниобатам и танталатам отсутствуют. Наш интерес связан с тем фактом, что ниобий обнаруживает известное диагональное сходство с титаном, что обуславливает фотокаталитическую активность полиоксонниобатов, как это характерно для TiO_2 . Такое потенциальное использование оксокомплексов ниобия в фотокатализе имеет хорошие перспективы, но часто для этих целей требуется фотоактиватор, роль которого обычно выполняет H_2PtCl_6 [14]. С этой точки зрения прямая координация Pt(IV) к гексаниобату очень благоприятна, поскольку Pt(IV) имеет октаэдрическое координационное окружение и обладает достаточной оксофильностью. Следовательно, Pt(IV) могла бы либо заменить атом Nb в структуре, подобно $[\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{V}_9\text{O}_{28}]^{5-}$, или координироваться наподобие металлоорганических фрагментов $\{(\text{p-cym})\text{Ru}\}^{2+}$ и $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}^{2+}$.

Описано несколько примеров комплексообразования между $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ и переходными металлами с октаэдрической координацией (Mn(IV), Ni(IV), Co(III)) [260]. Такая координация приводит к комплексам сэндвичевого типа $[\text{M}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{n-}$ с точечной симметрией D_{3d} , где центральный катион имеет октаэдрическое окружение из оксолигандов двух анионов $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. По тому же принципу происходит образование мономерных или димерных комплексов, в которых катион переходного металла включён в анион Линдквиста [91,261]. Сильно основные условия (pH 12), необходимые для предотвращения протонирования гексаниобата и осаждения оксида ниобия, сильно ограничивают выбор подходящих металлов для комплексообразования. В этом отношении Pt(IV) является удачным объектом, поскольку она образует стабильные гидроксокомплексы $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ [59].

Нами было обнаружено, что реакция $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ с $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в мольном отношении 1:1 при 150 °C даёт желтый раствор, который имеет только один сигнал в ^{195}Pt

ЯМР-спектре при 3189 м.д. Сам $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]$ в этих условиях имеет сигнал при 3308 м.д. Медленное упаривание раствора на воздухе привело к кристаллизации сростков игольчатых жёлтых кристаллов $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**37**) (рис. 60), которые были охарактеризованы методом РСА [262]. Анион $[(\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\})_2]^{12-}$ представляет собой уникальный димерный комплекс на основе одношапочного аниона Линдквиста. Координационное окружение Pt(IV) состоит из трёх атомов кислорода одной из граней $\{\text{Nb}_3\text{O}_3\}$ аниона $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ($d(\text{Pt}-\text{O}) = 2,028(13), 2,010(14)$ и $2,124(14)$ Å), терминального оксолиганда второго $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ аниона ($d(\text{Pt}-\text{O}) = 1,998(11)$ Å) и двух терминальных OH-групп ($d(\text{Pt}-\text{O}) = 2,015(16)$ и $1,994(14)$ Å). Для сравнения, в $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ расстояния Pt-O лежат в диапазоне 1,994-2,006 Å [263]. В $[(\text{dach})\text{Pt}(\text{OH})_4]$ (dach = транс-(±)-1,2-диаминоциклогексан) расстояния Pt-OH лежат в близком диапазоне - 1,96(2)-2,01(2) Å [264]. В кристаллических структурах различных изомеров комплекса $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$ расстояния Pt-O составляют 2,000(5)-2,010(7) Å [265]. Расстояния Pt-H₂O существенно длинее (в $[\{\text{PtMe}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{SO}_4]_\infty$) они равны 2,322(9) и 2,363(8) Å), что исключает присутствие H₂O в координационной сфере платины [266]. Таким образом, наблюдаемые расстояния и баланс зарядов отвечают формуле $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Одновременно и независимо такой же тип координации гетерометалла к гексаниобату был описан Нью и сотр. для $\text{K}_{10}[(\text{Nb}_6\text{O}_{19})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ [267].

В свежеприготовленном водном растворе чистого кристаллического образца **37** наблюдается только один сигнал в ^{195}Pt ЯМР-спектре при 3189 м.д., такой же, как и в реакционном растворе, что указывает на отсутствие быстрых трансформаций комплекса в водном растворе. Следует отметить, что ^{195}Pt ЯМР-спектры чрезвычайно чувствительны к лигандному окружению вокруг координационного центра Pt, поскольку шкала химических сдвигов покрывает почти 12000 Гц! Например, при переходе от $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ к $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ сигнал в спектре ^{195}Pt сдвигается с 9 м.д. для $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ до 3275 м.д. для $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ [268].

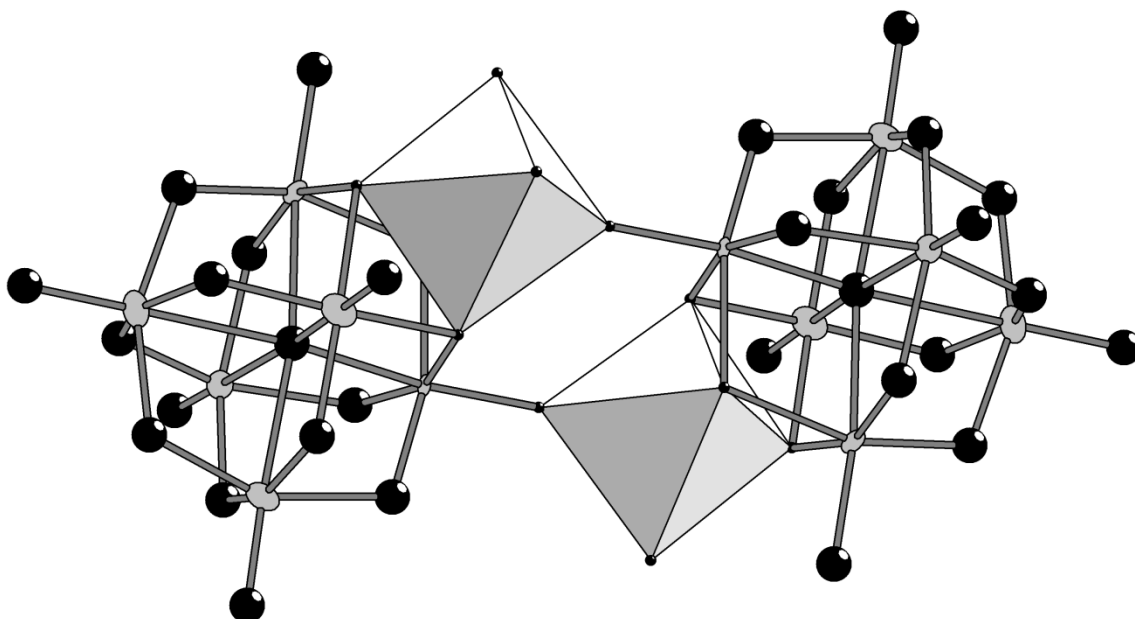


Рис. 60. Строение аниона $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}_2]^{12-}$ в кристаллической структуре $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

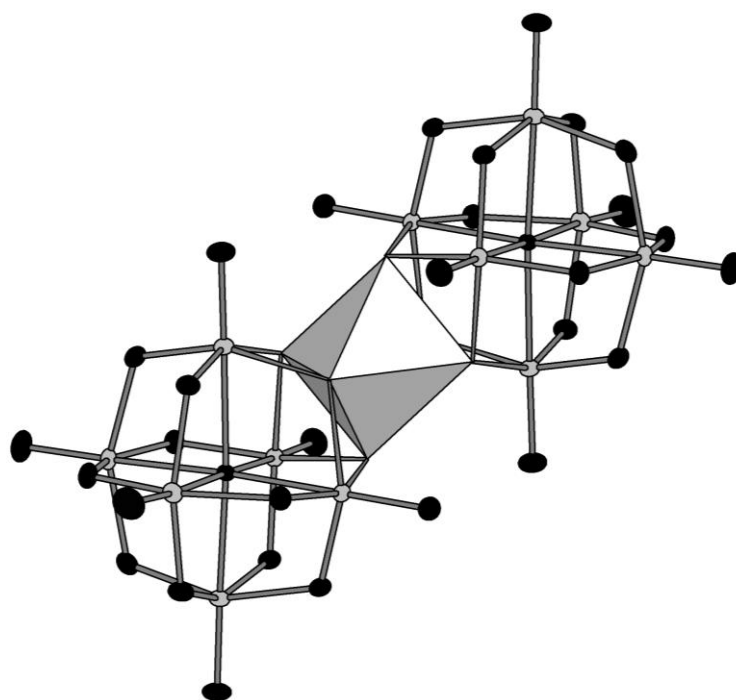


Рис. 61. Строение аниона $[\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$ в кристаллической структуре комплекса $\text{Na}_2\text{K}_{10}[\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

В нашем случае сигнал при 3189 м.д. для $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ находится между $[\text{PtCl}(\text{OH})_5]^{2-}$ (2835 м.д.) и $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ (3275 м.д.). С другой стороны, $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ отвечает ХС = 1263 м.д. Это означает, что наблюдаемый нами ХС при 3189 м.д. хорошо согласуется с положением сигнала Pt(IV) в кислородном окружении. Масс-спектры (ESI-MS) водных растворов **37** также подтверждают целостность димерного $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2^{12-}$ полианиона в водном растворе даже при концентрациях, необходимых для записи масс-спектров. Наблюдаются две группы сигналов с 4– и 3– зарядовыми состояниями, которые отвечают полианионам с общими формулами $[(\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\})_2 + 8\text{cat}]^{4-}$ и $[(\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\})_2 + 9\text{cat}]^{3-}$ (где cat стоит из комбинаций H^+ , K^+ или Cs^+).

Реакция $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в мольном соотношении 1:2 при температуре 160-190°C даёт жёлтый раствор, который имеет два сигнала в ^{195}Pt ЯМР-спектре при 3189 и 3422 м.д. с относительной интенсивностью 0,75 / 0,25. Медленное упаривание этого раствора приводит к первоначальной кристаллизации светло-жёлтых полиэдрических кристаллов $\text{Na}_2\text{K}_{10}[\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (**38**), что, скорее всего, обусловлено более низкой растворимостью этого комплекса по сравнению с **37**. Катионы натрия входят в структуру за счёт выщелачивания стекла в сильно основных реакционных растворах в жёстких условиях.

По данным РСА, анион $[\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$ является структурным аналогом $[\text{M}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$), где центральный катион координирует шесть мостиковых оксидных лигандов от двух гексаниобатных анионов, по три от каждой из треугольных граней (рис. 61). Все расстояния Pt-O эквивалентны и составляют 2,042(1) Å. Более того, $\text{Na}_2\text{K}_{10}[\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ изотипен $\text{K}_6\text{Na}_2[\text{H}_5\text{Co}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 26,5\text{H}_2\text{O}$, что приводит к аналогичной упаковке полианионов [260].

Дальнейшее упаривание этого реакционного раствора даёт смесь кристаллов $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и кристаллов с параметрами элементарной ячейки, аналогичными $\text{Na}_2\text{K}_{10}[\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2\text{Pt}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ но, вероятно, с несколько иным катионным составом. Свежеприготовленный раствор чистого кристаллического продукта $\text{Na}_2\text{K}_{10}[\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ имеет в ^{195}Pt ЯМР-спектре один слегка уширенный сигнал при 3422 м.д. В литературе есть только один пример сигнала ^{195}Pt с таким большим положительным химическим сдвигом при схожем координационном окружении, который наблюдался при 3570 м.д. в растворе $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 1M NaOH и в щелочных растворах $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ [269,270]. Авторы приписали этот сигнал комплексу Pt(IV) вероятного состава $[(\text{OH})_4\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$. Со временем наблюдается появление и рост интенсивности сигнала при 3189 м.д., что говорит о появлении $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2^{12-}$. Эти экспериментальные данные указывают на динамическое поведение полианионов в системе $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}/\text{Pt}(\text{IV})$, где димер-

ный $[\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$ находится в медленно устанавливающимся равновесии с $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2^{12-}$. Мы зарегистрировали электроспрей-масс-спектр водного раствора $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ после "старения" в течение одной недели. Полученные данные предполагают сосуществование по крайней мере четырёх различных форм в растворе. В масс-спектре идентифицированы как димер $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2^{12-}$, так и сэндвичевый комплекс $[\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$. Помимо этого, обнаружено присутствие свободного аниона Линдквиста $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ наряду с $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_3\}]^{7-}$, структура которого должна соответствовать координации одного фрагмента $\{\text{Pt}(\text{OH})_3\}^+$ с C_{3v} -симметрией к $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$.

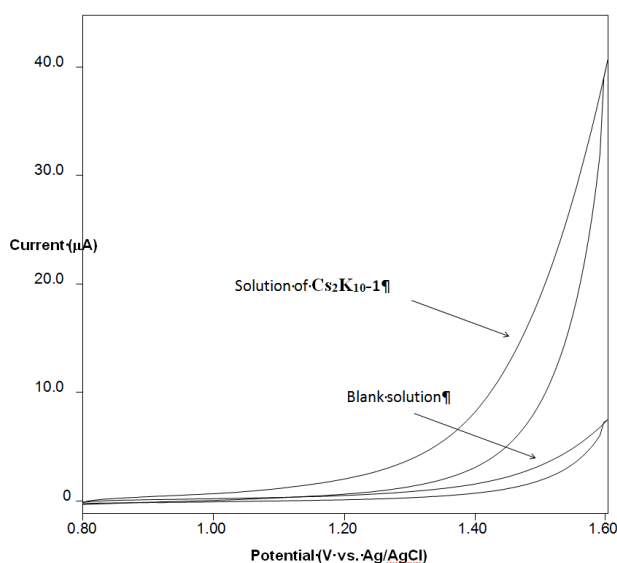


Рис. 62. Циклическая вольтамперограмма $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в 0,1 М растворе Na_2SO_4 (стеклоуглеродный электрод, скорость развёртки 0,1 В/с).

Комплекс $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ проявляет электрокаталитическую активность в процессе окисления воды в 0,1 М растворе Na_2SO_4 в качестве фонового электролита. В анодной области наблюдается значительный рост анодного тока для волны окисления воды (выделения кислорода) в результате каталитического действия $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (рис. 62): величина силы тока в присутствии $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (верхняя кривая на рис. 62) в несколько раз выше, чем для чистого раствора (нижняя кривая). Возможный механизм может включать электрохимическое окисление координированной Pt(IV) до Pt(V) с последующим окислением координированного гидроксида в координационной сфере этого сильного окислителя. В пользу этого механизма косвенно свидетельствует отсутствие каталитической активности у $[\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$, у которого все координационные места заняты оксолигандами.

Таким образом, нами впервые осуществлена координация Pt(IV) к полиниобатам. Были выделены и охарактеризованы с помощью PCA, EDS и ^{195}Pt ЯМР два комплекса Pt(IV) с $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ с мольным соотношением платина – ПОМ 1:1 и 1:2. Комплекс 1:1 более стабилен в растворе и сохраняет свою димерную структуру, а комплекс 1:2 приходит в равновесие с несколькими продуктами с доминирующим содержанием комплекса 1:1. Комплекс 1:1 $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ демонстрирует электрокаталитическую активность в процессе окисления воды.

5.2. Родийсодержащие ПОМ

5.2.1. Стабилизация $\{\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$. Кристаллическая структура $\text{Na}_{12}[(\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$

Два аспекта синтеза комплексов ПОМ с благородными металлами заслуживают особого внимания: 1) поиск новых подходов к самосборке структур, для которых индивидуальные строительные блоки недоступны или неустойчивы и 2) включение полиядерных комплексов благородных металлов в структуру, что может существенно повлиять на каталитические свойства из-за агрегации в одной структуре нескольких атомов редокс-активных благородных металлов с переменной валентностью [44,45,271–274]. Несмотря на некоторый прогресс в этой области, в особенности для рутениевых комплексов (было, в частности, показано, что Ru^{IV} в присутствии лакунарных силиковольфраматов претерпевает агрегацию в алмаганоподобные $\{\text{Ru}_4\text{O}_6\}$ фрагменты), ПОМ, включающие в свою структуру полиядерные фрагменты других благородных металлов остаются практически неизученными. Особняком здесь стоит серия работ М. Поупа с сотр. по включению $\{\text{Rh}_2^{4+}\}$ [46,275,276] в фосфо- и силиковольфраматы. Хотя хорошо известно, что Rh^{III} может формировать полиядерные гидроксокомплексы в процессе гидролиза [277], но до сих пор удавалось включить только одиночный Rh^{III} -центр в монолакунарные анионы со структурами Кеггина и Доусона [234]. Возможное объяснение этому состоит в том, что существует чрезвычайно ограниченный набор подходящих предшественников – полиядерных оксокомплексов Rh^{III} , а степень агрегации в гидроксо- и оксокомплексы для инертного к замещению Rh^{III} трудно контролировать.

Нами обнаружен новый полиядерный комплекс $\text{Rh}^{\text{III}} - \{\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$, который можно стабилизировать двумя изополивольфраматными фрагментами $\{\text{W}_9\text{O}_{33}\}$ [278]. Известно, что в реакции $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ с гептамолибдатом аммония образуется устойчивый комплекс $[\text{H}_6\text{RhMo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$ со структурой Андерсона [279]. Гораздо позднее появилась публикация группы Б. Кребса [280], в которой сообщалось о том, что реакция RhCl_3 с Na_2WO_4 в присутст-

вии ацетата, сопровождается восстановлением Rh^{III} до Rh^{II} , в результате чего образуется координационный полимер, где вольфрамат конденсируется в анионы Кеггина $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, которые связываются между собой димерами $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ за счёт слабых координационных связей Rh-O в координационный полимер. Мы изменили условия реакции в этой системе, взяв в реакцию с $\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ или Na_2WO_4 предварительно синтезированный $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ в более жёстких условиях (24 ч при 125°C), предполагая, что такое изменение условий может привести к сборке новых полимерных каркасов на основе ацетата родия и ПОМ. Однако в столь жестких условиях зелёный ацетат Rh^{II} окисляется до Rh^{III} , образуя оранжево-красный раствор. Медленное упаривание этого раствора при комнатной температуре приводит к образованию красных кристаллов состава $\text{Na}_{12}[(\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ (**39**) (рис. 63), которые были выделены и охарактеризованы методом РСА.

Структура полиоксоаниона $[(\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ (рис. 64) имеет ряд уникальных особенностей. Так, ромбический четырехъядерный фрагмент $\{\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$ представляет собой редкий случай структурно охарактеризованного полиядерного оксородиевого фрагмента. Гидролитическое поведение комплексов Rh^{III} в растворе является сложным, и лишь ограниченное число олигомерных форм (димеры, тримеры и тетрамеры) было выделено с использованием супрамолекулярных подходов [281].

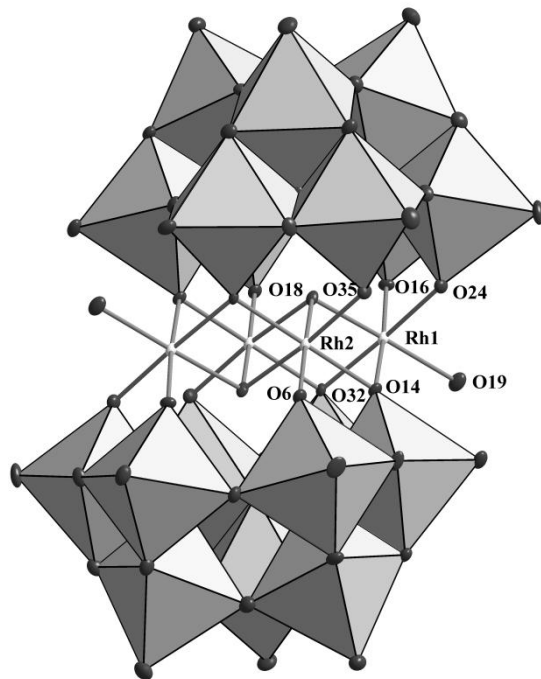


Рис. 63. Строение аниона $[\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ в кристаллической структуре $\text{Na}_{12}[\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$.

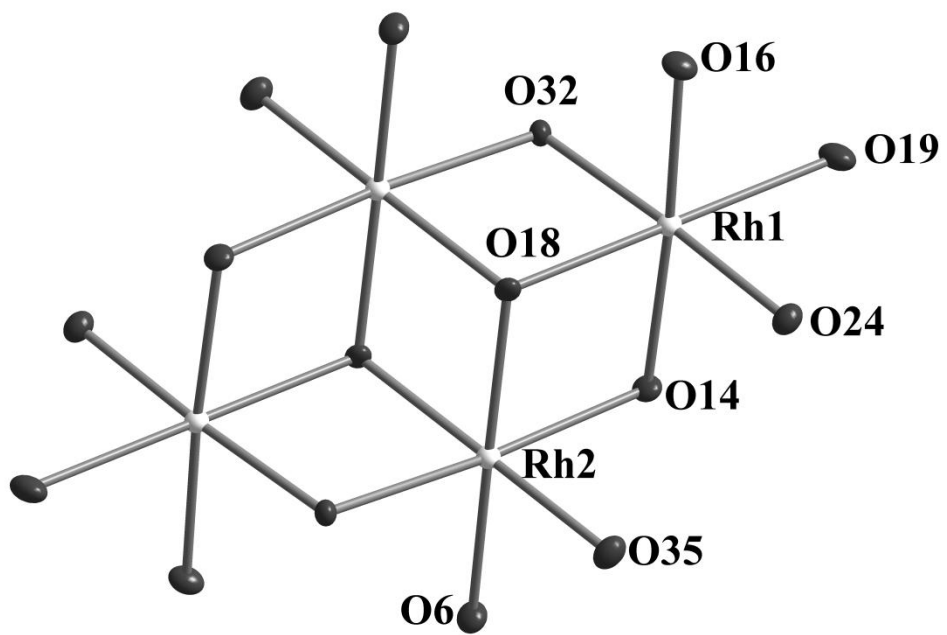


Рис. 64. Строение фрагмента $\{\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$.

Структура фрагмента $\{\text{Rh}^{\text{III}}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$ (рис. 64) отличается от таковой в известном четырёхъядерном аква-гидроксиокомплексе $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$, являющимся единственным структурно охарактеризованным четырёхъядерным оксокомплексом родия [281]. Тем не менее он является структурным аналогом $\{\text{Co}^{\text{II}}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$, стабилизированным в структуре полианиона $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, проявляющим активность в процессе фоторазложения воды [282–285]. Четыре атома родия образуют ромбический фрагмент с несвязывающими расстояниями $\text{Rh} \dots \text{Rh}$ 3,0405(8) Å; каждый из двух треугольных фрагментов, на которые ромб Rh_4 делится более короткой диагональю, ограничен $\mu_3\text{-O}$ лигандом, расположенным над или под плоскостью Rh_4 . Четыре мостиковых $\mu_2\text{-O}$ принадлежат только тетраэдрическому фрагменту, а остальные восемь атомов кислорода являются оксолигандами от двух ПОМ единиц и завершают, таким образом, октаэдрическую координационную сферу каждого атома Rh. Для двух крайних атомов родия координационное окружение дополняется терминальными молекулами воды.

Полиоксоанион $[(\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ можно классифицировать как ПОМ сэндвичевого типа, т.е., такой, в котором гетероатомы с обеих сторон координированы полиоксометаллатными лигандами. Он содержит два уникальных изополивольфраматных фрагмента $\{\text{W}_9\text{O}_{33}\}$, являющихся как бы "полыми" аналогами хорошо известных анионов $[\text{B-a-XW}_9\text{O}_{33}]^{n-}$ и $[\text{B-XW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{P, As, Sb, Bi, Si}$ и т. д.). В нашем случае тетраэдрическая позиция, занимаемая неперегородным элементом, вакантна, но образующаяся полость может включать протоны. Две нонавольфраматные единицы $\{\text{W}_9\text{O}_{33}\}^{12-}$ построены из трёх стандартных для Кеггиновских структур и их производных фрагментов $\{\text{W}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O})_3\text{O}_5\}$, соединённых вместе через шесть $\mu_2\text{-O}$ мостиковых лигандов. Эта архитектура может быть "получена" из известного трилакунарного аниона $\{\text{a-B-PW}_9\text{O}_{34}\}$ путём удаления центральной группировки $\{\text{PO}\}^{3+}$. Нонавольфрамат $[\text{W}_9\text{O}_{33}]^{12-}$ не был зафиксирован в свободном виде, но является частью архитектуры известных анионов $[\text{EW}_{18}\text{O}_{60}]^{n-}$ ($n = 9; \text{E} = \text{As, Sb, Bi}; n = 8; \text{E} = \text{Se, Te}$) [286–289] и обнаруженных М.Н. Соколовым с сотр. смешанных халько-ПОМ $[\text{EW}_{15}\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{53}]^{9-}$ ($\text{E} = \text{As, Sb}$) и $[\text{TeW}_{15}\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{53}]^{8-}$ [290,291].

Кристаллическая упаковка комплекса $\text{Na}_{12}[(\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ показана на рис. 65. Отрицательный заряд аниона $[(\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ скомпенсирован 12 Na^+ и четырьмя H^+ . Катионы натрия сильно разупорядочены, их позиции налагаются на позиции кристаллизационной воды. Ввиду этого при расшифровке структуры возникают "странные" атомы с непонятным координационным окружением, которые имитируют катионы калия, хотя по данным ИСП-АЭС катионов K^+ не обнаружено. Чтобы локализовать четыре протона, нужно принять во внимание, что три $\mu_3\text{-O}$ лиганда от трёх фрагментов $\{\text{W}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O})_3\text{O}_5\}$

$O)(\mu_2-O)_3O_5\}$ нонавольфрамотного аниона и один μ_3-O -атом центральной части $\{Rh_4(\mu_3-O)_2(H_2O)_2\}$ образуют две тетраэдрические полости внутри ПОМ со средними расстояниями $O...O$ 2,9 Å. Из распределения расстояний $W-\mu_3-O$: $d(W-\mu_3-O1)_{cp} = 2,244(6)$ Å, $d(W-\mu_3-O9)_{cp} = 2,256(6)$ Å, $d(W-\mu_3-O5)_{cp} = 2,156(6)$ Å протоны могут быть приписаны к атомам O1 и O9 в каждой полости (рис. 66). С этой точки зрения протонированный фрагмент $\{H_2W_9O_{33}\}^{10-}$ можно рассматривать как трилакунарное производное хорошо известного и устойчивого $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ [292].

По данным ЦВА для водного раствора комплекса $Na_{12}[(Rh_4(\mu_3-O)_2(H_2O)_2)(H_2W_9O_{33})_2]\cdot 38H_2O$ в присутствии Na_2SO_4 как фонового электролита наблюдается полностью обратимая ($i_a = i_c$) одноэлектронная волна окисления с $E_{1/2} +0.683$ В (относительно $Ag / AgCl$), которую можно отнести к паре $Rh(III) / Rh(IV)$. В чистой воде эта волна становится необратимой с $E_p +0,6$ В (относительно $Ag / AgCl$). Появление анодного процесса при +1,1 В и резкое увеличение анодного тока при увеличении потенциала свидетельствует о каталитическом окислении воды. В холостом эксперименте каталитические токи отсутствуют вплоть до +1,6 В. Вероятным механизмом процесса является окисление координированной молекулы воды в координационной сфере $Rh(IV)$; возможно, процессу непосредственно предшествует окисление ещё одного атома родия.

Известно, что сам по себе ацетат $Rh(II)$ стабилен к окислению на воздухе, но может быть окислен в $[Rh_3(\mu_3-O)(CH_3COO)_6(H_2O)_3]^+$ озоном [293]. Можно предположить, что в нашем случае окисление двух фрагментов $\{Rh_2\}^{4+}$, ориентированных близко друг к другу в результате координации к полиоксометаллатным фрагментам, приводит к образованию тетрародиевого ядра.

Таким образом, получен новый полиоксометаллат сэндвичевого типа, объединяющий неизвестные ранее строительные блоки как со стороны гетерометалла, так и со стороны ПОМ. Его получение наглядно демонстрирует существование потенциально богатой области химии, лежащей на стыке химии ПОМ и полиядерных комплексов благородных металлов. Очевидная структурная аналогия между $[(Rh_4(\mu_3-O)_2(H_2O)_2)(H_2W_9O_{33})_2]^{12-}$ и $[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ позволяет предположить, что комплекс $Na_{12}[(Rh_4(\mu_3-O)_2(H_2O)_2)(H_2W_9O_{33})_2]\cdot 38H_2O$ может обладать каталитической активностью в фото- и электрохимических реакциях окисления.

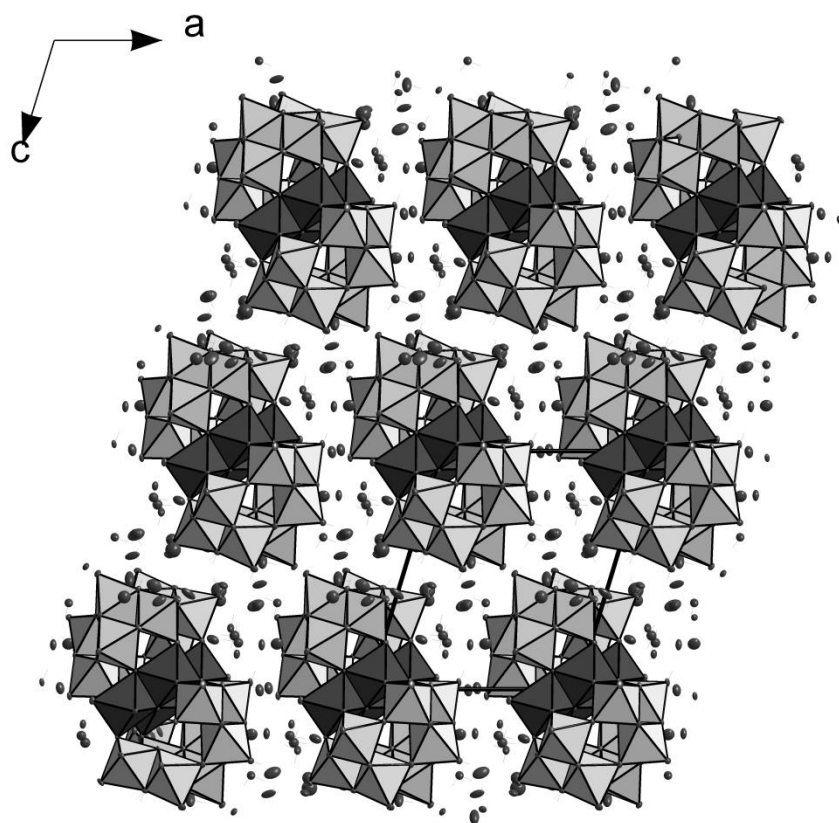


Рис. 65. Кристаллическая упаковка $\text{Na}_{12}[\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$.
(Катионы натрия не показаны).

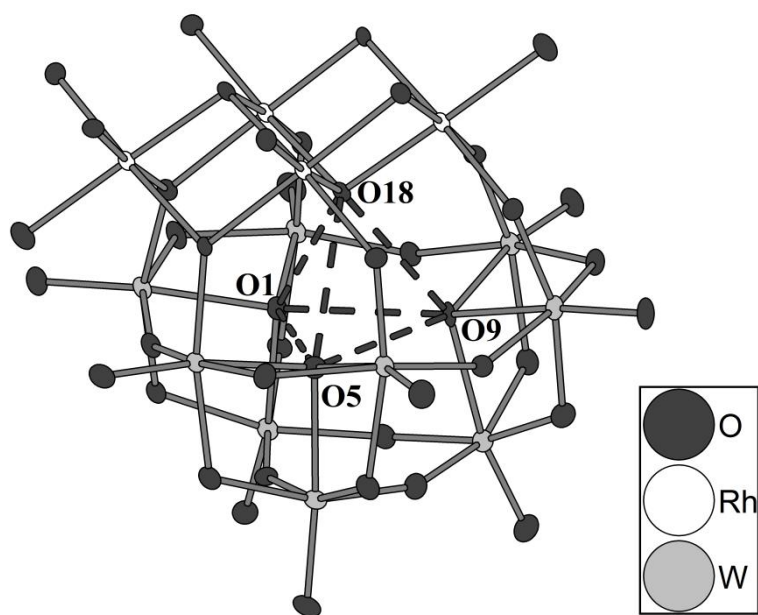


Рис. 66. Полость внутри нонавольфрамового фрагмента $[\text{W}_9\text{O}_{33}]^{12-}$.

5.2.3. Использование ацетата родия для построения каркасных структур на основе ПОМ

Димерный ацетат родия $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ и его производные являются подходящими строительными блоками для конструирования координационных полимеров (как правило, одномерных структур с N- и O-донорными линкерами). В качестве примера можно привести зигзагообразные цепочки, образованные 2,3-диметилпиразином и $[\text{Rh}_2(\text{PhCOO})_4]$ (Rh-N 2,233(2) Å) [294] или с бифенилбипиридисиланом и $[\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ (Rh-N 2,177 (2) Å) [295]. Структуры с O-донорными лигандами имеют иногда более интересные детали: например, известен полимер, состоящий из $[\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ и мостиковых молекул ТГФ (Rh-O 2,363(2) и 2,407(2) Å) [296] или $[\text{Rh}_2(\text{tBuCOO})_4]$ и молекул гидрохинона, которые координируются через один атом кислорода (Rh-O 2,292(2) Å) и одну связь $\text{C} = \text{C}$ [297]. Эти примеры могли бы стимулировать работы по получению координационных полимеров на основе ПОМ различной структуры и ацетата родия. Применение благородных металлов в качестве линкеров в синтезе МОКП, основанных на ПОМ, может привести к генерации гетерогенных катализаторов нового поколения. В частности, жёсткие биядерные карбоксилаты $[\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4]$ могут быть использованы в качестве удобных прекурсоров для этой цели из-за наличия двух доступных аксиальных позиций. Однако до наших работ была известна только цитированная выше статья Кребса [280] о синтезе слоистого координационного полимера состава $\text{Na}_6[\text{Rh}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$, в котором "пустые" анионы Кеггина ($[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$) были связаны в слои линкерами $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$. В настоящей работе мы более подробно изучили такие реакции, стартовав с $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ и $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. Реакция фосфовольфрамовой кислоты $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ и ацетата родия (II) в присутствии сульфата лития в относительно мягких условиях приводит к кристаллизации продукта состава $\text{Li}_3[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ (**40**) [298]. Его кристаллическая структура имеет псевдотетрагональную симметрию расположения фосфовольфраматных анионов, но реальная сингония является ромбической, что приводит к разупорядочению $\{\text{PO}_4\}$ тетраэдра в центре $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Кроме того, понижение симметрии вызывает искажение тепловых параметров (особенно "лёгких" атомов), в связи с этим тепловые эллипсоиды ацетатных лигандов не были уточнены анизотропно.

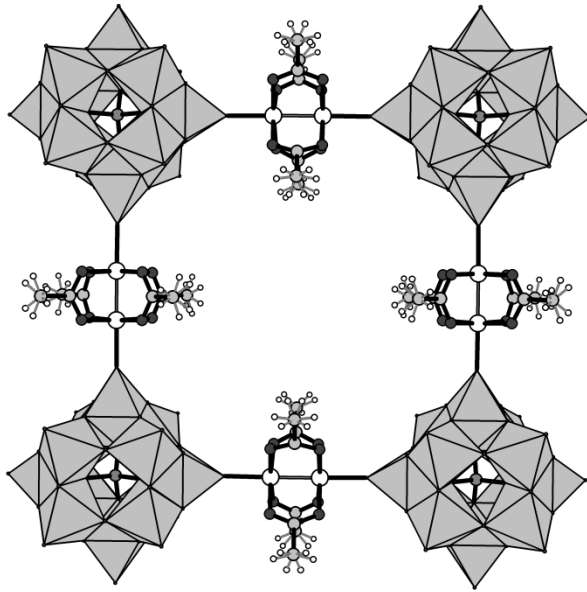


Рис. 67. Строение слоя в кристаллической структуре $\text{Li}_3[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$.

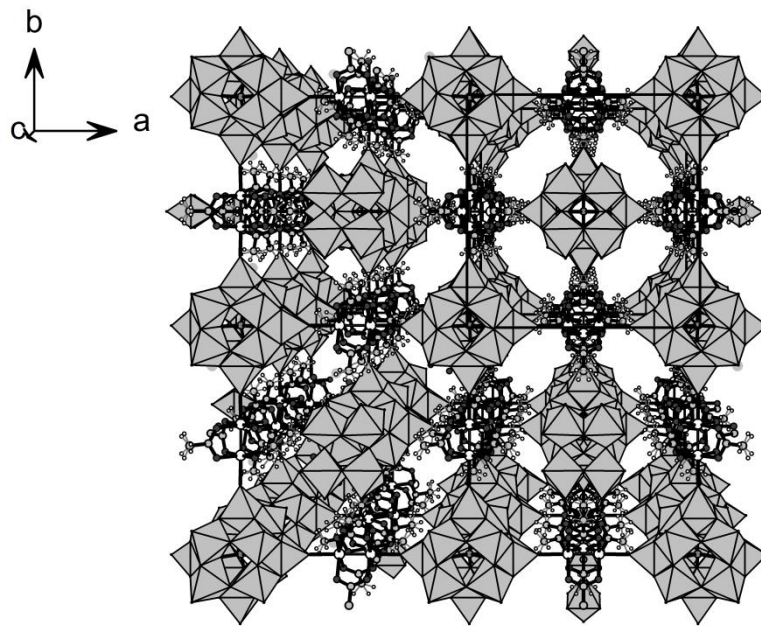


Рис. 68. Кристаллическая структура $\text{Li}_3[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$.

Чтобы получить подходящую структурную модель, пришлось также наложить ограничения на параметры смещения атомов некоторых кислородных лигандов ПОМ. Кристаллическая упаковка $\text{Li}_3[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ является двухслойной и содержит два типа слоёв - А и В (рис. 67). Слой В может быть получен из А вращением на 90° и смещением в направлении $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$. Каждый из слоёв А и В состоит из ПОМ и $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ (в соотношении 1: 2), соединённых через терминальные оксолиганды $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ($d(\text{W}=\text{O}): 1,682(1)$ и $1,699(1)$ Å; $d(\text{Rh}-\text{O}=\text{W}): 2,248(1)$ и $2,253(1)$ Å). Пространство между слоями заполнено молекулами кристаллизационной воды и катионами Li^+ , которые имеют КЧ 4, состоящее из трёх молекул сольватной воды и терминального оксолиганда ПОМ. Таким образом, в кристаллической структуре (рис. 68) нет доступного для активации пространства (т.е. занятых только молекулами воды каналов), которое можно было бы использовать для каталитических реакций внутри этого каркаса. Расположение слоёв в **40** близко к наблюдаемому в структуре $\text{Na}_6[\text{Rh}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ [280].

В случае $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ молекулы ацетата родия (II) не координируют полиоксоанионы напрямую; вместо этого они образуют соли $\text{K}_7[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}][\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{X}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $n = 11,37$; Br , $n = 11,1$), которые содержат полимерные цепочечные полианионы *катена*— $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{X}]_n^{n-}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) и дискретные анионы Доусона, встроенные между цепями. Было показано, что координационный полимер $\text{Li}_3[(\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4)_2(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ катализирует полное окисление водорода и олефинов при относительно низких температурах.

5.2.2. Блокировка разупорядочения позиций гетерометалла (Rh^{3+}) в анионе Кеггина, вызванная вынужденной ориентацией анионов в гибридной структуре на основе ацетата родия

В продолжение исследований по взаимодействию ацетата родия (II) с различными ПОМ нами была изучена реакция дилакунарного $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ с ацетатом родия(II) в присутствии KCl в относительно мягких условиях. Медленное упаривание реакционного раствора привело к получению жёлтых игольчатых кристаллов состава $\text{K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCl}\}][\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**41**) [299]. В его кристаллической структуре присутствуют два типа изолированных анионов: дискретный $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ и $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}\}]^{6-}$, с неожиданным для монозамещенных структур Кеггина $\{\text{EW}_{11}(\text{M}'\text{L})\text{O}_{39}\}$ полностью упорядоченным положением фрагмента $\{\text{RhCl}\}^{2+}$ в структуре (рис. 69). Образование $\alpha\text{-}[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCl}\}]^{6-}$ объясняется частичным окислением $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ в условиях реакции и перегруппировкой менее стабильной структуры γ -Кеггина $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ в более устойчивую структуру α -Кеггина. Стоит отметить, что пря-

мая реакция ацетата Rh(II) с монолакунарным анионом $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ не приводит к $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCl}\}]^{6-}$, при этом большая часть $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ не вступает в реакцию.

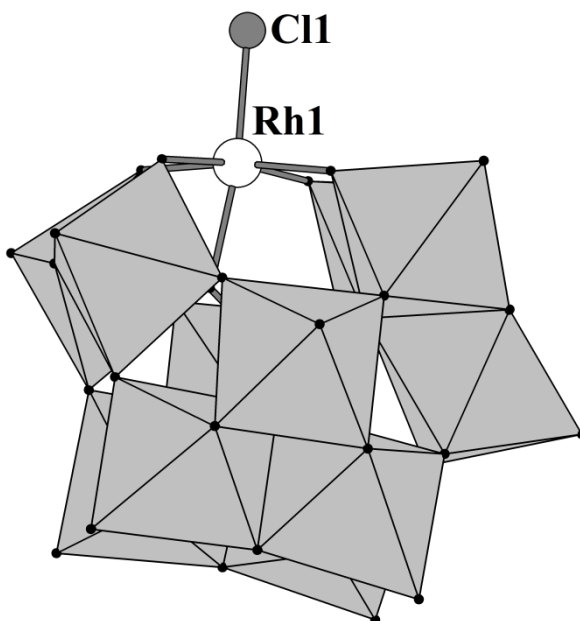


Рис. 69. Строение аниона $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCl}\}]^{6-}$ в кристаллической структуре $\text{K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCl}\}][\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Расстояние Rh(1)-Cl(1) в $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCl}\}]^{6-}$ составляет 2,122(5) Å. Это значение сравнимо с длиной связи Rh-Cl в $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{pts})_2$ (pts^- - *p*-толуолсульфонат), 2,270 Å [300], но оно значительно короче, чем в $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (ср. 2,34 Å) [301–304]. В то же время оно близко к расстоянию Rh-Cl (2,28 Å, *транс* к аква-лиганду) в $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ [304,305]. В *транс*-[(*hfac*-O,O)₂Rh(CH₃OH)Cl] d(Rh-Cl) составляет 2,2747(16) Å [306]. Расстояния Rh-O в $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCl}\}]^{6-}$ лежат между 1,968(11) и 1,986(11) Å для μ_2 -O-лигандов, тогда как связь Rh- μ_4 -O, как и ожидалось, намного длиннее (2,133(10) Å). Для сравнения, расстояния Rh-H₂O в $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{pts})_2$ находятся в диапазоне 1,993–2,074 Å [300]. Таким образом, существует очевидный *транс*-эффект и обратная корреляция между длинами связей Rh-O и Rh-Cl: доноры кислорода проявляют более слабый *транс*-эффект, чем Cl⁻, укорачивая связь Rh-Cl; в то же время более короткое расстояние Rh-Cl наблюдается в *транс*-положении относительно более длинной связи Rh- μ_4 -O. Следовательно, $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ проявляет более слабый *транс*-эффект, чем H₂O и Cl⁻. Остальные геометрические параметры аниона Кеггина вполне типичны для данного структурного типа. Расстояние Rh-Rh в $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ (2,396(3) Å) также типичны для карбоксилатов Rh(II) со структурой "китайского фонарика". Координация Cl⁻ к $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ довольно слабая, d(Rh(2)-Cl(2)) составляет 2,598(4) Å. Анион $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ является мономерным, в отличие от описанных ранее случаев [298,306].

Атом Cl(1), координированный к включённому в ПОМ атому Rh, имеет катион K⁺ в качестве ионной контактной пары с расстояниями K⁺ ... Cl(1) 3,177-3,184 Å, что близко к сумме ионных радиусов K⁺ и Cl⁻, 3,14 Å. Следовательно, упорядочение {RhCl}²⁺ может отражать направленное влияние ионных взаимодействий K⁺ ... Cl⁻ в кристаллической структуре. Принимая во внимание все структурные данные, мы предполагаем, что упорядочение фрагмента {RhCl}²⁺ является уникальным кооперативным эффектом кристаллической упаковки. Возможно, подобный методический прием (образование сложных гибридных структур на основе ПОМ и других крупных строительных блоков) можно использовать и в других случаях для подавления разупорядочения и надежной фиксации положения гетерометалла методом PCA.

По данным комбинированного анализа методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС [204], [SiW₁₁O₃₉{RhCl}]⁶⁻ является единственным детектируемым продуктом реакции в данных условиях, наряду с небольшим количеством [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻. Для дальнейшей характеристики из реакционной смеси была выделена TBA-соль [SiW₁₁O₃₉{RhCl}]⁶⁻ при добавлении Bu₄NBr. Полученное оранжевое твёрдое вещество собрали, высушили и растворили в малом количестве CH₃CN. При помощи колоночной хроматографии на силикагеле продукт удалось очистить от следов [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻. Упариванием элюата был получен оранжевый продукт, который, по данным элементного анализа, имеет состав (TBA)_{4,5}H_{1,5}[SiW₁₁O₃₉{RhCl}]. Индивидуальность [SiW₁₁O₃₉{RhCl}]⁶⁻ в растворе подтверждена данными ESI-MS и ²⁹Si ЯМР.

Таким образом, реакция ацетата родия (II) с билакунарным анионом [γ -SiW₁₀O₃₆]⁸⁻ в довольно мягких условиях приводит к частичной деструкции как родиевого кластера и структурной перестройке ПОМ, с образованием монозамещённого аниона со структурой типа α -Кеггина.

5.3. Введение группировки {Ru(NO)}³⁺ в структуру ПОМ и изучение реакционной способности этого фрагмента

5.3.1. As⁵⁺ и Sb³⁺ - содержащие ПОМ

В предыдущих работах нашей лаборатории (С.А. Адонин) было показано, что [Ru(NO)Cl₅]²⁻ является удобным источником рутения для включения в ПОМ. Реакция [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ и [Ru(NO)Cl₅]²⁻ при высокой температуре (150°C) в течение 15 часов в тefлоновом реакторе при pH 4,8 приводит к введению группы {Ru(NO)}³⁺ в вакантную позицию монолакунарного аниона Кеггина и образованию [PW₁₁O₃₉{Ru(NO)}]⁴⁻ с количественным выходом [307]. Первоначально эти условия были нами использованы и для реакции ме-

жду $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ и $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$. Однако при средних значениях pH (3,0-4,8) выход Ru-содержащего комплекса $[\text{As}_2\text{W}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{61}]^{7-}$ был низким, а основным продуктом оказался известный $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. При понижении величины pH до 2 выход $[\text{As}_2\text{W}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{61}]^{7-}$ превысил 50%. По данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС реакционный раствор после охлаждения содержит три типа ПОМ, из которых только два содержат рутений и имеют одинаковое отношение тяжёлых атомов, отвечающее $[\text{As}_2\text{W}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{61}]^{7-}$, а третий является $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. Из совпадения атомных отношений W/Ru следует, что $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$ присутствует в растворе в виде двух хроматографически различных форм, поскольку наблюдаются два пика с одинаковым отношением W/Ru.

Чтобы разделить смесь эту смесь и выделить Ru-содержащие комплексы, нами было обнаружено, что добавление хлорида диметиламмония $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{Cl}$ (DMACl) приводит к быстрой кристаллизации практически чистой DMA^+ -соли $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ в виде легко отделяемых бесцветных кристаллов, оставляя в растворе только $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$, согласно данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС (рис. 70, 71).

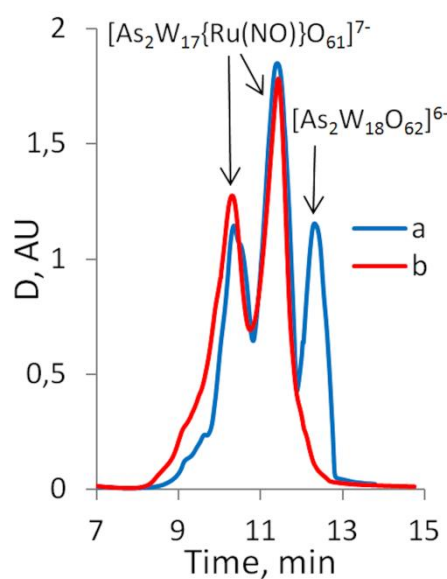


Рис. 70. ВЭЖХ-УФ хроматограмма продуктов реакции между $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ и $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$:
 а – реакционная смесь после синтеза (pH 2), б - раствор после отделения DMA^+ соли $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (pH 1,6).

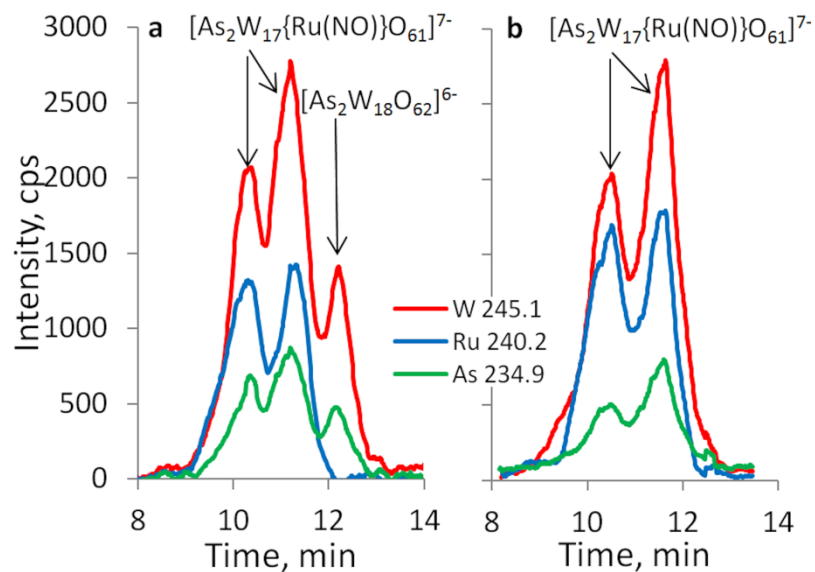


Рис. 71. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы продуктов реакции между $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ и $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$:
 а – реакционная смесь после синтеза (pH 2), б - раствор после отделения DMA^+ соли $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (pH 1,6).

Кристаллизация же Ru-содержащего арсеновольфрамата происходит медленно при относительно низкой температуре, приводя к смеси двух типов кристаллов - оранжевых иголок и тёмно-красных кубиков (визуально почти в равном количестве). Игольчатые кристаллы обладают низкой кристалличностью из-за срастания тонких микрокристаллов, в виду чего удалось получить только модель структуры из-за проблем с уточнением катионов DMA^+ и молекул воды. В кристаллической структуре присутствуют два независимых аниона $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$, которые являются α -изомерами аниона Доусона с полностью разупорядоченной (по всем 18 позициям) группировкой $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$. Тёмно-красные кубические кристаллы проявляют гораздо лучшую дифракцию, и их состав и строение были установлены методом РСА. Это комплекс состава $(\text{DMA})_5\text{H}_2[\alpha,\beta\text{-As}_2\text{W}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{61}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**42**), содержащий смесь α и β -изомеров монозамещенного аниона Доусона, с α -изомером (96%) в качестве основного компонента. Чтобы соотнести структурные данные с наличием двух идентичных по составу Ru-содержащих пиков по данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС, полученную смесь красных кристаллов в воде при pH 2 изучили методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Анализ показал присутствие тех же самых двух пиков (рис. 70, 71), которые, следовательно, должны быть отнесены к двум изомерным анионам с различными положениями (α_1 и α_2) группы $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$.

Катионы DMA^+ , таким образом, играют уникальную роль в процессе разделения ПОМ: во-первых, они способствуют быстрому образованию *только* бесцветных кристаллов $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ даже при большом избытке катиона. Затем происходит *дробная* кристаллизация α_1 - и α_2 -изомеров $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$ в виде двух разных типов кристаллов. Ниже представлена общая схема синтеза и разделения (рис. 72).

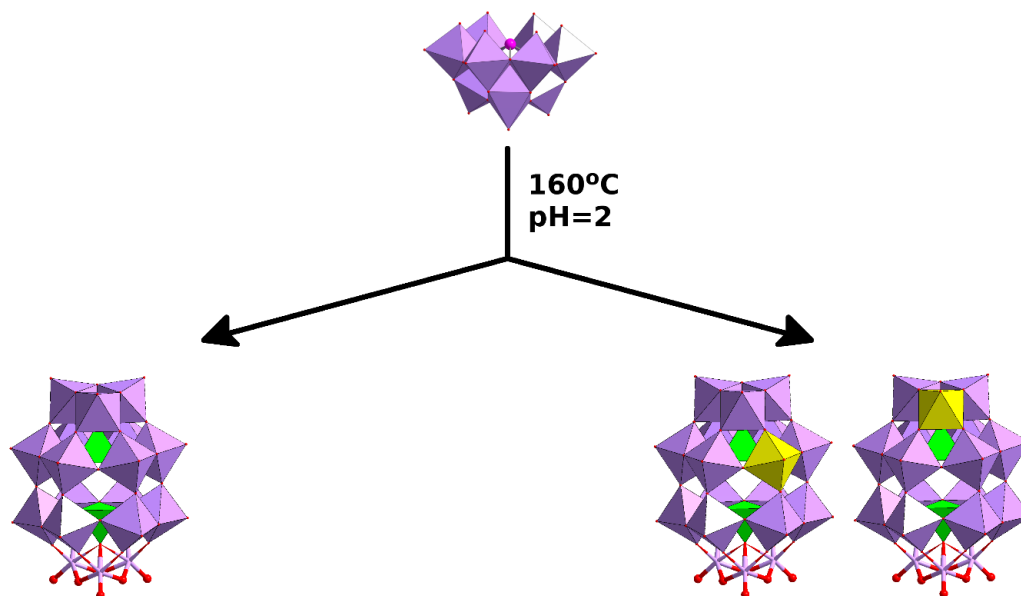


Рис. 72. Общая схема продуктов реакции между $[\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ и $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$: $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ побочный продукт (*слева*) и Ru-содержащие продукты $[\alpha_1\text{-As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$ и $[\alpha_2\text{-As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$.

Известно, что $[\alpha\text{-As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ может быть получен непосредственно из вольфрамата и мышьяковой кислоты в сильно кислых условиях в виде $\text{K}_6[\alpha\text{-As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Его контролируемый гидролиз с помощью KHCO_3 даёт монолакунарный $[\alpha_2\text{-As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, который довольно стабилен между pH 1 и 7. α_1 -изомер менее стабилен и требует заполнения лакуны катионом Li^+ для стабилизации. Оба изомера использовали для включения групп VO^{3+} или MoO^{4+} , эти реакции быстро протекают в мягких условиях [308]. В нашем случае включение Ru происходит на определённом этапе самосборки структуры аниона Доусона, хотя сомнительно, чтобы монолакунарный гептадекавольфрамоарсенат выдерживал довольно жёсткие условия, необходимые для включения группировки $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$. Хорошо известно, что шесть терминальных атомов кислорода на открытой стороне $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ являются сильноосновными. В нашем случае происходит также окисление As^{III} до As^{V} (вероятно, лигандом NO), генерируя $[\text{AsW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$, который конденсируется в $[\alpha\text{-As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, как и его фосфатный аналог. Однако на некотором этапе один из блоков $\{\text{WO}\}^{4+}$ замещается на $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$, и кон-

денсация приводит к образованию $[\text{As}_2\text{W}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{61}]^{7-}$. Несмотря на полное разупорядочение в кристаллической структуре, лиганд NO проявляет себя в виде единичной полосы средней интенсивности при 1868 см^{-1} (соль DMA) и 1851 см^{-1} (соль ТВА) в ИК-спектрах полученных соединений, что можно сопоставить с литературными данными - 1850 см^{-1} для $(\text{TVA})_4[\text{PW}_{11}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{39}]$ [307] и 1870 см^{-1} для его силиковольфраматного аналога [309].

Контроль за протеканием реакции $[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ с $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ осуществлялся с помощью ВЭЖХ-ИСП-АЭС (рис. 73). Были обнаружены три вида ПОМ в реакционной смеси: $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$ (приблизительно 50%), $[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$ (основной Ru-содержащий ПОМ) и $[\text{SbW}_{15}\{\text{Ru}(\text{NO})\}_3\text{O}_{57}]^{12-}$ (минорный продукт). Данные для ВЭЖХ-ИСП-АЭС (рис. 73) использовали для расчёта атомных отношений W/Ru и W/Sb (табл. 22).

Кристаллизация DMA^+ соли $[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$ происходит медленнее, чем для $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$. В некоторых случаях наблюдается образование бесцветных кристаллов DMA^+ соли $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$ вместе с красными призмами $(\text{DMA})_{10}[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**43**), и для получения аналитически чистого продукта требуется дальнейшая перекристаллизация. В кристаллической структуре **43** основными строительными блоками являются $\{\text{SbM}_{18}(\text{O},\text{N})_{60}\}$, где Sb^{III} является центральным атомом с пирамидальной координацией и стереохимически активной неподелённой парой [12,310,311]. Упорядочение положения $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$ группы не наблюдается. Из-за высокой симметрии (пространственная группа $R-3m$) наблюдается также сильное разупорядочение DMA^+ катионов и молекул воды. Состав комплекса $(\text{DMA})_{10}[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был уточнён по данным элементного анализа и ТГА. Образование разных продуктов для As и Sb связано с тем, что Sb сохраняет состояние окисления 3+ и стереохимически активную неподелённую пару. Это оставляет только один способ конденсации - со свободным вольфрамом (что требует частичного разрушения нонавольфрамоантимоната). Тем не менее реакция, как и в случае арсенитовольфрамата, протекает двумя параллельными путями и даёт как $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$, так и продукт включения фрагмента нитрозорутения $[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$.

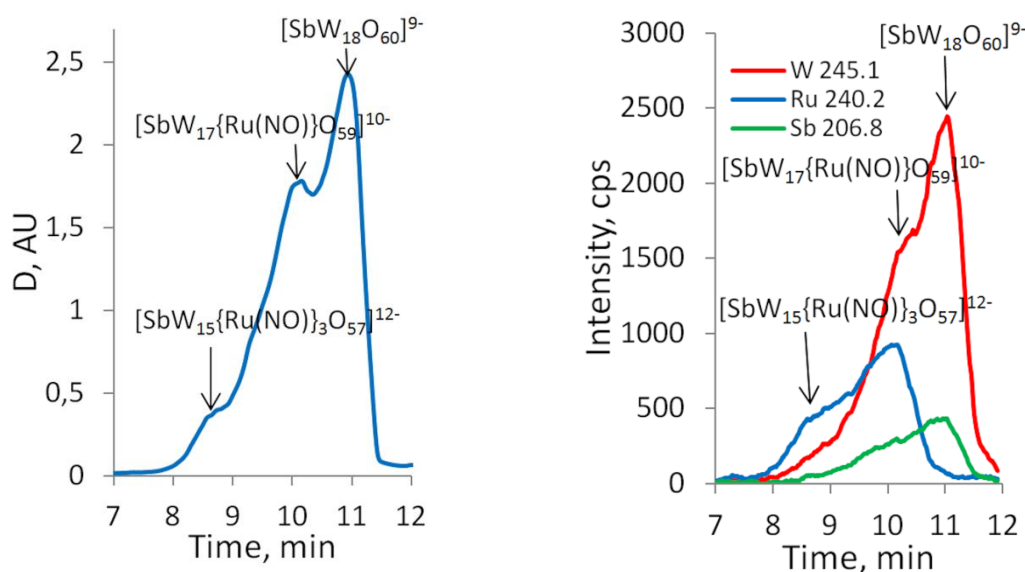


Рис. 73. ВЭЖХ-УФ хроматограмма (слева) и ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмма (справа) продуктов реакции между $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ и $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ (pH 2).

Т а б л и ц а 22

Атомные соотношения W/Ru, W/Sb рассчитанные по данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС

Анион	W/Ru (расч.)	W/Ru (найдено)	W/Sb (расч.)	W/Sb (найдено)
$[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$	-	-	18,0	16,6±1,7
$[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$	17,0	16,5±1,5	17,0	16,4±1,5
$[\text{SbW}_{15}\{\text{Ru}(\text{NO})\}_3\text{O}_{57}]^{12-}$	5,0	5,4±0,5	15,0	16,0±1,5
$[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$	17,0	17,3±1,6	-	-

Хотя монолакунарные производные $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$ (и его гетерометаллозамещённые производные) неизвестны (и, по-видимому, нестабильны), возникает соблазн локализовать $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$ в Sb-центрированной полусфере. Однако существует структура гибридного халько-ПОМ $[\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\}\text{SbW}_{15}\text{O}_{53}]^{9-}$, где один из шести $\{\text{W}_3\text{O}_{13}\}$ фрагментов в свободной от Sb полусфере замещён на структурно эквивалентный кластерный фрагмент $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_3\}$ [291]. Как раз присутствие тризамещённого $[\text{SbW}_{15}\{\text{Ru}(\text{NO})\}_3\text{O}_{57}]^{12-}$ может свидетельствовать о том же направлении замещения вольфраматных фрагментов – в свободной от сурьмы полусфере.

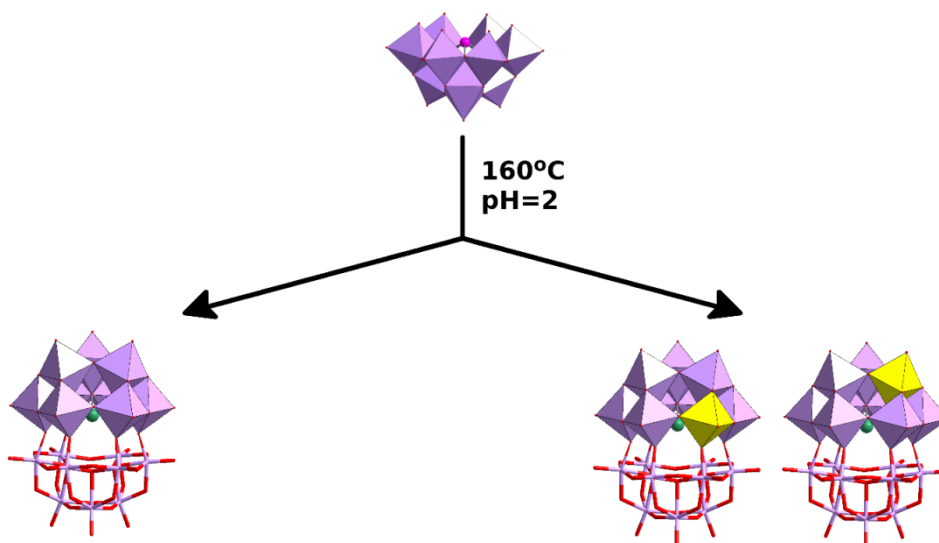


Рис. 74. Общая схема продуктов реакции между $[\alpha\text{-B-SbW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ и $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$: $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$ побочные продукт (слева) и возможные изомеры моно Ru-содержащего продукта $[\alpha_1\text{-SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$ и $[\alpha_2\text{-SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$.

Возможность обратимого окисления Ru(II)/Ru(III) в $[\text{As}_2\text{W}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{61}]^{7-}$ и $[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$ исследовалась циклической вольтамперометрией растворов соответствующих тетрабутиламмонийных солей в ацетонитриле. В обоих случаях наблюдалось только необратимое окисление. Анодные потенциалы близки к 1,0 и 1,5 В (Ag/AgCl), соответственно. Напротив, в $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{NO})]^{4-}$ в этих же условиях наблюдается обратимое окисление при 1,29 В [307]. Необратимость процессов окисления для $[\text{As}_2\text{W}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{61}]^{7-}$ и $[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$ может быть связана с меньшей устойчивостью окисленных форм, быстро теряющих нитрозильную группу.

5.3.2. Получение $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{NO})]^{5-}$

Реакция $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ и $\gamma\text{-}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}]^{8-}$ при 160°C приводит к перестройке аниона, с частичной деструкцией и образованием двух продуктов - $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ и $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$. Известно, что свободный $\gamma\text{-}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}]^{8-}$ переходит в растворе в $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ в относительно мягких условиях [312], а более жёсткие условия, очевидно, ускоряют процесс. Для анализа таких смесей, как и в предыдущих случаях, мы использовали метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС [204]. Полученные данные дают возможность рассчитать атомные соотношения W:Ru для каждого пика. Экспериментально найденное соотношение на длинах волн W 202,6 нм / Ru 240,2 нм

для пика 1 составило $11,1 \pm 0,6$ (рис. 75). Таким образом, доминирующим продуктом является анион типа Кеггина, содержащий нитрозорутениевую группировку.

Для последующей характеристики реакцию смесь разделили на две части. К первой части добавили $\text{Bu}_4\text{NBг}$ для осаждения смеси соответствующих солей. Ко второй добавили диметиламмоний хлористый для кристаллизации продукта. ТВА-соли после промывки водой и сушки на воздухе растворяли в ацетонитриле и исследовали их анионный состав с помощью масс-спектрометрии. В отрицательной области m/z наблюдаются пики, действительно соответствующие частицам, содержащим анионы $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$ и $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (рис. 76). Отнесение этих пиков приведено в табл. 23. Медленное упаривание раствора, содержащего хлорид диметиламмония, приводит к смеси бесцветных и красных кристаллов. Методом дробной кристаллизации удалось получить чистый образец красных кристаллов рутенийсодержащего продукта и установить его состав $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_4\text{H}[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**44**) и строение. По данным ИК-спектроскопии, в составе его аниона действительно присутствует нитрозогруппа, что подтверждается наличием полосы колебаний при 1863 см^{-1} , эту полосу можно также наблюдать и в ИК-спектре смеси тетрабутиламмонийных солей (рис. 77).

По данным РСА, в структуре **44** присутствует анион типа Кеггина, в котором в результате ориентационного разупорядочения нельзя локализовать группировку $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$. Кроме того, в структуре локализуются только четыре катиона диметиламмония из ожидаемых пяти, что говорит о протонировании аниона. Мы использовали метод валентных усилий (BVS) для локализации возможного места протонирования аниона, но этот анализ не показал точного положения протона, что свидетельствует о разупорядочении протонной позиции (наиболее вероятно протонирование мостиковых атомов кислорода в структуре Кеггина). В кристаллической структуре реализуется несколько типов межмолекулярных взаимодействий. Полиоксоанион $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$ участвует в образовании двух типов водородных связей – с тремя молекулами кристаллизационной воды ($d(\text{W}=\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}) = 2,75(1) - 2,84(1) \text{ \AA}$) и с катионом ДМА ($d(\mu_2\text{-O} \dots \text{N}) = 2,87(1) \text{ \AA}$).

Кроме того, каждый анион образует короткие контакты с тремя соседними анионами посредством сближения терминальных кислородных лигандов на расстояния $2,82(1) - 2,85(1) \text{ \AA}$. Эти контакты не отвечают водородным связям, несмотря на соблазн отнести их к таковым, поскольку протонирование терминальных кислородных лигандов нехарактерно для полиоксоанионов [313].

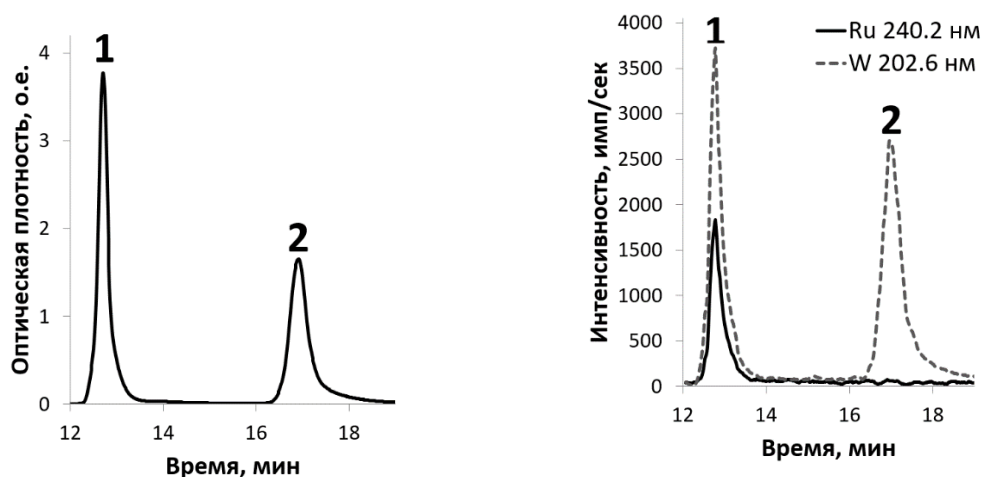


Рис. 75. УФ-хроматограмма (слева): 1 пик – $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$, 2 пик – $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

Условия разделения: *ProntoSIL 120-5-C18AQ*, элюенты: А – 0.04% ТБАГ, 1% АсОН (рН 2.7), В – ацетонитрил; градиентное элюирование: 0–3.3 мин, 0–30% В; 3.3–10.3 мин, 30–55% В; 10.3–21.1 мин, 55% В; 21.1–25.0 мин, 100% В; поток – 0,18 мл/мин. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмма $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$ в координатах "время выхода – интенсивность ИСП-АЭС сигнала" (справа).

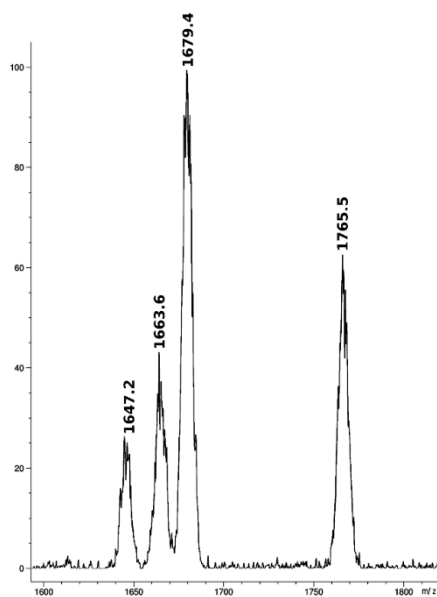


Рис. 76. Масс-спектр смеси ТБА⁺ солей $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$ и $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

Т а б л и ц а 23

Отнесение пиков, наблюдаемых в масс-спектре смеси ТБА⁺ солей

Значение	m/z
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{HSiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{NO})]\}^{2-}$	1647,2
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{HSiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{NO})] + 2\text{MeCN}\}^{2-}$	1663,6
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\}^{2-}$	1679,4
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{NO})]\}^{2-}$	1765,5

Наличие столь близких расстояний между анионами является следствием их плотной упаковки: анионы формируют двухслойную упаковку с ориентацией слоёв в плоскости *ab* (рис. 78). Кроме того, вдоль кристаллографической оси *c* наблюдаются каналы, заполненные молекулами кристаллизационной воды и катионами. В межанионных полостях находятся изолированные тесные пары катионов диметиламмония и кристаллизационной воды ($d(O4W \dots N4) = 2,79(1) \text{ \AA}$).

Несмотря на огромное количество структур, содержащих анион $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, в Кембриджской базе структурных данных (CCDC) отсутствуют данные о составе и строении диметиламмонийной соли $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$. В связи с этим был осуществлён синтез $(Me_2NH_2)_4[SiW_{12}O_{40}]$ (б/в после сушки) и определена его структура. Действительно, комплексы **44** и $(Me_2NH_2)_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ изотипны. Некоторая потеря воды при высушивании кристаллических образцов обеих солей приводит к перестройке кристаллической структуры, по данным рентгенофазового анализа, но при этом изотипия сохраняется.

Базируясь на проведённых экспериментах по характеристике $[SiW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}]^{5-}$, была проведена прямая реакция между калиевой солью монолакунарного аниона $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ и $K_2[Ru(NO)Cl_5]$. Анализ реакционной смеси показал, что в этих условиях внедрение группировки $\{Ru(NO)\}^{3+}$ не происходит и основным продуктом является $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$. Таким образом, взаимодействие $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ и $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{34}]$ является удобным способом синтеза $[SiW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}]^{5-}$. Именно использование билакунарного, а не монолакунарного аниона силиковольфрамата является необходимым условием успешного проведения этой реакции.

Стоит напомнить, что взаимодействие фосфорного аналога - $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ приводит к практически количественному образованию $[PW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}]^{4-}$. Таким образом, реакционная способность кремний- и фосфорцентрированных монолакунарных анионов Кеггина по отношению к $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$ принципиально разная.

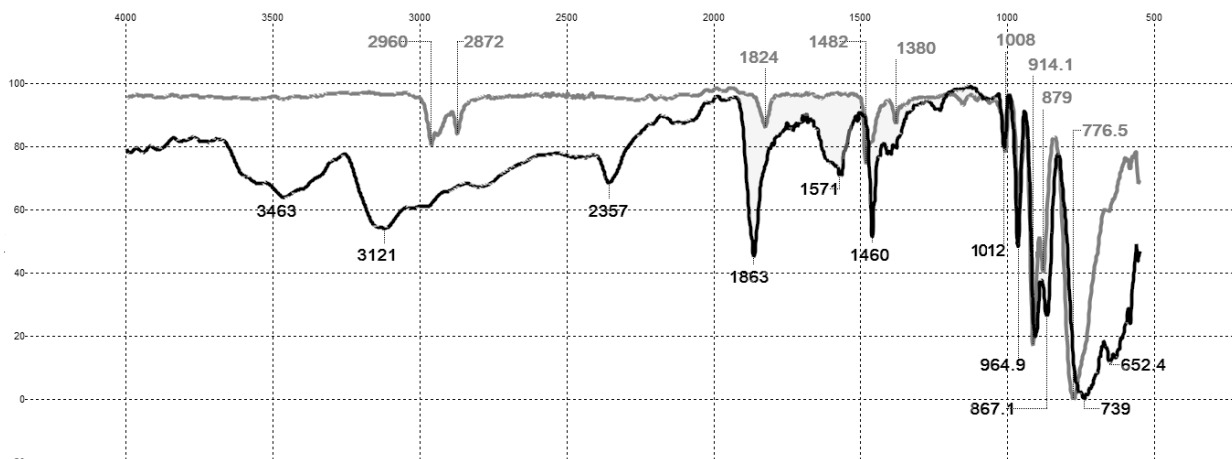


Рис. 77. ИК-спектры смеси ТВА+ солей (серый) и комплекса $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_4\text{H}[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (чёрный).

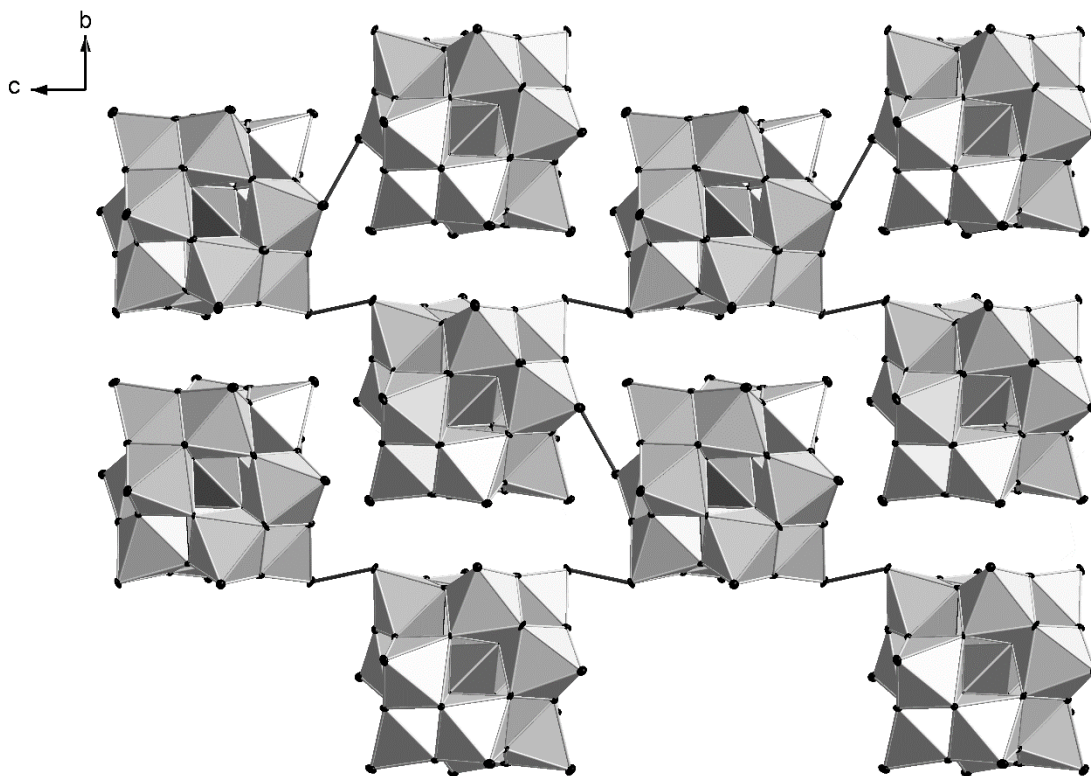


Рис. 78. Слоистая упаковка анионов структуре $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_4\text{H}[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Короткие контакты между анионами показаны чёрным.

5.4. Стабилизация Ir⁴⁺ в структуре аниона Андерсона-Эванса

Химия Ir-содержащих ПОМ была ограничена только координацией металлоорганических фрагментов Ir^I и Ir^{III} ($\{(1,5\text{-cod})\text{Ir}^{\text{I}}\}^+$, $\{\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}\}^{2+}$) [314–317], некоторые из которых, например $[(1,5\text{-cod})\text{Ir}^{\text{I}}\text{Nb}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{8-}$ являются прекатализаторами процесса окисления циклоалкенов O₂. Недавно было показано, что ряд комплексов на основе анионов Кеггина и Уэллса-Доусона с ковалентно "привитыми" гетеролептическими циклометаллированными комплексами Ir^{III}, демонстрируют эффективное разделение заряда между хромофором на основе Ir^{III} и ПОМ частью [318–320]. Первый надёжно охарактеризованный иридийсодержащий ПОМ, не содержащий металлоорганических фрагментов, $[(\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4)(\text{P}_2\text{W}_{20}\text{O}_{72})]^{15-}$ был получен в 2009 году в группе проф. Хилла и показал себя в качестве катализатора окисления воды [45]. Два года спустя С.А. Адониным были синтезированы комплексы $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ir}^{\text{III}}\text{L}]^{n-}$ (n = 4 или 5; L = H₂O, OH, CH₃, Cl, SCN) на основе аниона типа Кеггина [235,321,322]. Тем не менее, ПОМ, включающие центры Ir^{IV}, которые являются промоторами или промежуточными соединениями в реакциях окисления, остаются неизвестными. Ожидалось, что для стабилизации этого состояния иридия подойдут полиоксвольфраматы или молибдаты типа Андерсона-Эванса по аналогии с известными производными Rh^{III} [243–245], Pt^{IV} [250,323–325] и даже Pd^{IV} [247].

В данной работе нами был получен и охарактеризован иридовольфрамат - $[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}]^{7-}$ (рис. 79), имеющий структуру Андерсона, который является первым примером полиоксометаллата, включающего Ir^{IV} [326]. С низким выходом он получался в реакции хлорида иридия (III) с Na₂WO₄, наряду с большим количеством паравольфрамата Na₁₀[H₂W₁₂O₄₂]·25H₂O в качестве основного продукта. Попытки оптимизировать эту реакцию не имели успеха. В качестве альтернативы, этот анион может быть получен путём длительного нагревания K₂[IrF₆] с Na₂WO₄ в водном растворе при нейтральном pH, однако эта реакция не очень хорошо воспроизводима и соли $[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}]^{7-}$ можно выделить только с низким выходом (около 10%).

С гораздо лучшим выходом этот комплекс образуется в реакции конденсации *in situ* генерируемых гидроксокомплексов Ir^{IV} с вольфрамат-ионами в присутствии ацетата. На первой стадии IrCl₃·3H₂O растворили в водном растворе ацетата натрия, pH которого довели до 12 с помощью 6M NaOH. Нагревание этого раствора приводит к постепенному изменению цвета от коричнево-зелёного до синего, а затем до фиолетового. Предыдущие исследования щелочных растворов гексахлороиридата(III) показали, что процессы в таких реакционных системах включают замещение Cl⁻ во внутренней сфере Ir^{III} на OH⁻ и последующее окисление с образованием оксо-гидроксокомплексов Ir^{IV} [327–332]. Изменение цвета растворов,

содержащих Ir^{IV} , от синего до пурпурного во время реакции, по-видимому, вызвано процессами олигомеризации, которые для иридия изучены очень плохо. Другая гипотеза предполагает переход синего супероксо димера $[(\text{OH})_5\text{Ir}^{\text{IV}}(\mu\text{-O}_2^-)\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{OH})_5]^{3-}$ в пурпурный $[(\text{OH})_4\text{Ir}^{\text{IV}}(\mu\text{-O}_2^{2-})(\mu\text{-OH})\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{OH})_5]^{3-}$, основанный на исследованиях спектров ЭСП и ЭПР растворов $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ в 3М КОН [332]. Полученный таким образом раствор смеси гидроксокомплексов Ir^{IV} добавили по каплям к раствору, содержащему лакунарный фосфовольфрамат $[\text{B-a-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ при тщательном контроле pH строго от 6 до 7 добавлением разбавленной азотной кислоты.

Анион $[\text{B-a-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ нестабилен в растворе и выступает как источник WO_4^{2-} , которые эффективно собираются вокруг Ir^{IV} , в результате чего и образуется $[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}]^{7-}$. Вероятно, начальный избыток ионов Ir^{IV} в сочетании с постепенным высвобождением вольфрамата в реакционную среду является ключом к успешному получению $[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}]^{7-}$. Этот подход аналогичен, например, контролируемому образованию Mn^{III} при медленном гидролизе $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}]$ в синтезе Mn-содержащих полиоксовольфраматов [333]. Следует отметить, что могут быть выделены как монопротонированная, так и непротонированная формы $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}]^{8-}$ в виде гидратированных натриевых солей $\text{Na}_6\text{H}[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_8[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, соответственно. Степень протонирования зависит от конечной величины pH реакционной смеси. Индивидуальный продукт $\text{Na}_6\text{H}[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ образуется, когда конечный pH реакционной смеси (до начала кристаллизации) устанавливается в пределах 6,1-6,5. При более высоких конечных pH (7,0-7,5) появляются кристаллы $\text{Na}_8[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ в виде минорной фазы в $\text{Na}_6\text{H}[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (**46**). Однако никакие кристаллические продукты не были выделены при pH > 7,6, где можно было ожидать образования чистого $\text{Na}_8[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Комплекс $\text{Na}_6\text{H}[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в триклинной сингонии, ПГС *P*-1. $[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}]^{7-}$ имеет типичную кольцевую структуру аниона типа Андерсона-Эванса, с центральным октаэдрическим фрагментом $\{\text{Ir}^{\text{IV}}\text{O}_6\}$, окруженным шестью искаженными октаэдрами $\{\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_6\}$ (рис. 79).

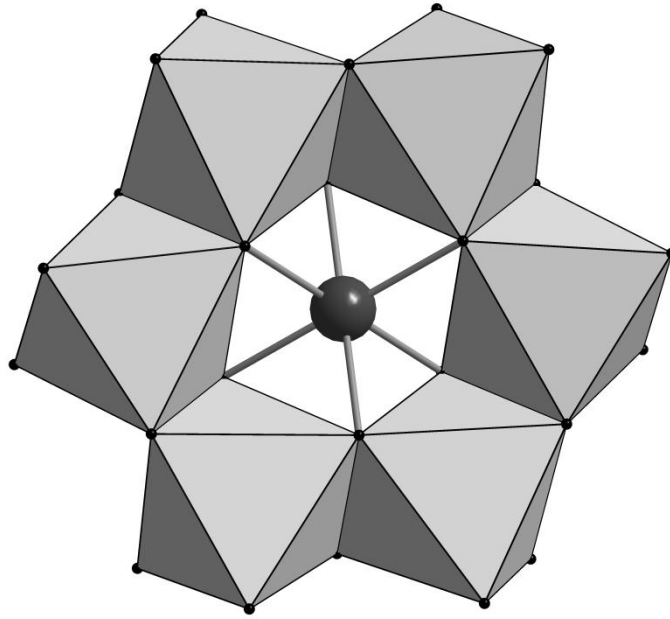


Рис. 79. Строение аниона $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{W}_6\text{O}_{24}]^{8-}$.

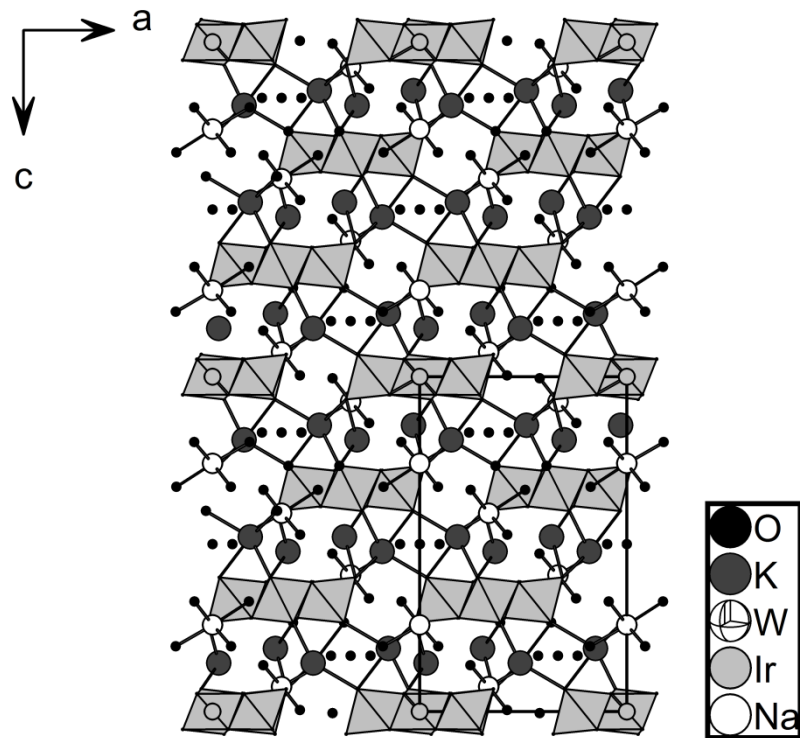


Рис. 80. Кристаллическая упаковка $\text{K}_6\text{Na}_2[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{W}_6\text{O}_{24}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Все металлоцентры, как атом иридия, так и атомы вольфрама, в $[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}]^{7-}$ расположены в одной плоскости и образуют практически правильный Ir-центрированный шестиугольник ($d(\text{W}-\text{W})$: 3,233-3,345 Å, $d(\text{Ir}-\text{W})$: 3,324-3,316 Å). Анион $[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}]^{7-}$ имеет идеализированную D_{3d} -симметрию и, следовательно, принадлежит к α -типу семейства полианионов с структурой Андерсона-Эванса, который типичен для гетерополиоксоанионов $[\text{M}'\text{W}_6\text{O}_{24}]^{n-}$. Некоторые из полиоксомолибдатов $[\text{M}'\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ также могут принимать изогнутую конформацию с C_{2v} -симметрией (β -тип аниона Андерсона-Эванса), которая была обнаружена в структурах $[\text{H}_4\text{PtMo}_6\text{O}_{24}]^{4-}$ [334,335], $[\text{H}_2\text{SbMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$ [336] и гептамолибдата $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ [337].

В анионе $[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}]^{7-}$ имеется три типа атомов кислорода: μ_3 -O соединяет Ir^{IV} и два центра W^{VI} ($d(\text{Ir}-\text{O})$: 1,994(5)-2,022(5) Å; $d(\text{W}-\text{O})$: 2,142(5)-2,293(5) Å), μ_2 -O связывает два иона W^{VI} ($d(\text{W}-\text{O})$: 1,923(5)-1,987(5) Å) и терминальные оксолиганды ($d(\text{W}=\text{O})$: 1,735(5)-1,747(5) Å). Средняя длина связи Ir-O равна 2,004 Å, что сравнимо с 2,013 Å в $[(\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4)\text{P}_2\text{W}_{20}\text{O}_{72}]^{15-}$ [45] и с оксидами Ir^{IV} , например, в CaIrO_3 (2,057 Å) [338]. Расстояния W-O в $[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}]^{7-}$ аналогичны таковым в $[\text{XW}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Pt}^{\text{IV}}, \text{Te}^{\text{IV}}, \text{Mn}^{\text{IV}}, n = 8$; $\text{X} = \text{Sb}^{\text{V}}, n = 7$) [339]. Расчёты методом валентных усилий указывают на положение протона над двумя μ_3 -O (O123), находящимися в центре инверсии. Второй протон, который должен присутствовать в структуре **46**, из соображений баланса заряда (только шесть противоионов Na^+ были обнаружены как в РСА, так и по данным ЭА), либо сильно разупорядочен по терминальным оксолигандам (BVS 1,60-1,67) или, более вероятно, связан с кислородом молекулы кристаллизационной воды, то есть находится в качестве катиона H_3O^+ . В кристаллической решётке $\text{Na}_6\text{H}[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ катионы Na^+ и молекулы кристаллизационной воды образуют параллельные бесконечные зигзагоподобные $\{\text{Na}_6(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}\}_n^{6n+}$ цепи. Полианионы $[\text{HIr}^{\text{IV}}\text{W}_6^{\text{VI}}\text{O}_{24}]^{7-}$ располагаются между цепями и образуют обширную сеть водородных связей с молекулами кристаллизационной воды.

Комплекс $\text{K}_6\text{Na}_2[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{W}_6\text{O}_{24}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, полученный с низким выходом в реакции с $\text{K}_2[\text{IrF}_6]$, изотипен известному комплексу Pt(IV) $\text{K}_6\text{Na}_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{W}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($R-3m$, $a = 9,740$ Å, $Z = 1$) [340]. Его кристаллическая структура также построена из анионов Андерсона α -типа, в которых октаэдр $\{\text{Ir}^{\text{IV}}\text{O}_6\}$, окружён шестью искажёнными октаэдрами $\{\text{WO}_6\}$. Основные расстояния: Ir1-O1 1,981(5) Å, W2-O3 1,956(3) Å, W2-O2 1,745(4) Å, W2-O1 2,179(4) Å. Эти анионы образуют трёхслойную кристаллическую упаковку (рис. 80). Пространство между анионами заполнено катионами натрия и калия, соединёнными молекулами кристаллизационной воды. Позиции катионов Na^+ и K^+ упорядочены и полностью компенсируют отрицательный заряд аниона, что говорит об отсутствии протонированных атомов кислорода.

В структуре $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{W}_6\text{O}_{24}]^{8-}$ расстояния W-O составляют: 1,97(2), 1,75(1) и 2,16(2) Å соответственно [340].

5.5. Координация Au^{III} к $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$

Ситуация с полиоксометаллатами, содержащими Au^{III} , самая печальная: этот благородный металл оказывал самое упорное сопротивление всем попыткам его непосредственной координации к ПОМ. Основная проблема заключается в отсутствии подходящего стартового соединения золота: $[\text{AuCl}_4]^-$ слишком устойчив; $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ и $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ известны, но существуют при значениях pH, выходящих за пределы стабильности большинства ПОМ, которые могут выступать в роли потенциальных лигандов. $[\text{AuF}_4]^-$ быстро гидролизует с образованием нерастворимого $\text{Au}(\text{OH})_3$ [277]. Пытаясь координировать $[\text{AuCl}_4]^-$ к ПОМ, проф. К. Хилл угодил в неприятную историю, приняв обычные фосфовольфраматы за продукты, в которых группировка $\{\text{W}=\text{O}\}^{4+}$ была замещена на $\{\text{Au}=\text{O}\}^+$, неизвестную и крайне маловероятную в химии золота [341], что вызвало опровержение со стороны У. Корца и их интенсивную очную и заочную полемику, а спустя 5 лет после публикации результаты были опровергнуты самими авторами [256]. Проверку временем выдержали только полиаураты – первые реальные полиоксометаллаты, в которых плоскоквадратные группы $\{\text{Au}^{\text{III}}\text{O}_4\}$ выступали в качестве аддендов по отношению к таким центральным атомам как P(V), As(V), V(V), полученные Е. Чубаровой и Н. Изаровой в группе У. Корца (Бремен, Германия) [23]. Тем не менее вопрос о координации золота к "классическим" ПОМ на основе поливольфраматов и полимолибдатов оставался открытым. В настоящей работе нам впервые удалось координировать Au^{III} к фосфовольфрамату, используя золотоорганические соединения в качестве источника Au^{III} .

Известно, что Au^{III} образует весьма стабильные металлоорганические соединения. Так, $[(\text{CH}_3)_2\text{AuI}]_2$ можно акватировать путём удаления йода с помощью AgNO_3 , а полученный таким образом $[(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ имеет две лабильные молекулы воды в *цис*-позициях друг к другу [342]. Мы показали, что, подобно *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ [252], он реагирует с $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, образуя $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{цис}\text{-Au}(\text{CH}_3)_2)_2]^{5-}$ (рис. 81), который был выделен и структурно охарактеризован в виде Cs^+ соли. К сожалению, найти хороший кристалл для проведения качественного РСА эксперимента пока не удалось, ввиду неустойчивости комплекса на свету и двойникования.

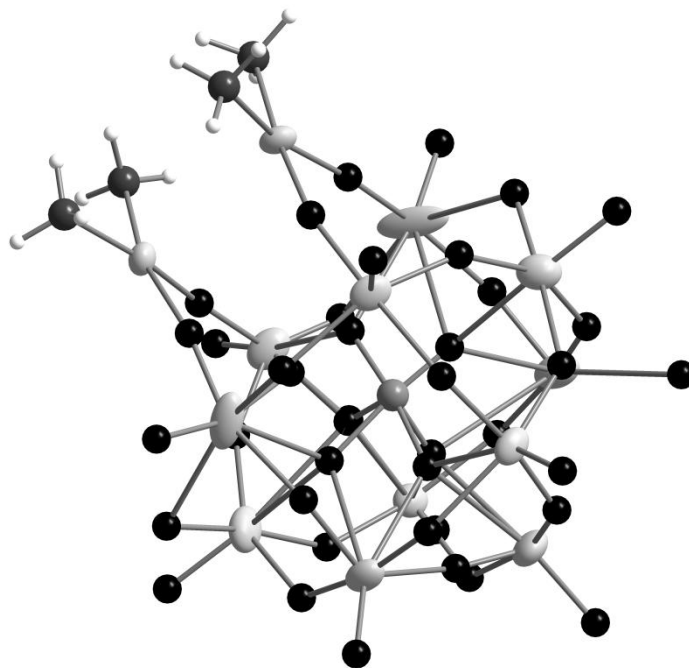


Рис. 81. Строение аниона $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}(\mu_3\text{-Au}(\text{CH}_3)_2)_2]^{5-}$.

Расстояния Au-O составляют 2,06 Å, а расстояния Au-C заметно короче - 1,89 Å. Атомы Au находятся на расстоянии 3,28 Å друг от друга, что предполагает отсутствие связи М-М между двумя центрами $d^8\text{-Au(III)}$. Была также получена ТВА⁺ соль $\text{Cs}_{3,5}[\alpha\text{-H}_{1,5}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\mu_3\text{-Au}(\text{CH}_3)_2)_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (47), масс-спектр которой подтверждает наличие комплекса $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}(\mu_3\text{-Au}(\text{CH}_3)_2)_2]^{5-}$, которому отвечает пик с m/z 1043,8, соответствующий дипротонированному аниону $\{[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}(\mu_3\text{-Au}(\text{CH}_3)_2)_2] + 2\text{H}\}^{3-}$. Стабильность аниона в растворе подтверждается также присутствием одиночного сигнала в ^{31}P ЯМР-спектре при -12,3 м.д. и широким сигналом от протонов CH_3 групп при 2,2 м.д. В случае $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}(\mu_3\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2)_2]^{3-}$, имеющего аналогичную структуру, протоны молекул аммиака являются неэквивалентными [252].

Выделенные в данной работе комплексы ПОМ с благородными металлами

Элемент/группировка	Комплекс
Pt ^{IV}	Cs ₂ K ₁₀ [Nb ₆ O ₁₉ {Pt(OH) ₂ }] ₂ ·13H ₂ O
	Na ₂ K ₁₀ [(Nb ₆ O ₁₉) ₂ Pt]·18H ₂ O
Rh ^{III}	Na ₁₂ [(Rh ₄ (μ ₃ -O) ₂ (H ₂ O) ₂)(H ₂ W ₉ O ₃₃) ₂]·38H ₂ O
	Li ₃ [Rh ₂ (CH ₃ COO) ₄] ₂ [PW ₁₂ O ₄₀]·12,5H ₂ O
	K ₈ [SiW ₁₁ O ₃₉ {RhCl}][Rh ₂ (CH ₃ COO) ₄ Cl ₂]·8H ₂ O
{Ru(NO)} ³⁺	[α ₁ -As ₂ W ₁₇ {Ru(NO)}O ₆₁] ⁷⁻
	[α ₂ -As ₂ W ₁₇ {Ru(NO)}O ₆₁] ⁷⁻
	(DMA) ₁₀ [SbW ₁₇ {Ru(NO)}O ₅₉]·2H ₂ O
	((CH ₃) ₂ NH ₂) ₄ H[α-SiW ₁₁ O ₃₉ {Ru(NO)}] ₂ ·6H ₂ O
Ir ^{IV}	Na ₆ H[HIr ^{IV} W ₆ ^{VI} O ₂₄]·26H ₂ O
	K ₆ Na ₂ [Ir ^{IV} W ₆ O ₂₄]·15H ₂ O
Au ^{III}	Cs _{3,5} [α-H _{1,5} PW ₁₁ O ₃₉ (μ ₃ -Au(CH ₃) ₂) ₂]·25H ₂ O

5.6. Заключение к главе V

В результате наших работ в области комплексов ПОМ с благородными металлами удалось существенно обогатить химические знания в данном направлении исследований ПОМ. Удалось найти условия для координации Pt^{IV} к гексаниобат-аниону и охарактеризовать два новых полиниобата платины, которые в то время были единственными доказанными комплексами платиновых металлов и ПОМ на основе ниобия. Проведена обширная работа по синтезу и характеристике комплексов родия и рутения. С использованием металлоорганического комплекса золота впервые получен гетерометаллический анион [α-PW₁₁O₃₉(μ₃-Au(CH₃)₂)₂]⁵⁻, содержащий Au^{III}.

Показано, что комплексы Cs₂K₁₀[Nb₆O₁₉{Pt(OH)₂}]₂·13H₂O и Na₁₂[(Rh₄(μ₃-O)₂(H₂O)₂)(H₂W₉O₃₃)₂]·38H₂O проявляют электрокаталитическую активность в процессе окисления воды. Этот эффект напрямую связан с наличием координационного места у атома благородного металла, занятого гидроксогруппой или молекулой воды.

Глава VI. Смешанные ПОМ на основе металлов 5 и 6 групп

6.1. Смешанные $W^{VI}-V^V-SeO_3^{2-}$ ПОМ

Смешанные ПОМ на основе W и V со структурой Линдквиста известны довольно давно. Оранжево-жёлтый $M'_4[W_4V_2O_{19}] \cdot nH_2O$ и жёлтый $M'_3[W_5VO_{19}] \cdot nH_2O$ (где M' - катион одновалентного металла) были выделены из стехиометрических смесей ванадата и вольфрамата. Анион $[W_4V_2O_{19}]^{4-}$ стабилен в диапазоне pH 4-7, а при pH 3 превращается в $[W_5VO_{19}]^{3-}$, который устойчив в диапазоне pH 1-4. Выше pH 4 он, в свою очередь, диспропорционирует на $[W_4V_2O_{19}]^{4-}$ и смесь изополивольфрамов [343,344]. Шестиядерные анионы с более высоким отношением V:W неизвестны.

Анионы Кеггина $[XW_{11}V^{IV}O_{40}]^{n-}$ ($X = P, Si, Ge, B, H_2, Zn$) и $[XV^{IV}Mo_{11}O_{40}]^{n-}$ ($X = P, Si$) имеют интенсивную синюю окраску [345]. $[PW_{11}V^{IV}O_{40}]^{5-}$ может быть получен электрохимическим восстановлением соответствующего комплекса ванадия (V) или путём прямого включения VO^{2+} в структуру моновакантного аниона $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ при pH 4,5 [346]. Восстановленные анионы $[PMo_{12}O_{40}(V^{IV}O)_2]^{n-}$ предложены в качестве модельных соединений для создания спиновых кубитов [115,347].

Полиоксоанионы с тремя атомами ванадия(V) $[A-\beta-H_xSiW_9V_3O_{40}]^{x-7}$ и $[\alpha-H_xP_2W_{15}V_3O_{62}]^{x-9}$ получены из трилакунарных предшественников $[A-\beta-SiW_9O_{34}]^{10-}$ и $[\alpha-P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ [348]. Кроме того, $[A-\beta-H_xSiW_9V_3O_{40}]^{x-7}$ может быть модифицирован по ванадиевой грани путём координации $\{CrTi\}^{3+}$ с образованием гибридного металлоорганического комплекса $(Bu_4N)_4[\{CrTi\}SiW_9V_3O_{40}]$ [349]. Анион $[\alpha-H_xP_2W_{15}V_3O_{62}]^{x-9}$ также может быть функционализирован путём координации тридентатного лиганда (TRIS) региоселективно по атомам кислорода $\{V_3\}$ грани [287]. Хазенкнопф и соавторы сообщили о серии органических производных $[P_2W_{15}V_3O_{59}\{(OCH_2)_2C(Et)NHCOR\}]^{5-}$, где электрохимические свойства ванадийсодержащих ПОМ также ассоциированы и с лигандом, что может быть использовано при конструировании окислительно-восстановительных датчиков на основе ПОМ [350]. Ассоциация функционализированных TRIS анионов $[H_2NC(CH_2O)_3P_2W_{15}V_3O_{59}]^{6-}$ за счёт образования водородных связей, может приводить к образованию тетрамера $[\{H_2NC(CH_2O)_3P_2W_{15}V_3O_{59}\}_4]^{24-}$ [351].

Л. Кронин и сотр. изучили взаимодействие пирамидальных гетероанионов (SO_3^{2-} и TeO_3^{2-}) со смесями молибдата и ванадата в различных соотношениях. При этом с сульфитом были выделены два новых комплекса на основе аниона Доусона, $[Mo^{VI}_{11}V^V_5V^{IV}_2O_{52}(SO_3)]^{7-}$ и $[Mo^{VI}_{11}V^V_5V^{IV}_2O_{52}(SO_3)(Mo^V_6V^VO_{22})]^{10-}$ [352,353], а больший по размеру теллурид направляет процесс самосборки в сторону образования уникальных "кле-

ток" $M_{24} - [Mo^{VI}_{12}V^V_8V^{IV}_4Te^{IV}O_{69}(TeO_3)_2]^{10-}$ и $[Mo^{VI}_{12}V^V_8V^{IV}_4O_{69}(TeO_3)_2]^{14-}$, а также каркаса $\{M_{25}Te\}$, $[Mo^{VI}_{11}V^V_5V^{IV}_2O_{52}(TeO_3)(Mo^V_6V^VO_{22})]^{10-}$ [354]. Стереохимически активная неподделённая пара на гетероатоме придаёт интересные окислительно-восстановительные и фотофизические свойства таким ПОМ [355]. При введении SeO_3^{2-} в эту же систему было получено пять новых ПОМ: $K_{10}[Mo^{VI}_{12}V^V_{10}O_{58}(SeO_3)_8] \cdot 18H_2O$, $K_7[Mo^{VI}_{11}V^V_5V^{IV}_2O_{52}(SeO_3)] \cdot 31H_2O$ и $(NH_4)_7K_3[Mo^{VI}_{11}V^V_5V^{IV}_2O_{52}(SeO_3)(Mo^V_6V^VO_{22})] \cdot 40H_2O$, $(NH_4)_{19}K_3[Mo^{VI}_{20}V^V_{12}V^{IV}_4O_{99}(SeO_3)_{10}] \cdot 36H_2O$, и $[Na_3(H_2O)_5(Mo_{18-x}V_xO_{52}(SeO_3)\{Mo_{9-y}V_yO_{24}(SeO_3)_4\})]^{n-}$ [356].

Параллельно этим работам нами были изучены реакции в системе $WO_4^{2-} / VO_3^- / SeO_3^{2-}$ (W / V / Se) [98]. Реакция $NaVO_3$ и H_2SeO_3 в воде не приводит к каким-либо Se-содержащим поливанадатам. Однако в CH_3CN такие комплексы $[SeV_3O_{11}]^{3-}$ и $[Se_2V_2O_{10}]^{2-}$ были получены [357]. Недавно в группе проф. Л. Кронина было синтезировано обширное семейство селеновольфрамов, отдельные члены которого очень лабильны и сосуществуют при очень близких значениях pH [36]. Добавление ванадата в реакционную смесь должно было безусловно повлиять на продукты реакций самосборки.

Смешение вольфрамата, ванадата и селенита в мольном соотношении 16: 3: 1 в кислой среде (pH 1,5-2,0) даёт раствор вишнёвого цвета, который содержит смесь разных ПОМ. Спектры ЯМР на ядрах ^{51}V показывают присутствие известных анионов типа Линдквиста $[W^{VI}_5V^VO_{19}]^{3-}$ (-522 м.д.) и *cis*- $[W^{VI}_4V^VO_{19}]^{4-}$ (-523 м.д.). Кроме того в спектре присутствует очень широкий сигнал между -530 и -590 м.д., который может (с учётом рассматриваемых ниже данных анализа кристаллических фаз) быть отнесён к смеси полианионов $[(Se^{IV}W^{VI}_xV^V_{9-x}O_{33})_2(W^{VI}O(H_2O))(VO)_m]^{n-}$ с различными значениями x в трилакунарных фрагментах $\{SeW_xV_{9-x}O_{33}\}$. После разделения смеси анионов Линдквиста и $[(Se^{IV}W^{VI}_xV^V_{9-x}O_{33})_2(W^{VI}O(H_2O))(VO)_m]^{n-}$ методом дробной кристаллизации в ^{51}V ЯМР-спектре наблюдается сложный сигнал (вместо широкого), который представляет собой комбинацию линий при -463, -528, -540 и -554 м.д. В ^{77}Se ЯМР спектре реакционной смеси наблюдается один широкий сигнал с центром при 1264 м.д., типичный для фрагмента $\{Se^{IV}O_3\}$, однако неинформативный для анализа поведения и идентификации форм в растворе. После обогащения реакционной смеси анионами $[(Se^{IV}W^{VI}_xV^V_{9-x}O_{33})_2(W^{VI}O(H_2O))(VO)_m]^{n-}$ мы наблюдаем два сигнала в ^{77}Se ЯМР-спектре при 1408 и 1250 м.д.

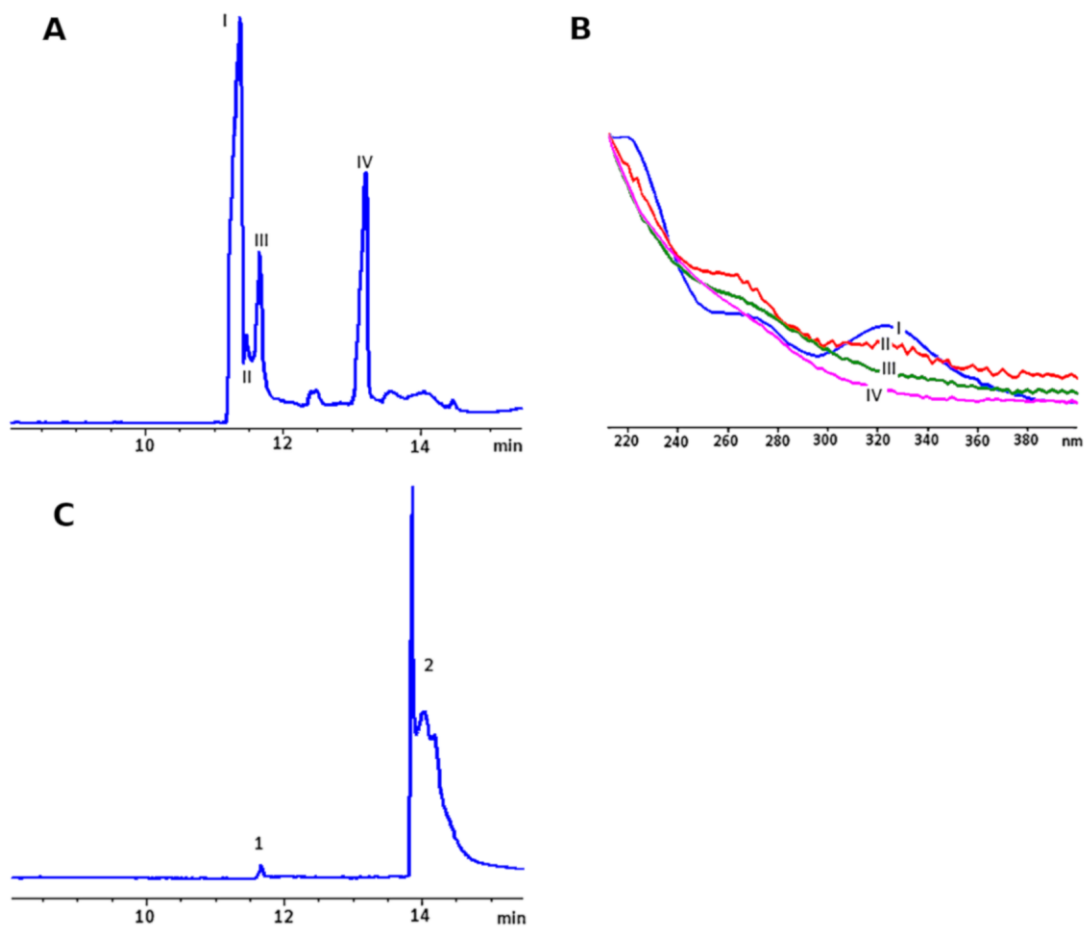


Рис 82. А - Электрофореграмма раствора Na_2WO_4 .

Пики I–IV соответствуют различным поливольфраматам. Условия разделения: кварцевый капилляр ($L_{\text{eff}} = 52$ см), малонатный буфер (0,1 М, $\text{pH} = 2.8$), $U = -15\text{kV}$, $\lambda = 250$ нм, пневматический ввод (30 тбар-10 с); В – UV-VIS спектры для пиков I-IV записаны в on-line режиме; С – электрофореграмма свежеприготовленного раствора ванадата, вольфрамата и селенита, полученная в тех же условиях.

Для того, чтобы получить более полное представление о химических превращениях в системе W / V / Se, был применён метод капиллярного электрофореза (КЭ). Первоначально был изучен раствор чистого Na_2WO_4 в малонатном буфере (0,1 М, $\text{pH} 2,8$) для идентификации изополивольфраматов, присутствующих в таких растворах (рис. 82А). Были обнаружены четыре различных формы, которые были идентифицированы по ЭСП как I – $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$, II – $\alpha\text{-}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, III – $\beta\text{-}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ и IV - так называемый ψ -метавольфрамат $[\text{H}_7\text{W}_{11}\text{O}_{40}]^{7-}$. (рис. 82В). Анализ свежеприготовленного раствора W / V / Se (мольное соотношение 16: 3: 1) методом КЭ (рис. 82С) демонстрирует присутствие $\beta\text{-}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ (обозначен как 1) и группы слабо разрешённых пиков (обозначенных как 2), соответствующих формам, которые поглощают при 400-450 нм (рис. 83В).

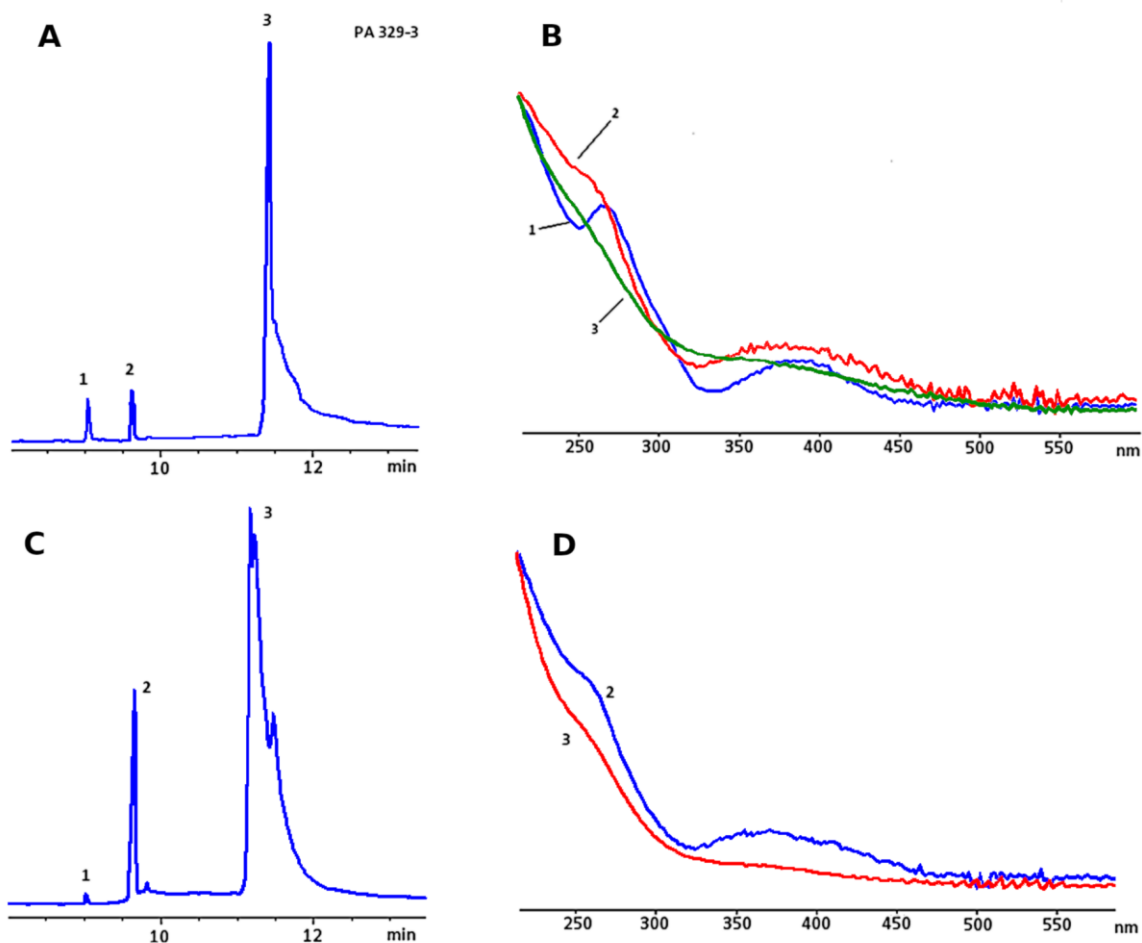


Рис. 83. **A:** Электрофореграмма реакционного раствора, оставленного на две недели (*те же условия*); **B** – UV-VIS спектры пиков 1-3 (для A), полученные в on-line режиме; **C** – Электрофореграмма реакционного раствора, оставленного на месяц (10^{-3} M); **D** – UV-VIS спектры пиков 1-3 (для C) в on-line режиме.

Такое поведение характерно для ионов с близкими зарядами и гидродинамическими радиусами. Из препаративных данных мы заключили, что эта группа пиков относится к смеси комплексов сэндвичевого типа $[(\text{Se}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{VI}}\text{V}^{\text{V}}_{9-x}\text{O}_{33})_2(\text{W}^{\text{VI}}\text{O}(\text{H}_2\text{O}))(\text{VO})_m]^{n-}$ с различными x , поскольку все поливольфраматы имеют отчётливо разные времена миграции и ни один из изо-поливольфраматов, образовавшихся в той же среде, не поглощает свет при длине волны ≥ 400 нм (рис. 83B). Электрофореграммы реакционного раствора, оставленного на две недели при комнатной температуре, показывают три сигнала (рис. 83A).

Основной сигнал (3) по-прежнему соответствует смеси гетерополианионов $[(\text{Se}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{VI}}\text{V}^{\text{V}}_{9-x}\text{O}_{33})_2(\text{W}^{\text{VI}}\text{O}(\text{H}_2\text{O}))(\text{VO})_m]^{n-}$ с различными отношениями W / V , но они имеют более короткое время удерживания, чем первоначальные продукты реакции. Логично, что ПОМ с более высоким содержанием W^{VI} будут двигаться быстрее из-за уменьшения отрица-

тельного заряда. Поэтому мы предполагаем, что со временем они обедняются V и обогащаются W. Слабые пики 1 и 2 отвечают подвижным компактным анионам типа Линдквиста $[W^{\text{VI}}_xV^{\text{V}}_{6-x}O_{19}]^{n-}$. Для их идентификации были использованы электронные спектры поглощения. По литературным данным, в CH_3CN для $(Bu_4N)_3[W^{\text{VI}}_5V^{\text{V}}O_{19}]$ в ЭСП характерны полосы 217, 265 и 391 нм, а для $(Bu_4N)_3Na[W^{\text{VI}}_4V^{\text{V}}_2O_{19}]$ - 209, 233 и 366 нм [358]. Соответственно, пик 1 был отнесен к $[W^{\text{VI}}_5V^{\text{V}}O_{19}]^{3-}$ ПОМ, а пик 2 - к $[W^{\text{VI}}_4V^{\text{V}}_2O_{19}]^{4-}$, что согласуется с правилом, согласно которому увеличение отрицательного заряда ПОМ с аналогичными гидродинамическими радиусами увеличивает время удерживания на электрофореграмме. Анализ этого же раствора через один месяц (рис. 83С) показывает небольшое увеличение интенсивности пика 2 ($[W^{\text{VI}}_4V^{\text{V}}_2O_{19}]^{4-}$). Однако через три месяца пики, соответствующие $[(Se^{\text{IV}}W^{\text{VI}}_xV^{\text{V}}_{9-x}O_{33})_2(W^{\text{VI}}O(H_2O))(VO)_m]^{n-}$, практически исчезают, а пик $[W^{\text{VI}}_5V^{\text{V}}O_{19}]^{3-}$ (пик 1) становится доминирующим. Электрофореграмма также содержит сигналы от форм, которые не поглощают при 400-450 нм (пики 3 - 5 на рис. 84). Пик 3, вероятно, соответствует ψ -метавольфрамату $[H_7W_{11}O_{40}]^{7-}$, что указывает на появление свободного вольфрамата в растворе.

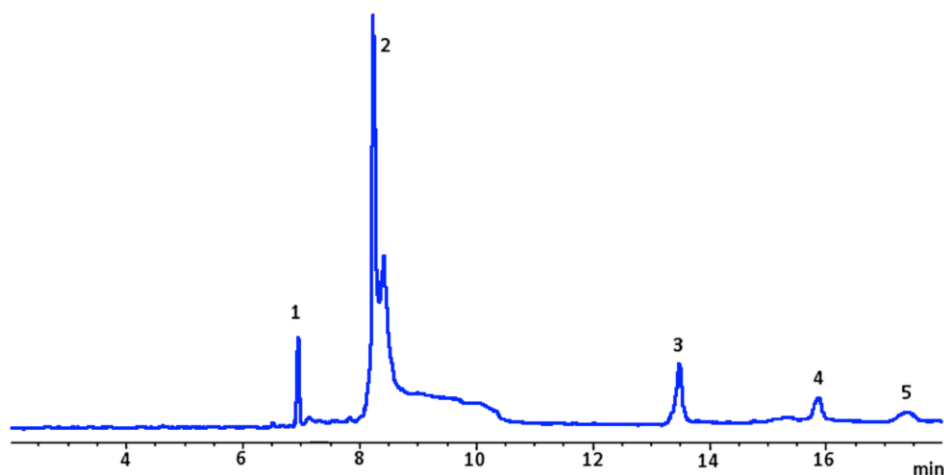


Рис. 84. Электрофореграмма реакционного раствора, оставленного на три месяца.

Условия разделения приведены в подписи к рис. 82.

Т а б л и ц а 25

Величины электрофоретических подвижностей, радиусы гидратированных частиц и соотношения радиусов для пиков 1, 2 и 3 (Рис. 83А).

Номер пика	Электрофоретическая подвижность, $m^2/V \cdot s$	Радиус гидратированной частицы, Å	Сравнение радиусов (r_1/r_1)
1	$2,58 \cdot 10^{-8}$	6,60	1,00
2	$2,42 \cdot 10^{-8}$	7,02	1,06
3	$2,04 \cdot 10^{-8}$	8,35	1,26

Чтобы подтвердить правильность отнесения пиков на графиках КЭ на основе данных ЭСП для каждого продукта (рис. 83А), были рассчитаны значения электрофоретических подвижностей и радиусы гидратированных частиц (табл. 25). Оценка проводилась на основе зарядов, полученных из данных ESI-MS, а вязкость электролита принималась равной вязкости воды (10^{-3} Па·с). Гидродинамические радиусы рассчитывались на основе экспериментальных времен миграции (t_i) с поправкой на скорость электроосмотического потока, полной длины капилляра (L_Σ), эффективной длины капилляра (длина от входа капилляра до детектора окно, L_{eff}) и напряжения (U). Эти оценки показали, что радиус гидратированной частицы, соответствующий пику 3, на 30% больше, чем для 1 или 2, которые имеют приблизительно равные радиусы. По сравнению с расчётными радиусами анионов из структурных данных, которые равны соответственно 4,5 и 7 Å, гидратированные радиусы, как правило, выше. Исходя из этих расчётов, пик 3 действительно соответствует $[(\text{Se}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{VI}}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_{33})_2(\text{W}^{\text{VI}}\text{O}(\text{H}_2\text{O}))(\text{VO})_m]^{n-}$, а пики 1 и 2 отвечают смешанным анионам типа Линдквиста.

Кристаллическая структура $(\text{NMe}_4)_{4,83}[(\text{SeW}_{4,57}\text{V}_{4,43}\text{O}_{33})_2(\text{W}(\text{O})(\text{H}_2\text{O}))(\text{VO})_{2,6}] \cdot 10,57\text{H}_2\text{O}$ (49), выделенного из реакционного раствора посредством добавления NMe_4Br , представляет собой твёрдый раствор на основе анионов $[(\text{Se}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{VI}}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_{33})_2(\text{W}^{\text{VI}}\text{O}(\text{H}_2\text{O}))(\text{VO})_m]^{n-}$ со средним атомным отношением $\text{W} / \text{V} = 4,57 / 4,43$. Два фрагмента $[\text{SeW}^{\text{VI}}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_{33}]$ координируются одной группой $\{\text{W}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})\}^{4+}$ и двумя или тремя группами $\{\text{V}=\text{O}\}^{3+}$ (рис. 85) через терминальные атомы кислорода. Позиции металлов в псевдотрилакунарных лигандах $\{\text{Se}^{\text{IV}}\text{M}_9\text{O}_{33}\}$ являются смешанными по V^{V} и W^{VI} , тогда как в экваториальных поясах позиции металла в $\{\text{W}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})\}^{4+}$ и $\{\text{V}=\text{O}\}^{3+}$ заняты исключительно W и V соответственно. Причём позиция $\{\text{W}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})\}^{4+}$ упорядочена, а позиции ванадилных групп разупорядочены таким образом, что можно предложить два типа ПОМ, сосуществующих в структуре: первый содержит три группы $\{\text{V}=\text{O}\}^{3+}$ (60%) (тип $\{\text{Se}_2\text{M}_{22}\}$), а второй - с двумя периферийными группами $\{\text{V}=\text{O}\}^{3+}$ (40%) (тип $\{\text{Se}_2\text{M}_{21}\}$), которые сокристаллизуются вместе из-за незначительной разницы в их геометрии. Катионы Me_4N^+ и сольватные молекулы воды лишь частично занимают свои позиции (всего 4,85 катионов на единицу формулы). Если бы все катионные позиции были полностью заняты, наличие шести катионов потребовало бы перераспределение соотношения V / W в сторону ванадия. Длины связей на упорядоченных единицах составляют 1,68(3) Å для $\text{W} = \text{O}$ и 2,28 (2) Å для $\text{W}-\text{H}_2\text{O}$; 1,52(4)-1,58(2) Å для $\text{V} = \text{O}$ и 1,774(17)-1,97(2) Å для $\text{V}-\text{O}$. Усредненные расстояния для $(\text{W} / \text{V}) = \text{O}$ составляют 1,63(2) - 1,68(2) Å и 1,82(2) - 1,95(2) Å для $(\text{W} / \text{V}) - \text{O}$. В кристаллической структуре анионы лежат на оси второго порядка, проходящей через $\text{V}=\text{O}$ и $\text{W}=\text{O}$ группы в центральном поясе аниона.

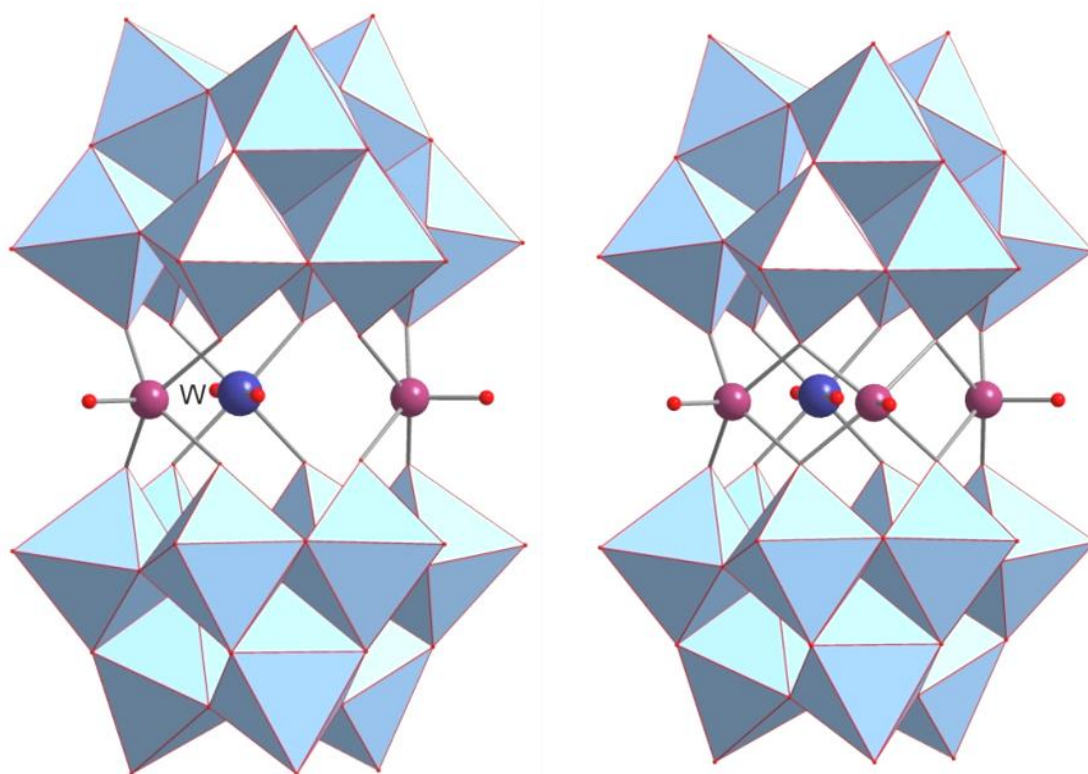


Рис. 85. Сокристаллизующиеся анионы $[(\text{Se}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{VI}}_x\text{V}^{\text{V}}_{9-x}\text{O}_{33})_2(\text{W}^{\text{VI}}\text{O}(\text{H}_2\text{O}))(\text{VO})_m]^{n-}$, где $m=2$ (40%, *слева*) и 3 (60%, *справа*) в кристаллической структуре комплекса **49**.

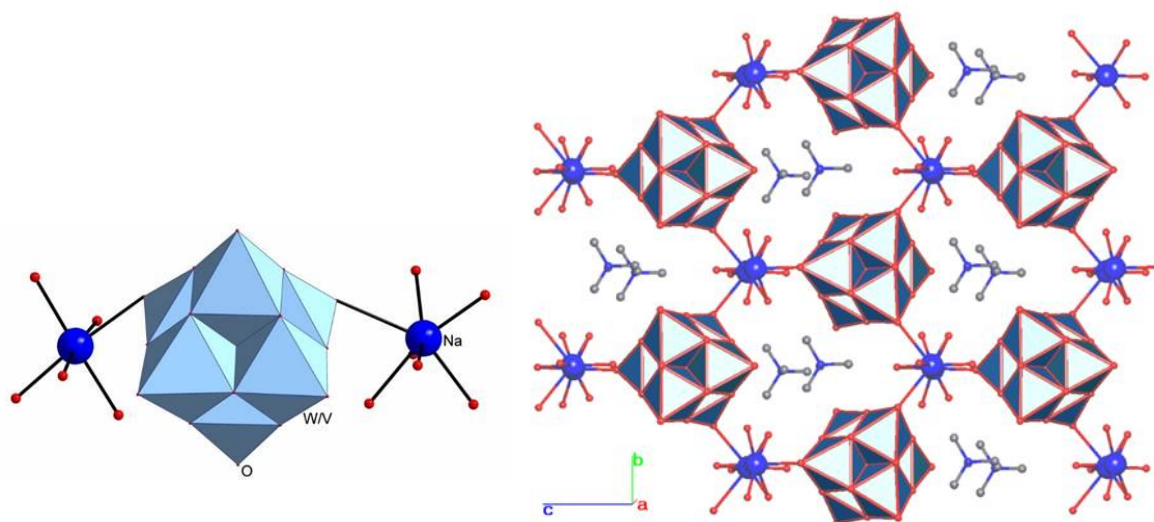


Рис. 86. Два типа катионов натрия в кристаллической структуре $(\text{NMe}_4)_2\text{Na}_2[\text{W}^{\text{VI}}_4\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_{19}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Два кристаллографически независимых положения атомов V в центральном поясе полианионов имеют разные заселённости позиций.

Применение масс-спектрометрии (ESI-MS) для характеристики $[(\text{Se}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{VI}}\text{V}^{\text{V}}_{9-x}\text{O}_{33})_2(\text{W}^{\text{VI}}\text{O}(\text{H}_2\text{O}))(\text{VO})_m]^{n-}$ оказалось особенно полезным для установления состава обоих $\{\text{SeW}_9\text{O}_{33}\}$ лигандов, и для уточнения содержания W и V в центральном поясе. Из-за склонности высокозаряженных анионов ПОМ давать аддукты как с H^+ , так и другими катионами, присутствующими в смеси, что усложняет и без того сложные масс-спектры, к анализируемым смесям было добавлено небольшое количество муравьиной кислоты для подавления конкурентного аддуктообразования с катионами и упрощения масс-спектров. Это имело решающее значение для однозначной идентификации индивидуальных $[(\text{Se}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{VI}}\text{V}^{\text{V}}_{9-x}\text{O}_{33})_2(\text{W}^{\text{VI}}\text{O}(\text{H}_2\text{O}))(\text{VO})_m]^{n-}$. Анионы, содержащие смешанные гетерополивольфраматные фрагменты $\{\text{SeW}_{9-x}\text{V}_x\text{O}_{33}\}$ и центральный пояс $\{\text{WO}(\text{VO})_3\}$ проявляются в виде серии пиков в диапазоне m/z 1850-2100. Наличие молекулы воды от фрагмента $\{\text{W}^{\text{VI}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})\}$ в центральном поясе не наблюдается в условиях ESI, скорее всего, потому что она слабо связана с атомом вольфрама. Формы с центральным $\{\text{WO}(\text{VO})_2\}$ поясом более заряжены, чем с поясом $\{\text{WO}(\text{VO})_3\}$, поэтому они наблюдались в масс-спектре в качестве аддуктов с K^+ и перекрывались с доминирующими пиками. Например, формы, идентифицированные как $[(\text{Se}_2\text{W}_{11}\text{V}_7\text{O}_{66})\{\text{WO}(\text{VO})_2\} + 11\text{H} + 2\text{K}]^{2-}$ (m/z 2008,2) и $[(\text{Se}_2\text{W}_{10}\text{V}_8\text{O}_{66})\{\text{WO}(\text{VO})_2\} + 10\text{H} + 2\text{K}]^{2-}$ (m/z 1941,2) перекрывались с доминирующими пиками, соответствующими $[(\text{Se}_2\text{W}_{11}\text{V}_7\text{O}_{66})\{\text{WO}(\text{VO})_3\} + 10\text{H}]^{2-}$ и $[(\text{Se}_2\text{W}_{10}\text{V}_8\text{O}_{66})\{\text{WO}(\text{VO})_3\} + 9\text{H}]^{2-}$ анионам с центральным $\{\text{WO}(\text{VO})_3\}$ поясом при m/z 2000,7 и 1935,3 соответственно. Таким образом, в твёрдой фазе, содержащей $[(\text{Se}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{VI}}\text{V}^{\text{V}}_{9-x}\text{O}_{33})_2(\text{W}^{\text{VI}}\text{O}(\text{H}_2\text{O}))(\text{VO})_m]^{n-}$ во-первых, отмечается более высокое содержание ПОМ с центральным поясом $\{\text{WO}(\text{VO})_3\}$, чем $\{\text{WO}(\text{VO})_2\}$ и, во-вторых, содержание V в $\{\text{SeW}_{9-x}\text{V}_x\text{O}_{33}\}$ охватывает значения $x = 3, 4$ и 5 , что разумно согласуется с интерпретацией кристаллической структуры **49**. Итак, можно заключить, что в его кристаллической структуре присутствует твёрдый раствор нескольких аналогично построенных ПОМ, где одна $\{\text{WO}\}^{4+}$ и две, максимум- три единицы $\{\text{VO}\}^{3+}$ координируют два псевдотрилакунарных лиганда $[\text{SeW}_{9-x}\text{V}_x\text{O}_{33}]^{n-}$, каждый из которых может присутствовать в виде $[\text{SeW}_6\text{V}_3\text{O}_{33}]^{11-}$, $[\text{SeW}_5\text{V}_4\text{O}_{33}]^{12-}$ или $[\text{SeW}_4\text{V}_5\text{O}_{33}]^{13-}$. Это означает, что исходный $[\text{SeW}_9\text{O}_{33}]^{8-}$ анион позволяет заместить до пяти атомов вольфрама на ванадий без существенных изменений геометрии. Формы с более высоким содержанием ванадия должны быть по своей природе менее устойчивыми из-за накопления слишком высокого отрицательного заряда.

После отделения кристаллического продукта из маточного раствора происходит образование жёлтых призматических кристаллов состава $(\text{NMe}_4)_2\text{Na}_2[\text{W}^{\text{VI}}_4\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_{19}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**48**), содержащих анионы Линдквиста $[\text{W}^{\text{VI}}_4\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_{19}]^{4-}$, где все позиции металла статистически заняты W^{VI} и V^{V} . Баланс заряда определяется наличием четырёх хорошо различимых противоионов на один полиоксометаллат, а анализ с помощью ESI-MS подтверждает наличие $[\text{W}^{\text{VI}}_4\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_{19}]^{4-}$. Таким образом исключается альтернативная интерпретация кристаллической структуры как твёрдого раствора ионов с различным содержанием W / V. В кристаллической структуре наблюдается лишь смесь позиционных изомеров (цис- и транс, по расположению ионов ванадия по вершинам октаэдра M_6) аниона $[\text{W}^{\text{VI}}_4\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_{19}]^{4-}$. Из-за такого разупорядочения длины связей M-O усредняются между W-O и V-O (1,645(12)-1,710(11) Å), M- μ_2 -O варьируются в диапазоне 1,881(7) - 1,935(7) Å. Центральный атом кислорода образует связи M- μ_3 -O в диапазоне 2,277(8) - 2,308(8) Å. Два катиона натрия координируют терминальные атомы кислорода аниона (рис. 86). Катион Na^+ с КЧ 6 образует более короткую связь Na-O 2,571(13) Å, а катион с КЧ = 7 более длинную, 2,831(13) Å. Остальные координационные места Na^+ заняты молекулами воды (Na-O 2,29(2) - 2,507(18) Å). Анионы $[\text{W}^{\text{VI}}_4\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_{19}]^{4-}$ и катионные димеры $\{\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\}^{2+}$ образуют шестиугольные плоские слои. Межслоевое пространство занято катионами TMA^+ и молекулами кристаллизационной воды.

Таким образом, исследования системы $\text{WO}_4^{2-} / \text{VO}_3^- / \text{SeO}_3^{2-}$ в кислых водных растворах методами ESI-MS, капиллярного электрофореза, ЭСП и ЯМР показывают сложную динамику, которая включает в себя самосборку трилакунарных фрагментов $[\text{SeW}_{9-x}\text{V}_x\text{O}_{33}]^{n-}$ с высоким содержанием ванадия ($x \geq 5$). Их эволюция в растворе включает образование анионов сэндвичевого типа путём координации $\{\text{WO}\}^{4+}$ и $\{\text{VO}\}^{3+}$ групп. Эти анионы достаточно устойчивы и могут быть выделены. В течение больших периодов времени они распадаются, образуя смесь $[\text{W}_5\text{VO}_{19}]^{3-}$ и $[\text{W}_4\text{V}_2\text{O}_{19}]^{4-}$. В системе $\text{WO}_4^{2-} / \text{VO}_3^- / \text{SeO}_3^{2-}$ при pH 2 не наблюдается доминирующего образования крупных гетерометаллических ПОМ, как это происходит в системе $\text{WO}_4^{2-} / \text{SeO}_3^{2-}$ [36]. В системе $\text{MoO}_4^{2-} / \text{VO}_3^- / \text{SeO}_3^{2-}$ при pH 0,5-2 была выделена серия комплексов [356], в которых присутствует $\{\text{SeM}_9\text{O}_{33}\}$ строительный блок, однако их сочетание в $\{\text{Se}_2\text{M}_{21}\}$ или $\{\text{Se}_2\text{M}_{22}\}$ не происходит, а образуются более сложные структуры. В нашем случае продуктами оказались смешанные анионы Линдквиста и анионы $[(\text{Se}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{VI}}_x\text{V}^{\text{V}}_{9-x}\text{O}_{33})_2(\text{W}^{\text{VI}}\text{O}(\text{H}_2\text{O}))(\text{VO})_m]^{n-}$.

6.2. Оксалатные комплексы ниобия и фотохимия

Химия Nb^{V} в водных растворах с pH меньшим 7, необходимым для получения смешанных ПОМ, очень ограничена, что является главным отличием химии ванадия от химии ниобия и тантала. Поскольку в качестве источника ниобия для введения в ПОМ можно использовать комплексы ниобия с органическими лигандами или пероксокомплексы ниобия, это вызвало наш интерес к характеристике комплексов ниобия с органическими лигандами для этих целей. В работах начала XX века описаны водорастворимые комплексы ниобия и тантала с винной и лимонной кислотами, состав которых определен по данным элементного анализа [359–361]. Имеется довольно большая серия статей о комплексах ниобия и тантала с оксалат-анионом; выделить комплексы с определенной структурой удалось только для ниобия [362]. Как Nb^{IV} , так и Nb^{V} образуют оксалатные комплексы. Сообщалось о структурах оксалатных комплексов Nb^{IV} : $\text{K}_4[\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2[\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [363]. Для Nb^{V} характерно образование трисоксалатооксо-ниобата(V), $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ [364–366], однако коммерчески доступным продуктом является комплекс с двумя координированными оксалатными лигандами $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, [362]. В водном растворе $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ находится в равновесии с трисоксалатным комплексом $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ [367]. Соли $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ с протонированными N-гетероциклическими катионами были нами получены при добавлении стехиометрических количеств bpu, phen или 2-NH₂-py в водный раствор Nb-Ox. Добавление органических катионов смещает это равновесие в сторону образования $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ из-за плохой растворимости солей с протонированными N-гетероциклическими катионами. Кристаллические структуры комплексов $(\text{bpuH}_2)(\text{bpuH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{phenH})_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $(2\text{-NH}_2\text{-pyH})_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были определены методом РСА. Во всех случаях атом Nb в $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ имеет пентагонально-бипирамидальное координационное окружение (КЧ 7), которое включает три асимметрично координированных оксалатных лиганда ($d(\text{Nb}-\text{O}) = 2,110(2) - 2,206(2) \text{ \AA}$) и терминальный оксолиганд ($d(\text{Nb} = \text{O}) = 1,719(2) - 1,730(2) \text{ \AA}$). $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ анион (рис. 87) образует сильные водородные связи с молекулами воды и катионами, что объясняет низкую растворимость и лёгкую кристаллизацию таких комплексов. Попытки использовать виологены, которые не имеют доноров водородной связи, в качестве катионов не привели к выделению соответствующих комплексов.

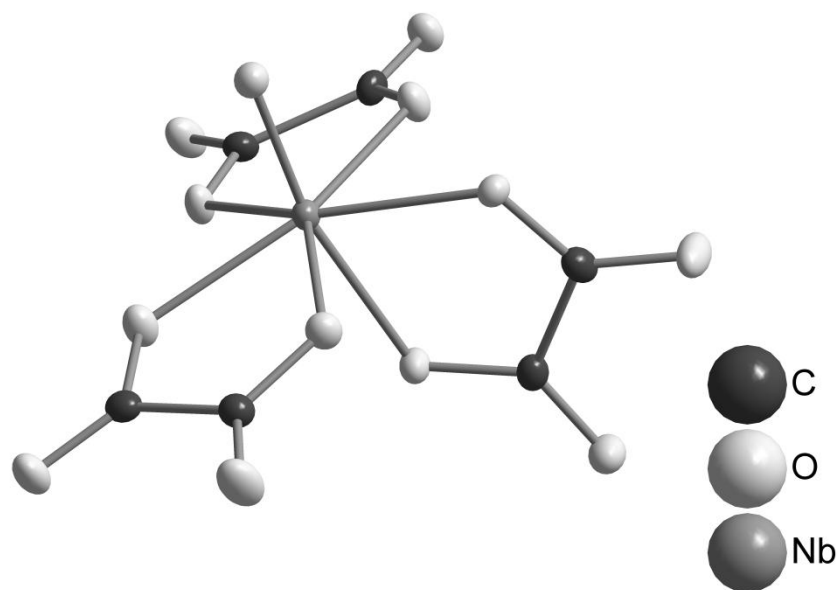


Рис. 87. Строение аниона $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

В структуре $(\text{bpyH}_2)(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**50**) позиции трёх протонов, необходимых для компенсации заряда аниона, были найдены непосредственно по данным РСА вблизи атомов азота bpy . Эти протоны участвуют в образовании водородной связи между катионами bpyH^+ и оксалатными лигандами комплексного аниона. Такие протоны могут перемещаться между катионами и оксалат-анионами в твёрдой фазе. Кристаллическая упаковка $(\text{bpyH}_2)(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является хиральной из-за образования хиральных цепочек, содержащих как bpyH^+ катионы, так и анионы, связанные через водородные связи. Такие ансамбли ориентированы вдоль кристаллографического направления $[100]$ в кристаллической структуре.

В структуре комплекса $(\text{phenH})_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**51**) все катионы фенантролина монопротонированы. Только один phenH^+ катион участвует в образовании слабой ($d(\text{O4} \dots \text{N6}) = 2,81(1) \text{ \AA}$) водородной связи с оксалатным лигандом $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ аниона. Другие катионы связаны только с молекулами воды. Катионы phenH^+ участвуют в π - π стекинг взаимодействиях (около $3,4 \text{ \AA}$), образуя бесконечные столбчатые структуры.

В кристаллической структуре $(2\text{-NH}_2\text{-pyH})_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**52**) наблюдается селективное протонирование только атомов азота пиридинового кольца, а NH_2 группы участвуют только в образовании водородных связей. Это согласуется с относительной основностью соответствующих атомов азота. Оксалатные лиганды образуют различные Н-связи с катионами и молекулами кристаллизационной воды. При этом один оксалатный лиганд связан только с

пиридиниевыми протонами двух катионов, второй образует водородные связи с двумя молекулами воды и двумя аминогруппами. Третий оксалат образует контакты с тремя NH_2 группами и одной молекулой воды. Катионы аминопиридиния в кристаллической структуре образуют трёхмолекулярные ассоциаты, связанные π - π взаимодействиями (около 3,5 Å). Эти агрегаты располагаются вдоль [001] кристаллографического направления.

Концентрационно зависимые спектры поглощения комплекса $(\text{bpyH}_2)(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах показывают выполнение закона Бера при $C \leq 3 \cdot 10^{-5}$ М; увеличение концентрации приводит к явным изменениям спектральной формы и отклонениям от закона Бера. При низких концентрациях спектр проявляет широкую полосу с максимумом при 239 нм ($\epsilon = 39900 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) и плечо при 268 нм ($\epsilon = 18500 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Таким образом, реальный спектр представляет собой суперпозицию спектров двух форм - bpyH^+ (которая находится в равновесии с bpy , $pK_a = 5,25$ [368]) и $[\text{NbO}(\text{Ox})_3]^{3-}$. Отклонение от закона Бера, вероятно, объясняется равновесием между bpy , bpyH^+ и bpyH_2^{2+} , образованием димеров bpyH^+ или более крупных ассоциатов, переносом протонов от bpyH^+ на оксалатный лиганд или, в конечном итоге, образованием $\{(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{Ox})_3]\}^{2-}$ пар. УФ-спектр $[\text{NbO}(\text{Ox})_3]^{3-}$ в водных растворах был получен разложением наблюдаемого спектра при концентрации комплекса ниже $3 \cdot 10^{-5}$ М, когда закон Бера соблюдается (спектр bpy был взят из литературных данных [369]). Полученный спектр содержит интенсивную полосу при 221 нм и плечо около 234 нм, оба соответствуют LMCT от Ox^{2-} на $d^0\text{-Nb}^{5+}$. DFT расчёты электронного спектра поглощения $(\text{bpyH}_2)(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дают единую узкую полосу при $\lambda_{\text{abs}} = 256$ нм. Рассчитанный переход включает в себя возбуждения, главным образом локализованные на катионах bpyH^+ , с небольшим вкладом возбуждений, локализованных на оксалатных лигандах. Поэтому мы имеем удовлетворительное соответствие между экспериментальным спектром в водных растворах и рассчитанным спектром в газовой фазе. Хвост полосы LMCT, простирающийся до ближней ультрафиолетовой области спектра, отвечает за фотохимическую активность $(\text{bpyH}_2)(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в твёрдой фазе.

Хотя материалы на основе оксида ниобия и полиниобатов являются эффективными фотокаталитическими системами [370–373], фотохимический потенциал оксалатных комплексов ниобия остается неисследованным. Мы нашли, что облучение водных растворов $(\text{bpyH}_2)(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 282 нм приводит к медленной фотодеградации комплекса. Отсутствие изобестических точек свидетельствует о независимых фотохимических процессах для катиона bpyH^+ и $[\text{NbO}(\text{Ox})_3]^{3-}$ с сопоставимыми квантовыми выходами. Фотохимия водного раствора bpy (равновесие с bpyH^+) довольно сложна, в экспериментах с вре-

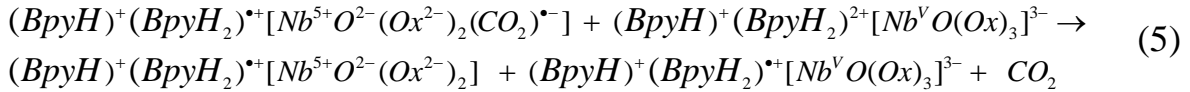
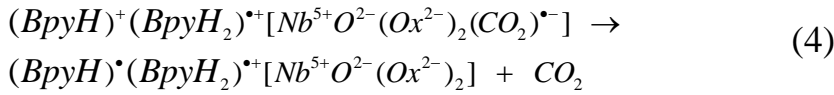
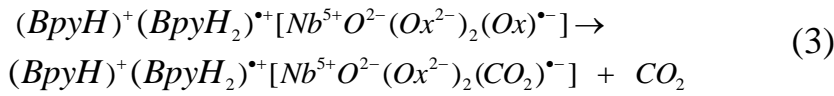
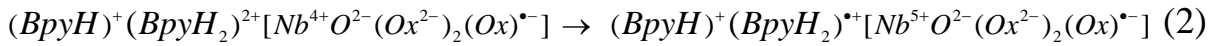
менным разрешением были обнаружены триплетное состояние и несколько типов свободных радикалов [374–376]. Для комплекса $[\text{NbO}(\text{Ox})_3]^{3-}$ можно было ожидать присутствия фоторедокс процессов, начинающихся с внутрисферного электронного переноса от Ox^{2-} к Nb^{5+} , типичного для оксалатных комплексов других переходных металлов (например, фотохимия ферриоксалата [377–379]).

Поликристаллический порошок **50** оказался светочувствительным. Воздействие ближнего ультрафиолетового излучения приводит к появлению тёмно-синей окраски, наблюдение за этим процессом проводилось посредством изучения спектров диффузного отражения (ДО, функция Кубелка-Мунка). При коротком времени облучения (несколько секунд), окраска исчезла почти полностью через пару часов. После этого термического обесцвечивания можно было восстановить окраску путём повторного облучения, при этом видимой фотодеградации не наблюдалось (согласно спектрам ДО). Поэтому в твёрдом состоянии **50** ведёт себя как фотохромная система Т-типа (с тепловой обратной реакцией) [380]. В водном растворе фотохромизм не проявлялся. Появление окраски комплекса $(\text{bpyH}_2)(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сопровождается появлением сигнала в спектре ЭПР. Спектр ЭПР представляет собой одну линию с полушириной 10 Гс (узкий светоиндуцированный сигнал от кварца также появляется в результате облучения кварцевой ампулы). Сигнал ЭПР исчезает как в темноте, так и после облучения видимым светом ("световой отжиг"). Появление и исчезновение сигнала в ЭПР коррелируют с появлением и исчезновением синей окраски. Кинетическое поведение синей окраски и сигнала ЭПР в темноте довольно сложно и зависит от времени облучения. Сигнал ЭПР может быть восстановлен путем УФ-облучения. Таким образом, $(\text{bpyH}_2)(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ демонстрирует фотохромное поведение Т и Р-типа, когда возможны как термические, так и фотохимические изменения. В дополнение к методам ДО и ЭПР регистрировались ИК-спектры УФ-облучённых образцов. Единственным ИК-детектируемым эффектом после облучения было увеличение интенсивности полосы, относящейся к свободной полосе CO_2 , при этом заметных объёмных структурных изменений не наблюдалось, что, вероятно, объясняется низкой чувствительностью ИК-метода к поверхностным реакциям.

Для комплекса $(\text{phenH})_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ также наблюдалось появление окраски при облучении. После длительного (десять минут) облучения был зафиксирован очень слабый синглетный сигнал ЭПР с полушириной 13 Гс. В случае комплекса **52** не было обнаружено светоиндуцированной окраски или сигнала в спектре ЭПР. Следовательно, фотохимические свойства этих комплексов сильно зависят от типа противоиона. По нашим данным ответственным за окраску и сигнал ЭПР в **50** является катион-радикал bpyH_2^{2+} , а именно $\text{bpyH}_2^{\bullet+}$.

Известно, что виологены, самым простым из которых является сам bpyH_2^{2+} , образуют очень стабильные катион-радикалы с синей окраской [381]. Наиболее распространённым является метилвиологен (MV^{2+}), который рассматривается как органическая фотохромная система из-за обратимых окислительно-восстановительных реакций [382]. Твердофазное восстановление MV^{2+} до $\text{MV}^{\bullet+}$ при термолизе или фотолизе хорошо известно [383]. Спектры ЭПР катион-радикалов виологенов в растворах демонстрируют типичное сверхтонкое расщепление (HFS) [382,383]. В поликристаллическом состоянии HFS усредняется из-за случайной ориентации кристаллов, а ЭПР спектры проявляются как одиночные линии с шириной линии около 10 Гс [384]. Отметим, что спектр ЭПР, наблюдаемый для $(\text{bpyH}_2)(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, не может быть отнесён к оксалат анион-радикалу, который показывает очень узкий сигнал в ЭПР (уже, чем 1 Гс [385]). Кроме того, анизотропный спектр CO_2^- радикала [386] также не был обнаружен.

Механизм образования $\text{bpyH}_2^{\bullet+}$ в процессе фотолиза $(\text{bpyH}_2)(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не является очевидным. Возможность прямого фотоиндуцированного переноса электрона на координированный оксалат-анион с катиона бипиридиния была проверена путём фотолиза твёрдого оксалата бипиридиния (**53**). Никакого окрашивания комплекса при этом не было обнаружено. Отсутствие фотохимии в этом случае можно объяснить отсутствием полос поглощения, соответствующих переносу заряда от bpyH_2^{2+} к $[\text{NbO}(\text{Ox})_3]^{3-}$. Таким образом, полоса ЛМСТ необходима для начала фотохимической реакции. Поэтому первичный процесс переноса электрона от оксалата на Nb^{5+} (1) (поглощение света, перенос возбуждения на анион, расщепление $\text{Nb}=\text{O}$ π -связи) сопровождается вторичным переносом электрона от Nb^{4+} на bpyH_2^{2+} (2). Созданная таким образом "бирадикальная" пара $(\text{bpyH})^+(\text{bpyH}_2^{\bullet+})[\text{Nb}^{5+}\text{O}^{2-}(\text{Ox}^{2-})_2(\text{Ox}^{\bullet-})]$, если она достаточно стабильна, может быть формой, ответственной за окраску. Тем не менее, она не может быть той же самой формой, которая была обнаружена с помощью ЭПР-спектроскопии, поскольку ни характерного узкого сигнала $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet}$ [385], ни анизотропного спектра CO_2^- [386] не было обнаружено. Можно предположить, что после быстрого декарбоксилирования оксалатного радикала (3), полученный CO_2^- восстанавливается либо bpyH^+ (4, или дальнейшее восстановление $\text{bpyH}_2^{\bullet+}$), либо бипиридином (5), обеспечивая перенос свободной валентности. Этот процесс может сопровождаться миграцией bpyH^+ с образованием $(\text{bpyH}_2^{\bullet+})[\text{Nb}^{5+}\text{O}^{2-}(\text{Ox}^{2-})_2]^-$ и $(\text{bpyH})_2^+(\text{bpyH}_2^{\bullet+})[\text{Nb}^{5+}\text{O}^{2-}(\text{Ox}^{2-})_3]^{3-}$. Другая возможность - простой перенос протона, при котором bpy остаётся в непосредственной близости от $(\text{bpyH}_2^{\bullet+})[\text{Nb}^{5+}\text{O}^{2-}(\text{Ox}^{2-})_2]^-$ с образованием $(\text{bpyH}_2)^{2+}(\text{bpyH}_2^{\bullet+})[\text{Nb}^{5+}\text{O}^{2-}(\text{Ox}^{2-})_3]^{3-}$. В случае метилвиологена восстановление MV^{2+} CO_2^- радикалом в водных растворах является диффузионно контролируемым процессом [387].



Вероятно, обе формы $(bpyH_2)^{\bullet+}[Nb^{5+}O^{2-}(Ox^{2-})_2]^-$ и $(bpyH)_2^+(bpyH_2)^{\bullet+}[Nb^{5+}O^{2-}(Ox^{2-})_3]^{3-}$ могут отвечать за окраску и спектр ЭПР. Альтернативный путь реакции может быть представлен окислением $CO_2^{\bullet-}$ с помощью O_2 с образованием супероксидного радикала $O_2^{\bullet-}$ (в водных растворах эта реакция достаточно быстрая, её константа скорости на порядок меньше констант скорости диффузионно-контролируемых реакций [388]). Обратимость фотовосстановления **50**, таким образом, может быть объяснена повторным окислением $bpyH_2^{\bullet+}$ кислородом воздуха. Восстановление первоначальных зарядов делает систему готовой к следующему циклу окрашивание/обесцвечивание, несмотря на возможные изменения в структуре комплекса, вызванные необратимым разрушением оксалата. По-видимому, ограниченная проницаемость кристаллов к атмосферному кислороду является причиной сложной кинетики обратной реакции, которую изучали с помощью ДО и ЭПР. Основным результатом этих кинетических измерений является то, что характерное время жизни активных центров зависит от времени жизни облучения. Более длительное время облучения приводит к более глубокому перемещению активных центров внутри кристаллов и, по логике, к более длительному характерному времени жизни. По данным ДО кинетика обратной реакции после короткого облучения описывается эмпирическим уравнением Котрауша-Уильямса-Вота (KWW) [389].

$$c(t) = c_0 \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right] \quad (6)$$

где τ - усредненное характеристическое время процесса, а параметр β находится в диапазоне от 0 до 1 [390]. Уравнение KWW часто используется для описания кинетики процессов в твёрдой фазе, где существует распределение констант скорости для отдельных молекул и, как правило, значения β составляют около 0,5 [391]. Наилучшая обработка полученной кинетической кривой даёт значения $\beta = 0,42 \pm 0,03$ и $\tau = 530 \pm 70$ с. Поведение в рамках кинетики KWW может быть объяснено стабилизацией катион-радикалов на разных расстояниях от

поликристаллической поверхности (например, благодаря процессу миграции). Чем глубже от поверхности, тем дольше живёт катион-радикал и тем меньше вероятность его повторного окисления. Время облучения, необходимое для накопления достаточно сильного сигнала ЭПР, обычно больше, чем для сигнала ДО, что приводит к более длительному времени затухания, как определено по данным ЭПР-спектроскопии. Пример показан на рис. 88, где кинетическая кривая описывается моноэкспоненциальной функцией с характерным временем жизни 1470 ± 150 с. Для одного из образцов период полураспада, измеренный с помощью ЭПР, составил 10 дней.

Эти экспериментальные данные были подтверждены DFT расчётами. Согласно РСА формула комплекса с катионами бипиридила должна записываться как $(bpyH_2)(bpyH)[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$. При оптимизации геометрии оба катиона становятся монопротонированными, в то время как третий протон переходит на один из оксалатных лигандов, то есть формула комплекса становится $(bpyH)_2[NbO(C_2O_4)_2(C_2O_4H)] \cdot 2H_2O$. Топологический анализ подтверждает, что протон в основном связан с оксалатом, но для обмена протонов требуется всего 2,1 кДж / моль. Этот протон, строго говоря, расположен между атомом азота одного $bpyH^+$ и атомом кислорода ближайшего к нему оксалатного лиганда.

Что касается появления синей окраски после облучения $(bpyH_2)(bpyH)[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$, квантово-механические расчёты предполагают исходную фотоизомеризацию: при поглощении квантов света (при 250 нм) система претерпевает значительные изменения в геометрии, в основном вокруг группировки $\{NbO\}^{3+}$ и в положениях протонов. Гиперповерхность потенциальной энергии основного состояния (GS) имеет два минимума: один "бесцветный", другой - "окрашенный" (Рис. 89). GS в бесцветном минимуме возбуждается квантом с длиной волны 250 нм, что согласуется с максимумом поглощения: система подвергается электронному переходу в область Франка-Кондона первого синглетного возбужденного состояния (ES). Это поглощение не вызывает изменения геометрии, что по-прежнему соответствует "бесцветному" GS минимуму. После первоначального поглощения система подвергается молекулярной релаксации в ES, пока она не достигнет точки, из которой она переходит в GS через безызлучательный путь (весьма вероятно через триплеты).

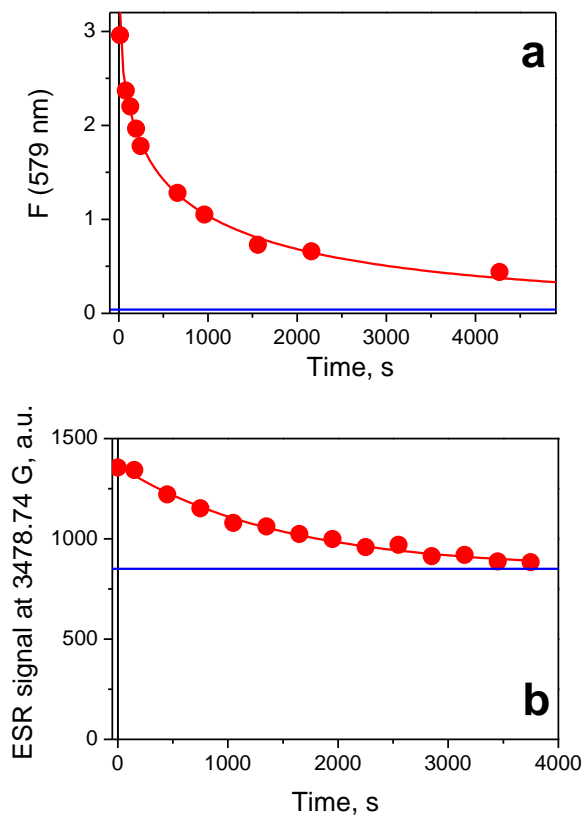


Рис. 88. а – кинетическая кривая обратной реакции при анализе пика 579 nm методом ДО. Экспериментальные точки и их аппроксимация с помощью закона КВВ (6) с ошибкой 0.04. Наилучшие параметры сходимости получены при: $c_0 = 3.7 \pm 0.17$; $\tau = (530 \pm 70) \text{ c}^{-1}$; $\beta = 0.42 \pm 0.03$. **б** – кинетическая кривая исчезновения сигнала радикальной частицы, полученной при облучении образцы в течение 1 мин светом с длиной волны 282 нм.

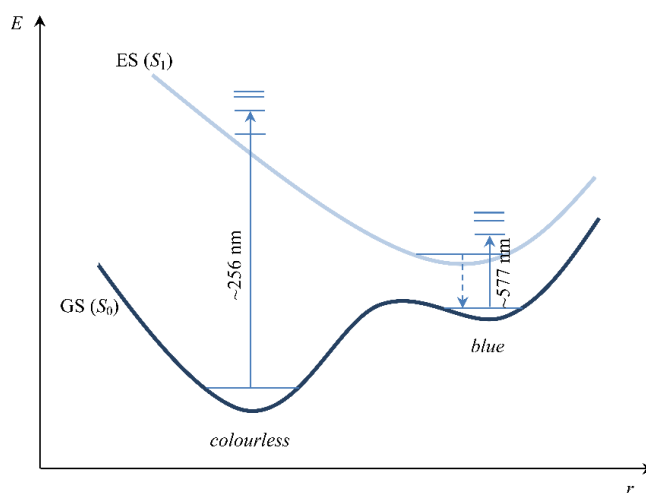


Рис. 89. Два минимума: один "бесцветный", другой - "окрашенный".

Область гиперповерхности потенциальной энергии GS, где система "скачет", теперь значительно удалена от предыдущего минимума из-за значительных изменений геометрии. Впоследствии система "релаксирует" и достигает другого минимума, "окрашенного", близкого к точке, где она "спрыгнула" из ES в пространстве внутренних координат. Этот минимум соответствует другой геометрии и другой электронной структуре. Это соответствует синей окраске, так как энергетический зазор между ним и ES уже, чем для "бесцветного" минимума (поглощающего УФ); когда этот минимум заселен, поглощение смещается в красную область.

Спектр поглощения соединения в его "бесцветном" минимуме характеризуется узким переходом с центром в $\lambda = 256,4$ нм (0-0' переход), который включает в себя возбуждения, в основном локализованные на катионах vruH^+ (с незначительным вкладом от ближайших оксалатных лигандов). Спектр поглощения соединения в его "окрашенном" минимуме характеризуется широкой полосой с максимумом при $\lambda = 576,8$ нм. В этом случае мы наблюдаем сильный перенос заряда: при поглощении фотона плотность заряда перемещается из центральной части комплекса (NbO^{3+} плюс оксалатные ионы) на катион vruH^+ .

Как в минимумах GS, так и в оптимизированной ES геометрии, атом Nb сохраняет свою пентогонально-бипирамидальную координацию. В "окрашенном" GS-минимуме мы наблюдаем значительное изменение геометрии. В частности, оба vruH^+ меняют свою ориентацию по отношению к аниону. Один катион vruH^+ подвергается внутримолекулярному переносу протона от vru к координированному оксалату. Фотоиндуцированный перенос протонов и ацидохромизм довольно распространены для производных пиридиния [392]. Сам оксалатный комплекс не показывает значительных изменений в геометрии, мы наблюдаем только следующее: а) связь $\text{Nb} = \text{O}$ удлиняется на $0,02 \text{ \AA}$, б) $\text{Nb-O}(\text{C}_2\text{O}_4)$ укорачиваются на $0,01 \text{ \AA}$, в) "экваториальный" пятиугольник бипирамиды становится более правильным, и г) в "бесцветном" минимуме Nb слегка выходит из плоскости пятиугольника, тогда как в "окрашенном" минимуме он точно расположен в его центре.

Чтобы проверить гипотезу о переносе энергии между vruH^+ и центральным $\{\text{NbO}\}^{3+}$ фрагментом, была вычислена связь переноса экситона (или электронного переноса энергии, EET). С этой целью система была разделена на три группы: два донора (представленные лигандами vruH^+ , D1 и D2, рис. 90) и один акцептор (A). Матричный элемент EET-связи TEET вычислялся между парами D1-A и D2-A. Для обеих пар обнаружена сильная связь; в частности, связь EET сильнее для D2-A, чем для D1-A, а именно: TEET (D1-A) = $-8,1$ мэВ и TEET (D2-A) = $-25,0$ мэВ. Это прямо объясняется на основе ориентации и расстояния доноров энер-

гии по отношению к акцептору. В обоих случаях основной вклад в связь вносят диполь-дипольные и диполь-октупольные взаимодействия.

Наконец, было исследовано разделение заряда после EET (рис. 90). Геометрия $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2^-$ и $(\text{bpyH}) \cdot$ была полностью оптимизирована в газовой фазе, исходя из чего была рассчитана и построена их спиновая плотность. В случае $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2^-$ спиновая плотность в основном локализована на оксалатных лигандах, которые экваториально и аксиально координируются к Nb, на атоме O (NbO) и на Nb. В $(\text{bpyH}) \cdot$ спиновая плотность локализована на одном из двух пиридиновых колец, более конкретно, на непротонированном. g-тензор, рассчитанный для радикала $(\text{bpyH}) \cdot$, подтверждает экспериментальный спектр ЭПР. На рис. 91 показан цикл передачи энергии / электронного переноса, как следует из DFT расчетов. Однако, как обсуждалось выше, эта схема осложняется необратимой деградацией оксалата и "миграцией" парамагнитных центров и протонов.

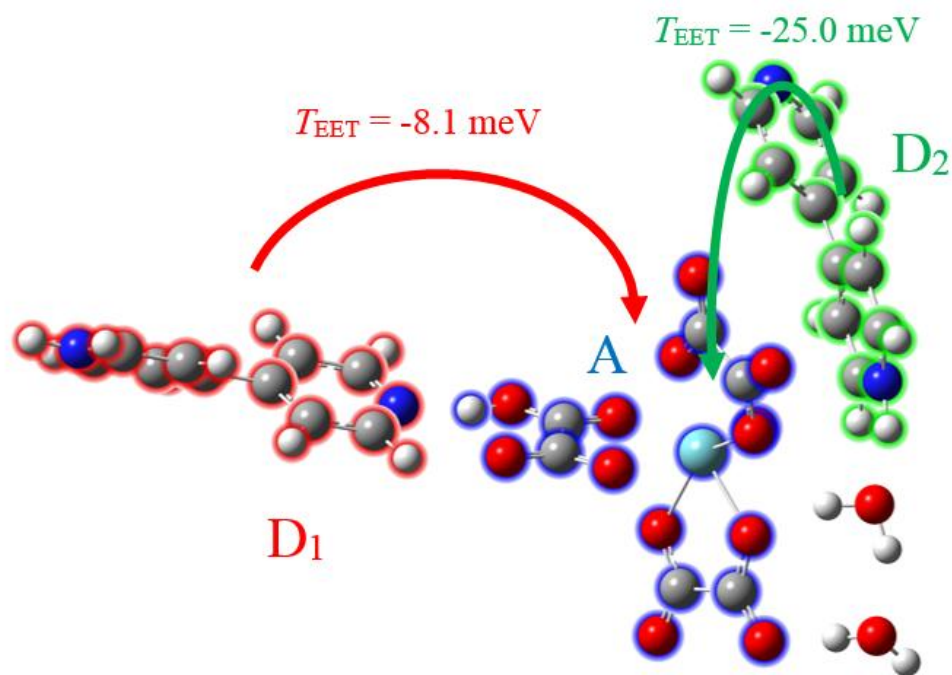


Рис. 90. Два донора (представленные лигандами bpyH^+ , $D1$ и $D2$) и один акцептор (анион, A). Также приведены величины матричных элементов EET.

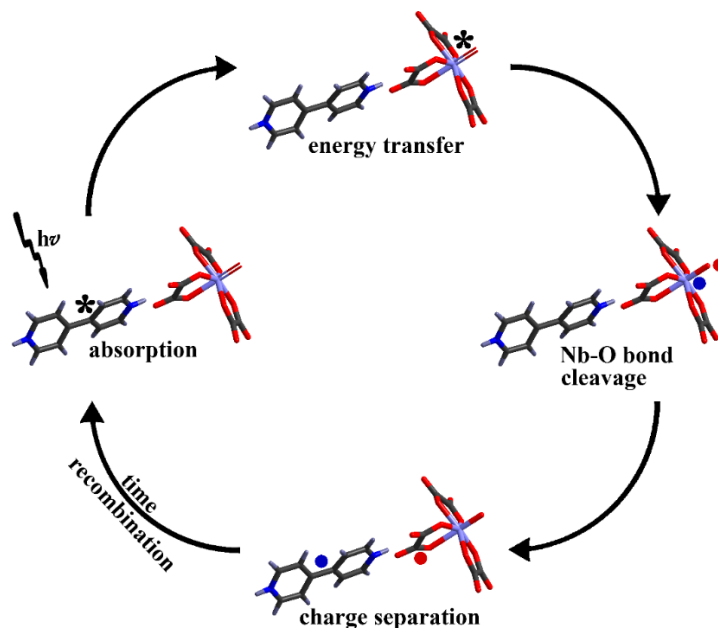


Рис. 91. Предложенный механизм фотоактивности комплекса $(bpyH_2)(bpyH)[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$.

6.3. Использование оксалатного комплекса ниобия в качестве источника ниобия для синтеза смешанных анионов типа Кеггина

Внутри семейства полиоксониобатов смешанные Nb / W ПОМ заслуживают особого внимания: замещение вольфрама на ниобий увеличивает основность атомов кислорода ПОМ, при этом лиганды в координационной сфере ниобия обладают большей лабильностью, а за счёт возможности увеличения координационного числа атом ниобия в составе ПОМ может проявлять свойства кислоты Льюиса. В отличие от W(VI) в составе ПОМ, Nb(V) способен координировать пероксид по η^2 -типу без разрушения структуры. С другой стороны, высокий отрицательный заряд аниона $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ и других полиниобатов может быть уменьшен путём замещения одного или нескольких атомов Nb^V на W^{VI}, что делает эти ПОМ менее основными и более стабильными в нейтральных или кислых средах. В общем плане вольфрам является диагональным аналогом ниобия точно также, как последний является диагональным аналогом титана, а молибден – ванадия [393–395]. Смешанные вольфрам-ниобиевые ПОМ исследованы группами Клемперера [396], Хилла [3,26,397–399] и Финке [25,400,401]. На сегодняшний день сообщалось об анионах типа Линдквиста $[Nb_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$ [208,402,403], Кеггина $[XW_9Nb_3O_{40}]^{n-}$ (X = Si^{IV}, Ge^{IV}, n = 7; X = P^V, As^V, n = 6) [393,404] и Дюсона $[P_2W_{12}(NbO_2)_6O_{56}]^{12-}$ [28], $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{9-}$ [400,405] и $[P_2W_{17}(NbO_2)O_{61}]^{7-}$ [3]. Некоторые комплексы демонстрируют фотокаталитическую активность в процессах окисле-

ния [399] и восстановления [406] и могут быть использованы в качестве предшественников катализаторов гидродесульфуризации / изомеризации [403] или в качестве активных катализаторов в получении линейно удлинённых полиалкиленполиаминов [407]. Ниобийзамещённые анионы Кеггина - $[XW_9Nb_3O_{40}]^{n-}$ ($X = Si^{IV}, Ge^{IV}, n = 7; X = P^V, As^V, n = 6$), [25,153,408], $[XW_9O_{37}(NbO_2)_3]^{n-}$ [398,399], $[\gamma-SiW_{10}O_{38}(NbO_2)_2]^{6-}$ [409], и $[XNbW_{11}O_{40}]^{5-}$ [410] были испытаны в процессе эпоксидирования алкенов, но их каталитическая активность оказалась намного ниже, чем у их ванадиевых аналогов. Однако терминальный оксидный лиганд при Nb оказывается более лабильным, чем при W в реакциях замещения, что даёт возможность сделать ПОМ более "мягкими" в смысле теории ЖМКиО. Таким образом, Кадо и Сэшрес показали, что $[PW_{11}NbO_{40}]^{4-}$, полученный захватом $\{NbO\}^{3+}$ группы при контролируемом гидролизе $NbCl_5$ в присутствии монолакунарного аниона $[\alpha-PW_{11}O_{39}]^{7-}$, селективно обменивает свою терминальную оксогруппу в реакции с п-метоксифенилтиофосфинсульфидом с образованием $[\alpha-PW_{11}NbSO_{39}]^{4-}$ [411].

Синтез смешанных Nb / W ПОМ может быть осуществлён различными путями. Даббаби и Бойер сообщили, что Na_2WO_4 и $K_8[Nb_6O_{19}]$ в водном растворе H_2O_2 дают смешанный комплекс $[NbW_5O_{19}]^{3-}$ [24]. Это соединение является стабильным при pH 1,5-5 и постепенно превращается в $[цис-Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$, $[гран-Nb_3W_3O_{19}]^{5-}$, $[цис-Nb_4W_2O_{19}]^{6-}$, $[Nb_5WO_{19}]^{7-}$ и $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ с увеличением pH раствора. Индивидуальность $[цис-Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$, $[гран-Nb_3W_3O_{19}]^{5-}$ и $[цис-Nb_4W_2O_{19}]^{6-}$ была показана методом ИК-спектроскопии [412], а для $[цис-Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$ также с помощью электрохимических исследований [413] и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{17}O и ^{183}W [165,402].

Другой традиционный способ получения смешанных ПОМ Nb / W состоит в реакции пероксониобатов, полученных *in situ* путём растворения $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ в H_2O_2 , с лакунарными полиоксвольфраматами или вольфраматом натрия. Эта методика была также использована для получения первых Ta / W ПОМ [394]. Пероксид водорода необходим для разрушения устойчивых анионов гексаниобата и гексатанталата за счёт образования $[M(O_2)_4]^{3-}$ ($M = Nb, Ta$). Пероксониобаты имеют хорошую стабильность в нейтральной и кислой средах благодаря наличию прочно координированных η^2 -пероксо лигандов, что делает их совместимыми с лакунарными ПОМ, в отличие от простых оксоаниобатов, которые существуют только в щелочных растворах, где поливольфраматы нестабильны [16]. Однако использование пероксониобатов имеет следующие недостатки: 1) избыток H_2O_2 разрушает поливольфраматные предшественники, и для предотвращения этого необходимо тщательное титрование пероксида водорода сульфитом натрия [315,414]; 2) для разрушения пероксокомплексов ниобия требуется длительное нагревание, что не всегда желательно; 3) контроль стехиометрического соотношения

Nb : W усложняется потерей Nb в виде постепенно образующегося Nb₂O₅. Чтобы избежать этих трудностей, в данной работе был разработан альтернативный подход введения ниобия в ПОМ, основанный на использовании оксалатного комплекса ниобия (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·3H₂O в качестве предшественника Nb [212]. Это твёрдое вещество с чётко определенной стехиометрией, легко растворимое в воде и достаточно стабильное в растворе даже в диапазоне pH от 1 до 3 [367]. Мы нашли единственный пример подобного использования оксалатного комплекса ниобия, а именно для приготовления смешанных Nb/W оксидных катализаторов для разложения ароматических соединений [415]. В этой части наших исследований мы использовали оксалатный комплекс ниобия для включения Nb в лакунарные фосфовольфраматы типа Кеггина и в качестве источника ниобия в реакциях самосборки с фосфатом и вольфраматом, приводящие к смешанным анионам [PNb_xW_{12-x}O₄₀]ⁿ⁻.

Реакции между NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·3H₂O и трилакунарными анионами [A-PW₉O₃₄]⁹⁻, γ-[PW₁₀O₃₆]⁷⁻ и [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ проводили в воде путём добавления рассчитанного количества Nb-Ох к раствору ПОМ и нагревания конечного раствора в течение 30 мин (80°C) при pH 3. Цезиевые соли для ³¹P MAS ЯМР осаждали добавлением CsCl, полученные осадки отделяли фильтрованием, тщательно промывали водой и сушили в вакууме. Спектры твёрдых продуктов реакций с [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ и [PW₁₀O₃₆]⁷⁻ практически одинаковы и показывают три сигнала при -15,0 (3%), -13,6 (85%) и -12,7 м.д. (12%). В спектре продукта реакции с [PW₉O₃₄]⁹⁻ наблюдаются только два сигнала при -13,6 (5%) и -12,4 м.д. (95%). Следовательно, эти два сигнала соответствуют [PNbW₁₁O₄₀]⁴⁻ (-13,6 м.д.) и [PNb₂W₁₀O₄₀]⁵⁻ (-12,4 м.д.). Следует обратить внимание на систематический сдвиг сигнала ³¹P (Δδ ~ 1,3 м.д.) для [PNb_xW_{12-x}O₄₀]^{(3+x)-} с увеличением x от 0 до 2. Таким образом, стехиометрическое вхождение Nb в структуру фосфовольфрамата типа Кеггина возможно только для [PW₁₁O₃₉]⁷⁻, тогда как для [PW₁₀O₃₆]⁷⁻ и [PW₉O₃₄]⁹⁻ наблюдается конкурирующее включение одного и двух атомов Nb вместо строго двух и строго трёх, как можно было бы ожидать. Это означает, что во время реакции происходит частичное разложение и перегруппировка дву- и трилакунарных ПОМс частичным образованием [PW₁₁O₃₉]⁷⁻, который и превращается в [PNbW₁₁O₄₀]⁴⁻.

На рис. 92 показаны ³¹P ЯМР-спектры реакционных растворов для реакций с K₇[PW₁₁O₃₉] (рис. 92a) и Na₉[A-PW₉O₃₄] (рис. 92b). Провести тот же эксперимент с Cs₇[PW₁₀O₃₆] крайне затруднительно ввиду его низкой растворимости. В спектре реакционной смеси, содержащей K₇[PW₁₁O₃₉] (рис. 92a) наблюдается доминирующий пик при -13,2 м.д. от [PNbW₁₁O₄₀]⁴⁻, и слабый сигнал при -12,4 м.д. от неизвестного продукта. Этот же про-

дукт фиксировался в спектре самого $K_7[PW_{11}O_{39}]$ в качестве примеси и может соответствовать $[PW_{10}O_{36}]^{7-}$ [416]. ^{183}W ЯМР-спектр продуктов реакции с $K_7[PW_{11}O_{39}]$ (рис. 92, справа) подтверждает образование $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$ в качестве основного продукта, поскольку наблюдаются шесть сигналов при -77,1, -94,7, -99,5, -104,0, -105,5 и -112,0 м.д. с относительными интенсивностями 2:2:2:1:2: 2, что отвечает точечной C_s симметрии монозамещенного аниона Кеггина. Полученные данные ЯМР согласуются с опубликованными данными для $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$ [411,417,418].

В случае реакции с $Na_9[A-PW_9O_{34}]$ наблюдается более сложный спектр (рис. 92b), в котором присутствует сигнал от $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$ и два набора пиков от изомеров $[PNb_2W_{10}O_{40}]^{5-}$ (от -11,7 до -12,0 м.д.) и $[PNb_3W_9O_{40}]^{6-}$ (-10,1 до -11,4 м.д.), вместе с сигналом от свободного фосфата (0,6 м.д.). Сопоставление интенсивностей соответствует реакционной смеси, состоящей из 10% $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$, 58% $[PNb_2W_{10}O_{40}]^{5-}$, 12% $[PNb_3W_9O_{40}]^{6-}$ и 20% свободного фосфата. Исходный $[A-PW_9O_{34}]^{9-}$ полностью расходуется, судя по отсутствию его сигнала при -5 м.д. [419]. Эти наблюдения подтверждаются данными ^{31}P MAS ЯМР для цезиевых солей и указывает на то, что образование $[PNb_3W_9O_{40}]^{6-}$ менее благоприятно, чем $[PNb_2W_{10}O_{40}]^{5-}$, и в присутствии избытка $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ наблюдается как разложение, так и перегруппировка анионов типа Кеггина.

Самосборку анионов $[PNb_xW_{12-x}O_{40}]^{n-}$ типа Кеггина в диапазоне мольных отношений $H_3PO_4: Nb-Ox: Na_2WO_4 = 1: n: 12-n$, $n = 1 \div 6$ контролировали по ^{31}P ЯМР спектрам (рис. 93). Спектры выявили образование $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ (-10,2 м.д.), $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$ (-13,2 м.д.) и изомеров $[PNb_2W_{10}O_{40}]^{5-}$ (от -11,6 до -12,0 м.д.) и $[PNb_3W_9O_{40}]^{6-}$ (от -10,3 до -11,3 м.д.) вкуче с присутствием свободного фосфата (0,7 м.д.). Распределение форм как функция количества эквивалентов Nb показана на рис. 93.

При добавлении одного эквивалента Nb весь фосфат расходуется, а преобладающей формой оказывается монозамещенный анион $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$, который находится в равновесии с $[PNb_2W_{10}O_{40}]^{5-}$ (в виде нескольких изомеров) и лакунарным $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, присутствующими в незначительных количествах. При введении второго эквивалента Nb дизамещенный $[PNb_2W_{10}O_{40}]^{5-}$ становится доминирующим продуктом, но при этом увеличивается доля непрореагировавшего фосфата. Добавление третьего эквивалента принципиально не меняет картины, $[PNb_3W_9O_{40}]^{6-}$ обнаруживается в очень небольшом количестве. Таким образом, самосборка ниобийзамещенных фосфовольфраматов останавливается на стадии $[PNb_2W_{10}O_{40}]^{5-}$.

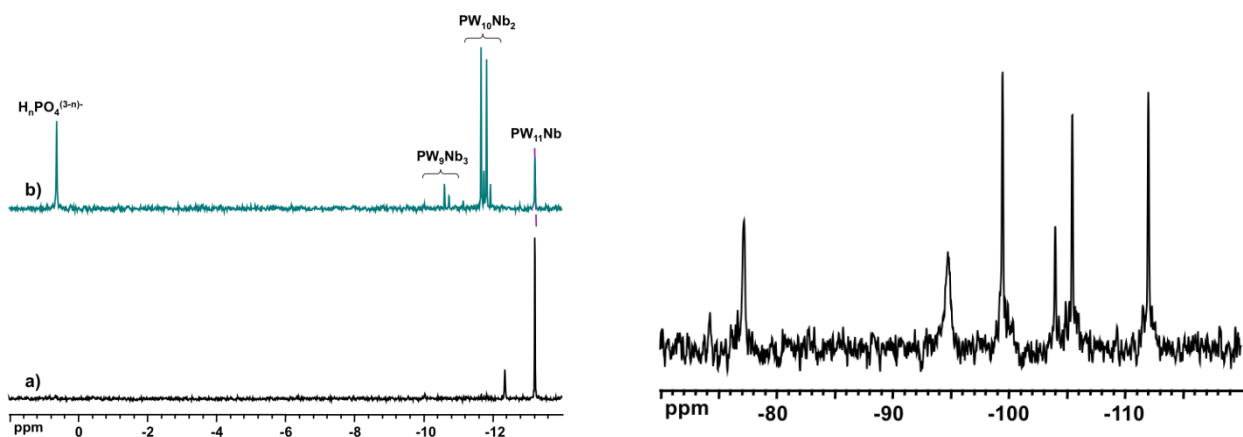


Рис. 92. ^{31}P ЯМР-спектры реакционных смесей а) Nb-Ох и $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, и б) Nb-Ох и $[\text{A-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ (слева), ^{183}W ЯМР-спектр реакционной смеси, содержащей Nb-Ох и $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$.

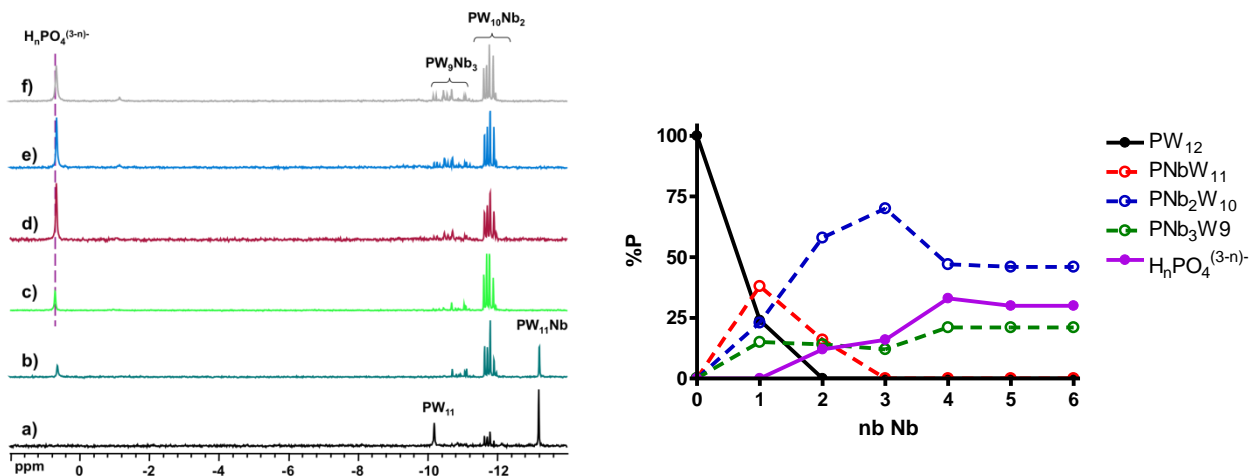


Рис. 93. ^{31}P ЯМР-спектры реакционных смесей $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:Nb-Ox:Na}_2\text{WO}_4$ в следующих мольных отношениях а) 1:1:11, б) 1:2:10, в) 1:3:9, г) 1:4:8, д) 1:5:7, е) 1:6:6 (слева), Распределение форм как функция числа эквивалентов Nb-Ох в реакционных растворах $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:Nb-Ox:Na}_2\text{WO}_4$ в мольных отношениях 1:n:12-n, где n = 0-6 по данным ^{31}P ЯМР.

Эти результаты объясняют, почему ди- и трилакунарные фосфовольфраматы в реакции с Nb-ox образуют только смеси моно- и дизамещённых комплексов $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ и $[\text{PNb}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$. Селективность образования монозамещенного комплекса из монолакунарного $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ превосходит селективность в процессе самосборки.

Выход $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ составляет 85% (по P) в реакции с $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ и падает до 38% в реакции самосборки из моноядерных предшественников. Чтобы проверить, влияет ли осаждение продуктов катионами Cs^+ на характер и распределение продуктов, мы осадили продукты реакции самосборки при мольном соотношении H_3PO_4 : Nb-Ox: $\text{Na}_2\text{WO}_4 = 1:4:8$ хлоридом цезия и повторно растворили этот осадок в воде. По данным ^{31}P ЯМР, значительных изменений в спектрах до и после осаждения не наблюдалось. Сохраняется даже распределение изомеров, что указывает на то, что при синтезе быстро достигается термодинамическое равновесие.

Как упоминалось выше, наблюдается два набора сигналов в спектрах ЯМР на ^{31}P , каждый набор соответствует смеси изомеров $[\text{PNb}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ и $[\text{PNb}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{6-}$, соответственно. Число изомеров и их вырождение для серии $[\text{PNb}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+x)-}$ были рассчитаны с помощью программы (написана в Университете Версаля, Франция), работающей в программном пакете Matlab. Существует пять различных изомеров со статистическим распределением 1: 2: 2: 2: 4 для $[\text{PNb}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ и 13 изомеров с распределением 1: 1: 2: 3: 3: 3: 6: 6: 6: 6: 6: 6: 6 для $[\text{PNb}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{6-}$. Мы действительно наблюдали пять сигналов в диапазоне от -11,5 до -12,0 м.д., отнесённых к изомерам аниона $[\text{PNb}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$, и 13 сигналов в диапазоне от -10,0 до -11,5 м.д. для $[\text{PNb}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{6-}$. На рис. 94 показаны ^{31}P ЯМР-спектры в этих диапазонах в увеличенном масштабе, которые были сняты для смеси H_3PO_4 :Nb-Ox: Na_2WO_4 при мольных соотношениях 1:x:12-x, x = 2÷6, а также для реакции Nb-Ox с $[\text{A-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$. Можно наблюдать эволюцию относительной интенсивности сигналов от $[\text{PNb}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$, пронумерованных от "а" до "е", с увеличением числа эквивалентов Nb (рис. 95). Существуют три группы сигналов: а) наиболее интенсивный, 30-40% (сигнал "с"), б) менее интенсивный, 2-5% (сигнал "е") и в) три оставшихся эволюционируют вокруг значения 20% от общей интенсивности. Это может указывать на то, что статистическое распределение достигнуто почти во всех процессах самосборки независимо от используемой стехиометрии W / Nb (теоретическое соотношение составляет 9%: 3x18%: 36%, представленные пунктирными линиями на рис. 95).

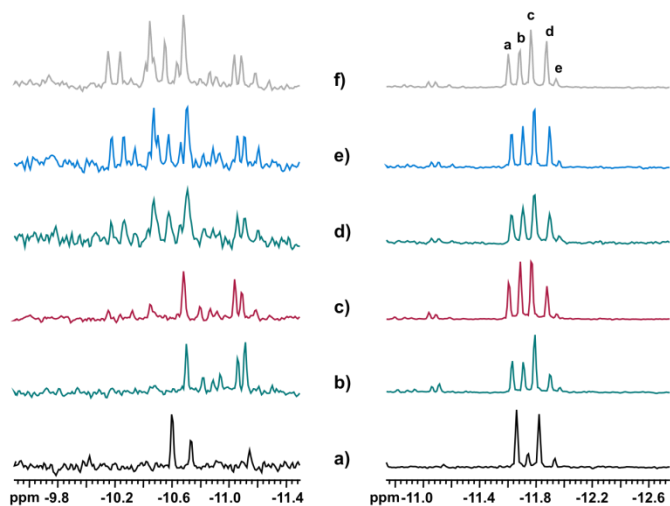


Рис. 94. Расширенные области ^{31}P ЯМР-спектров для $[\text{PNb}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ (от -11 до -12 м.д.) и $[\text{PNb}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{6-}$ (от -10 до -11 м.д.) полученных при исследовании а) реакционного раствора, содержащего Nb-Ох и $\text{Na}_9[\text{A-PW}_9\text{O}_{34}]$, и смесей $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Nb-Ox}:\text{Na}_2\text{WO}_4$ с мольными отношениями б) 1:2:10, в) 1:3:9, г) 1:4:8, д) 1:5:7, е) 1:6:6.

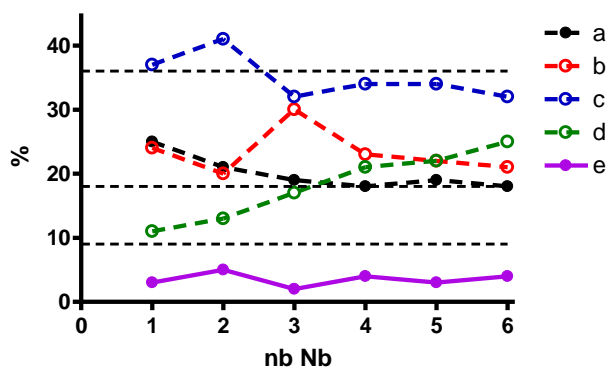


Рис. 95. Эволюция относительной интенсивности изомеров $[\text{PNb}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$, пронумерованных от "а" до "е" (рис. 94) с увеличением числа эквивалентов Nb.

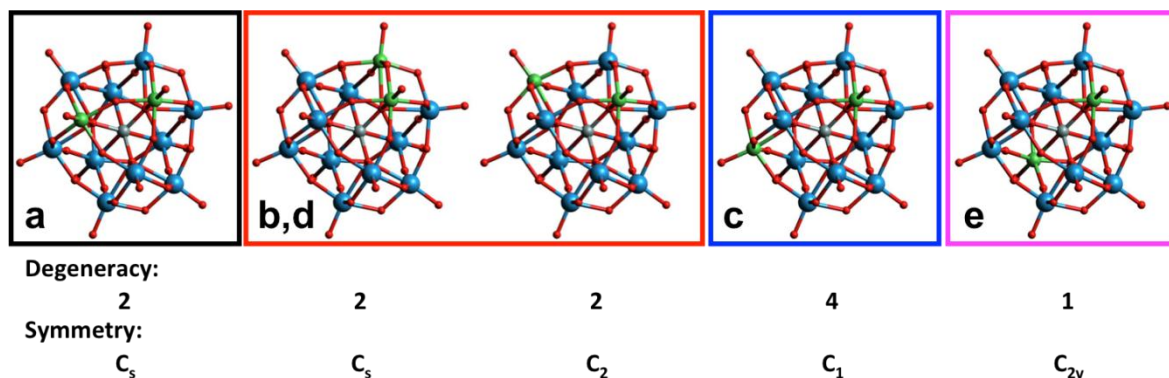


Рис. 96. Пять возможных изомеров аниона $[\text{PNb}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ и интерпретация сигналов, пронумерованных от "а" до "е" (рис. 94) в ^{31}P ЯМР-спектрах.

Интересно отметить, что распределение изомеров в продукте реакции Nb-Ox и лакунарного аниона $[A-PW_9O_{34}]^{9-}$ (рис. 94а) существенно отличается: а: 43%; б: 9%; с: 41%; д: 6%; е: 1%. Это явно указывает на некую селективность этой реакции в отношении конкретных изомеров.

Исходя из этих распределений, можно предложить отнесение сигналов (рис. 96). Наиболее интенсивный сигнал ("с") должен соответствовать самому статистически вероятному изомеру, тогда как менее интенсивный сигнал ("е") - наименее вероятному изомеру. Три оставшихся изомера имеют одинаковую вероятность образования, и один из них (сигнал "а") особенно заметен в селективной реакции с $[A-PW_9O_{34}]^{9-}$. Такая селективность подразумевает, что значительная часть исходных лакунарных ПОМ не подвергается разложению во время реакции. В этом случае вероятность найти два атома Nb в одном и том же тризамещённом анионе, полученном из $[A-PW_9O_{34}]^{9-}$, становится высокой, и поэтому этот изомер должен соответствовать сигналу "а".

6.4. Синтез смешанных анионов типа Кеггина $[XNbW_{11}O_{40}]^{n-}$ (X = P, Ge, B)

Стандартная процедура получения $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$ связана с гидролизом $NbCl_5$ в неводном растворе $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ при добавлении воды [411,417,418]. В предыдущем разделе был описан простой синтез $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$ по реакции калиевой соли $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ с $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (Nb-Ox) в воде [212]. Нами также была изучена реакция $H_3[PW_{12}O_{40}]$ с различными количествами оксалатного комплекса ниобия при 70°C в водном растворе на предмет возможного *замещения* вольфрама на ниобий. Были протестированы реакционные смеси с мольными соотношениями $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$: Nb-Ox 1:1; 1:2; 1:3. Реакция сопровождается образованием белого осадка, который, согласно EDS, содержит (из тяжелых металлов) либо только W, либо W + Nb, в зависимости от количества введенного ниобия Nb. После отделения осадка реакционные растворы изучали с помощью ЯМР на ядрах ^{31}P и ВЭЖХ-ИСП-АЭС [204]. Во всех случаях ЯМР-спектры показывают только один сигнал при -13,8 м.д., что четко указывает на образование монозамещенного аниона Кеггина $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$ в качестве единственного продукта. По данным с ВЭЖХ-УФ все три реакционных раствора содержат один и тот же продукт, причём, атомное соотношение W / Nb из данных ВЭЖХ-ИСП-АЭС соответствует образованию $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$. Эти наблюдения показывают, что реакция останавливается только на монозамещённом продукте. Вольфрамат, освобождённый из $H_3[PW_{12}O_{40}]$ в ходе реакции, переходит в состав осадка. Таким образом, непосредственная реакция $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ с $H_3[PW_{12}O_{40}]$ - самый простой

и быстрый препаративный путь к $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$. Термостатирование $(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ с Nb-Ох в течение 12 часов при 60°C в ДМФА также приводит к образованию $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ согласно данным ESI-MS и ^{31}P ЯМР.

Мы попытались распространить этот подход на другие ПОМ и протестировали $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ и $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ в реакции с Nb-Ох. Нагревание в течение 12-18 часов не приводит к образованию ниобийсодержащих комплексов. Как правило, полиоксоанионы анионы на основе Si более стабильны, чем аналогичные анионы на основе фосфора, и это может быть причиной того, почему эта реакция не идёт. В случае аниона Доусона мы также не наблюдали замещения атомов W, это означает, что $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ также является более стабильным в этих условиях. Возможно, увеличение времени реакции даст желаемые продукты.

Разработав удобный метод синтеза $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$, мы изучили некоторые его химические свойства. Во-первых, была проверена возможность образования Nb-O-Nb мостиковых димеров при изменении pH раствора, как это часто наблюдается в химии полиниобатов. Например, мы выделили и характеризовали с помощью ПСА димерные анионы в составе следующих комплексов $\text{Na}_8[\text{H}_2\{\text{Cr}^*\text{IrNb}_6\text{O}_{18}\}_2(\mu\text{-O})]\cdot 47\text{H}_2\text{O}$ [176] и $\text{Na}_{10}\{[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}]_2(\mu\text{-O})\}\cdot 39,4\text{H}_2\text{O}$ [102]. Для более сложных ниобийсодержащих гетерополиосоединений аналогичная димеризация или даже тетрамеризация полиоксометаллатных фрагментов была описана в литературе [420]. Это общая черта ниобийсодержащих ПОМ, причём этот процесс зависит от pH. Например, для аниона $[\text{SiNb}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{7-}$ при низком pH происходит ступенчатое образование нескольких μ -оксо-связей, и этот процесс является обратимым [120]. Мы изучили возможность димеризации $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ с помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии. Для этого были проанализированы растворы $\text{K}_4[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]$ в диапазоне pH 0-7. Между pH 0 и pH 4 наблюдался только один сигнал при -13,8 м.д. без зависимости положения от pH. При более высоком значении pH мы обнаружили второй сигнал при -10,7 м.д. (рис. 97), соответствующий монолакунарному аниону Кеггина $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{7-}$. Принимая во внимание тот факт, что моноядерные комплексы Nb(V) неустойчивы при этом значении pH и отсутствие какого-либо осадка, мы предположили образование $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ в качестве ниобийсодержащего продукта деградации. Хранение раствора $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ в течение двух недель приводит к значительным изменениям в спектре (рис. 98). Основное различие заключается в появлении мультиплета при -12,3 м.д. (pH = 5). Поскольку он не может быть вызван взаимодействием $J_{\text{P-H}}$ или $J_{\text{P-Nb}}$, он должен отвечать смеси различных изомеров $[\text{PNb}_2\text{W}_{10}\text{O}_{39}]^{5-}$ как это было показано в разделе 7.3 [212]. Сигналы при -13,3 м.д. и -8,8 м.д. могут быть отнесены к изополианионам $[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ [421,422] и какому-то циклическому гетерополианиону ($[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$, $[\text{P}_6\text{W}_{39}\text{O}_{147}(\text{H}_2\text{O})_3]^{30-}$ и т.п.) [423] из-за отсутствия характерных для смеси изомеров наборов

линий в ЯМР-спектре. Образование аниона $[\text{PNb}_2\text{W}_{10}\text{O}_{39}]^{5-}$ было показано и с помощью ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Кроме того на хроматограмме наблюдался Nb-содержащий пик со временем удерживания, типичным для малых ПОМ, что указывает на образование $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ или $[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$, однако из-за перекрытия этого пика и пиков от изополивольфраматов нельзя правильно оценить отношение W:Nb. Никаких доказательств образования димерных продуктов посредством Nb-O-Nb связывания не было получено.

До начала нашей работы были описаны только $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ и $[\text{SiNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ Nb-содержащие анионы Кеггина [411,424]. В настоящем исследовании получены их германиевый и борный аналоги. Продукты реакции $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ с Nb-Ох после выдерживания при 60°C в течение 2 часов осадили ТВАВг и проанализировали методом ESI-MS в растворе ацетонитрила. В качестве продукта реакции был обнаружен только $[\text{GeNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$. Напротив, добавление KCl вместо ТВАВг приводит к образованию двух типов кристаллических фаз. Основной фазой являются кубические бесцветные кристаллы " $\text{K}_5[\text{GeNbW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ", которые были охарактеризованы с помощью РСА и РФА. Эти кристаллы имеют кубическую сингонию, и их основной структурной единицей является анион $[\text{GeNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ с классической структурой Кеггина, окруженный гидратированными катионами калия. Параметры ячейки этого соединения ($a = 10,64960 (10) \text{ \AA}$), однако, подозрительно близки к таковым для $\text{K}_8[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($a = 10,63880(10) \text{ \AA}$, описанным ранее в группе проф. Г. Пацке [425].

Это побудило нас изучить реальный состав " $\text{K}_5[\text{GeW}_{11}\text{NbO}_{40}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ " с помощью ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Мы обнаружили два пика в растворе, которые содержат Ge и W, но не Nb. Присутствие двух пиков мы интерпретируем как равновесие между $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ и $[\text{K}@\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$. Таким образом, " $\text{K}_5[\text{GeW}_{11}\text{NbO}_{40}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ " на самом деле оказался калиевой солью исходного $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, в структуре которой ориентационное разупорядочение аниона создает иллюзию присутствия "полного" аниона Кеггина. Тем не менее, наша структура и структура, описанная Пацке имеют разные пространственные группы ($Pm-3m$ и $P-43m$, соответственно). Следовательно, эти две структуры различаются упаковкой анионов $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, катионов калия и молекул кристаллизационной воды. Основное различие заключается в положениях катионов калия. Минорная фаза имеет практически те же самые параметры элементарной ячейки, что и описанная кристаллическая структура $L,D-[\text{K}(\text{H}_2\text{O})]_6[\text{H}_2\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]_3 \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ [426], и это снова заставило сомневаться в наличии Nb в составе продукта. При уточнении обнаружено только четыре катиона калия, что недостаточно для компенсации анионного заряда смешанного аниона Nb/W.

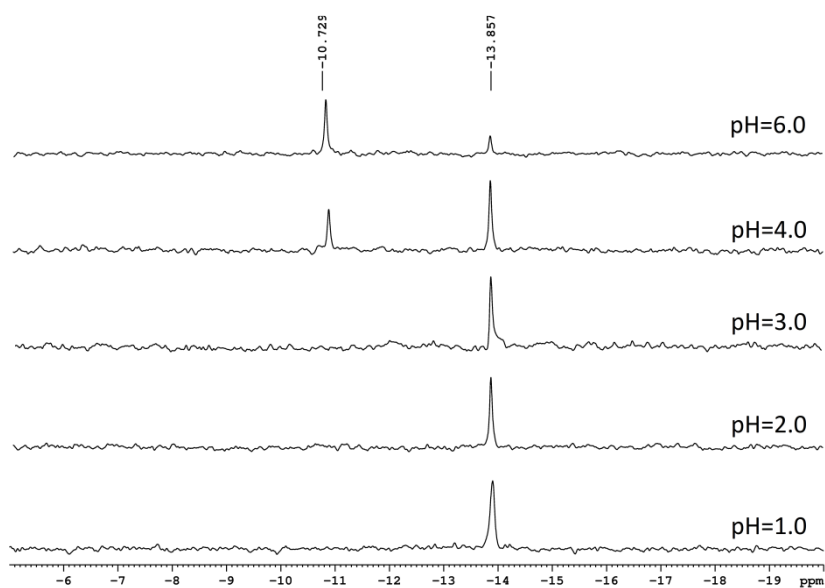


Рис. 97. pH зависимость сдвигов ^{31}P ЯМР в растворе $[\text{PW}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4-}$.

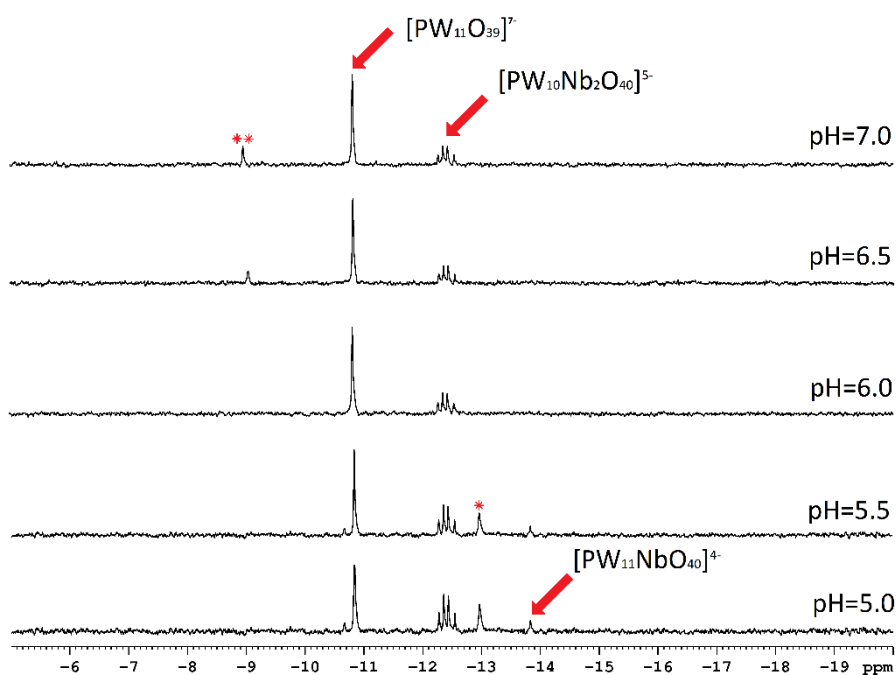


Рис. 98. pH зависимость сдвигов ^{31}P ЯМР в растворе $[\text{PW}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4-}$, простоявшего в течение двух недель. * - $[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$; ** неизвестный гетерополивольфрамат (возможно $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$).

Это означает либо более высокую степень протонирования аниона, либо совсем другой анионный заряд. Чтобы ответить на этот вопрос, мы использовали метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС, с помощью которого было показано включение ниобия в состав аниона. Следовательно, присутствие ниобия в структуре аниона Кеггина изменяет заряд, но не тип кристаллической решетки. Таким образом, формула минорной фазы должна быть записана как $K_4[NGeNbW_{11}O_{40}] \cdot 11H_2O$ с протонированным ПОМ или одной из молекул воды.

Эти два примера иллюстрируют два очень важных момента в химии лакунарных ПОМ. Первый из них – невысокая склонность $[GeW_{11}O_{39}]^{8-}$ к включению ниобия, для чего требуется длительное время и нагрев (что, вероятно, связано с конкурентным вхождением катиона калия в лакунарную позицию). Даже выдерживание реакционной смеси при 60°C в течение 12 часов всё ещё даёт смесь $K_8[GeW_{11}O_{39}] \cdot 13H_2O$ и $K_4[NGeNbW_{11}O_{40}] \cdot 11H_2O$. Второй момент заключается в возможности отделения непрореагировавшего монолакунарного $[GeW_{11}O_{39}]^{8-}$ и $[GeNbW_{11}O_{40}]^{5-}$ при осаждении с катионом TBA⁺, который избирательно взаимодействует только с анионом, содержащим ниобий, из-за его низкого заряда.

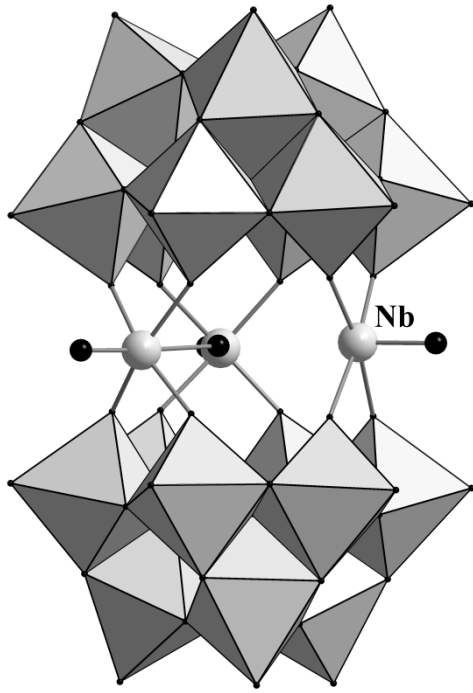
Реакция оксалатного комплекса ниобия и $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$ при 60°C даёт прозрачный раствор, добавление различных катионов к которому приводит к нестехиометрическим осадкам, что указывает на смесь продуктов. С помощью TBA⁺ нам удалось выделить $(Bu_4N)_4H_2[BW_{11}NbO_{40}]$ в индивидуальном виде, но с низким выходом. Метод ESI-MS подтверждает присутствие $[BNbW_{11}O_{40}]^{6-}$ в качестве единственного ПОМ в ацетонитрильном растворе $(Bu_4N)_4H_2[BW_{11}NbO_{40}]$. Таким образом, реакция лакунарного борвольфрамата с оксалатным комплексом ниобия даёт сложную смесь продуктов, которая требует дальнейшего изучения.

6.5. Захват ниобия из щавелевокислых растворов в помощью $\{XW_9O_{33}\}^{9-}$

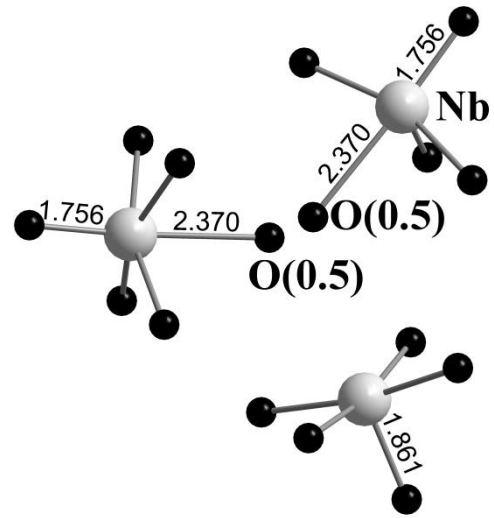
Реакция Nb-Ox с натриевой солью $[\alpha-B-AsW_9O_{33}]^{9-}$ даёт несколько продуктов в зависимости от pH среды и концентрации реагентов. Добавление Me_2NH_2Cl (DMACl) к реакционной смеси, полученной после кипячения в течение 2 часов при pH 4, приводит к росту жёлтых кристаллов состава $(Me_2NH_2)_{9,5}H_{0,7}[(AsW_9O_{33})_2(NbO)_{2,6}(H_2O)] \cdot 6H_2O$ (**55**). Кристаллическая структура **55** состоит из анионов сэндвичевого типа, построенных из двух арсеновольфраматных фрагментов $\{\alpha-B-AsW_9O_{33}\}^{9-}$ и центрального пояса $\{NbO\}_3$ [427,428]. Поскольку занятость одной из трёх $\{NbO\}^{3+}$ групп составляет всего 0,6, структура может быть представлена как суперпозиция аниона $[(AsW_9O_{33})_2(NbO)_3(H_2O)]^{9-}$ (рис. 99) с тремя центральными группами $\{NbO\}^{3+}$ и аниона $[(AsW_9O_{33})_2(NbO)_2(H_2O)]^{12-}$ с двумя группами $\{NbO\}^{3+}$ в центральном поясе. Важной особенностью этой структуры является ориентационное разупорядочение всех

$\{\text{NbO}\}^{3+}$ групп, соответствующих расположению аква- и оксолигандов на координате $\text{O}=\text{Nb}-\text{H}_2\text{O}$. Две ориентации для одной группы показаны на рис. 99c и 99d, в реальной структуре эти позиции перекрываются во всех трёх случаях. Уточнение статистических данных для альтернативных ориентаций (либо терминальный оксолиганд, либо молекула воды в центре экваториального пояса) векторов $\{\text{ONb}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$, основанных на равных тепловых эллипсоидах, отношения занятости 0,5 / 0,5 для двух полностью занятых положений и 0,1 / 0,5 для частично занятой $\{\text{NbO}\}^{3+}$ группы. Типичные длины связей $\text{Nb}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ лежат в пределах 2,37-2,40 Å (что указывает на слабую координацию из-за сильного транс-эффекта связи $\text{Nb}=\text{O}$ - особенность, характерная для π -донорных лигандов в комплексах d^0), тогда как длины связей $\text{Nb}=\text{O}$ составляют 1,7-1,8 Å. Длины связей для всех атомов в центральном поясе приведены на рис. 99b. Положение аква / оксолиганда в центре пояса разупорядочено по двум положениям с равными занятостями, при этом каждая позиция связана только с одним атомом ниобия. Это означает, что каждая координированная молекулы воды или оксолиганд принадлежит только одному Nb центру, а другие атомы Nb не связаны с ними ($d(\text{Nb} \dots \text{O}) = 3,1 - 3,2 \text{ \AA}$). Такая связевая ситуация даёт два атома Nb с КЧ 5 и один атом Nb с КЧ 6. Анионы в кристаллической структуре **55** образуют псевдослои, ориентированные в кристаллографическом направлении [101], которые стыкуются по типу АВАВ...

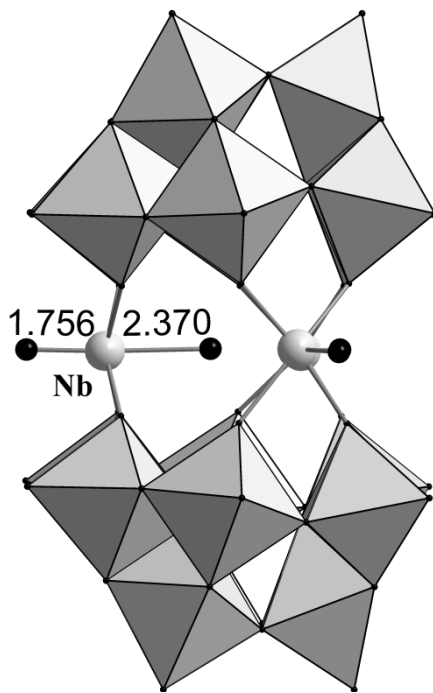
Добавление CsCl к охлаждённому реакционному раствору приводит к кристаллизации комплекса состава $\text{Cs}_9[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2(\text{NbO})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Все группы $\text{Nb}=\text{O}$ в структуре этого аниона упорядочены вместе с положением O75 в центре пояса аниона (рис. 100). Такая ситуация позволяет ответить на вопрос о координационных числах Nb. Здесь Nb1 связан с четырьмя атомами кислорода двух $\{\alpha\text{-B-AsW}_9\text{O}_{33}\}^{9-}$ арсеновольфрамов и одним оксолигандом ($d(\text{Nb1}-\text{O50}) = 1,74(2) \text{ \AA}$), в то время как шестая координата остаётся свободна ($d(\text{Nb1} \dots \text{O75})$ составляет более 3,5 Å). Координационную сферу Nb2 заполняют 4 атома кислорода двух арсеновольфрамов, оксолиганд (1,80(2) Å) и молекула воды (2,330(18) Å), которая направлена наружу. Nb3 координирует внешний оксолиганд (1,75 (3) Å) и имеет длинный контакт с O75, более 2,8 Å. Таким образом, Nb1 имеет КЧ 5, Nb3 - КЧ (5 + 1) и только Nb2 - нормальное КЧ 6. В кристаллической структуре комплекса $\text{Cs}_9[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2(\text{NbO})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ анионы $[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2(\text{NbO})_3(\text{H}_2\text{O})]^{9-}$ образуют два типа псевдослоёв, ориентированных в кристаллографическом направлении [110] и стыкующиеся по типу АВАВ.....



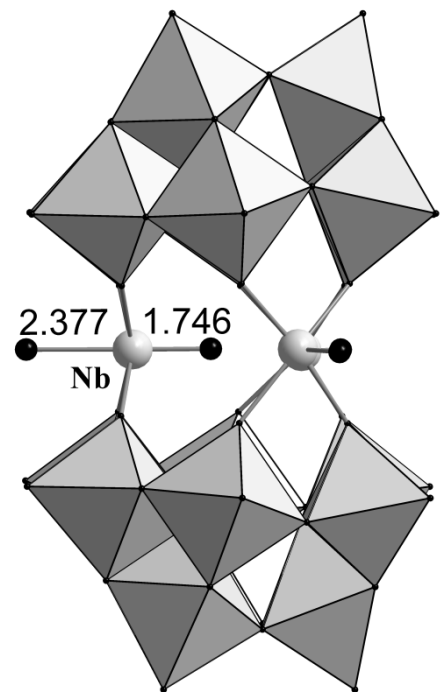
a)



b)



c)



d)

Рис. 99. Строение аниона $[(AsW_9O_{33})_2(NbO)_3(H_2O)]^{9-}$ (a); разупорядочение молекулы воды внутри центрального пояса (b); позиционное разупорядочение $\{ONb(H_2O)\}^{3+}$ группы (c, d).

Нагревание реакционной смеси при pH = 2 в тех же условиях также даёт желтый раствор. Добавление DMAcI приводит к кристаллизации небольших жёлтых кубических кристаллов состава $(Me_2NH_2)_9H_{1,2}\{[(AsW_9O_{33})_2(NbO)_{2,6}(H_2O)]\cdot 6H_2O$ (**54**). Качество PCA эксперимента позволило получить лишь правдоподобную модель кристаллической структуры этого комплекса, в силу плохой дифракции образующихся кристаллов даже при использовании СИ в НИЦ "Курчатовский институт". В кристаллической структуре присутствует тот же анион, что и в **55**, но **54** кристаллизуется в кубической сингонии, а структура **55** имеет моноклинную сингонию. Вероятно, это связано с различием в катионном составе между **55** (полученном при pH = 4) и **54** (более высокая степень протонирования при pH = 2). Полная формула комплекса **54** была выведена по данным аналитических методов.

Реакция натриевой соли $\{\alpha\text{-B-SbW}_9\text{O}_{33}\}^{9-}$ с Nb-Ox при нагревании приводит к появлению жёлтой окраски. Добавление Me_4NBr (ТМАВг) и медленное упаривание раствора на воздухе приводит к образованию бесцветных кристаллов состава $(Me_4N)_7Na_4H\{[SbW_9O_{33}]_2\{Nb(C_2O_4)\}_2\}\cdot 35H_2O\cdot 0,4NaBr$ (**56**). Во всех наших попытках вырастить качественные монокристаллы этого соединения наблюдалось образование только двойнивающих пластинок тригональной сингонии. Решение кристаллической структуры в группе *P*-3 в приближении инверсионного двойника с примерно равными долями компонентов дало структуру нового гетерополианиона сэндвичевого типа $[(\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33})_2\{Nb(C_2O_4)\}_2]^{12-}$ (рис. 101, слева).

Этот анион построен из двух трилакунарных фрагментов $\{\alpha\text{-B-SbW}_9\text{O}_{33}\}^{9-}$ которые, как в сэндвич, заключают две группы $\{Nb(C_2O_4)\}^{3+}$ вместо $\{NbO\}^{3+}$, как это наблюдалось в случае $[\alpha\text{-B-AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$. Каждый атом ниобия имеет псевдооктаэдрическое координационное окружение, а его координационная сфера заполнена двумя атомами кислорода бидентатного оксалата ($d(Nb-O) = 2,13(2) \text{ \AA}$), двух кислородных лигандов одного антимоновольфраматного фрагмента ($d(Nb-O) = 1,84(2)$ и $1,86(2) \text{ \AA}$) и двух других (аксиальных) кислородных лиганда второго $[\alpha\text{-B-AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ фрагмента на больших расстояниях ($d(Nb-O) = 1,97(2) \text{ \AA}$). Ориентация фрагментов $[\alpha\text{-B-AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ относительно плоскости, включающей атомы ниобия и оксалатные лиганды, может быть описана как *транс* (рис. 101, справа), соответственно, структура аниона может быть представлена как $[транс\text{-}(\alpha\text{-B-SbW}_9\text{O}_{33})_2\{Nb(C_2O_4)\}_2]^{12-}$.

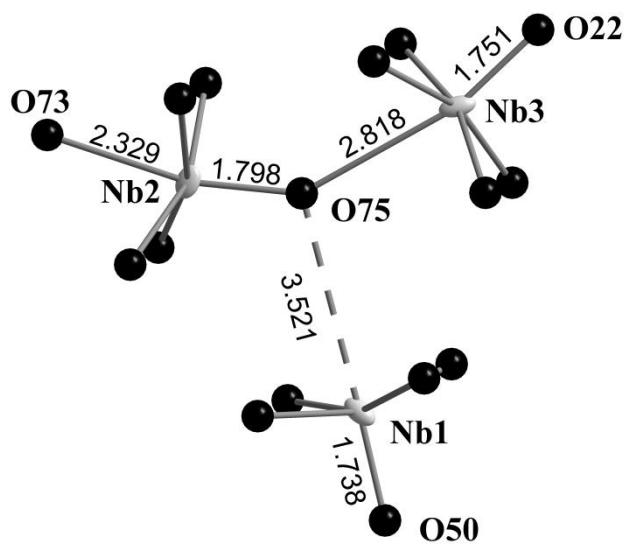


Рис. 100. Позиция O75 внутри центрально пояса аниона $[(AsW_9O_{33})_2(NbO)_3(H_2O)]^{9-}$.

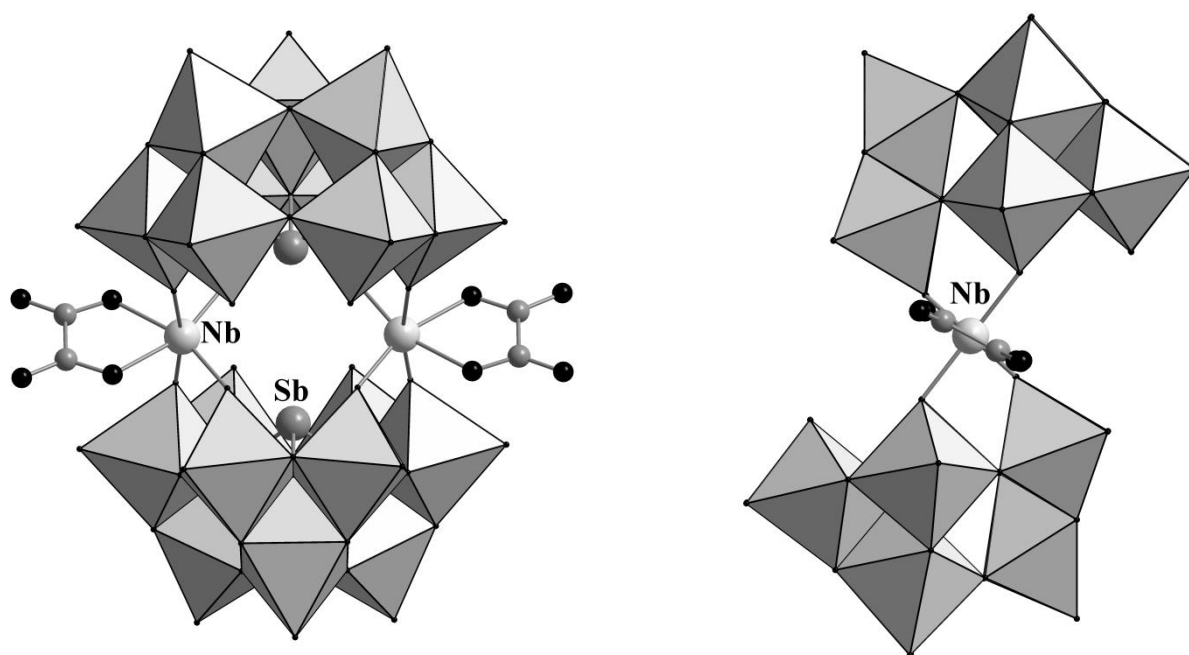


Рис. 101. Строение аниона $[транс-(\alpha-B-SbW_9O_{33})_2\{Nb(C_2O_4)_2\}]^{12-}$.

В кристаллической структуре анионы связаны катионами натрия, образуя слоистую структуру с ориентацией слоёв вдоль кристаллографического направления [110]. Эти слои стыкуются вместе по типу ААА..., образуя огромные каналы вдоль кристаллографического направления [001], которые заполнены разупорядоченными катионами, анионами Br^- и молекулами кристаллизационной воды. Благодаря этому прямая локализация положения всех катионов молекул воды и сокристаллизованного бромида натрия оказалась невозможной, в связи с чем окончательный состав комплекса был получен из аналитических данных. Кристаллы $(\text{Me}_4\text{N})_7\text{Na}_4\text{H}[\{\text{SbW}_9\text{O}_{33}\}_2\{\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)\}_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}\cdot 0,4\text{NaBr}$ быстро теряют кристаллизационную воду и аморфизируются, в связи с этим, чтобы подтвердить фазовую чистоту комплекса, кристаллы комплекса быстро переносили в вазелиновое масло и проводили РФА эксперимент. В этом случае наблюдаемая картина хорошо соответствует расчётным данным. Попытки перекристаллизовать комплекс из воды привели к образованию аморфных осадков.

Для изучения поведения полученных комплексов в растворе был применён метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС [204]. Было обнаружено, что растворы комплексов **54** и **56** содержат по две родственных анионных формы в соответствии с ВЭЖХ-УФ (рис. 102). Данные, полученные из ВЭЖХ-ИСП-АЭС (рис. 103), позволили вычислить атомные отношения W / Nb и Nb / Sb для каждого компонента. Для As-содержащих анионов отношение Nb / As не может быть рассчитано из-за спектральной интерференции неизвестного характера, что приводит к переоценке сигнала As. Возможной причиной может быть влияние ацетонитрила на интенсивность линии As.

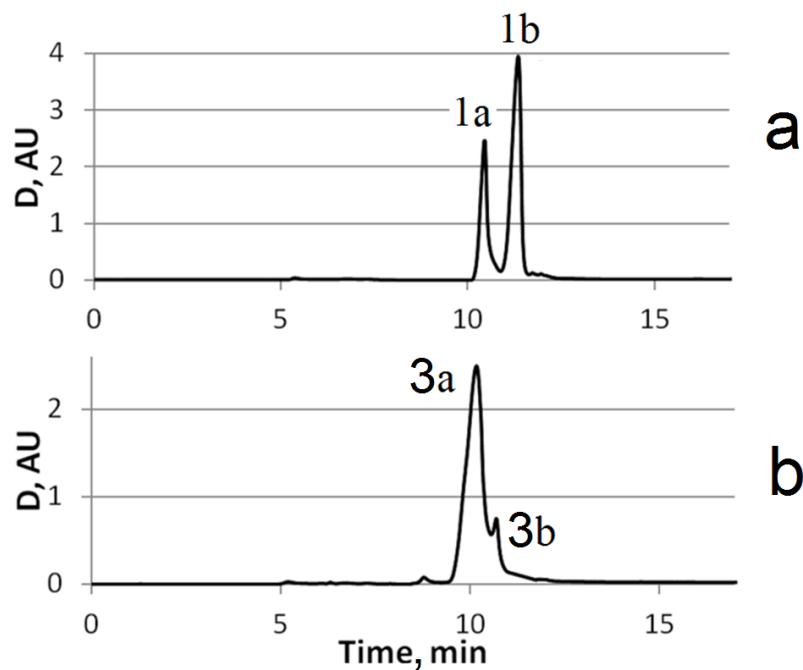


Рис. 102. ВЭЖХ-УФ хроматограммы растворов **1-С** (а) и **3** (b). Условия разделения: ProntoSIL 120-5-S18AQ, элюенты: А – 0,04% ТВАН, 1% АсОН (рН 2,7), В – ацетонитрил; градиент: 0–3,3 мин, 0–30% В; 3,3–10,3 мин, 30–55% В; 10,3–16,7 мин, 55% В; скорость потока – 0,18 мл·мин⁻¹; а) **1a** – [(AsW₉O₃₃)₂(NbO)₃(H₂O)]⁹⁻, **1b** – [(AsW₉O₃₃)₂(NbO)₂(H₂O)]¹²⁻; б) **3a** – [(SbW₉O₃₃)₂(Nb(C₂O₄))₃]⁹⁻, **3b** – [(SbW₉O₃₃)₂(Nb(C₂O₄))₂]¹²⁻.

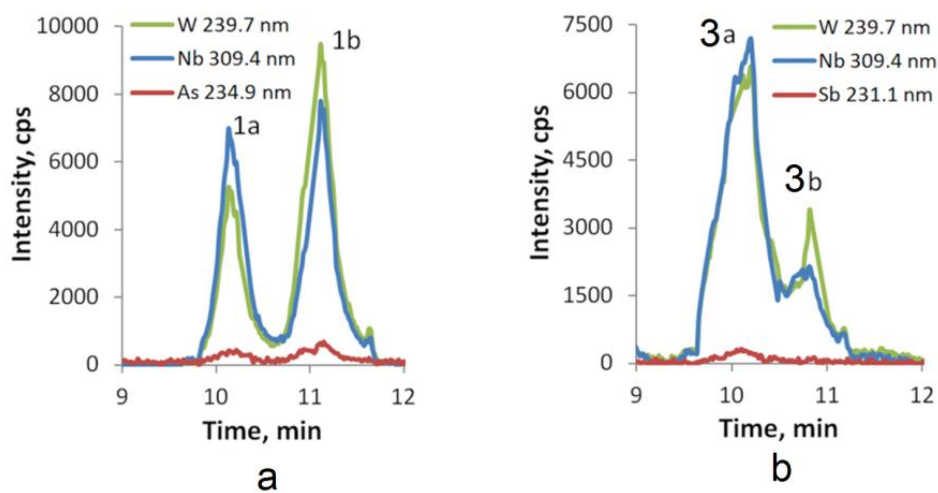


Рис. 103. ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы растворов **1-С** (а) и **3** (b) в координатах "время удерживания - интенсивность"; а) **1a** – [(AsW₉O₃₃)₂(NbO)₃(H₂O)]⁹⁻, **1b** – [(AsW₉O₃₃)₂(NbO)₂(H₂O)]¹²⁻; б) **3a** – [(SbW₉O₃₃)₂(Nb(C₂O₄))₃]⁹⁻, **3b** – [(SbW₉O₃₃)₂(Nb(C₂O₄))₂]¹²⁻.

Мы обнаружили, что в растворах **55** и **54** на хроматограмме имеются два одинаковых пика: пик 1a соответствует $[(AsW_9O_{33})_2(NbO)_3(H_2O)]^{9-}$, а пик 1b - $[(AsW_9O_{33})_2(NbO)_2(H_2O)]^{12-}$, в полном соответствии с нашей интерпретацией кристаллической структуры **55**. В растворе $(Me_4N)_7Na_4H[\{SbW_9O_{33}\}_2\{Nb(C_2O_4)\}_2] \cdot 35H_2O \cdot 0,4NaBr$ пик 3a соответствует $[(SbW_9O_{33})_2\{NbO(C_2O_4)\}_3]^{9-}$, пик 3b - $[(SbW_9O_{33})_2\{NbO(C_2O_4)\}_2]^{12-}$. Определение отношения W / Nb подтверждает, что в случае **55** и **54** мы действительно имеем дело с двумя формами ПОМ в растворе с отношением W / Nb 6 (пик 1a) и 9 (пик 1b), которые соответствуют анионам $[(AsW_9O_{33})_2(NbO)_3(H_2O)]^{9-}$ и $[(AsW_9O_{33})_2(NbO)_2(H_2O)]^{12-}$, наблюдаемых в кристаллической структуре. Большая ошибка в наблюдаемом атомном соотношении W / Nb для пика 1b является результатом возможного встраивания дополнительной $\{W=O\}^{4+}$ группы вакантным участком в центральном поясе - поведение, характерное для анионов сэндвичевого типа $[(EW_9O_{33})_2(M)_2]^{n-}$. В случае **56** отношения W / Nb были равны 6 и 9, а отношения Nb / Sb 1,5 и 1 соответственно. Это означает, что $[trans-(SbW_9O_{33})_2\{NbO(C_2O_4)\}_2]^{12-}$ нестабилен в воде и находится в равновесии с $[(SbW_9O_{33})_2\{Nb(C_2O_4)\}_3]^{9-}$.

Чтобы проверить возможность декоординации $C_2O_4^{2-}$ от ниобия в водных растворах комплекса $(Me_4N)_7Na_4H[\{SbW_9O_{33}\}_2\{Nb(C_2O_4)\}_2] \cdot 35H_2O \cdot 0,4NaBr$, мы использовали ^{13}C ЯМР в растворе и твёрдой фазе. ХС ^{13}C в твёрдом образце комплекса и в его растворе имеют одинаковое значение, 167 м.д. Положение сигнала не меняется в течение 2 дней. В ^{13}C ЯМР-спектре свободной щавелевой кислоты при том же рН наблюдается один сигнал при 171 м.д. Следовательно, мы можем исключить декоординацию $C_2O_4^{2-}$ от ниобия в растворе, но не можем различить слишком близкие ^{13}C ЯМР сигналы от $[trans-(SbW_9O_{33})_2\{NbO(C_2O_4)\}_2]^{12-}$ и $[(SbW_9O_{33})_2\{NbO(C_2O_4)\}_3]^{9-}$.

Исходя из полученных нами данных ниобиевые комплексы **55**, **54** и **56** обладают большей устойчивостью в водном растворе по сравнению с их ванадиевыми аналогами, где атомы ванадия замещают вольфрам даже в шапочных полиоксометаллатных фрагментах [98].

6.6. Модификация макроциклического аниона $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ с помощью $\{NbO\}^{3+}$ групп

Неограниченный макроциклический анион $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$, построенный из четырёх фрагментов $\{P_2W_{12}\}$, демонстрирует уникальные способности включения различных гостей во внутреннюю полость. Это было показано для различных катионов переходных металлов, например, Sn^{2+} [429], Co^{2+} [430] или металлоорганических фрагментов [431]. Более того, он способен стабилизировать полядерные ассоциаты, например, для Cu^{2+} [432,433], Ln^{3+} [434] или сам выступать в качестве строительного блока для формирования наноразмерного аниона

$\{\text{Mn}^{\text{III}}_{40}\text{W}^{\text{VI}}_{224}\}$ с очень интересными магнитными свойствами [333]. Кроме того, он способен координировать биядерные $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ оксоиокластеры молибдена [435], которые могут быть использованы для создания жидкокристаллических фаз [436]. Но в некоторых случаях катионы (Mn^{2+}) могут не входить в центральную полость, а располагаться по периметру $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$, связывая анионы в трёхмерные координационные полимеры [437].

В данном исследовании в реакциях с Nb-Ox использовались две соли макроциклического аниона $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ - литий-калиевая $\text{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 92\text{H}_2\text{O}$ и литий-аммонийная $\text{Li}_{17}(\text{NH}_4)_{21}\text{H}_2[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 85\text{H}_2\text{O}$. Реакции проводили в водном растворе при осторожном нагревании в течение двух часов, после чего продукты выделяли кристаллизацией при 5°C. Были использованы разные мольные соотношения Nb-Ox / $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ (4: 1, 8: 1, 16: 1) и разные концентрации (для отношения 8: 1 был изменён объём реакционной смеси) для возможно более полного скрининга реакционных процессов.

В реакциях с $\text{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 92\text{H}_2\text{O}$ кристаллические продукты были выделены и изучены с помощью элементного анализа (ИСП-АЭС) и ТГА. Было обнаружено образование смешанных комплексов $\text{K}_x\text{Li}_y\text{H}_z[(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})\{\text{NbO}(\text{H}_2\text{O})\}_n] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ с различным количеством координированных групп $\{\text{NbO}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$, которые никогда не занимают всех 8 позиций, теоретически доступных для координации. Этот факт означает позиционное разупорядочение атомов K / Nb в кристаллической структуре, что приводит к кристаллизации твёрдых растворов на основе анионов с различным содержанием Nb. Более того, согласно элементному анализу и ИК-спектроскопии выделенные фазы содержат оксалатные анионы, число которых соответствует числу ионов Nb, что указывает на присутствие групп $\{\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})\}^+$ с хелатирующим оксалатом, занимающим два свободных координационных места при атомах ниобия. К сожалению, позиционное разупорядочение атомов Nb с небольшими кратностями индивидуальных позиций не позволяет напрямую локализовать оксалатные лиганды. Увеличение мольного отношения Nb-Ox к $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ увеличивает количество включённых фрагментов $\{\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})\}^+$ от 1,7 (при 4: 1) до 4,4 (при 16: 1) на один макроциклический анион. Изменение концентрации $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ не способствует дополнительному вхождению группировок $\{\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})\}^+$ (табл. 9, 10). Следовательно, катионы K^+ успешно конкурируют с $\{\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})\}^+$ за координационные места в тех же позициях полости $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$. Реакции с более растворимой литий-аммонийной солью $\text{Li}_{17}(\text{NH}_4)_{21}\text{H}_2[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 85\text{H}_2\text{O}$ требуют более длительно времени для выделения продуктов. Полный элементный анализ и ТГА свидетельствуют об образовании смешанных комплексов $\text{Li}_x(\text{NH}_4)_y\text{H}_z[(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})\{\text{NbO}(\text{H}_2\text{O})\}_n] \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Как и в случае калиевой соли, полной занятости теоретически возможных позиций не наблюдается, но увеличение отношения Nb-Ox / $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ увеличивает число координированных

групп $\{\text{NbO}\}^{3+}$ с 2,8 (при 4: 1) до 5 (при 16: 1), что указывает на более благоприятное включение Nb из-за более слабой конкуренции катионов Li^+ (NH_4^+). Все выделенные фазы были охарактеризованы элементным анализом, снова указывающим на присутствие оксалатных лигандов, но в этом случае число $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ немного меньше общего числа атомов Nb. Это указывает на возможное присутствие дополнительного ниобия в структуре, вне полости. Чтобы проверить эту возможность, мы изучили структуру комплекса, выделенного из реакционной смеси в соотношении $\{\text{Nb-Ox}\} / \{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 30: 1 (**Nb-P8**). Кристаллическая структура комплекса **Nb-P8** построена из макроциклических анионов $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$, имеющих группы $\{\text{NbO}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$ в двух разных координационных позициях. Наиболее доступны позиции внутри центральной полости, и на их долю приходится 3,2 единицы $\{\text{NbO}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)\}^{3+}$. Каждый атом Nb соединяет два смежных фрагмента $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ таким образом, чтобы сформировать пентагональную бипирамиду $\{\text{NbO}_7\}$. В $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ имеется восемь таких позиций (рис. 104), и их общая занятость соответствует $\text{Nb}_{3,2}$. Другие d- и p-катионы также обычно занимают эти положения [429–433]. Из-за разупорядочения мы не смогли точно локализовать позиции оксалатных лигандов, занимающих по два координационных места у каждого атома ниобия. По данным элементного анализа и ЯМР мы предполагаем, что все оксалаты координируются к атомам Nb, находящимся именно в этих положениях. Стоит отметить, что помимо общего позиционного разупорядочения 3,2 Nb по восьми позициям, в каждой такой позиции атом ниобия разупорядочен ещё по двум позициям, т.е., строго говоря, имеется 16 позиций, которые занимают 3,2 атома ниобия. В нашем случае относительные занятости Nb, соответствующие альтернативным ориентациям вектора $\{\text{O}=\text{Nb}-\text{OH}_2\}$, составляют 0,25 (Nb1) и 0,15 (Nb2). В случае Nb1 длины Nb-O связей составляют: Nb1-O1 1,76(4) Å и Nb1-O2 2,56(4) Å, что весьма близко к значениям, ожидаемым для Nb=O и Nb-H₂O. Для Nb2 эти расстояния менее удовлетворительно согласуются из-за перекрытия положений атомов кислорода. Предпочтительная ориентация группы $\{\text{NbO}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$, возможно, связана с образованием водородных связей с её участием.

При уточнении структуры появляется дополнительная электронная плотность (3,5 e) в пентагональных позициях между единицами $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$. Опять же, в каждом анионе $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ имеется восемь эквивалентных пентагональных позиций (рис. 105). Специфическое координационное окружение в этой позиции однозначно исключает молекулу воды или катион аммония как источник электронной плотности. Уточнение позиции, как частично занятой атомом Nb, даёт занятость около 5% (0,4 $\{\text{NbO}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$ на анион) с расстояниями Nb3-O4 = 2,22 (4) Å и Nb3-O15 = 2,23 (4) Å. Эти расстояния являются средними из ожидаемых расстояний Nb=O и Nb-H₂O из-за перекрытия положений атомов O двух альтернативных ориентаций

вектора $\{O=Nb-OH_2\}$. Центральный атом Nb и четыре полиэдра $\{WO_6\}$ создают открытый пентагональный строительный блок $\{Nb(W_4)\}$, подобный $\{Mo(Mo_5)\}$, являющийся компонентом гигантских циклических и шароподобных полимолибдатов [438,439]. Таким образом, конечный состав аниона можно записать в виде $[P_8W_{48}O_{184}\{NbO(H_2O)\}_{0,4}\{NbO(H_2O)(C_2O_4)\}_{3,2}]^{35,6-}$. В структуре этого аниона имеются два типа $\{NbO(H_2O)\}^{3+}$ групп: первая с КЧ атома ниобия 6 (89% всего ниобия), вторая с КЧ ниобия 7 (11% от общего числа ниобия).

Второй тип атома ниобия имеет пентагонально-бипирамидальное координационное окружение, которое аналогично таковому в исходном оксалатном комплексе $(NH_4)[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ и в структурах некоторых известных полиоксониобатов [112][116]. Можно ожидать, что другие крупные катионы, такие как Ln^{3+} , будут занимать эти позиции, но в этом случае ситуация более сложная, так как реакции больших Ln^{3+} (La-Nd) с $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ приводит не только к включению двух Ln^{3+} , но и к встраиванию восьми дополнительных вольфраматных фрагментов, радикально изменяя полость; однако при этом Ln^{3+} не входит в эти пентагональные позиции [434]. В кристаллической структуре анионы $[P_8W_{48}O_{184}\{NbO(H_2O)\}_{0,4}\{NbO(H_2O)(C_2O_4)\}_{3,2}]^{35,6-}$ образуют двухслойную кристаллическую упаковку со слоями, параллельными плоскости [110]. Анионы в структуре **Nb-P8** образуют ОЦК-подрешетку, типичную для структур других комплексов аниона $\{P_8W_{48}\}$. Согласно аналитическим данным полный состав комплекса **Nb-P8** может быть записан как $Li_{4,2}(NH_4)_{31}H[P_8W_{48}O_{184}\{NbO(H_2O)\}_{0,4}\{NbO(H_2O)(C_2O_4)\}_{3,2}] \cdot 64H_2O$.

Мы изучили поведение растворов полученных комплексов методами ^{31}P и ^{13}C ЯМР (вместе с ^{13}C MAS ЯМР) в сочетании с комбинированным методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС, который был впервые применен к исследованию растворов таких крупных полиоксоанионов, как $\{P_8W_{48}\}$. Данные ВЭЖХ-ИСП-АЭС указывают на наличие двух широких перекрывающихся пиков в обеих сериях Nb-функционализированных солей: K^+ / Li^+ и NH_4^+ / Li^+ . Согласно данным ИСП, первый пик имеет отношение W: Nb, близкое к 16 (три атома Nb на анион), а второй имеет это же отношение близкое к 12 (четыре атома Nb на анион). Мы можем предположить, что в растворе существует набор равновесий, основанных на динамическом обмене $\{ONb(C_2O_4)\}^+$ -групп, что и приводит к уширению пиков.

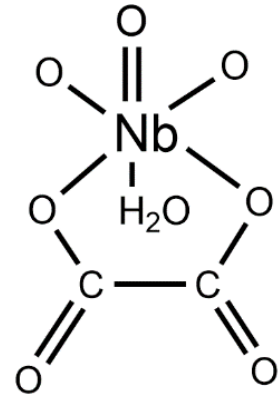
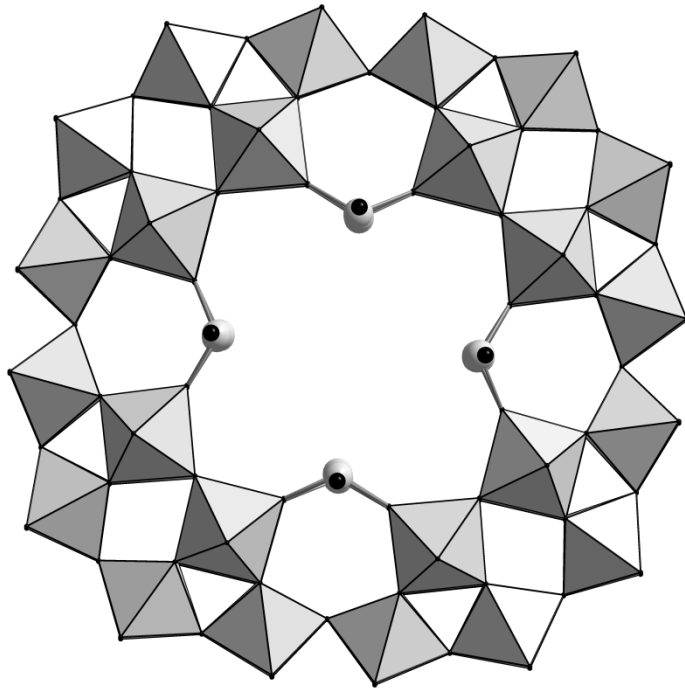


Рис. 104. Основные позиции $\{NbO(H_2O)\}^{3+}$ группы и полное координационное окружение ниобия в данном случае.

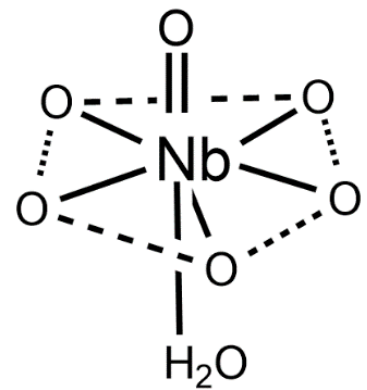
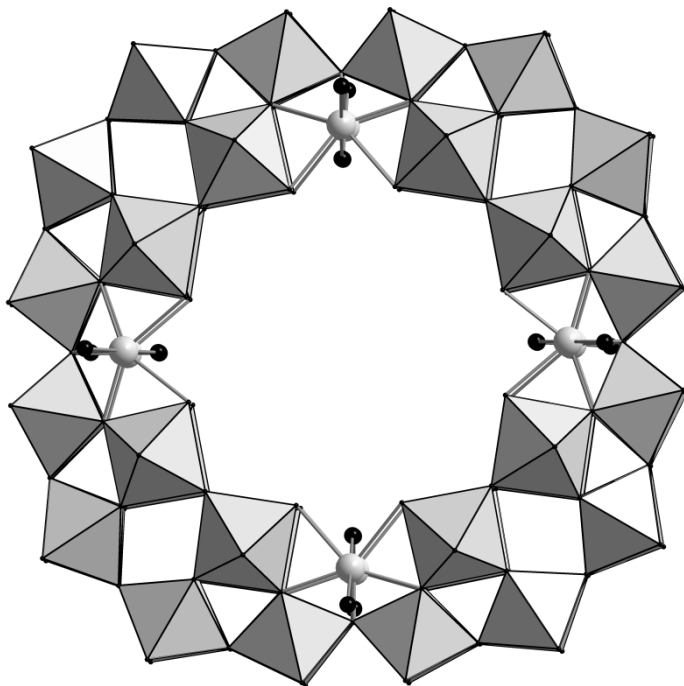


Рис. 105. Встраивание $\{NbO(H_2O)\}^{3+}$ групп в пентагональные позиции и полное координационное окружение ниобия в данном случае.

Чтобы подтвердить это, были изучены ^{31}P ЯМР-спектры всех выделенных твёрдых фаз (а-е в табл. 9, а-d в табл. 11) в водном растворе. При этом обнаружены две группы перекрывающихся сигналов от разных позиционных изомеров ввиду разных положений $\{\text{ONb}(\text{C}_2\text{O}_4)\}^+$ групп. В случае K^+ / Li^+ солей центры таких сигналов расположены при -7,5 и -8,5 м.д. Для $\text{NH}_4^+ / \text{Li}^+$ солей эти центры сдвигаются до -8,5 и -9,5 м.д. Если предположить постепенный сдвиг сигнала ^{31}P в более отрицательные значения с увеличением содержания Nb, наблюдается хорошее согласие между данными ^{31}P ЯМР и ВЭЖХ-ИСП-АЭС.

^{13}C ЯМР-спектры в водных растворах для всех комплексов имеют широкий сигнал при 169,6 м.д., что указывает на перекрывание нескольких близко расположенных сигналов. В твёрдой фазе данные ^{13}C MAS ЯМР (записанные при 15 кГц) показывают два резонанса при 169,9 и 170,3 м.д. от двух неэквивалентных оксалат-анионов. Это может соответствовать альтернативным направлениям векторов $\{\text{O}=\text{Nb}-\text{OH}_2\}$, рассмотренных выше. Таким образом, данные ^{13}C ЯМР подтверждают наличие в центральной полости аниона оксалатных лигандов, координированных к Nb.

6.7. Заключение к Главе VII

В данной главе суммированы данные об исследованиях смешанных полиоксокомплексов металлов 5 и 6 групп. Исследование системы $\text{WO}_4^{2-} / \text{VO}_3^- / \text{SeO}_3^{2-}$ в кислых водных растворах методами ESI-MS, капиллярного электрофореза, ЭСП и ЯМР показывает сложную динамику, которая включает в себя самосборку трилакунарных фрагментов $[\text{SeW}_{9-x}\text{V}_x\text{O}_{33}]^{n-}$ с высоким содержанием ванадия ($x \geq 5$). Их эволюция в растворе включает образование анионов сэндвичевого типа путём координации $\{\text{WO}\}^{4+}$ и $\{\text{VO}\}^{3+}$ групп. В течение больших периодов времени нахождения в водном растворе эти анионы распадаются, образуя смесь анионов типа Линдквиста $[\text{W}_5\text{VO}_{19}]^{3-}$ и $[\text{W}_4\text{V}_2\text{O}_{19}]^{4-}$.

Был предложен новый метод синтеза смешанных Nb/W комплексов, основанный на использовании оксалатного комплекса ниобия $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в качестве удобного источника атомов ниобия на замену старого метода, основанного на использовании смеси пероксокомплексов ниобия. При этом мы обратили внимание и на тот факт, что были известны только соли $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ и $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ с NH_4^+ , катионами щелочных металлов и Ba^{2+} , но не с органическими катионами. В связи с этим были выделены и охарактеризованы следующие комплексы: $(\text{bpyH}_2)(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{phenH})_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $(2\text{-NH}_2\text{-pyH})_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Комплекс $(\text{bpyH}_2)(\text{bpyH})[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ демонстрирует интенсивное синее окрашивание в результате облучения даже при действии дневного света. Предложенный нами механизм процесса

включает поглощение света через bpyH_2^{2+} , перенос энергии на $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, перенос электрона от возбужденного аниона обратно на катион и образование синего катион-радикала bpyH_2^+ . Ключевую роль в этом фотопроцессе играет оксалатный комплекс ниобия, поскольку $(\text{bpyH}_2)\text{C}_2\text{O}_4$ не является фотоактивным. Эти данные свидетельствуют о возможности использования оксалатных комплексов ниобия в фотохимических процессах с потенциальными приложениями в солнечных элементах, фотокатализе и т.д.

С использованием $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ был разработан альтернативный способ синтеза ниобийзамещённых фосфовольфраматов типа Кеггина. В реакции $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ с оксалатным комплексом ниобия достигается селективное образование $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$. Реакции Nb-Ох с ди- и трилакунарными фосфовольфраматами или самосборка из Nb-Ох, вольфрамата натрия и фосфорной кислоты дают смеси замещённых ниобием анионов Кеггина. Этот метод оказался применим и для синтеза анионов типа Кеггина $[\text{XNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{n-}$ (X = P, Ge, B).

Был разработан метод синтеза смешанных Nb/W полиоксометаллатов на основе As^{3+} и Sb^{3+} с использованием оксалатных комплексов ниобия в качестве источника Nb. Реакции $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ с $[\alpha\text{-B-XW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ (X = As, Sb) в воде приводят к образованию анионов сэндвичевого типа $[[\alpha\text{-B-AsW}_9\text{O}_{33}]_2(\text{NbO})_3(\text{H}_2\text{O})]^{9-}$ и $[(\alpha\text{-B-AsW}_9\text{O}_{33})_2(\text{NbO})_2(\text{H}_2\text{O})]^{12-}$ для X = As. В случае сурьмы был выделен и охарактеризован анион $[(\alpha\text{-B-SbW}_9\text{O}_{33})_2(\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4))_2]^{12-}$ с двумя включёнными фрагментами $\{\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)\}^{3+}$.

Включение Nb в анионный макроциклический кавитанд $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ приводит к образованию смешанных Nb/W комплексов. Всего имеется не менее восьми эквивалентных доступных сайтов для связывания Nb и других переходных металлов, но катионы K^+ и Li^+ , успешно конкурируют с Nb(V) и препятствуют включению более пяти атомов ниобия (K^+ конкурирует более успешно, чем Li^+). Даже при избытке Nb происходит включение трёх и четырёх Nb(V), случайным образом занимающих доступные координационные места. Небольшая часть Nb(V) также занимает свободные пентагональные позиции, которые остаются свободными при координации катионов 3d металлов. В растворах существует набор равновесий между формами $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\text{Nb}_4\}$ и $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\text{Nb}_3\}$.

Глава VII. Супрамолекулярные взаимодействия между кластерами металлов 5/6 групп, ПОМ 6 группы и молекулами γ -CD

Процессы самоорганизации (самосборки) различных типов строительных блоков играют ключевую роль в химии ПОМ, приводя к почти необозримому структурному многообразию [438,440,441]. Эти процессы протекают как в водных, так и неводных средах, формируя различные классы ПОМ, принципиально отличающиеся как основными строительными блоками, так и возможностями функционализации. В водных растворах ключевым параметром является pH раствора, в то время как в неводных средах основными критериями являются соотношение реагентов и тип растворителя. Процессы самосборки в органических растворителях изучены намного хуже относительно водных растворов, но, наверняка, таят в себе ещё много интересного. Наши результаты в этой области обобщены в главе VIII.

Возвращаясь к водным растворам, следует остановиться на применении подходов супрамолекулярной химии для создания функциональных материалов на основе полиоксоанионов [442–445]. Многие ПОМ склонны к супрамолекулярной самоагрегации в водных растворах. Так, при исследовании растворов кеплератов (семейство сферических полимолибдатов $\{Mo_{132}\}$, $\{Mo_{154}\}$, $\{Mo_{176}\}$, $\{Mo_{248}\}$ and $\{Mo_{368}\}$ [441]) проф. Т. Лю обнаружил агрегацию этих наноразмерных сферических анионов в ещё более сложные сферические макроионы в растворе [446–448]. Они представляют собой сферы из кеплерат-анионов, свойства которых (стабильность, размер и т.д.) зависят от противоиона и среды [449]. Это открытие повлекло за собой большую серию работ группы индийского проф. Роя (Индия), который ввёл термин "Soft Polyoxometalates" - то есть гелеподобных коллоидов, содержащих ПОМ [450]. Однако этот термин вызвал активную полемику и в результате не прижился. Работы по изучению агрегации анионов в растворах и на поверхности наночастиц продолжают.

Другой аспект касается изучения супрамолекулярных взаимодействий между *нейтральными* органическими молекулами и ПОМ. В 2014 г. китайские исследователи изучили взаимодействие органических кавитандов кукурбит[n]урилов с полиоксометаллатами [451,452], однако ощутимого развития это направление не получило. Примерно в это же время в группе Нобелевского лауреата Ф. Стоддарта было обнаружено взаимодействие между молекулами γ -циклодекстрина и анионом Кеггина $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ как в твёрдой фазе, так и в водном растворе [453]. Сразу после этого появилась работа китайских учёных под руководством проф. У, которым удалось сконструировать молекулярные сита на основе циклодек-

стрина и ПОМ, через которые им удалось разделить два типа наночастиц CdTe с размером 3,3 и 4,4 нм, то есть, фактически, "отфильтровать" их через наносита [454].

Таким образом, на основании этих недавних работ можно судить о большом потенциале ПОМ для создания новых типов материалов на основе их взаимодействия с крупными органическими молекулами типа циклодекстринов и кукурбитурилов. В этой области исследований особую роль сыграло сотрудничество с нашими французскими коллегами из Университетов Версаля и Ренна, которые выступили инициаторами создания совместной российско-французской лаборатории (LIA CLUSPOM 1144) по изучению гибридных материалов на основе кластеров переходных металлов и ПОМ. В рамках данного сотрудничества был реализован проект РФФИ (15-31-16006) по изучению иерархически организованных супрамолекулярных систем на основе циклодекстринов, кластеров переходных металлов и ПОМ. Таким образом, удалось очень удачно совместить химию кластерных соединений, развитую в ИНХ СО РАН и Университете Ренна, и химию ПОМ из Университета Версаля. Основные результаты, полученные в рамках данного сотрудничества, и опубликованные в виде статей, представлены в данной главе.

7.1. Самосборка наноразмерных гибридных селеновольфрамов

7.1.1. Синтез и структура

Материалы на основе ПОМ обладают широким спектром потенциальных применений в таких областях как катализ [455,456], включая электрокатализ [457], медицина [458–460], магнетизм [461], материаловедение и нанотехнологии [347,462]. Повышенный интерес к таким системам обусловлен способностью устойчивых, предварительно сформированных лакунарных или координационно ненасыщенных ПОМ включать как одиночные гетерометаллы, так и целые гетерометаллические кластеры в свои структуры. Другой вариант – многократное "тиражирование" небольшого числа строительных блоков, часто в присутствии подходящих по симметрии темплатных ионов. Почти два десятилетия назад проф. А. Мюллер описал фуллереноподобные, неорганические полые сферические ПОМ, содержащие 132 и более молибденовых центра, известные в настоящее время как кеплераты [20]. Эти соединения активно изучались различными группами, в частности, с точки зрения катализа в замкнутых пространствах с контролируемым доступом реагентов [463]. Это семейство было дополнено другими гигантскими ПОМ, а именно "большими колёсами" $\{Mo_{154}\}$, $\{Mo_{176}\}$ и $\{Mo_{248}\}$ и "голубым лимоном" $\{Mo_{368}\}$ (названия отражают их форму и ассоциации, которые они вызывают), что расширило границы неорганической химии, имеющей дело с *индивидуальными*

соединениями определенного состава и строения, до мезоскопических масштабов (в отличие от коллоидной, имеющей дело с континуумом составов и размеров) [20,464].

Синтез гибридных ПОМ на основе кластеров переходных металлов и полиоксовольфраматов с высокой ядерностью остаётся достаточно сложной задачей, несмотря на удивительные примеры таких соединений, опубликованных за последние годы. Вольфраматы, по видимому, менее склонны к "тиражированию", чем молибдаты, и для синтеза сложных систем на их основе нужны предварительно сформированные строительные блоки. Для создания крупных поливольфраматных анионов требуется использование дополнительных связующих гетероатомов с тщательным выбором как линкеров, так и строительных блоков. В качестве последних чаще всего используются поливольфраматные фрагменты, построенные из октаэдров $\{W^{VI}O_6\}$, собранных вокруг таких гетероанионов, как PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , GeO_4^{4-} , AsO_3^{3-} , SbO_3^{3-} или IO_6^{5-} . Выбор гетероэлемента является определяющим, поскольку это может серьёзно повлиять на конечную архитектуру комплекса и его физико-химические свойства. В качестве линкеров обычно используются ионы 3d или 4f-металлов, или предварительно сформированные полиядерные комплексы или кластеры. Использование именно кластерных соединений как строительных блоков имеет много достоинств: кластерные фрагменты устойчивы и могут точно предопределять геометрию, они несут различные функциональные свойства (редокс-активность, оптические и магнитные свойства и т.д.). Благодаря работам проф. Э. Кадо и проф. С. Флоке (Университет Версаля) химия ПОМ получила в распоряжение универсальный биядерный строительный блок $[Mo_2O_2S_2(H_2O)_6]^{2+}$ для получения гибридных ПОМ [465]. Контроль за формированием этого кластера в растворе путём выбора подходящего предшественника позволяет адаптировать синтетические условия к использованию тех или иных гетерополивольфраматов. Таким образом была получена большая серия гибридных ПОМ путём контролируемого добавления $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$ в растворы предварительно генерированных моно-, ди-, три-, тетра- и суперлакунарных полиоксовольфраматов. Полученные наноразмерные комплексы демонстрируют необычное поведение в растворе, связанное с трансформацией аниона в зависимости от природы катиона [466]. К числу наиболее интересных систем относятся те, которые получены на основе $\{AsW_9\}$. Поскольку в зависимости от условий эксперимента, типа катиона и концентрации реагентов образуются продукты, обладающие одинаковым соотношением ПОМ- $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$, но имеющие различное строение в зависимости от степени агрегации – "сэндвич", "тетраэдр" или "гексамер" [467]. Схожим образом реакция $[Mo_2O_2S_2(H_2O)_6]^{2+}$ с гептамолибдатом аммония или молибдатом натрия приводит к семейству соединений, строение которых варьируется от "квадрата" $\{Mo_{40}\}$ [468] "диска" $\{Mo_{63}\}$ [291], "куба" $\{Mo_{84}\}$ [469] до серусодержащего кеплерата $\{Mo_{132}\}$ [469]. В этом

контексте целью данного исследования было изучение формирования новых оригинальных архитектур, связывающих $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, вольфрамат и селенит-анион SeO_3^{2-} , в реакциях самосборки.

Стоит отметить, что атом Se^{IV} этого аниона имеет неподелённую пару, что позволяет использовать селенит для построения лакунарных полиоксовольфраматов типа $\{\text{SeW}_9\text{O}_{33}\}^{8-}$ или $\{\text{Se}_2\text{W}_{12}\text{O}_{46}\}^{12-}$ и их производных, поскольку она предотвращает образование пленарных (закрытых, нелакунарных) и неспособных к агрегации анионов со структурой Кеггина и Дюсона. Это преимущество позволяет собирать высокоядерные ПОМ из различного числа селеновольфраматных фрагментов, связанных переходными металлами. $\{\text{SeW}_9\text{O}_{33}\}^{8-}$ обычно образуется при $\text{pH} < 4$, а $\{\text{Se}_2\text{W}_{12}\text{O}_{46}\}^{12-}$ - в менее кислой среде. Таким образом были получены $[\text{H}_2\text{SeW}_{18}\text{O}_{60}]^{6-}$ [470], $[\text{Mn}_4\text{Se}_6\text{W}_{24}\text{O}_{94}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]^{13-}$ и $[(\text{Se}_2\text{W}_{12}\text{O}_{46}(\text{WO}(\text{H}_2\text{O}))_3)]^{24-}$ [471]; $[\text{H}_{12}\text{Pd}_{10}\text{Se}_{10}\text{W}_{52}\text{O}_{206}]^{28-}$ и $[\text{H}_{14}\text{Pd}_{10}\text{Se}_{10}\text{W}_{52}\text{O}_{206}]^{26-}$ [472]; $[\text{H}_2\text{W}_{43}\text{Se}_3\text{O}_{148}]^{24-}$, $[\text{H}_4\text{W}_{77}\text{Se}_5\text{O}_{265}]^{44-}$ и $[\text{H}_6\text{W}_{63}\text{Se}_6\text{O}_{221}]^{34-}$ [473]; $[\text{H}_{19}\text{Co}_{2,5}(\text{W}_{3,5}\text{O}_{14})(\text{SeW}_9\text{O}_{33})(\text{Se}_2\text{W}_{30}\text{O}_{107})]^{17-}$, $[\text{H}_4\text{CoWO}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Se}_2\text{W}_{26}\text{O}_{85})(\text{Se}_3\text{W}_{30}\text{O}_{107})_2]^{40-}$ и $[\text{H}_{14}\text{Ni}_2\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Se}_2\text{W}_{29}\text{O}_{103})(\text{Se}_3\text{W}_{30}\text{O}_{107})_2]^{43-}$ [36]; $[(\text{SeO}_3)\text{W}_{10}\text{O}_{34}]_8\{\text{Ce}_8(\text{H}_2\text{O})_{20}\}(\text{WO}_2)(\text{W}_4\text{O}_{12})]^{48-}$ и $[(\text{SeO}_3)\text{W}_{10}\text{O}_{34}]_8\{\text{Ce}_8(\text{H}_2\text{O})_{20}\}(\text{WO}_2)_4\{(\text{W}_4\text{O}_6)\text{Ce}_4(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{SeO}_3)_4(\text{NO}_3)_2\}^{34-}$ [474]; $[(\alpha\text{-SeW}_9\text{O}_{34})\{\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{WO}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{WO}_2)(\text{SeO}_3)\{\alpha\text{-SeW}_8\text{O}_{31}\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})\}]_2^{12-}$, $[(\text{Se}_2\text{W}_{18}\text{O}_{60})_2(\mu_2\text{-O})_4]^{16-}$, $[\text{Se}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\text{H}_2\text{O})_2]^{8-}$, $[(\alpha\text{-SeW}_9\text{O}_{33})_2\{\text{Ce}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_3\text{W}_3\text{O}_6\}(\alpha\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})]^{17-}$ и $[(\alpha\text{-SeW}_9\text{O}_{33})_2\{\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{W}_3\text{O}_6\}\{\alpha\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{51}(\text{OH})\}]^{15-}$ [475]. Все они получены при конденсации SeO_3^{2-} и WO_4^{2-} в водной среде в присутствии ионов металлов и при тщательно контролируемом pH, который является ключевым параметром для формирования этих систем и особенно их строительных блоков. Мы применили аналогичный подход к тройной системе $\text{WO}_4^{2-}/\text{SeO}_3^{2-}/\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ при разных значениях pH [476].

При подкислении водного раствора вольфрамата натрия, диоксида селена и $\text{K}_{2-x}(\text{NMe}_4)_x[\text{I}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (источник $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$) до pH 3,5 он приобретает красную окраску, типичную для комплексов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ с лакунарными полиоксовольфраматами [465]. Известно, что при этом значении pH происходит побочный процесс конденсации $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ в циклические комплексы вокруг различных темплатов [465], например, вокруг моновольфраматной группы, что приводит к формированию очень стабильного $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{HWO}_5(\text{H}_2\text{O}))]^{3-}$ [477]. Этот продукт выделяется в виде жёлтого осадка во время синтеза после смешивания реагентов. Для того, чтобы избежать его образование, количество $\text{K}_{2-x}(\text{NMe}_4)_x[\text{I}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ в экспериментах последовательно уменьшали до тех пор, пока единственным результатом смешивания реагентов не оставался только прозрачный красный раствор. Таким образом, введённое в реакцию количество $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$

было ниже стехиометрии, соответствующей целевому гибричному аниону $[(\text{Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6]^{24-}$. Медленное упаривание реакционного раствора в течение нескольких дней приводит к росту тёмно-красных кристаллов, которые были выделены и перекристаллизованы из 0,1 М NaCl. На основании данных элементного анализа, EDS и ТГА была установлена полная формула полученного комплекса $\text{Na}_{22}\text{K}_2[(\gamma\text{-W}_{14}\text{Se}_2\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6] \cdot 75\text{H}_2\text{O}$ (**65**).

Соль **65** кристаллизуется в ромбической сингонии (ППС $Pbcm$) и содержит треугольные макроциклические анионы $[(\gamma\text{-W}_{14}\text{Se}_2\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6]^{24-}$ (рис 106) симметрии D_{3h} , соединённые катионами натрия в гофрированные слои двух типов (рис. 107). Анион имеет шесть мостиковых биядерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$, соединяющих три тетравакантные $[\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52}]^{12-}$ селеновольфраматыные единицы, которые являются производными аниона типа Доусона $[\text{Se}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{8-}$. Конфигурация фрагментов $\{\text{Se}_2\text{W}_{14}\}$ соответствуют γ -изомеру и отличаются от $\{\alpha\text{-Se}_2\text{W}_{14}\}$, описанного Изаровой и Кёгерлером [478], а также Яном и Су [475]; и от аналогичного $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{14}\text{O}_{54}\}$, описанного П. Гозе и др. [479,480]. Тетравакантная структура аниона Доусона $[\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52}]^{12-}$ (существующая благодаря неподелённым парам селена) была описана проф. Кронином и сотр. в 2014 году в составе $[\text{H}_{12}\text{Pd}_{10}\text{Se}_{10}\text{W}_{52}\text{O}_{206}]^{28-}$ [472]. Она является родственной γ -изомеру $\{\text{Se}_2\text{W}_{12}\}$, о котором сообщили Калинина и Корц [471], и который обнаружил Л. Кронин в циклических селеновольфраматах $[(\text{Se}_2\text{W}_{12}\text{O}_{46}(\text{WO}(\text{H}_2\text{O}))_3)]^{24-}$ и $[\text{Se}_8\text{W}_{48}\text{O}_{176}]^{32-}$, а также пентавакантному $\{\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{13}\}$ фрагменту, найденному в $[\text{Se}_4\text{Pd}_4\text{W}_{28}\text{O}_{108}\text{H}_{12}]^{12-}$ [478].

Анион $[\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52}]^{12-}$ имеет восемь атомов кислорода, "предорганизованных" для координации четырёх кластеров $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$. В кристаллической структуре реализуются два положения $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$, различающиеся ориентацией $\text{Mo}=\text{O}$ групп, и координированных молекул воды. В каждой паре молибден-сульфидных биядерных линкеров у одного из них молекулы воды ориентированы внутрь полости аниона, а у другого - наружу. Такой тип разупорядочения встроенных в ПОМ фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ был обнаружен ранее в $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2(\text{Mo}_4\text{S}_4\text{O}_4(\text{OH}_2)_2)]^{10-}$ [481] и $[(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2(\text{Mo}_4\text{S}_4\text{O}_4(\text{OH}_2)_2)]^{16-}$ [482]. Полость внутри $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6]^{24-}$ занята двумя атомами с межатомным расстоянием 2,78 Å. Они могут быть отнесены к Na^+ и H_2O с полными занятостями, либо катиону K^+ , разупорядоченному по двум позициям.

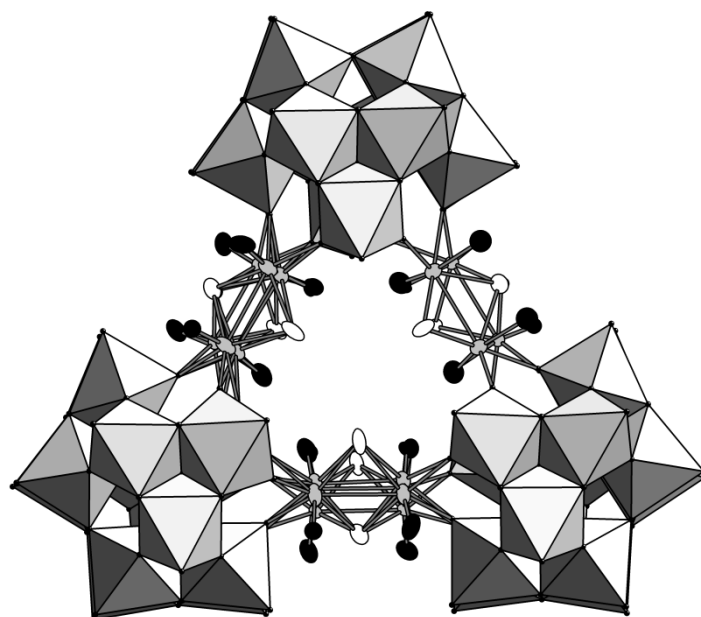


Рис. 106. Строение аниона $[(\gamma\text{-W}_{14}\text{Se}_2\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6]^{24-}$.

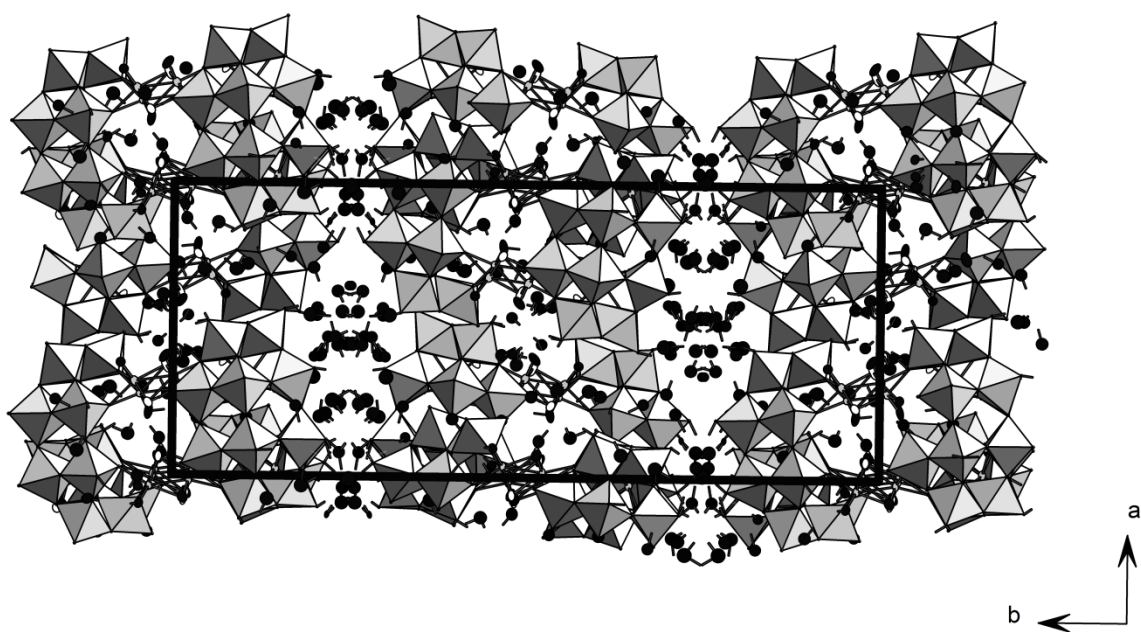


Рис. 107. Гофрированные слои из анионов $[(\gamma\text{-W}_{14}\text{Se}_2\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6]^{24-}$ в кристаллической структуре 65.

Вторая гипотеза представляется более реалистичной, поскольку расстояния М-О (2,999-3,096 Å) значительно превышают типичный для Na-О диапазон расстояний (2,1-2,5 Å), и намного ближе к расстояниям К-О (2,5-3,0 Å). Поэтому, согласно данным ЭА, свидетельствующим о присутствии катионов калия в соединении, несмотря на перекристаллизацию из 0,1 М раствора NaCl, следует принять присутствие одного катиона калия в полости, распределённого между двумя позициями (К1 с SOF = 0,7 и К2 с SOF = 0,3). Такая ситуация снижает симметрию гибридного аниона с D_{3h} до C_{3v} (исходя из предположении, что обмен ионами калия между двумя позиции медленный). Катион калия, по-видимому, играет роль темплата или стабилизирующего агента для структуры. В системах, содержащих $\{AsW_9\}$ и $\{Mo_2O_2(\mu-S)_2(H_2O)_2\}^{2+}$, были обнаружены подобные супрамолекулярные архитектуры, строение которых сильно зависит от условий эксперимента [467]. В частности, треугольные фрагменты $\{(AsW_9)_3(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_3\}$ включают катионы Na^+ , K^+ или молекулы H_2O в свои полости. При этом отмечается стабилизирующая роль катиона K^+ : при удалении K^+ из раствора структура аниона претерпевает необратимое изменение. Аналогичная стабилизирующая роль катиона K^+ , скорее всего, имеет место и в случае $\{(\gamma-Se_2W_{14}O_{52})_3(Mo_2O_2(\mu-S)_2(H_2O)_2)_6\}^{24-}$.

При смешении тех же реагентов при pH ниже 2,5 цвет раствора становится намного темнее. Медленное упаривание на воздухе реакционного раствора при pH 2 приводит к росту кристаллов состава $Na_{35}K_3H_2[(\gamma-Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2(\mu-S)_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2(\mu-S)_2(SeO_3))_4] \cdot 120H_2O$ (**66**). При этом значении pH образование побочного продукта $[Mo_8O_8S_8(OH)_8(HWO_5(H_2O))]^{3-}$ не происходит, поэтому методика синтеза была оптимизирована с использованием стехиометрических количеств каждого компонента. В отличие от **65**, синтез комплекса **66** требует более низкого pH, что влияет на процессы конденсации изополивольфрамовых фрагментов. Комплекс **66** кристаллизуется в триклинной сингонии (ПГС $P-1$). Анион $[(\gamma-Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{12})_2(Mo_2O_2(\mu-S)_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2(\mu-S)_2(SeO_3))_4]^{40-}$ (рис.108) обладает нанометровыми размерами $3 \times 2,2$ нм. Он может быть представлен в виде комбинации шести строительных блоков различного типа: четырёх тетравакантных $\{\gamma-Se_2W_{14}O_{52}\}$ фрагментов, восьми моновольфраматыных групп $\{WO_3(H_2O)\}$, двух биядерных $\{W_2O_5\}$ единиц, двух тетравольфраматыных $\{W_4O_{12}\}$ фрагментов, восьми кластеров $\{Mo_2O_2S_2\}$ двух типов, и четырёх дополнительных селенит-ионов. Основная часть гибридного аниона состоит из четырёх тетравакантных $\{\gamma-Se_2W_{14}O_{52}\}$ селеновольфраматыных единиц, которые координируют два внешних $\{Mo_2O_2(\mu-S)_2(H_2O)_2\}^{2+}$ -кластера и два моновольфраматыных фрагмента $\{WO_3(H_2O)\}$.

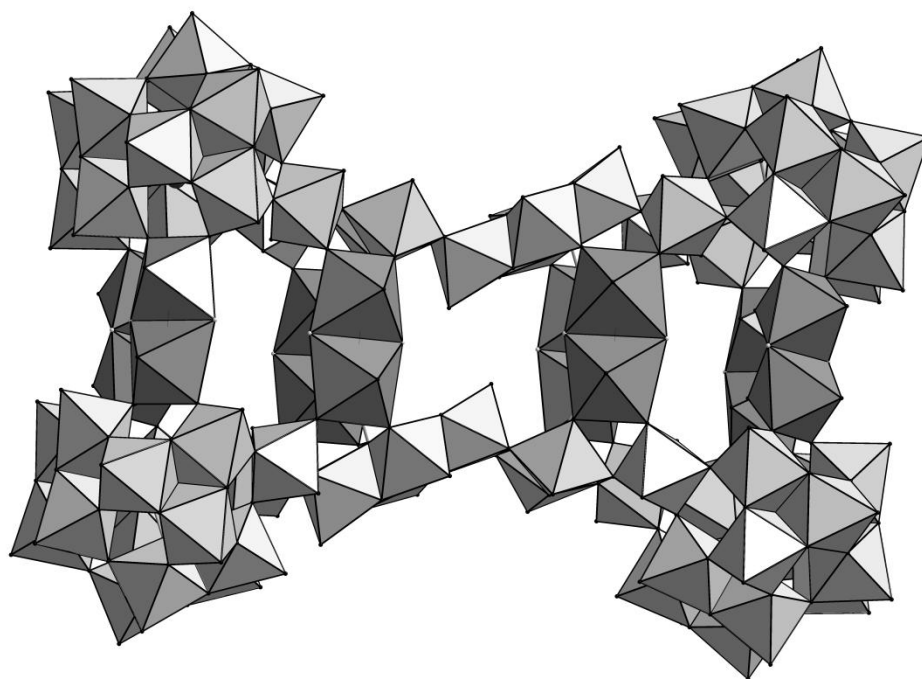


Рис. 108. Строение аниона

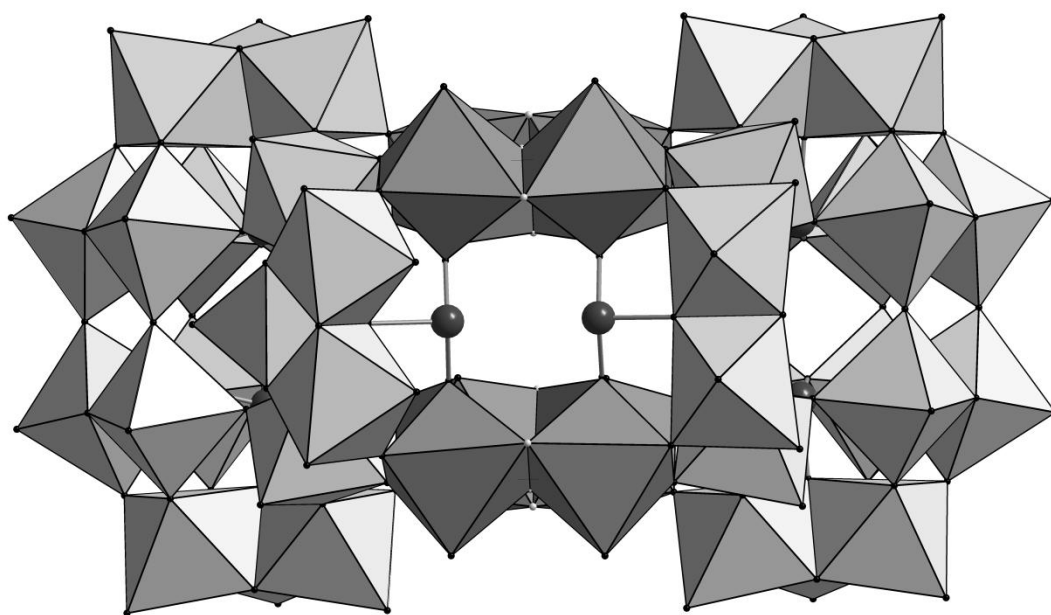
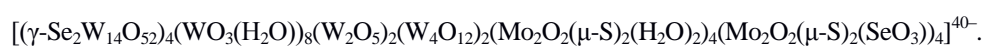


Рис. 109. Расположение внутренних SeO_3^{2-} лигандов.

Два молибден-сульфидных линкера, таким образом, связывают два фрагмента $\{\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52}\}$, образуя блок $\{(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2)_2\}$, который можно рассматривать как часть аниона в составе комплекса **65**. Как и в структуре **65**, кластеры $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ разупорядочены по двум позициям с 0,65 / 0,35 значениями занятости позиций. Это можно интерпретировать как обычный поворот $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ на 180° . Каждый фрагмент $\{\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})\}$ соединяет $\{\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52}\}$ либо с димером $\{\text{W}_2\text{O}_5\}$, либо с тетрамером $\{\text{W}_4\text{O}_{12}\}$, которые связаны друг с другом. Наконец, внутренние $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ -фрагменты имеют по два SeO_3^{2-} лиганда, координированных в транс-положении к $\text{Mo}=\text{O}$ группам и соединяющим по два $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ (рис. 109). Такая координация SeO_3^{2-} наблюдалась ранее в семействе циклических селенитовольфрамов, обнаруженных Х. Мирасом и Л. Кронином [483,484]. Далее кластеры координированы атомами кислорода $\{\text{W}_2\text{O}_5\}$ групп в цис-положениях к $\text{Mo}=\text{O}$ (один атом кислорода SeO_3^{2-} участвует в формировании $\{\text{W}_2\text{O}_6\}$). Две другие цис-позиции заняты кислородными лигандами ромбоэдрического фрагмента $\{\text{W}_4\text{O}_{12}\}$ (рис. 110). Четыре внутренних $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$, два $\{\text{W}_4\text{O}_{12}\}$, и два $\{\text{W}_2\text{O}_5\}$ фрагмента образуют полость в центральной части этого гибридного полиоксометаллата, заполненную двумя катионами натрия с $\text{SOF} = 0,6$. Эти катионы взаимодействуют с двумя мостиковыми сульфидными лигандами двух $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ фрагментов (Na-S 2,972 и 3,031 Å), двумя молекулами воды (Na-O_w 2,277 и 2,432 Å) и двумя терминальными атомами кислорода $\{\text{W}_4\text{O}_{12}\}$ единиц (Na-O 2,491 и 2,495 Å), формируя искажённое октаэдрическое окружение катионов.

7.1.2. ЯМР-спектроскопия

Методами ^{77}Se и ^{183}W ЯМР-спектроскопии было изучено поведение полученных полианионов в растворе $\text{H}_2\text{O-D}_2\text{O}$. К сожалению, как показано на рис. 111, мы не смогли однозначно интерпретировать спектры ^{183}W для в водном растворе. Интенсивность линий спектра раствора **66** оказалась слишком низка, и было обнаружено только несколько широких сигналов. Обычно для гигантских ПОМ, содержащих более 60 атомов вольфрама, трудно получить хорошие ^{183}W ЯМР-спектры, вероятно, из-за сочетания низкой симметрии и их медленного движения, что вызывает рассеивание и уширение сигналов. В случае раствора **65** был получен сложный спектр, содержащий, по меньшей мере, 26 сигналов. В ^{77}Se ЯМР-спектре этого комплекса также было обнаружено несколько сигналов вместо одного или двух, ожидаемых для идеализированной симметрии аниона $\{(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6\}^{24-}$ D_{3h} или C_{3v} . Для **66** наблюдаются только широкие сигналы между 1260 и 1360 м.д. Похожие трудности наблюдались Корцем и Калининой для циклического комплекса из трёх $\{\text{Se}_2\text{W}_{12}\}$ фрагментов

и трёх мновольфраматных $\{WO(H_2O)\}^{4+}$ линкеров [471]. В этом случае была отмечена эволюция ^{77}Se ЯМР-спектра со временем, приводящая к появлению множества сигналов в диапазоне 1240-1350 м.д. ^{77}Se ЯМР-спектр этого комплекса в твёрдом теле демонстрирует широкий сигнал между 1287-1293 м.д. Нами также были записаны ^{77}Se ЯМР-спектры для твёрдых образцов **65** и **66**, в которых наблюдаются широкие линии в областях 1305-1308 и 1294-1301 м.д., соответственно, что является типичным для сигналов пирамидальной селенитной группы в селенитовольфраматах.

Возвращаясь к спектрам в растворе, следует отметить, что, если монокристаллы **65** и **66** были получены менее чем за 10 дней до измерений (как это имело место в настоящей работе), то разложение этих продуктов в твёрдой фазе можно исключить. Поэтому сложность спектров может быть объяснена разупорядочением фрагментов в кристаллических структурах **65** и **66**, что приводит к смеси изомеров с более низкой симметрией. Так например, для аниона $\{(\gamma-Se_2W_{14}O_{52})_3(Mo_2O_2(\mu-S)_2(H_2O)_2)_6\}^{24-}$, разупорядочение каждого из 6 $\{Mo_2O_2(\mu-S)_2(H_2O)_2\}^{2+}$ фрагментов по двум возможным положениям даёт, по меньшей мере, 14 изомеров. Кроме того, если учесть медленный обмен катиона калия между двумя его положениями, это число увеличивается до 18 изомеров с симметрией от C_{3v} до C_1 , что должно приводить к появлению 2-6 линий в ^{77}Se ЯМР-спектре и от 4 до 42 линий в ^{183}W ЯМР-спектре.

К тому же, из-за высокой лабильности $\{Mo_2O_2(\mu-S)_2(H_2O)_2\}^{2+}$ -линкеров также нельзя исключить возможность протекания процессов декоординации / координации, приводящих к равновесию с формами с более низкой симметрией, наблюдаемыми в ESI-MS спектрах. Эти процессы более вероятны для более крупного аниона в **66**.

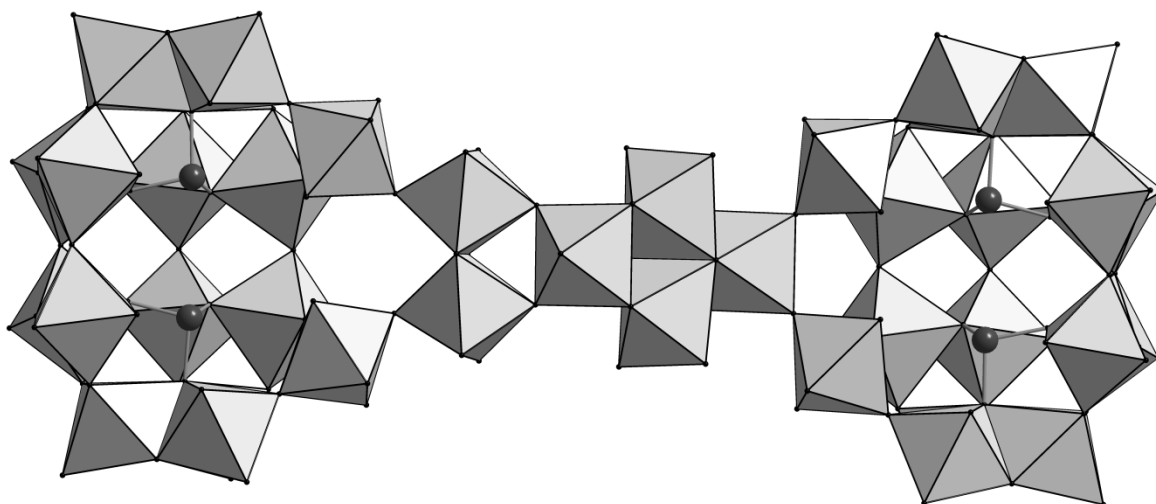


Рис. 110. $\{WO_3(H_2O)\}$, $\{W_2O_6\}$ и $\{W_4O_{12}\}$ фрагменты в структуре аниона $[(\gamma-Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{12})_2(Mo_2O_2(\mu-S)_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2(\mu-S)_2(SeO_3))_4]^{40-}$.

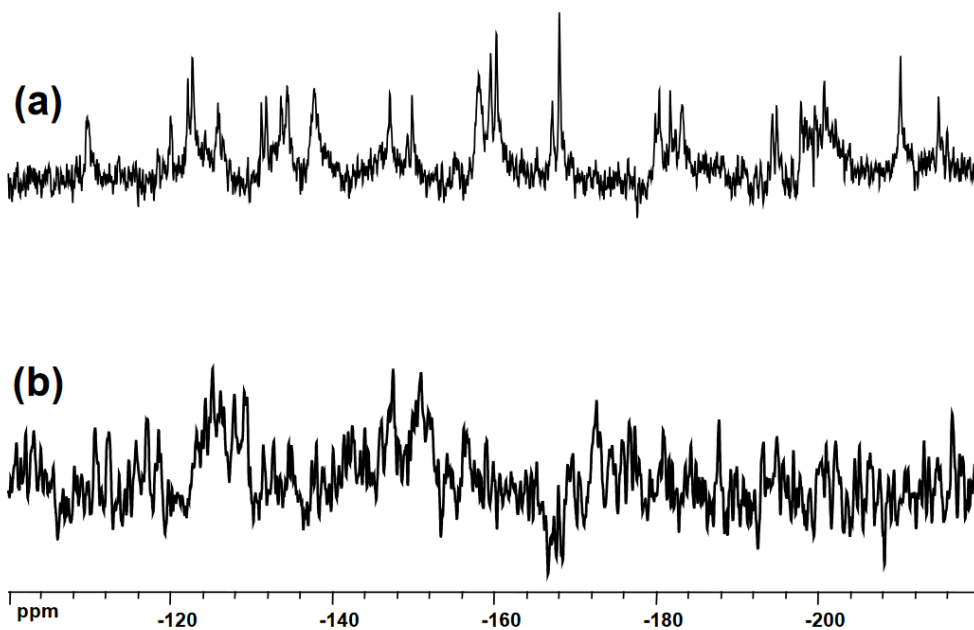


Рис. 111. ^{183}W ЯМР спектры растворов (30 мМ, D_2O+H_2O) комплексов **Na-1** (а) и **Na-2** (б).

7.1.3. Масс-спектрометрия (ESI-MS)

Получение интерпретабельных спектров ESI-MS хорошего качества для ПОМ является нетривиальной задачей из-за высоких зарядовых состояний и ограниченной стабильности в разбавленных растворах. К тому же, ионизация приводит к появлению множества ассоциатов аниона с катионами щелочных металлов и/или протонами и молекулами воды. Следовательно, в спектрах ESI-MS наблюдаются очень широкие пики вблизи соответствующей массы, что, в конечном счёте, затрудняет точное определение состава ПОМ. Группа Л. Кронина впервые использовала ESI-MS для идентификации гигантских полианионов в растворе, проводя наблюдения за ассоциатами полианионов с катионами и молекулами воды, соответствующими либо мономерным, либо олигомерным формам родственного полианиона [36,473,485]. Молекулярные веса анионов могут быть оценены из ESI-MS после определения зарядов наблюдаемых частиц путём анализа расстояния между изотопными сериями пиков. Таким путём нами были проанализированы электроспрей масс-спектры 10^{-4} М водных растворов комплексов **65** и **66**. Как показано на рис. 112, в спектре **65** наблюдаются три широких пика с центрами при m/z 1820, 2124 и 2600, принадлежащие зарядовым состояниям аниона от $7-$ до $5-$. В масс-спектре комплекса **66** наблюдается пять широких пиков с центрами при m/z 2066, 2275, 2532, 2858 и 3287, охватывающих зарядовые состояния от $11-$ до $7-$, наряду с двумя широкими пиками при m/z 2036 и 2078, которые, вероятно, связаны с частичным разрушением ПОМ. Кроме того, в случае комплекса **66** в газовой фазе наблюдались димеры анионов $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_4(\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O}))_8(\text{W}_2\text{O}_5)_2(\text{W}_4\text{O}_{13})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{SeO}_3))_4]^{40-}$ при m/z 3545 и 3850, как это обычно встречается в спектрах гигантских ПОМ [36,473,485]. В целом, определение точных значений m/z затруднено в силу уширения пиков из-за взаимодействия с катионами (H^+ , Na^+ или K^+) и частичной гидратации, однако из анализа распределения значений m/z и определения зарядового состояния можно сделать вывод о том, что целостность гигантских гибридных полианионов $[(\text{W}_{14}\text{Se}_2\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6]^{24-}$ и $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_4(\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O}))_8(\text{W}_2\text{O}_5)_2(\text{W}_4\text{O}_{13})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{SeO}_3))_4]$ сохраняется в растворе за время, необходимое для завершения эксперимента ESI-MS. В табл. 26 приведены некоторые возможные составы анионных ассоциатов, сопоставленные с наблюдаемыми в экспериментах пиками.

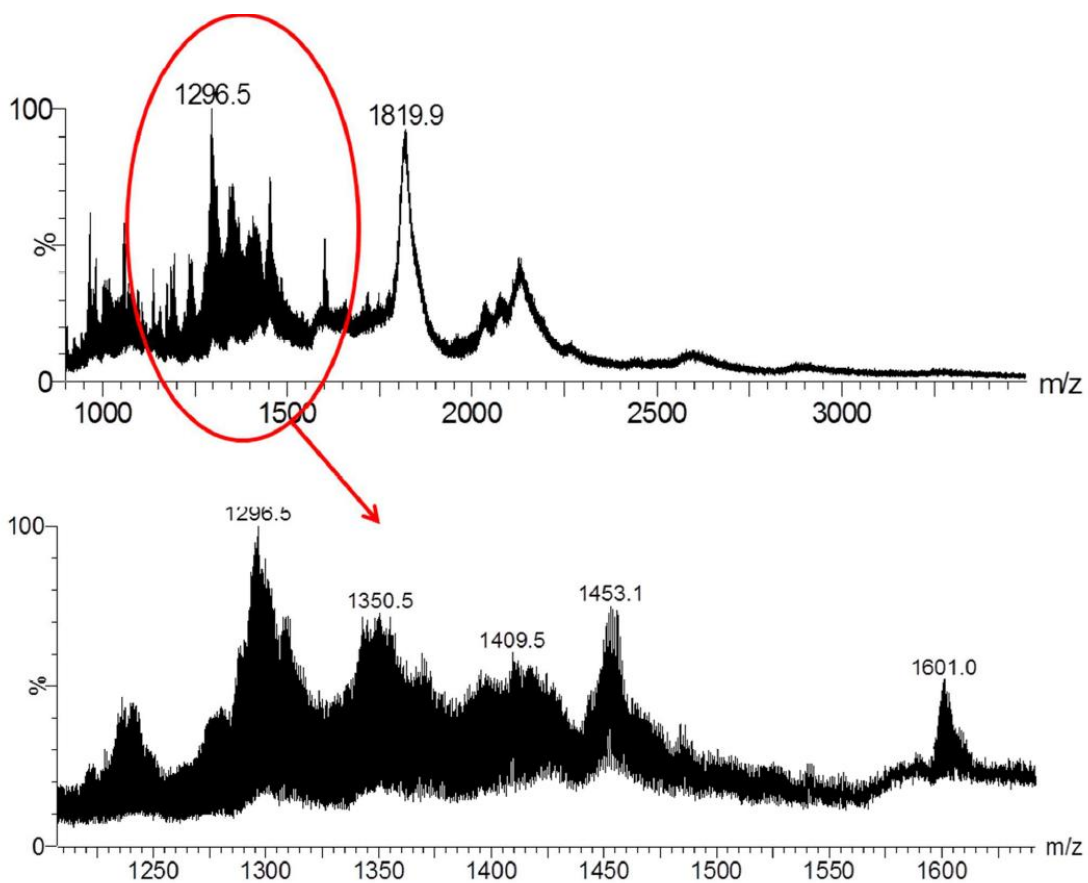


Рис. 112а. ESI-MS спектр раствора 65.

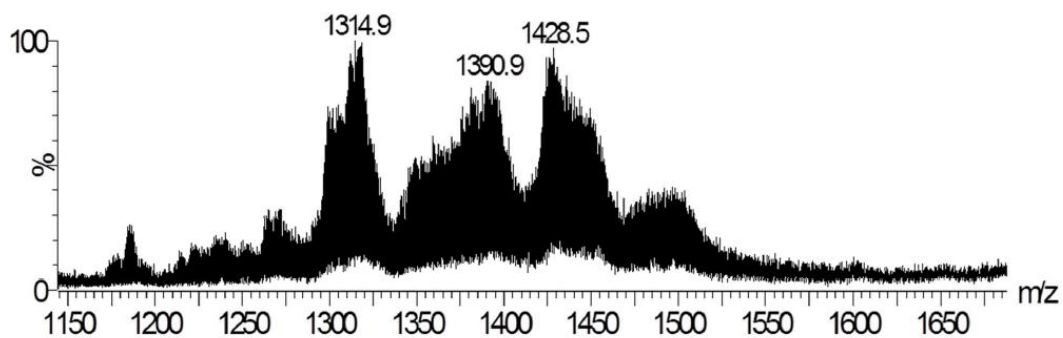


Рис. 112б. ESI-MS спектр раствора 66.

Отнесение пиков в масс-спектрах 65 и 66

Комплекс	m/z (заряд)	Возможное отнесение
65	1820 (7-)	$\{H_9Na_8[(W_{14}Se_2O_{52})_3(Mo_2O_2(S)_2(H_2O)_2)_6]-5H_2O\}^{7-}$ $\{H_8Na_9[(W_{14}Se_2O_{52})_3(Mo_2O_2(S)_2(H_2O)_2)_6]-6H_2O\}^{7-}$ $\{H_{10}Na_7[(W_{14}Se_2O_{52})_3(Mo_2O_2(S)_2(H_2O)_2)_6]-4H_2O\}^{7-}$
	2124 (6-)	$\{H_9Na_9[(W_{14}Se_2O_{52})_3(Mo_2O_2(S)_2(H_2O)_2)_6]-6H_2O\}^{6-}$ $\{H_{10}Na_8[(W_{14}Se_2O_{52})_3(Mo_2O_2(S)_2(H_2O)_2)_6]-5H_2O\}^{6-}$
	2600 (5-)	$\{H_3Na_{16}[(W_{14}Se_2O_{52})_3(Mo_2O_2(S)_2(H_2O)_2)_6]\}^{5-}$ $\{H_4Na_{15}[(W_{14}Se_2O_{52})_3(Mo_2O_2(S)_2(H_2O)_2)_6]\}^{5-}$
66	2066 (11-)	$\{H_2Na_{27}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_6\}^{11-}$ $\{HNa_{28}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_5\}^{11-}$ $\{Na_{29}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_4\}^{11-}$ $\{KNa_{28}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_3\}^{11-}$
	2275 (10-)	$\{HNa_{29}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_5\}^{10-}$ $\{H_2Na_{28}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_6\}^{10-}$ $\{HKNa_{28}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_4\}^{10-}$
	2532 (9-)	$\{KNa_{30}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_4\}^{9-}$ $\{Na_{31}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_5\}^{9-}$ $\{HKNa_{29}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_5\}^{9-}$ $\{H_2KNa_{28}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_6\}^{9-}$ $\{K_2Na_{29}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_3\}^{9-}$ $\{HK_2Na_{28}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_4\}^{9-}$
	2858 (8-)	$\{K_2Na_{30}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_6\}^{8-}$ $\{KNa_{31}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_7\}^{8-}$ $\{HK_2Na_{29}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_7\}^{8-}$ $\{H_2K_2Na_{28}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_8\}^{8-}$
	3287 (7-)	$\{Na_{32}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_8\}^{8-}$ $\{K_3Na_{30}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_{12}\}^{8-}$ $\{K_3Na_{30}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_{11}\}^{8-}$ $\{K_4Na_{29}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_{10}\}^{8-}$ $\{K_4Na_{29}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4](H_2O)_{11}\}^{8-}$
	3545 (13-)	$\{K_8Na_{59}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4]_2(H_2O)_{24}\}^{13-}$
	3850 (12-)	$\{K_{10}Na_{58}[(Se_2W_{14}O_{52})_4(WO_3(H_2O))_8(W_2O_5)_2(W_4O_{13})_2(Mo_2O_2S_2(H_2O)_2)_4(Mo_2O_2S_2(SeO_3))_4]_2(H_2O)_{27}\}^{12-}$

Кроме того, для **65** и **66** наблюдаются и формы с зарядовыми состояниями 2- и 3- при значениях m/z ниже 1700 в виде широких пиков. Пики при значениях m/z в диапазоне 1250-1450 (для трёхзарядных форм) должны быть обусловлены наличием фрагментов $[(Se_2W_{14}O_{52})(Mo_2O_2S_2)_n]$ с $n = 1-3$, связанных с молекулами воды и H^+ , Na^+ . Относительная интенсивность этих форм по отношению к интенсивностям основных сигналов оставалась без изменений в течение 30 мин, что указывает на то, что они не являются продуктами разложения в растворе, а образуются в процессе ионизации при проведении эксперимента. Стоит отметить, что образование других продуктов, например $[(Se_2W_{14}O_{52})_2(Mo_2O_2S_2)_n]$, не наблюдается.

7.1.4. Методические особенности PCA 65 и 66

Рентгеноструктурный анализ ПОМ является сложной и интересной задачей, успешное решение которой требует корректного учёта большого числа факторов. Мы остановимся лишь на самых важных: 1) проблема остаточной электронной плотности (без возможности учесть поглощение по огранке кристалла); 2) разупорядочение (как катионов/молекул сольватной воды, так и самого ПОМ).

В случае кристаллов **65** удалось найти кристалл оптимального размера и свести к минимуму величины остаточной электронной плотности (до 2,79 е) без введения поглощения по огранке (сложная форма кристалла). В результате уточнения удалось локализовать 13 катионов натрия и 1 катион калия, тогда как элементный анализ даёт состав 22Na^+ и 2K^+ для полного баланса отрицательного заряда $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6]^{24-}$. Эти несоответствия являются типичными для больших, высокозаряженных и сильно гидратированных полиоксометаллатов (в данном случае – 75 молекул кристаллизационной воды), в которых катионы щелочных металлов имеют сильное позиционное разупорядочение. Таким образом, кристаллическая упаковка диктуется, *grosso modo*, упаковкой полианионов, а катионы и молекулы воды "захватываются" для заполнения свободного пространства и баланса заряда. При этом их расположение в большинстве случаев является хаотичным и часто не поддаётся анализу на основании длин связей и геометрии. Поэтому данные уточнения катионного состава таких объектов следует всегда сравнивать с данными аналитических методов и окончательно определять состав по совокупности данных элементного анализа и ТГА.

Анион $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6]^{24-}$ имеет шесть мостиковых фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$, соединяющих три блока $\{\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52}\}$. Четыре из этих шести линкеров разупорядочены по двум положениям. Это разупорядочение может быть моделировано как вращение каждой единицы *cis*- $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ на 180° , в то время как позиции S, O и H_2O остаются неизменными, т.е., координаты Mo=O и Mo-OH₂ налагаются друг на друга с изменением положения только атома молибдена (рис. 113). Похожий случай описан в работе Кадо для аниона $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2(\text{Mo}_4\text{S}_4\text{O}_4(\text{OH}_2)_2)]^{10-}$ [481].

В случае **66** максимальная величина остаточной электронной плотности вблизи тяжёлых атомов составила 3,96 е, при этом особенность кристаллов этого комплекса такова, что достаточной дифракцией обладают только крупные кристаллы, и бороться с поглощением становится невозможно. Четыре внешних биядерных фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ также имеют ориентационное разупорядочение по двум близким положениям с заселённостями 0,1 / 0,9.

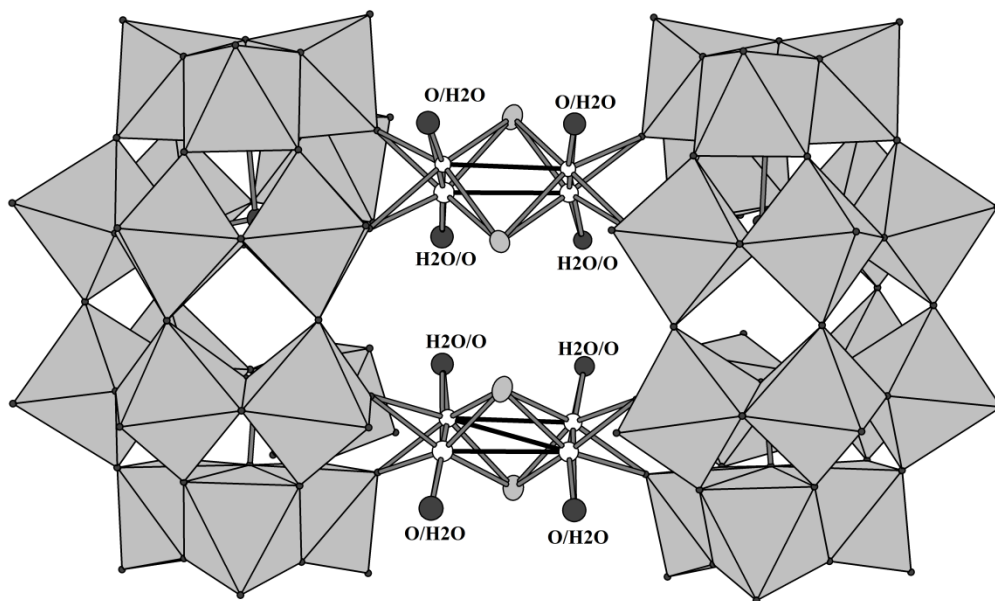


Рис. 113. Типичное разупорядочение фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ в кристаллических структурах **65** и **66**.

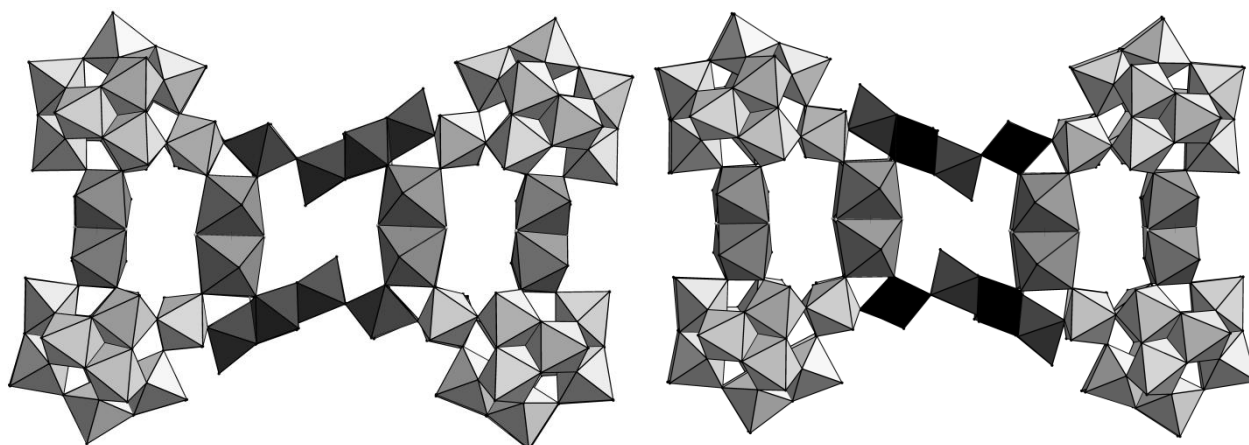


Рис. 114. Две ориентации $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_4(\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O}))_8(\text{W}_2\text{O}_5)_2(\text{W}_4\text{O}_{13})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{SeO}_3)_4)]^{40-}$ аниона в структуре **66**. Основная ориентация (92%) приведена слева, минорная справа. Налагающиеся фрагменты показаны чёрными полиэдрами.

Это разупорядочение аналогично описанному выше в структуре **65**. Кроме того, оба моновольфраматных фрагмента $\{\text{WO}(\text{H}_2\text{O})\}^{4+}$ ($\text{W}=\text{O}$ 1,715(2) Å, $\text{W}-\text{OH}_2\text{O}$ 2,341(2) Å), координированных к $\{\text{Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52}\}$, имеют ориентационное разупорядочение по двум близким положениям с кратностями 0,65 / 0,35 или 0,55 / 0,45, причем положения атомов кислорода оксолиганда и молекулы воды также перекрываются. Возможной причиной этого является вращение линкера $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$, вызывающее "проворот" фрагментов $\{\text{WO}(\text{H}_2\text{O})\}^{4+}$ для формирования водородных связей внутри большой полости ПОМ, при этом молекулы воды моновольфраматных фрагментов должны быть направлены вне полости, тогда как молекулы воды биядерного кластера направлены внутрь. Положения катионов Na^+ и K^+ были найдены основываясь на типичных расстояниях М-О и геометрии. Аналогично **65**, только 17,2 Na^+ и 0,8 K^+ были локализованы из данных РСА, в то время как элементный анализ и EDS говорят о присутствии 37 катионов Na^+ и 3 катиона K^+ . "Отсутствующие" катионы разупорядочены вместе со 130 молекулами кристаллизационной воды, которые окружают полианион в кристаллической структуре.

Наконец, структура **66** имеет ещё более сложное разупорядочение, связанное с центральной частью полианиона. Оно возникает как проявление двух различных ориентаций $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_4(\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O}))_8(\text{W}_2\text{O}_5)_2(\text{W}_4\text{O}_{13})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{SeO}_3))_4]^{40-}$ аниона в структуре (рис. 114). Ориентация, показанная слева (рис. 114), доминирует и заполняет 92% всех положений в кристалле. Заселённости позиций атомов W для ориентации, показанной справа, составляют всего 8%, что не позволяет локализовать позиции их кислородного окружения. Существование этих ориентаций возможно благодаря практически идентичным положениям четырёх блоков $\{\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52}\}$, которые являются самыми тяжелыми частями аниона. Эти положения связаны посредством центра инверсии, и минорное положение может быть проявлением либо нарушения кристаллической решётки (подавленное положение тяжёлых структурообразующих единиц), либо проявлением двойникования.

Таким образом, это исследование ещё раз показывает важность синтетических условий в химии ПОМ и особенно величины рН реакционного раствора. Так, при комнатной температуре и атмосферном давлении путём смешивания вольфрамата натрия, диоксида селена, и предшественника $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ в водном растворе и, варьируя только рН, были выделены гигантские полианионы: $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6]^{24-}$ при рН 3,5 и $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_4(\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O}))_8(\text{W}_2\text{O}_5)_2(\text{W}_4\text{O}_{13})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{SeO}_3))_4]^{40-}$ при рН 2. Очевидно, что система "селенит + вольфрамат" представляет собой рН-зависимую виртуальную библиотеку строительных блоков, находящихся в динамическом равновесии, которое может смещаться в сторону конкретных селенитовольфраматов при введении моноядер-

ных или кластерных гетерокатионов, способных к координации. При этом ЯМР-исследования в растворе выявляют сложную картину из-за образования ряда изомеров и присутствия равновесий с более простыми формами, о чём свидетельствует и масс-спектры. Тем не менее, в масс-спектрах удалось определить присутствие анионов $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6]^{24-}$ и $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_4(\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O}))_8(\text{W}_2\text{O}_5)_2(\text{W}_4\text{O}_{13})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{SeO}_3))_4]^{40-}$ в водном растворе с концентрацией 10^{-4} М, что свидетельствует о стабилизации крупных селеновольфрамов в растворе при координации к $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$.

7.2. Построение иерархически организованных супрамолекулярных систем на основе $\gamma\text{-CD}$, $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ и $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

7.2.1. Строительные блоки и синтез супрамолекулярных комплексов в двухкомпонентных системах

Создание сложных гибридных материалов привлекает большое внимание при реализации актуальных научных проектов, таких как имитация естественных процессов преобразования энергии (создание фотосинтезирующих систем высокой эффективности), переработка биомассы или удаление загрязняющих веществ [486–491]. Понимание первичных взаимодействий между молекулярными компонентами, является ключом к контролю иерархической сборки простых монофункциональных фрагментов для создания функциональных материалов [492]. В природе активные компоненты пространственно разделены для обеспечения максимальной эффективности передачи энергии, обмена электронами или каталитических превращений [493,494]. Например, Fe-S, Fe-Mo-S или Mn-O кластеры, участвующие в окислительно-восстановительных процессах, таких как, фиксация азота, восстановление CO_2 или дыхание, как правило, включены в эволюционирующую биохимическую среду для реализации переноса электронов [495–497]. В настоящее время интенсивные исследования ведутся в области проектирования искусственных устройств, работающих в упрощённых квазибиологических средах. В этом контексте основные исследования связаны с развитием супрамолекулярной химии, которая разрабатывает специфические методы и подходы для сборки молекулярных единиц посредством слабых взаимодействий, таких как водородные связи, электростатические или даже дисперсионные силы [498–500]. Помимо этих слабых эффектов, полярные растворители, такие как вода, вносят существенный вклад в процессы агрегации, поскольку расположение молекул растворителя вокруг гостя или хозяина может быть определяющим вкладом в смещение равновесия в сторону связывания молекулярных строительных блоков [501,502]. Во многих случаях гидрофобный эффект оказывается одной из главных

движущих сил, определяющих ассоциацию гость-хозяин в процессах самосборки или распознавание ионов в водной среде [503,504].

В контексте методов супрамолекулярной химии полиоксометаллаты имеют ряд преимуществ (фиксированная геометрия, стабильность, склонность к образованию большого количества водородных связей и т.д) для сборки в иерархически упорядоченные материалы через слабые специфические взаимодействия. Так циклодекстрин (CD) был использован в качестве своеобразного молекулярного "клея" для сборки полиоксометаллатных блоков в 2D носителя [454] и для создания гибридных кристаллических материалов [453]. В данном исследовании изучены аспекты образования гибридных материалов на основе анионов $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ и катионных кластеров $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\{\text{Ta}_6\}$), взаимодействующих посредством специфических взаимодействий с молекулами γ -циклодекстрина ($\gamma\text{-CD}$). Неорганические фрагменты, то есть ПОМ и октаэдрический кластер, являются комплементарными единицами с точки зрения ионного заряда и электронной плотности. Полиоксовольфраматы, такие как, анион типа Доусона $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, содержат атомы вольфрама в высшей степени окисления и обычно считаются акцепторами электронов, примером чему является их способность претерпевать многоэлектронное химическое или электрохимическое восстановление без значительных структурных изменений. Напротив, катионный октаэдрический кластер тантала $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ содержит атомы металла в низких степенях окисления (формально +2,33), и способен к окислению без изменения его структуры.

Октаэдрические кластерные галогениды и халькогениды переходных металлов представляют собой важные классы соединений для материаловедения [505], координационной [506,507] и супрамолекулярной химии [508,509]. Благодаря уникальному сочетанию свойств (стабильность, редокс активность, люминесценция и т.д.) они находят применение в таких областях как фотокатализ [510], коллоидная химия [511], биовизуализация [512], фотодинамическая терапия [513]. $\gamma\text{-CD}$ представляет собой циклический олигосахарид, построенный из восьми 1,4-связанных D-глюкопиранозных фрагментов, которые формируют гидрофобную тороидальную полость. Уникальное свойство циклодекстринов - способность к включению молекул-гостей различного типа представляют большой интерес для нанотехнологий [514] и медицины [515,516]. Циклодекстрины представляют собой привлекательный класс строительных блоков для создания гибридных функциональных систем [517–519]. Целью данного исследования было разработать методы рационального дизайна супрамолекулярных ассоциатов как в бинарных системах, отдельно между $\gamma\text{-CD} / [\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ и $\gamma\text{-CD} / \{\text{Ta}_6\}$, так и в трёхкомпонентной системе на основе этих строительных блоков.

Систематические исследования в этом направлении начались с изучения взаимодействия между $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ и γ -CD в различных мольных соотношениях и с использованием разных катионов, что позволяет оптимизировать растворимость ассоциатов $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-} / \gamma$ -CD и улучшить качество кристаллических продуктов. Эти эксперименты показали, что данная система является лабильной и даёт возможность получать кристаллические фазы, содержащие ассоциаты с различной стехиометрией $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-} : \gamma$ -CD. Синтез довольно прост и состоит из смешивания раствора 1, 2 или 3 экв. γ -CD с 0,5 М водным раствором NaCl, содержащим 1 экв. аниона Доусона $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ с концентрацией $\sim 10^{-2}$ М, в виде K^+ , Rb^+ или Cs^+ солей. Медленное упаривание полученных растворов в течение нескольких дней при комнатной температуре приводит к кристаллизации супрамолекулярных комплексов. Были выделены и структурно охарактеризованы три кристаллические фазы состава $KNa_5[P_2W_{18}O_{62}](\gamma\text{-CD}) \cdot 3,5NaCl \cdot 23H_2O$ (ПОМ @ CD), $CsNa_5[P_2W_{18}O_{62}] \cdot (\gamma\text{-CD})_2 \cdot 1,2NaCl \cdot 23H_2O$ (ПОМ @ 2CD), и $Rb_4K_{1,5}Na_{0,5}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot (\gamma\text{-CD})_3 \cdot 35H_2O$ (ПОМ @ 3CD) (рис. 115).

Катионный кластер $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ показал высокую склонность к формированию супрамолекулярного комплекса (типа гость-хозяин) с циклодекстрином состава 1:2 независимо от исходного соотношения $\{Ta_6\} / \gamma$ -CD. Формирование аддукта происходит почти количественно в водном растворе, содержащем стехиометрические количества γ -CD и $\{Ta_6\}$ кластера. Продукт кристаллизуется в виде зелёных пластинчатых кристаллов состава $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6] \cdot (\gamma\text{-CD})_2 \cdot Br_2 \cdot 14H_2O$ ($\{Ta_6\} @ 2CD$) (Рис. 116).

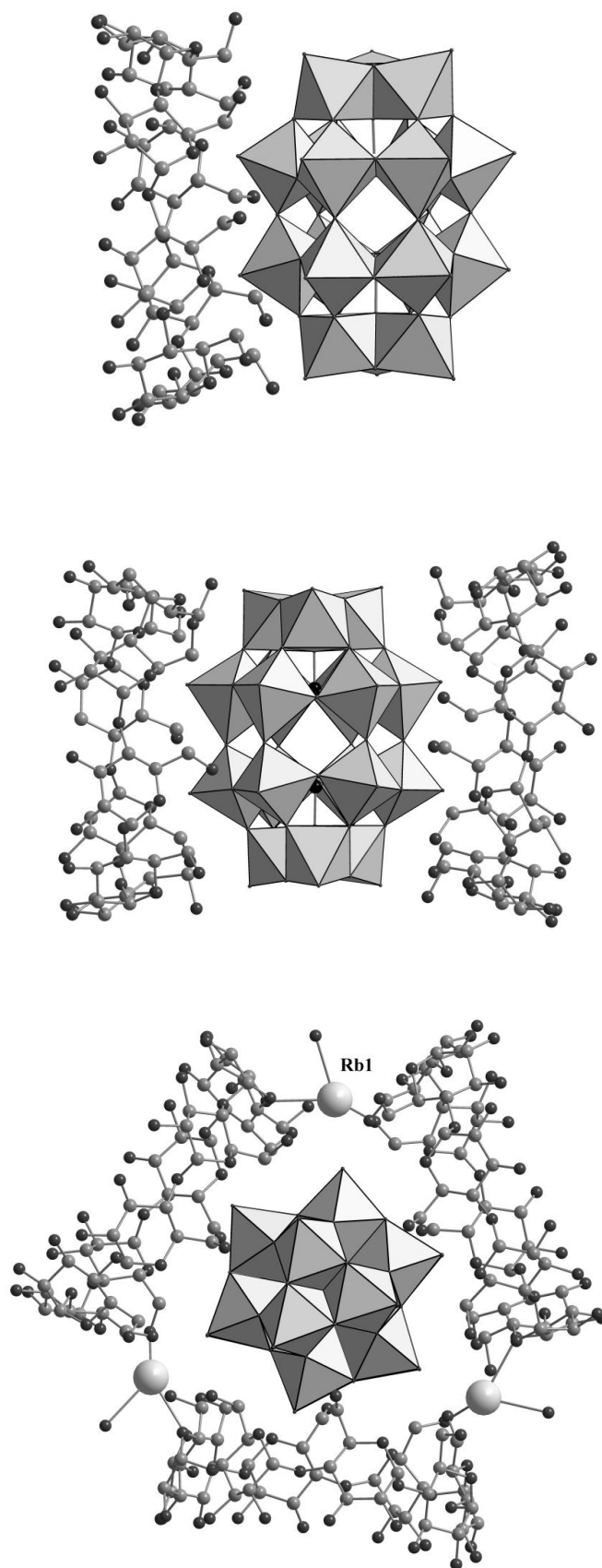


Рис. 115. Строение супрамолекулярных ассоциатов $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-} / \gamma$ -CD различной стехиометрии.

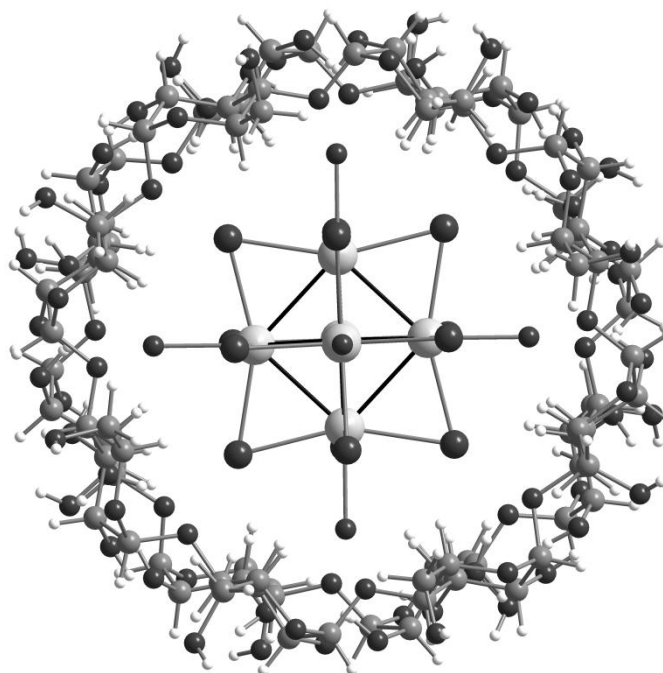


Рис. 116. Строение супрамолекулярного катиона $\{[\text{Ta}_6\text{V}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@(\gamma\text{-CD})_2\}^{2+}$.

7.2.2. Кристаллические структуры супрамолекулярных комплексов

Интересной особенностью кристаллических структур комплексов ПОМ и γ -CD (ПОМ @ CD, ПОМ @ 2CD и ПОМ @ 3CD) является то, что два компонента удерживаются вместе благодаря контактам малого обода γ -CD и продольных граней ПОМ, без вхождения ПОМ в полость циклодекстрина. Эти контакты представляют собой набор слабых межмолекулярных взаимодействий (электростатические, водородные связи). В структуре комплекса 1:1 (рис. 115) анион Доусона буквально "втягивается" малым ободом γ -CD. При этом наблюдается единственный короткий ион-дипольный контакт $\text{W}=\text{O}\cdots\text{C}-\text{OH}$ ($\text{O}\cdots\text{C} = 2,68 \text{ \AA}$), в то время как другие подобные взаимодействия выражены гораздо слабее (расстояния $\text{O}\cdots\text{C}$ расстояния больше $3,2 \text{ \AA}$). Кроме того, наблюдаются четыре очень слабые водородные связи (расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ в диапазоне $3,0-3,3 \text{ \AA}$). Наконец, имеется ряд контактов $\text{O}\cdots\text{K}^+\cdots\text{O}$, которые связывают терминальные $\text{W}=\text{O}$ -группы ПОМ ($\text{O}\cdots\text{K} \approx 3,0 \text{ \AA}$) и гликозидные группы глюкопиранозных фрагментов молекул γ -CD.

Структура ассоциата ПОМ @ 2CD является производной от описанной выше: один анион Доусона $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ взаимодействует с двумя молекулами γ -CD, расположенными на двух противоположных продольных гранях ПОМ (рис. 115). Образование такого ассоциата происходит посредством трёх водородных связей (расстояния $\text{O}\cdots\text{O} \approx 3,0 \text{ \AA}$) и электростатических взаимодействий с "мостиковыми" катионами Na^+ и Cs^+ .

Ассоциат третьего типа ПОМ @ 3CD представляет собой супрамолекулярный ансамбль, в котором анион $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ тесно связан с тремя молекулами γ -CD (рис. 115), образуя "втулку" супрамолекулярного "колеса". Как и для аддуктов 1:1 и 1:2, малые ободы трёх молекул γ -CD направлены к центральной части ПОМ. Интересно, что три молекулы γ -CD связаны по симметрии осью C_3 и удерживаются вместе посредством трёх коротких водородных связей ($O \cdots O = 2,69 \text{ \AA}$). Кроме того, три кристаллографически эквивалентных катиона рубидия также участвуют в сборке ассоциата ПОМ @ 3CD, поскольку связывают ПОМ с двумя молекулами γ -CD через семь контактов Rb-O ($Rb-O = 2,83-3,22 \text{ \AA}$). Наконец, имеются три дополнительные водородные связи ($O \cdots O = 2,93 \text{ \AA}$), обеспечивающие прямое взаимодействие между ПОМ и γ -CD. Полученные данные коррелируют с данными Стоддарта и др. о структуре супрамолекулярных ассоциатов циклодекстрина и аниона Кеггина $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ [453].

Все три полученные в данной работе супрамолекулярных аддукта имеют сходный тип молекулярного распознавания, при котором анион ПОМ обращён к малым ободам молекул γ -CD, то есть фрагменты представляют собой две взаимодополняющие группы, подобно донору и акцептору водородной связи. Как анионы Кеггина, анионы Доусона не проникают в полость макроциклического хозяина, а скорее вступают в множественные взаимодействия с гидрофильными OH-группами, находящимися по малым ободам молекул циклодекстрина. Эта ситуация более выражена в случае аниона Доусона, который больше по размерам, чем $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$. Кроме того, следует отметить роль катионов (Na^+ , K^+ , Rb^+ или Cs^+), которые участвуют в усилении супрамолекулярного связывания ПОМ \cdots CD в кристаллической упаковке. Интересно, что по данным Стоддарта, La^{3+} в кристаллической структуре супрамолекулярного комплекса $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}/\gamma$ -CD представлен как полностью гидратированный аква-ион $[La(H_2O)_9]^{3+}$ и проявляет очень слабые ионные взаимодействия с супрамолекулярными $[PMo_{12}O_{40}] @ 2CD$ ассоциатами. Благодаря низкой энтальпии гидратации [520] катионы щелочных металлов могут непосредственно координировать OH-группы циклодекстрина. Такие взаимодействия полностью исключают тип организации, наблюдаемый в $[PMo_{12}O_{40}] @ 2CD$. Следует отметить, что в кристаллических упаковках ПОМ @ 2CD и ПОМ @ 3CD, в дополнение к ПОМ \cdots CD-взаимодействиям, присутствуют короткие контакты и частичные взаимные включения молекул γ -CD.

Данные РСА (ПГС I422, $a = 23,8984(11)$, $c = 34,8186(19) \text{ \AA}$, структура решена в приближении двухкомпонентного инверсионного двойника) для комплекса $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6] \cdot (\gamma\text{-CD})_2Br_2 \cdot 14H_2O$ показывают присутствие в кристаллической структуре супрамолекулярного аддукта, в котором октаэдрический кластер $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ встроен между двумя молекула-

ми γ -CD. При этом молекулы циклодекстрина взаимодействуют друг с другом посредством многочисленных водородных связей ($O \cdots O = 2,9-3,0 \text{ \AA}$) между парой больших ободов (рис. 116). Геометрические параметры инкапсулированного кластера $\{Ta_6\}$ остаются в обычном диапазоне в сравнении со структурно охарактеризованными кластерными комплексами ($Ta-Ta = 2,88-2,93 \text{ \AA}$; $Ta-Br = 2,60-2,61 \text{ \AA}$; $Ta-O = 2,15-2,39 \text{ \AA}$). Взаимодействия гость-хозяин осуществляются посредством четырёх коротких контактов $C-H \cdots Br$ ($H \cdots Br = 2,83 \text{ \AA}$) с участием внутренних атомов водорода H_3 каждого γ -CD и бромидных лигандов кластера. Кроме того, стабильность ассоциата поддерживается каркасом из 16 слабых водородных связей между шестью координированными кластером молекулами воды и четырьмя ближайшими OH-групп ($O \cdots O = 3,0-3,1 \text{ \AA}$), расположенными по большим ободам двух молекул γ -CD. В результате множественных слабых межмолекулярных взаимодействий и ориентации гостя две молекулы γ -CD разворачиваются относительно друг друга на $\sim 21^\circ$, что приводит к общей идеализированной симметрии D_4 . В кристаллической структуре комплекса $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6](\gamma-CD)_2Br_2 \cdot 14H_2O$ супрамолекулярные катионы формируют колонны $\{Ta_6@2CD\}_n$ (типичные для комплексов с циклодекстринами), ориентированные вдоль кристаллографической оси c . Баланс заряда обеспечивается двумя бромид-ионами на каждый кластер $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$. Один из анионов разупорядочен по восьми эквивалентным позициям внутри колонн $\{Ta_6@2\gamma-CD\}_n$, тогда как второй Br^- разупорядочен в пространстве между колоннами. Среди обширной литературы по комплексам гость-хозяин на основе циклодекстринов стоит упомянуть работу Нау и др. о комплексах включения $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ ($X = H, Cl, Br$ или I), в которой описана кристаллическая структура супрамолекулярного аниона на основе $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$, включённого в пространство между двумя молекулами γ -CD [521]. Поразительно, что оба ионных ассоциата, как катионный с $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$, так и анионный с $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ имеют одинаковое строение. Кроме того, аналогия распространяется и на кристаллические структуры в целом (в обоих случаях тетрагональная сингония, ПГС $I422$), где реализуется одинаковая трубчатая структура. Таким образом, кристаллическая упаковка супрамолекулярных кластерных комплексов диктуется упаковкой больших супрамолекулярных ионных блоков, способных вмещать в образующиеся пустоты разные типы противоионов, таких как Na^+ для $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ или Br^- для $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$. Эти структурные сходства дополняются аналогичным поведением в растворе, выявленным с помощью ЯМР-спектроскопии, изотермического колориметрического титрования (ИТС) и электрохимических исследований.

Полученные результаты послужили основой для создания гибридных материалов на основе комбинации трёх компонентов, а именно γ -CD, катионного октаэдрического кластера $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ и ПОМ типа Доусона. Как было показано выше, γ -CD обладает высоким

сродством к катионному кластеру, поэтому можно рассматривать супрамолекулярный комплекс со стехиометрией 1:2 как стабильный катионный гибридный блок. В свою очередь, отсутствие ярко выраженного специфического сродства $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ и γ -CD даёт им возможность взаимодействовать в разных стехиометриях, образуя лабильную систему, в которой супрамолекулярные комплексы неизменно формируются на основе селективного взаимодействия, с участием малого обода γ -CD и наибольшей грани ПОМ (рис. 115). Таким образом, сочетая избирательные взаимодействия и динамическую гибкость для ассоциации дитопического (т.е., имеющего два доступных для связывания обода циклодекстрина) гибридного катиона и ПОМ, можно конструировать гибридные материалы, которые сочетают ключевые свойства богатых электронами кластеров и электрон-акцепторных фрагментов, специфически связанных γ -CD как дитопическим линкером. Следует отметить, что при смешивании растворов ПОМ и кластера в отсутствие γ -CD образуются лишь аморфные нерастворимые осадки. Исследование процессов в этой бинарной системе в водном растворе методом ИТС не показывает значительных прямых взаимодействий ПОМ–кластер. При смешивании $2 \cdot 10^{-2}$ М водных растворов $\{Ta_6Br_{12}(H_2O)_6@2CD\}Br_2 \cdot 14H_2O$ и $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 19H_2O$ первоначальный зеленоватый раствор становится вязким, вплоть до полного гелеобразования в течение нескольких минут. Формирование гидрогеля указывает на то, что супрамолекулярное взаимодействие имеет место и приводит к процессу полимеризации, включающему дитопический катион и ПОМ. Гидрогель был охарактеризован набором аналитических методов, в результате чего была установлена его формула, соответствующая $K_4[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6](\gamma-CD)_2[P_2W_{18}O_{62}] \cdot nH_2O$. Неожиданным оказалось присутствие дифракционных пиков в порошкограммах полученных образцов. Этот результат указывает на возможность получения монокристаллов этого комплекса методом медленной диффузии компонентов навстречу друг другу. Действительно, диффузия $2 \cdot 10^{-2}$ М водных растворов реагентов приводит к росту зелёных кристаллов, элементный анализ которых даёт состав, отвечающий формуле $K_2\{[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]@(\gamma-CD)_2\}[H_2P_2W_{18}O_{62}] \cdot 32,5H_2O$ (**Ta6@2CD·POM**).

Исследование структуры полученного супрамолекулярного комплекса оказалось очень сложной задачей в виду низкого качества кристаллов. Анализ дифракционных картин, полученных при использовании дифрактометра Bruker D8 Venture (микрофокусная молибденовая трубка, специальный детектор для съёмки очень маленьких кристаллов) свидетельствует о быстром спадании интенсивности дифракционных максимумов после $d = 1,5 \text{ \AA}$ и их перекрытии при больших d . Обработка полученного в таких условиях эксперимента (ПГС I42₁2; $a = 23,9466$, $c = 22,3010 \text{ \AA}$) показала следующее: наблюдается образование одномерных ассоциатов, в которых кластерные катионы и анионы Доусона, возможно, связаны через молекулы

циклодекстрина. При этом наблюдается разупорядочение катиона и аниона по нескольким позициям с наложением ориентаций друг на друга (рис. 117а).

Поскольку кристаллы лучшего качества не удаётся получить для исследования структуры было использовано СИ. В результате нескольких экспериментов удалось полностью определить строение ($\{\text{Ta}_6@2\text{CD}\cdot\text{POM}\}$), при этом правильные параметры элементарной ячейки оказались следующими: ПГС $I4_12_12$, $a = 23,985(3)$, $c = 89,175(18)$ Å. В кристаллической структуре наблюдается образование бесконечных супрамолекулярных цепочечных ансамблей, в которых анионы Доусона чередуются с дитопическим супрамолекулярными катионами $\{\text{Ta}_6@2\text{CD}\}^{2+}$ (рис. 117б). Цепочки ориентированы вдоль кристаллографической оси c и упаковываются вместе в виде параллельных колонн, что приводит к тетрагональной симметрии упаковки. Дитопический гибридный катион имеет очень близкие геометрические характеристики с катионом в структуре $\{\text{Ta}_6\text{Vr}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6@2\text{CD}\}\text{Vr}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (рис. 116). Аналогично, взаимное расположение молекул γ -CD и ПОМ остаётся неизменным и включает в себя контакты малых ободов γ -CD и наибольших граней полианионов. Ионные взаимодействия между супрамолекулярным катионом и анионом Доусона усиливают водородные связи между терминальной молекулой воды кластера и терминальными оксолигандами анионов (2,64-2,83 Å).

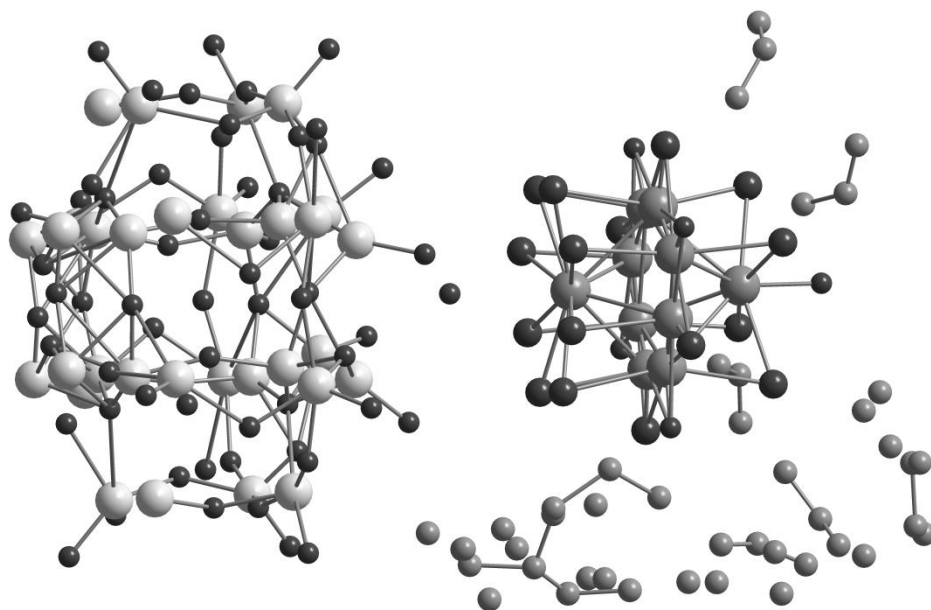


Рис. 117а. Модель кристаллической структуры ($\{Ta_6@2CD \cdot POM\}$).

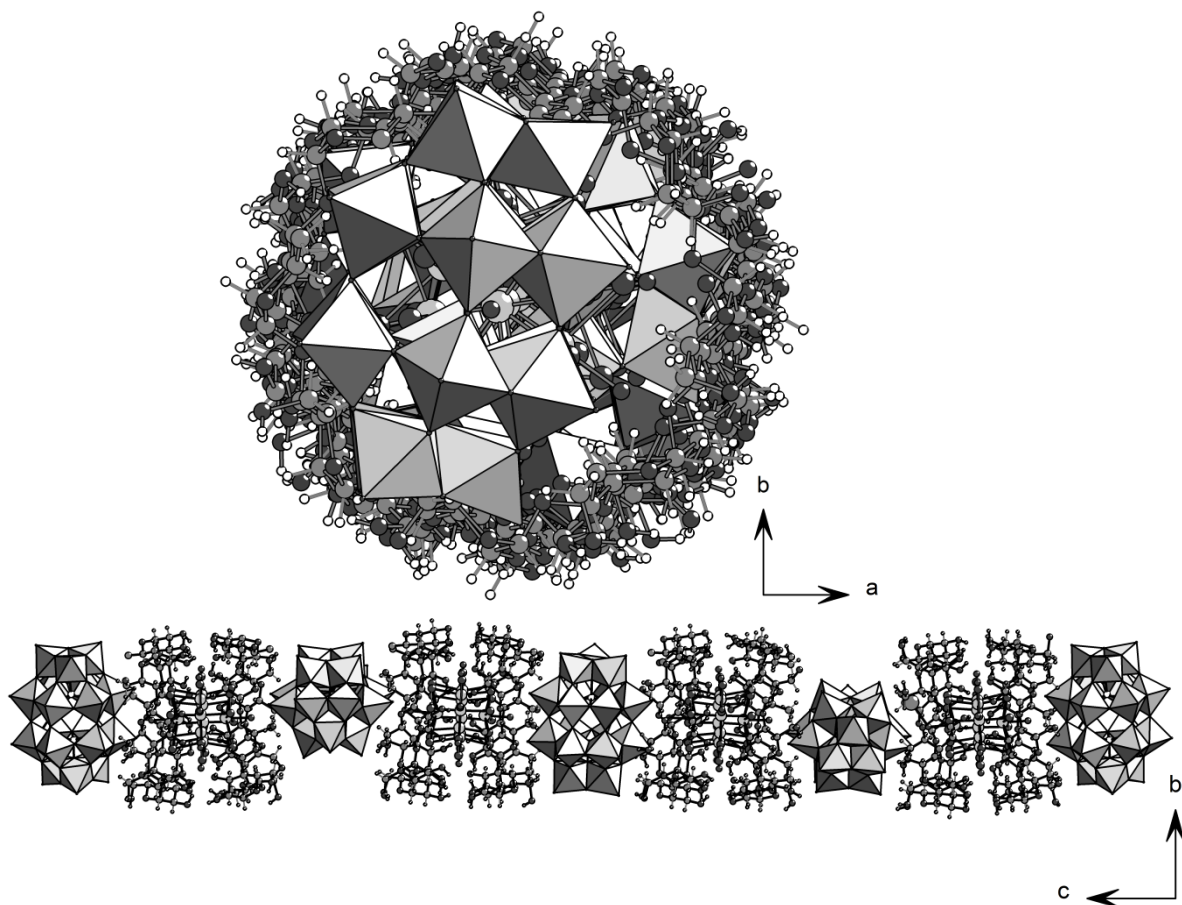


Рис. 117б. Кристаллическая структура ($\{Ta_6@2CD \cdot POM\}$, полученная с использованием СИ.

Стоит отметить появление хиральности в полученной структуре вызванное тем, что внутри супрамолекулярных ионных полимеров наблюдается своего рода вращение анионов Доусона вокруг оси 4_1 , что приводит к хиральной ПГС $P4_12_12$. Оператор симметрии 4_1 генерирует четыре разных позиции аниона, которые "вращаются" вокруг оси полимера, а ориентация блоков $\{\text{Ta}_6@2\text{CD}\}^{2+}$ остаётся неизменной (рис. 1176).

Таким образом, впервые реализована трёхкомпонентная гибридная супрамолекулярная система, построенная на основе специфического распознавания, с использованием полиоксометаллата – акцептора электронов $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (ПОМ), катионного кластера $[\text{Ta}_6\text{W}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – потенциального донора электронов и медиатора γ -циклодекстрина (γ -CD). Агрегация в твёрдом теле доказана с помощью РСА, в растворе – с использованием современных методических приёмов ЯМР (включая DOSY, EXSY и COZY), ESI-MS и UV-VIS, ЦВА, а также экспериментов по изотермическому калориметрическому титрованию [522].

7.3. Взаимодействие γ -CD и $\{[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}](\text{H}_2\text{O})_6\}\text{Cl}_2$

Поскольку геометрические параметры октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала практически одинаковы (для одного сорта галогена), мы изучили взаимодействие $\{[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}](\text{H}_2\text{O})_6\}\text{Cl}_2$ и γ -CD в водном растворе и твёрдой фазе. Основной задачей было выявить влияние типа галогена (отвечающего в первую очередь на линейные размеры кластера) на образование супрамолекулярных комплексов типа гость-хозяин в системе кластер/ γ -CD. Растворение $\{[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}](\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2\}(\text{H}_2\text{O})_2$ в воде происходит медленно и требует нагревания, что, видимо, связано с замещением терминальных галогенидных лигандов на молекулы воды. Полученный раствор устойчив, и его можно использовать для дальнейших манипуляций. Если к насыщенному горячему раствору кластера добавить γ -CD и медленно охлаждать реакционную смесь, наблюдается образование крупных кубических кристаллов состава $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6@2\text{CD}\}\text{Cl}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (**67**). Их образование протекает вне зависимости от мольного соотношения реагентов, что говорит о высокой устойчивости аддукта со стехиометрией 1:2 в твёрдой фазе. Несмотря на возможность получения монокристаллов этого комплекса размерами вплоть до 5 мм, исследование их строения методом РСА оказывается непростой задачей, поскольку на дифракционных картинах наблюдается исчезновение максимумов дифракции после $d = 1,0 \text{ \AA}$. В связи с этим, несмотря на то, что комплекс кристаллизуется в тетрагональной сингонии (ПГС $I4/mmm$, $a = 23,9949(4)$, $c = 35,0514(11) \text{ \AA}$), проведение эксперимента обычно требует около суток. Даже в этих условиях получить качественные данные весьма затруднительно. Наименьшее значение R для массива, собранного до $d = 0,82 \text{ \AA}$ (Xcalibur (Agilent Technologies) MoK α , 130 К), составляет 12%. Поэтому для полноценного изучения кри-

сталлической структуры необходимо использовать СИ. В кристаллической структуре $\{Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6@2CD\}Cl_2 \cdot 25H_2O$ наблюдается образование супрамолекулярных комплексов типа гость-хозяин, где октаэдрический кластерный комплекс $[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ заключён между двумя молекулами γ -CD, аналогично $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ (рис. 116). Кристаллические структуры комплексов ниобия и тантала изотипны, что позволяет локализовать Cl^- в позициях, аналогичных занятым Br^- в структуре $\{Ta_6Br_{12}(H_2O)_6@2CD\}Br_2 \cdot 14H_2O$ (ввиду полного их разупорядочения).

В то же время исследование взаимодействия $[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ и γ -CD в растворе методами ИТС и 1H ЯМР (рис. 118) указывает на формирование стабильных ассоциатов только со стехиометрией 1:1. Таким образом, в растворе и в твёрдой фазе устойчивость супрамолекулярных комплексов 1:1 и 1:2 оказывается различной. По-видимому, причиной этого являются эффекты сольватации.

Образование супрамолекулярного комплекса 1:1 в растворе сильно сказывается на биологической активности $[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6]^{2+}$.

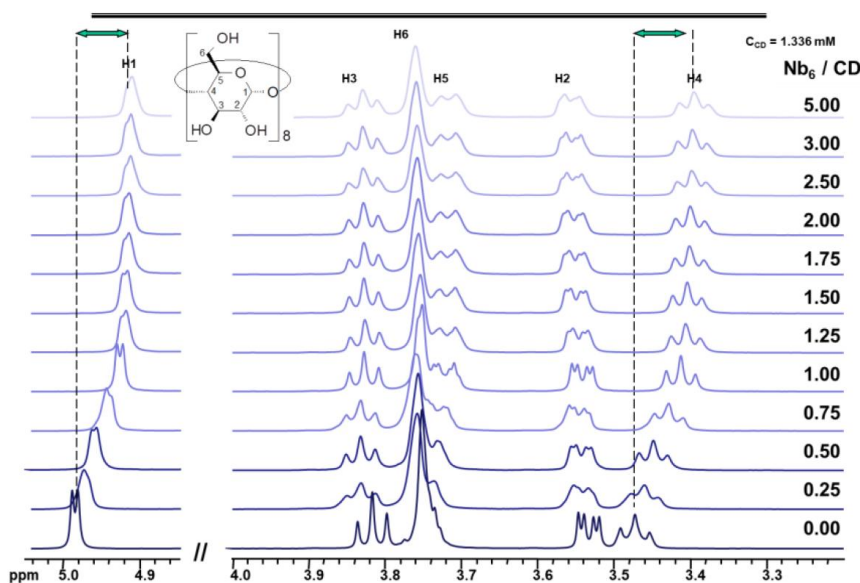


Рис. 118. ЯМР-исследование взаимодействия $[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6]^{2+}$ и γ -CD в растворе.

Подробное исследование токсичности комплексов $[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6]Cl_2$ и $\{Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6@2CD\}Cl_2 \cdot 25H_2O$ будет описано в кандидатской диссертации Т.Н. Позмоговой (НИИ клинической и экспериментальной лимфологии (Филиал ИЦиГ СО РАН)).

7.4. Заключение к главе VII

В данной главе рассмотрены примеры спонтанного образования организованных наноразмерных комплексов на основе ПОМ 6 группы, кластеров 5 и 6 групп и молекул γ -циклодекстрина. Так, управляя только pH реакционной среды, можно индуцировать самосборку уникальных комплексов на основе селеновольфрамовых, изополивольфрамовых и кластерных фрагментов: $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6]^{24-}$ (pH 3,5) и $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_4(\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O}))_8(\text{W}_2\text{O}_5)_2(\text{W}_4\text{O}_{13})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{SeO}_3))_4]^{40-}$ при pH 2.

Исследование взаимодействий в системах $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-} / \gamma\text{-CD}$ и $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} / \gamma\text{-CD}$ позволило найти условия образования уникальной трёхкомпонентной супрамолекулярной системы на основе межмолекулярного распознавания на уровне индивидуальных компонентов. Методом PCA удалось определить строение ионного полимера $\text{K}_2\{[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@(\gamma\text{-CD})_2\}[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 32,5\text{H}_2\text{O}$.

Исследование формирования супрамолекулярных комплексов типа гость-хозяин в системе октаэдрический кластер / γ -циклодекстрин позволило открыть класс соединений такого типа на основе октаэдрических галогенидных и халькогенидных кластеров ниобия, тантала, молибдена, вольфрама и рения. Соответствующие комплексы $[\text{M}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6@ \gamma\text{-CD}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $\{[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6]@[\gamma\text{-CD}]\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [523] и $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}@2\gamma\text{-CD}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) будут описаны в кандидатской диссертации А.А. Иванова (ИНХ СО РАН). Таким образом, средство октаэдрических кластеров и γ -циклодекстрина можно использовать для построения разнообразных сложноорганизованных систем и управлять их люминесцентными, редокс или биологическими свойствами.

Глава VIII. Химия ПОМ в неводных средах: координация и перегруппировки

Химия ПОМ в неводных средах представляет собой отдельную область исследований, которая существенно отличается от гораздо более изученной химии ПОМ в водных растворах. При переходе к неводным средам часто происходят структурные перегруппировки и стабилизируются другие типы ПОМ, обычно более закрытые и симметричные, чем те, что получают в водных растворах. Это может быть связано с эффектами сольватации и с уменьшением диэлектрической проницаемости органических растворителей: более компактные, закрытые структуры обычно более симметричны и обладают меньшим дипольным моментом, что снижает их гидрофильность и повышает совместимость с органическими средами. Исследование химии неводных растворов ПОМ, с другой стороны, облегчается тем фактом, что в неводных растворах не протекают процессы деградации анионов в зависимости от pH (в частности, лакунаризации анионов). Это открывает возможности для функционализации ПОМ путём прямой координации органических производных и в настоящее время активно используется для модификации, например, анионов типа Андерсона [339]. Стоит отметить, что наноразмерные анионы с большими отрицательными зарядами практически невозможно перевести из водного раствора в неводный. Процессы самосборки крупных комплексов в органических растворителях практически не изучены и до сих пор представляют собой большое "белое пятно" в химии ПОМ. Именно это обстоятельство и побудило нас обратить внимание на эту область. На первом этапе наши исследования были сосредоточены на изучении координационной способности классических анионов типа Кеггина и Доусона (поскольку эти анионы из-за своего невысокого заряда и большого радиуса являются некоординирующими в водных растворах) по отношению к оксофильным металлам.

8.1. Координация Pb^{2+} к $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ и $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ в растворах ДМФА

Несмотря на то, что едва ли остался металл в Периодической системе с $Z < 99$, который бы не вовлекали в координацию с ПОМ, до сих пор остаётся немало элементов, поведение которых по отношению к ПОМ изучено очень фрагментарно. В частности, комплексы ПОМ с постпереходными металлами, такими как Bi или Pb, крайне редки. Так, до наших работ было описано только два комплекса ПОМ с Pb^{2+} . Первый структурно охарактеризованный комплекс ПОМ с Pb^{2+} – $K_7[CaPbW_{11}O_{39}] \cdot 16H_2O$ – описан Турне более 30 лет назад [524], а второй пример включения свинца в структуру ПОМ был представлен только в 2009 году, при использовании "неорганического криптанда" $[(\gamma-SiW_{10}O_{32})(\mu-O)_4]^{8-}$ [525]. Производные нелаку-

нарных анионов Кеггина или Доусона с Pb^{2+} ранее получены не были, хотя имеется большое количество публикаций, описывающих координационные полимеры на основе структур Кеггина $\{XW_{12}O_{40}\}$ ($X = P, Si, Ge$ и т.д.) или Доусона $\{P_2W_{18}\}$ с $\{M(L)_n\}$, особенно для $M = Cu^{2+}$ [526–531] или Ln^{3+} [532,533].

В нашей работе получены два новых комплекса на основе Pb^{2+} и $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ с пленарной структурой Кеггина [534]. Небольшое варьирование условий кристаллизации приводят к образованию 1D координационных полимеров различной структуры: $[Pb_2(\mu_2\text{-DMF})_2(\text{DMF})_8(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$ (**68**) и $[Pb_2(\mu_2\text{-DMF})_2(\text{DMF})_8(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]\cdot\text{DMF}$ (**69**). В тоже время анион Доусона $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ образует координационный полимер состава $[(Pb(\mu_2\text{-DMF})_3(\text{DMF})_6)(Pb(\text{DMF})_6)(P_2W_{18}O_{62})]\cdot 0,5\text{DMF}\cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ (**70**), где Pb^{2+} имеет разные координационные числа. Выбор растворителя для этих реакций обусловлен способностью ДМФА "завершать" координационную сферу Pb^{2+} , хорошей растворимостью исходных ПОМ в нём и лучшей "совместимостью" с диэтиловым эфиром для роста монокристаллов по сравнению с ДМСО (из нашего опыта кристаллизации ПОМ в системе ДМСО / Et_2O часто менее успешны).

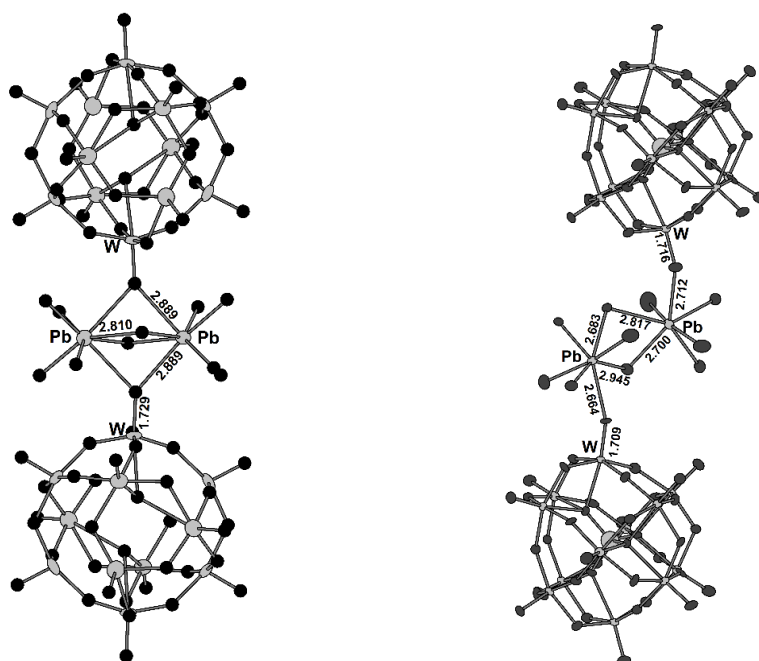


Рис. 119. Строение цепочечных полимеров в кристаллических структурах комплексов **68** (слева) и **69** (справа). Показаны только атомы кислорода молекул ДМФА.

Оба комплекса, **68** и **69**, могут быть получены по реакции Pb^{2+} и $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ в ДМФА и выделены путём медленной диффузии паров Et_2O в реакционный раствор. Кристаллы этих комплексов могут выделяться как в виде смеси, так и в виде отдельных фаз, как можно видеть по данным РФА. В результате большой серии экспериментов установлено, что изначально формируется **68**, и только если образец содержится под маточным раствором в течение нескольких дней, происходит образование комплекса **69**. Первый РСА эксперимент для **68** был выполнен при комнатной температуре, а при попытке его повторения при 150 К для другого образца, было обнаружено, что комплекс **69** являлся преобладающим продуктом. Этот опыт побудил нас проверить, переходит ли **68** в **69** при медленном охлаждении (в присутствии ДМФА). По данным РСА, при различных температурах наша гипотеза не подтвердилась. После варьирования условий кристаллизации, было показано, что формированию **69** благоприятствует либо выдерживание первоначально осаждённой твёрдой фазы в маточном растворе в течение длительного времени, либо кристаллизация путём более быстрой диффузии паров Et_2O . Это может быть обусловлено температурой, отношением DMF / Et_2O и объёмом реакционного сосуда, в котором осуществляют кристаллизацию. Кристаллы **68** стабильны при хранении на воздухе (согласно РФА), однако попытки найти кристаллы **68** лучшего качества не были успешными. В то же время анализ данных всего набора дифракционных экспериментов позволил найти подходящую модель кристаллической структуры: $C2/c$, $a = 14,6032(8) \text{ \AA}$, $b = 21,9465(13) \text{ \AA}$, $c = 23,9414(13) \text{ \AA}$, $\beta = 97,197(3)^\circ$. Анионы $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ и катионы Pb^{2+} образуют бесконечные цепи, ориентированные вдоль кристаллографического направления $r = [a-c]$. Ионы Pb^{2+} образуют димеры посредством двух мостиковых молекул ДМФА ($d(Pb-O) = 2,810 \text{ \AA}$) и двух терминальных кислородных лигандов $W=O$ ($1,729 \text{ \AA}$) анионов Кеггина ($d(Pb-O) = 2,889 \text{ \AA}$) (рис.119, слева). Координационные сферы каждого иона Pb^{2+} (КЧ = 8) дополняются четырьмя координированными молекулами ДМФА. В кристаллической структуре **69** ионы Pb^{2+} и анионы Кеггина также образуют цепочки, в которых катионы соединяются в димеры с помощью двух молекул ДМФА (рис.119, справа). Каждый атом Pb^{2+} обладает КЧ = 7 и его координационную сферу дополняют четыре терминальные молекулы ДМФА и оксолиганд аниона Кеггина ($W=O$ $1,709 \text{ \AA}$).

В случае пленарного полиоксоаниона Доусона $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ в аналогичных условиях (ТВА⁺ соль ПОМ + 3 эквивалента Pb^{2+}) кристаллизация приводит к образованию координационного полимера состава $[(Pb(\mu_2-DMF)_3(DMF)_6)(Pb(DMF)_6)(P_2W_{18}O_{62})] \cdot 0,5DMF \cdot 1,3H_2O$ (**70**). Согласно данным РСА, анион Доусона координирует 6 атомов свинца двух различных типов. Атомы свинца первого типа образуют димеры $[(DMF)_3Pb(\mu-DMF)_3Pb(DMF)_3]^{4+}$, подобные найденным в **68**, но содержащие три мостиковые молекулы ДМФА вместо двух.

Этот блок координируется к "поясной" части полиоксоаниона так, что каждый атом свинца имеет КЧ = 8: два кислородных лиганда от ПОМ и шесть атомов кислорода ДМФА (три мостиковых и три терминальных) (рис. 120). Катионы свинца второго типа координируются к ПОМ через один из терминальных кислородных лигандов апикальных $\{W_3O_{13}\}$ граней и имеют КЧ = 6, где оставшиеся пять координационных мест заняты терминальными молекулами ДМФА. Следует отметить, что исходная тетрабутиламмонийная соль ПОМ, использованная в синтезе, представляла собой смесь α и β изомеров $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, отличающихся взаимной ориентацией апикальных треугольных граней. Присутствие обоих изомеров легко обнаруживается в структуре **70** в виде ориентационного разупорядочения этих граней. Это, в свою очередь, приводит к ориентационному разупорядочению всего координированного фрагмента $\{Pb(DMF)_5\}^{2+}$. Уточнение занятости позиций атомов вольфрама (атомы кислорода минорной компоненты не видны в силу малой электронной плотности) позволяет определить отношение между α - и β -формами как 0,9 / 0,1. Димеры $[(DMF)_3Pb(\mu-DMF)_3Pb(DMF)_3]^{4+}$ и анионы $[\{Pb(DMF)_5\}P_2W_{18}O_{62}]^{4-}$ образуют бесконечные цепочки вдоль кристаллографического направления [100]. Пространство между цепочками заполнено сольватными молекулами ДМФА и, вероятно, воды, появляющейся из атмосферной влаги, поскольку кристаллизации протекают на воздухе. Согласно данным РФА, комплекс **70** кристаллизуется в виде чистой фазы.

Таким образом, было показано, что Pb^{2+} может координироваться к нелакунарным полиоксоанионам типа Кеггина и Доусона в растворах ДМФА, приводя к образованию цепочечных полимерных структур. Интересно, что во всех трёх изученных примерах образуются димерные фрагменты $\{Pb_2(DMF)_x\}$, выступающие в качестве линкеров. Pb^{2+} демонстрирует вариативность координационных чисел и геометрии координационного окружения. В литературе описаны только четыре комплекса Pb^{2+} (КЧ во всех случаях 6) с более чем тремя координированными молекулами ДМФА, из которых два содержат катион $[Pb(DMF)_6]^{2+}$ [535–538]. По нашим данным, полученные в данной работе комплексы являются первыми примерами, в которых КЧ превышает 6 для комплексов свинца с органическими растворителями [538,539], хотя КЧ 4 и 6 хорошо известны для других O-донорных лигандов [540–546].

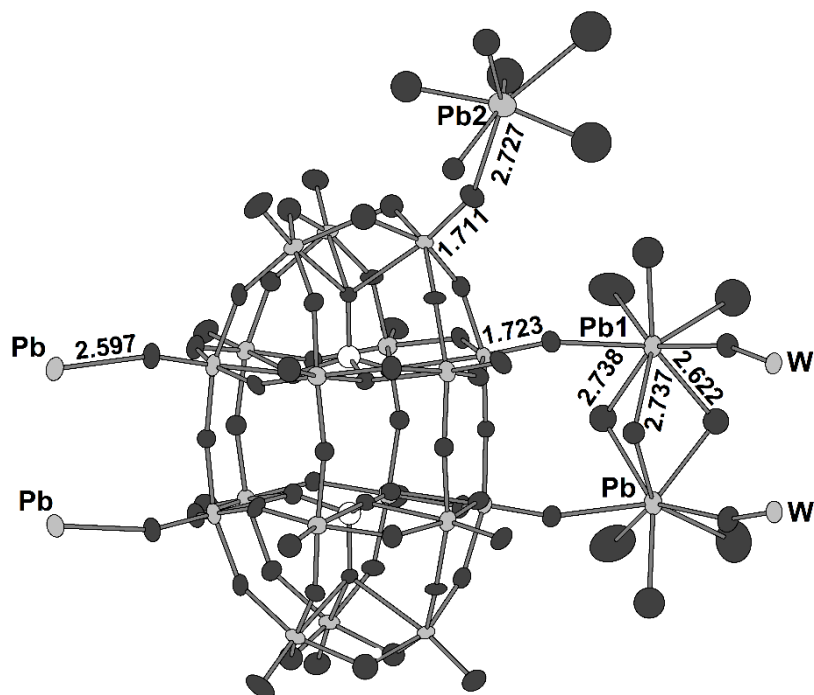


Рис. 120. Строение цепочечного полимера из димеров $[(\text{DMF})_3\text{Pb}(\mu\text{-DMF})_3\text{Pb}(\text{DMF})_3]^{4+}$ и $[\{\text{Pb}(\text{DMF})_6\}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ в кристаллической структуре комплекса **70**.

Показаны только атомы кислорода молекул ДМФА.

Высокие координационные числа и лабильность координационной сферы вокруг Pb^{2+} , в силу довольно длинных расстояний Pb-O в **68** - **70**, отражают преимущественно ионный характер связи между свинцом и лигандами, в отличие от Pb^{2+} внутри структуры ПОМ, замещая позицию одного из атомов вольфрама, например, в $\text{K}_7[\text{GaPbW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$, где он имеет КЧ 4 со стереохимически активной неподелённой парой. Таким образом, применяя предложенный нами простой синтетический подход, можно расширить число ПОМ комплексов, содержащих металлы р-блока, число которых в настоящий момент относительно невелико [113,547,548], и при этом реализовать новые, необычные варианты организации координационной сферы вокруг постпереходных металлов.

8.2. Координация Vi^{3+} к $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Si}$, $n = 4$; $\text{X} = \text{P}$, $n = 3$) в растворах ДМФА и образование ДКС в случае Zn^{2+}

Как отмечалось ранее, полиоксометаллаты могут формировать самые разнообразные гетерополиосоединения, вовлекая в координацию практически все переходные металлы, лантаниды и даже актиниды. Роль р-элементов в этом отношении двойственна: хотя они обычно выступают в качестве центральных атомов, вокруг которых формируются гетерополиоксометаллаты, некоторые из них могут быть и "внешними атомами", будучи координированы ки-

слородными лигандами лакунарных или нелакунарных ПОМ. Так, существует группа трилакунарных полиоксоанионов на основе металлов 15 группы ($[XW_9O_{33}]^{9-}$), которые представляют собой строительные блоки для многочисленных комплексов с другими металлами, например, с сэндвичеподобной структурой [290,427]. В этом случае Sb^{3+} или Bi^{3+} представляют собой гетероатомы, "закрытые" металлоксидной оболочкой и, следовательно, не вовлекаемые в любые химические процессы (например, каталитические), происходящие на поверхности ПОМ. Полиоксоанионы, в которых Sb^{3+} является "внешним" атомом, менее изучены: известны примеры комплексов сэндвичевого типа, где Sb расположена в гетерометаллическом "поясе" [549,550] или участвует в образовании неорганического криптанда $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ [551–554]. Полиоксокомплексы висмута встречаются редко. Структурно охарактеризованные примеры включают: 1) сэндвичеподобные полиоксоанионы типа Линдквиста с Bi в качестве общей вершины: $[Bi\{Mo_5O_{13}(OMe)_4(NO)\}_2]^{3-}$ и $[Bi\{W_5O_{13}(OMe)_4Mo(NO)\}_2]^{3-}$ [547]; 2) продукты их функционализации по нитрозильному лиганду [548]; 3) полиоксованадат типа Кеггина $[(Bi(DMSO)_3)_4V_{13}O_{40}]^{3-}$, который проявляет фотокаталитическую активность при облучении видимым светом [555]; 4) ряд полиоксомолибдатных комплексов $[Mo_8O_{26}(BiX_3)_2]^{4-}$ ($X = Cl, Br, I$) [556]; и 5) три типа гетерометаллических нанокластеров, полученных реакциями $[A-\alpha-SiW_9O_{34}]^{10-}$ и $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ с Bi^{3+} в органических растворителях [557]. Весьма ограниченное число таких примеров объясняется тем, что большинство доступных соединений Bi^{3+} подвержены гидролизу с выраженной тенденцией к образованию нерастворимых продуктов, таких как основные соли, и трудно совместимы с ПОМ при использовании воды в качестве растворителя (которая до сих пор является наиболее часто используемой средой в синтезе ПОМ). В данной работе исследована координация Bi^{3+} в ДМФА к фосфор- и кремний-центрированным гетерополивольфраматам с планарными структурами Кеггина [558].

ДМФА был выбран в качестве полярного растворителя с высоким донорным числом, поскольку координационное число Bi^{3+} может сильно варьироваться (от 3 до 10), поэтому координация дополнительных молекул растворителя может быть необходима для дополнения его координационной сферы. Для генерации катионных форм Bi^{3+} в ДМФА использовали удаление галогенидных лигандов путём добавления Ag^+ .

Мы ожидали, что Bi^{3+} будет вести себя аналогично ионам Ln^{3+} , основываясь на его оксофильности и склонности к образованию комплексов с высокими координационными числами (до 10), а также на особенность его кристаллохимии – близость ионных радиусов Bi^{3+} и La^{3+} [559–561]. Поэтому мы ожидали прямой координации Bi^{3+} к нелакунарным $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ полиоксоанионам, как это наблюдается в случае Ln^{3+} [532,562–566]. Однако в ДМФА этого не наблюдается. Фосфовольфрамат $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ не координируется к Bi^{3+} , образуя вместо это-

го двойную комплексную соль состава $[\text{Bi}(\text{DMF})_8][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**71**), наглядно демонстрируя способность крупных высокосимметричных анионов ПОМ со структурой Кеггина хорошо кристаллизоваться с объёмными катионами, что находит применение в неорганическом синтезе [567,568]. Недавно были описаны двойные комплексные соли $[\text{Ln}(\text{DMF})_8][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Dy}, \text{Yb}$) [569]. Комплекс $[\text{Bi}(\text{DMF})_8][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ является редким примером структурно охарактеризованного катиона $\{\text{Bi}^{3+}(\text{solv})_n\}^{3+}$, в котором молекула растворителя выступает в качестве монодентатного лиганда. Известными примерами являются $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ [559], $[\text{Bi}(\text{DMSO})_8]^{3+}$, [560,570,571] и $[\text{Bi}(\text{DMPU})_6]^{3+}$ ($\text{DMPU} = \text{N,N}'$ - диметилпропиленмочевина) [572]. О $[\text{Bi}(\text{DMF})_8]^{3+}$ ранее не сообщалось. Кристаллическая структура $[\text{Bi}(\text{DMF})_8][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ очень стабильна (она не разрушается после сушки образца) из-за отсутствия молекул некоординированного растворителя. Кристаллическая упаковка образована анионами α - $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ и катионами $[\text{Bi}(\text{DMF})_8]^{3+}$. Bi^{3+} координирует 8 молекул диметилформамида и каждая из которых разупорядочена по двум положениям (рис. 121), поэтому трудно определить точный тип координационного полиэдра (призма или антипризма) для катиона висмута. Среднее расстояние $\text{Bi}-\text{O}$ составляет 2,43(2) Å. Координированные молекулы ДМФА ориентированы таким образом, чтобы придать катиону форму гиперболоида для минимизации расстояния между катионом и концевыми оксолигандами анионов Кеггина. Катионы и анионы формируют объёмноцентрированные кубические подрешётки (ОЦК), создающие плотноупакованную структуру (рис. 122). Данные РФА порошка хорошо согласуются с расчётными, что подтверждает однофазность полученного образца.

Поведение системы $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] / \{\text{Bi}^{3+}(\text{solv})_n\}^{3+}$, несмотря на небольшую разницу в заряде полиоксоаниона, отличается. В результате диффузии эфира кристаллизуется несколько фаз, но качество кристаллов систематически было слишком низким из-за слабой дифракции. Мы смогли найти хорошо дифрагирующие кристаллы для продукта состава $[\text{Bi}(\text{DMF})_7(\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 1,7\text{DMF} \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ (**72**), где Bi^{3+} координирован одной из терминальных оксогрупп ПОМ. КЧ Bi^{3+} также равно 8, а остальные 7 позиций заняты молекулами ДМФА.

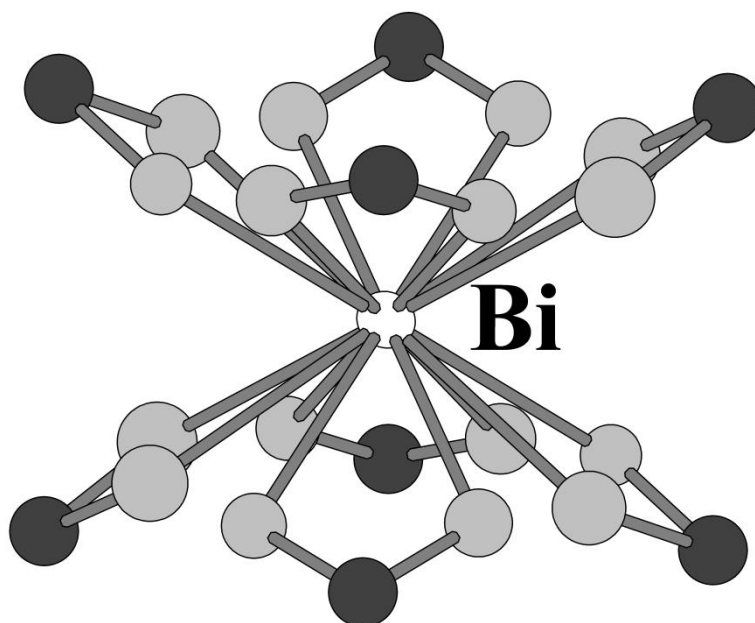


Рис. 121. Разупорядочение координационной сферы вокруг катиона Bi^{3+} в кристаллической структуре комплекса $[\text{Bi}(\text{DMF})_8][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$.

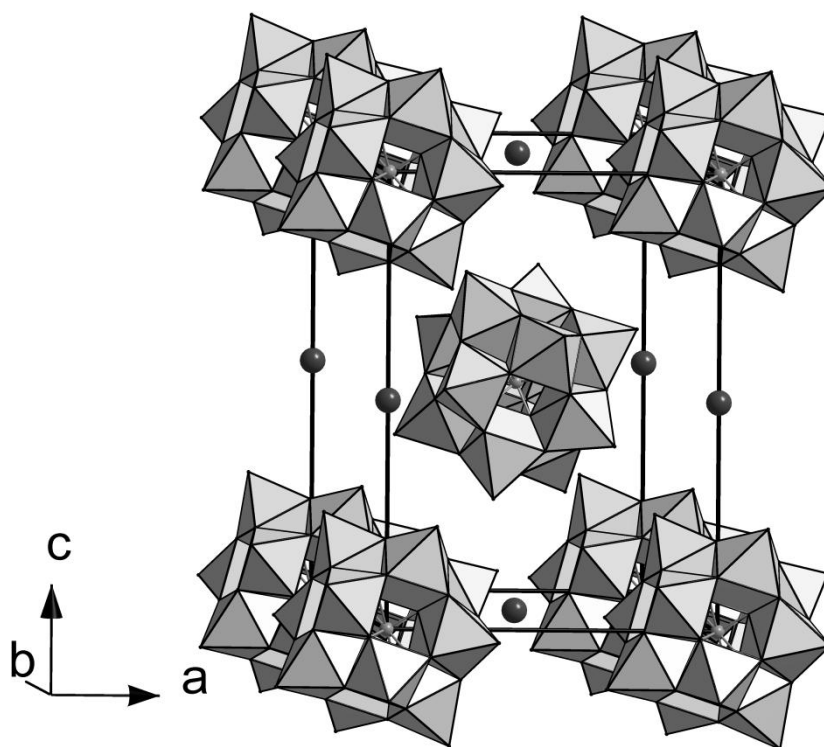


Рис. 122. Кристаллическая упаковка комплекса $[\text{Bi}(\text{DMF})_8][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$. Молекулы ДМФА опущены, катионы Bi^{3+} показаны тёмно-серым.

Анион ПОМ связывает один протон, образуя нейтральный комплекс $[\text{Bi}(\text{DMF})_7(\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40})]$. Способ координации Bi^{3+} аналогичен обнаруженному в комплексах ПОМ-Ln^{3+} , содержащих N-метил-2-пирролидон [568], за исключением монодентатной координации Bi^{3+} только с одним ПОМ-фрагментом.

Различие в поведении $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ и $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ можно объяснить с точки зрения плотности заряда (I), которая рассчитывается как анионный заряд ПОМ, делённый на число его неводородных атомов [16]. Для $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ $I = 0,057$, а для $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ $I = 0,075$, поэтому кислородные лиганды силиковольфрамата являются более основными.

Кристаллическая структура **72** построена из слабо взаимодействующих ионных пар между $[\text{Bi}(\text{DMF})_7]^{3+}$ и $[\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (рис. 123). Катион висмута координирует семь молекул ДМФА ($d(\text{Bi-O})_{\text{cp}} = 2,409(17)$ Å) и образует слабый контакт с терминальным кислородным лигандом $[\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ($d(\text{Bi} \dots \text{O}=\text{W}) = 2,851(3)$ Å, $d(\text{W}=\text{O}) = 1,711(14)$ Å), тем самым дополняя координационное число до 8. Угол $\text{Bi-O}=\text{W}$ составляет $148,2(1)^\circ$. Средние длины связей Bi-O составляют $2,47(3)$ Å в $(\text{NBu}_4)_3[\text{Bi}\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}_2] \cdot 3\text{MeOH}$, $2,45(7)$ Å в $(\text{NBu}_4)_3[\text{Bi}\{\text{W}_4\text{O}_{13}(\text{OMe})_4\text{Mo}(\text{NO})\}_2]$ [547]. Bi^{3+} взаимодействует с четырьмя терминальными атомами кислорода субъединиц $\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NNC}_6\text{H}_4\text{-p-NO}_2)\}$, которые образуют его квадратно-антипризматическое координационное окружение в $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Bi}\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NNC}_6\text{H}_4\text{-p-NO}_2)\}_2]$ (диапазон Bi-O $2,321(7)$ - $2,642(7)$ Å) [548]. Расстояние Bi-O в $[\text{Bi}(\text{DMF})_7(\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 1,7\text{DMF} \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ лежит в диапазоне, показанном на гистограмме (рис. 123), поэтому в нашем случае можно предполагать наличие связи (хотя и слабой) Bi-O с ПОМ. Известно, что ион Bi^{3+} координируется десятью атомами кислорода в $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]^{2-}$ с расстояниями Bi-O в диапазоне от $2,44(3)$ до $2,62(2)$ Å [573], но в других карбоксилатах висмута расстояния Bi-O могут превышать $2,7$ Å [574–577]. Анализ кристаллической упаковки с целью локализации позиции протона по образованию водородных связей не выявил таковых между молекулами растворителя, ПОМ и ДМФА или H_2O .

Молекулы $[\text{Bi}(\text{DMF})_7(\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40})]$ образуют необычную четырёхслойную кристаллическую упаковку, которая стабилизируется посредством как гидрофобных, так и гидрофильных взаимодействий. Слои имеют топологию ABCD, свободное пространство между А и В отсутствует, как и между слоями С и D. Пространство между слоями В и С занимают разупорядоченные молекулы ДМФА и воды.

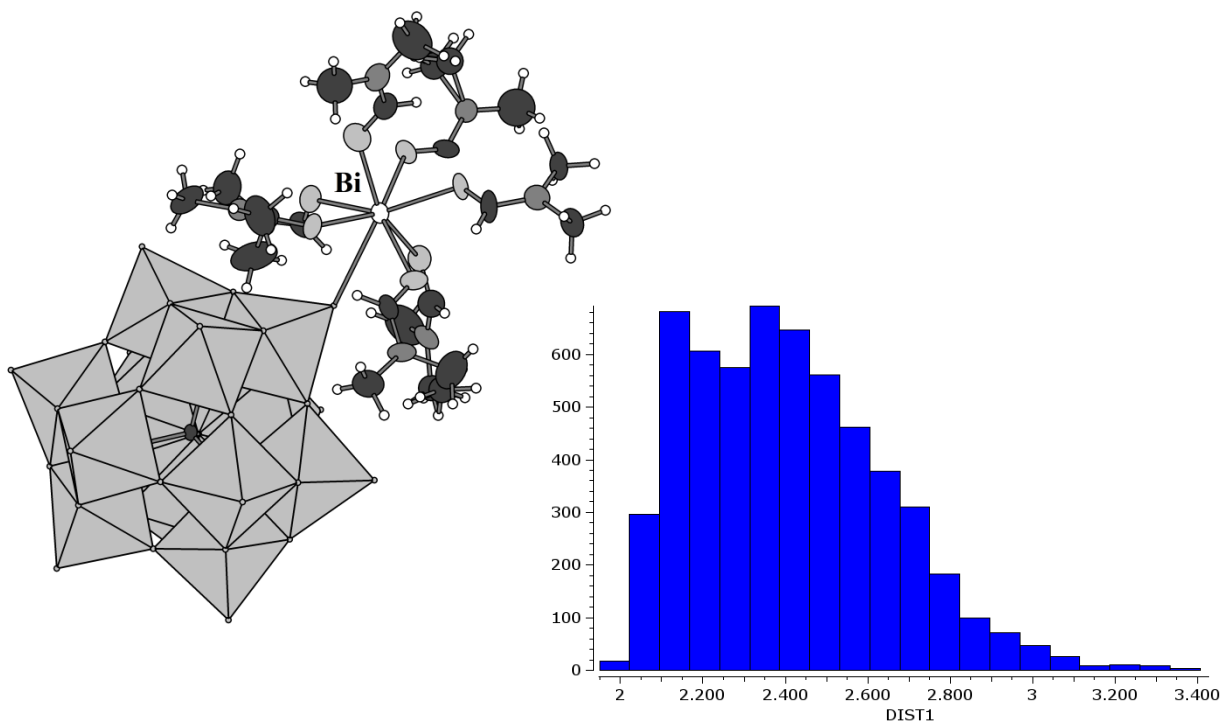


Рис. 123. Строение комплекса [Bi(DMF)₇(HSiW₁₂O₄₀)] и гистограмма распределения длин связи Bi-O в CCDC (2016 г.).

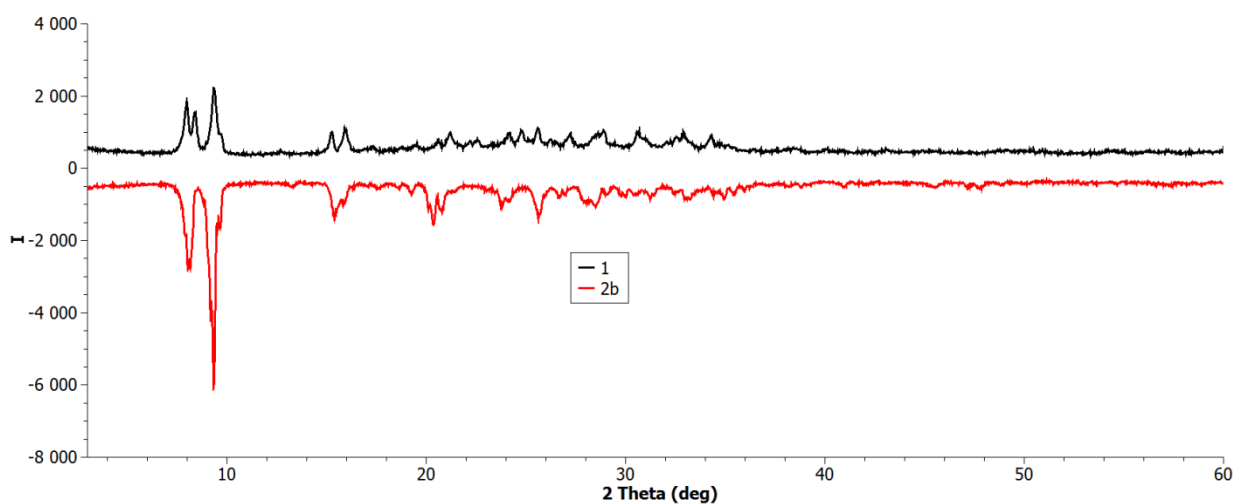


Рис. 124. Данные РФА для комплекса [Bi(DMF)₈][PW₁₂O₄₀] и сухого продукта, выделенного после диффузии Et₂O в реакционную смесь, содержащую Bi³⁺ и [H₄SiW₁₂O₄₀].

Высушивание кристаллического образца, выделенного после диффузии паров диэтилового эфира (включая фазу $[\text{Bi}(\text{DMF})_7(\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 1,7\text{DMF} \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$), приводит к структурной трансформации. Согласно данным РФА, высушенный продукт **73** изотипен $[\text{Bi}(\text{DMF})_8][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, то есть атом висмута, вероятно, теряет координацию с ПОМ за счёт включения сольватного ДМФА в координационную сферу (рис. 124).

Таким образом, различие в плотности заряда обуславливает заметное различие в реакционной способности $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ и $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ по отношению к ДМФА-сольватированному Bi^{3+} . Только силиковольфрамат способен непосредственно связывать Bi^{3+} , тогда как фосфовольфрамат предпочитает образование ионных пар, разделённых молекулами растворителя, стабилизируя при этом ранее неизвестный катион $[\text{Bi}(\text{DMF})_8]^{3+}$. Этот подход может быть распространён на другие р-элементы и ПОМ с относительно высоким отрицательным зарядом аниона. Такие комплексы могут использоваться в качестве предшественников гетерогенных катализаторов, которые применяются в промышленности (например, $\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$ для окисления н-бутана в малеиновый ангидрид) [578].

Помимо этого нами была изучена возможность координации Zn^{2+} к нелакунарным полиоксоанионам в среде растворителя с высоким донорным числом [579]. Ранее было показано, что подобная координация возможна для некоторых металлов в случаях, когда ПОМ имеет сравнительно высокий заряд, в частности, для восстановленных форм $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ [113]. Тем не менее, по нашим данным, в системах " $\text{Zn}^{2+} + [\text{EW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ (E = P, Si) + ДМФА" происходит образование лишь двойных комплексных солей без связывания атома Zn с атомами кислорода ПОМ. В случае силиковольфрамовой кислоты образуется комплекс $[\text{Zn}(\text{DMF})_6]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**74**), в структуре которого присутствуют комплексные катионы $[\text{Zn}(\text{DMF})_6]^{2+}$, длины связей Zn-O в которых составляют 2,042 – 2,081 Å, что сопоставимо с литературными данными. Отличительной особенностью комплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_4][\text{Zn}(\text{DMF})_6]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 6\text{DMF}$ (**75**), полученного при использовании фосфовольфрамовой кислоты, является то, что в координационную сферу Zn^{2+} , помимо 4 молекул ДМФА, входят 2 аква-лиганда, источником которых является исходная гидратированная кислота $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Расстояния Zn-O(ДМФА) (2,112 Å) немного длиннее, чем расстояния Zn-O(H_2O) (2,093 Å). Комплексный катион $[\text{Zn}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ структурно охарактеризован нами впервые, хотя структурно схожие фрагменты, содержащие 4 амидных и 2 иных O-донорных лиганда, были описаны ранее [580–582]. В структуре комплекса **75** катионы $[\text{Zn}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ образуют супрамолекулярные ассоциаты с двумя дополнительными молекулами диметилформамида за счёт образования водородных связей ($d(\text{O47-O52}) = 2,674$;

$d(O47-O52) = 2,722 \text{ \AA}$). Таким образом, Zn^{2+} не координируется к $[EW_{12}O_{40}]^{4-}$ ($E = P, Si$) в ДМФА.

8.3. Изучение реакционной способности терминальных оксолигандов при атомах вольфрама и ниобия в $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$

Повышенная основность терминального оксолиганда при атоме Nb в $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$ была продемонстрирована Радьковым и др. в реакции $[Cr_2Zr(OTf)_2] \cdot THF$ ($Cr = \eta^5-C_5H_5$, $OTf = O_3SCF_3^-$) с двумя эквивалентами $(Bu_4N)_4[PNbW_{11}O_{40}]$ [583]. Эта реакция даёт только один продукт, в котором два аниона $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$ координируются к клиновидному сэндвичеобразному катиону $\{Cr_2Zr\}^{2+}$ через мостики Nb-O-Zr. Реакция $(Bu_4N)_4[PNbW_{11}O_{40}]$ с Me_3EOTf ($E = Si, Ge, Sn, Pb$; $OTf = O_3SCF_3^-$) приводит к образованию функционализированных ПОМ с селективной координацией E по группе O=Nb [393]. Таким образом, повышенная основность оксолиганда в группировке $\{Nb=O\}$ в составе ПОМ может быть использована для избирательной координации оксофильных элементов. В этой части работы мы попытались продемонстрировать это на примере взаимодействия Co^{2+} / Ni^{2+} и $(Bu_4N)_4[PNbW_{11}O_{40}]$ в координирующих растворителях.

Принимая во внимание, что $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$ имеет тот же заряд, что и $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, были изучены его реакции с Co^{2+} в ДМФА и Ni^{2+} в растворе CH_3CN . Диффузия паров диэтилового эфира в раствор $CoCl_2$ и $(Bu_4N)_4[PNbW_{11}O_{40}]$ в ДМФА приводит к росту розовых гексагональных кристаллов $[Co(DMF)_6]_2[PNbW_{11}O_{40}] \cdot 2,6DMF$ (**76**), которые были выделены и характеризованы с помощью РСА и РФА. $(Bu_4N)_4[PNbW_{11}O_{40}]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии вместо кубической (пространственная группа $Im-3m$), типичной для тетрабутиламмонийных солей анионов со структурой Кеггина. Высушивание кристаллов комплекса **76** приводит к полной потере кристалличности, поэтому эксперименты РСА и РФА проводили для образцов, покрытых вазелиновым маслом, хотя воспроизводимые данные элементного анализа были получены с высушенных образцов (как и ИК-спектры). Однако, согласно РФА, даже при такой защите образца наблюдается некоторая деградация кристаллов.

Молекулы ДМФА в $[Co(DMF)_6]_2[PW_{11}NbO_{40}] \cdot 2,6DMF$ имеют типичную геометрию и координированы центральным ионом Co^{2+} через карбонильный атом кислорода (рис. 125). Каждый ион Co^{2+} координирует шесть молекул ДМФА ($2,049(18) - 2,111(16) \text{ \AA}$), образуя слабо искаженный октаэдр. Кристаллическая упаковка $[Co(DMF)_6]_2[PW_{11}NbO_{40}] \cdot 2,6DMF$ представлена на рис. 126. Для сравнения, расстояния Co-O в $[Co(DMF)_6](ClO_4)_2$ составляют $2,0687(14) - 2,1044(14) \text{ \AA}$ [584], в комплексе $[Co(DMF)_6][Mo_6O_{19}]$ расстояния Co-O варьируются в пределах $2,046(2) - 2,109(2) \text{ \AA}$ [585].

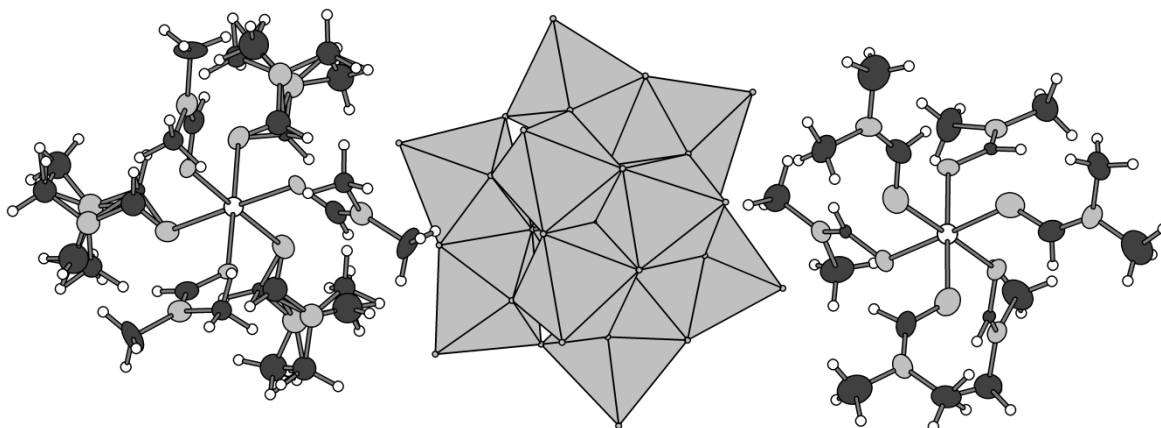


Рис. 125. Катионы $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{2+}$ и анион $[\text{PW}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4-}$.

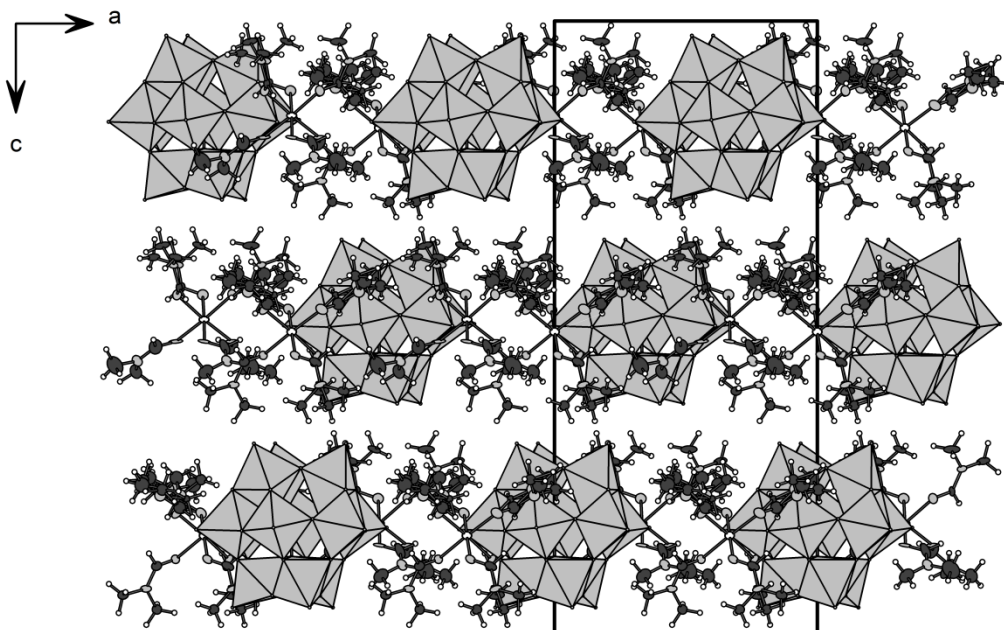


Рис. 126. Кристаллическая упаковка комплекса $[\text{Co}(\text{DMF})_6]_2[\text{PW}_{11}\text{NbO}_{40}] \cdot 2,6\text{DMF}$.

Медленная взаимная диффузия ацетонитрильных растворов нитрата никеля и $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]$ в H-образной трубке приводит к образованию тёмно-синих кристаллов $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5\text{L}]_2[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 1,7\text{CH}_3\text{CN}$ (**77**). В кристаллической структуре одна позиция координированной молекулы ацетонитрила имеет позиционное разупорядочение молекул CH_3CN и H_2O с занятостями 0,5 / 0,5, которое обозначено как L (рис. 127). Кристаллы этого комплекса нестабильны в отсутствие маточного раствора и быстро теряют кристалличность и цвет. Мы использовали вазелиновое масло для снятия порошковых дифрактограмм, которые демонстрируют хорошее согласие с рассчитанными данными. Типичные расстояния Ni-O в $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ лежат в интервале 2,0405(16) - 2,0644(17) Å [586]. Расстояние Ni-N в $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{SbF}_6]_2$ составляет 2,075(3) Å [587,588]. В $[(\text{L})\text{Ni}(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$ (L = трис(3-фенилпиразол-1-ил) метан) $d(\text{Ni-N}) = 2,063(2) - 2,080(2)$ Å [589]. В **77** расстояния Ni-N изменяются в пределах 2,07(2) – 2,12(2) Å, а длина связи Ni-L составляет 2,08(2) Å. Кристаллическая упаковка $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5\text{L}]_2[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 1,7\text{CH}_3\text{CN}$ представлена на рис. 128. Следует отметить, что известно лишь несколько солей $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ с никельсодержащими катионами [590–592].

Таким образом, в обоих случаях координация терминальных оксолигандов аниона к катионам не наблюдалась. Это означает, что для стимулирования координации такого рода необходимы более кислые (по Льюису) катионы без стабилизации лигандным полем, или растворители с меньшими донорными числами (нитрометан). Для дальнейших экспериментов была использована пара $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-} - \text{Pb}^{2+}$. Диффузия паров диэтилового эфира в реакционный раствор ДМФА, содержащий $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]$ и Pb^{2+} , привела к образованию игольчатых кристаллов $[\text{Pb}_2(\mu_2\text{-DMF})_3(\text{DMF})_8][\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot \text{DMF}$ (**78**), состав и строение которых были определены методом РСА [593]. Комплекс **78** кристаллизуется в триклинной сингонии. В структуре катионы Pb^{2+} имеют КЧ 8 и образуют димеры $[(\text{DMF})_4\text{Pb}(\mu_2\text{-DMF})_3\text{Pb}(\text{DMF})_4]^{4+}$ (**Pb₂**) посредством трёх мостиковых молекул ДМФА ($d(\text{Pb-O}) = 2,62(4) - 2,74(2)$ Å). Кроме того, каждый Pb^{2+} имеет четыре терминальных молекулы ДМФА в координационной сфере ($d(\text{Pb-O}) = 2,37(6) - 2,68(5)$ Å). Восьмое координационное место каждого Pb^{2+} занято одним из терминальных оксо-лигандов аниона $[\text{PW}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4-}$ ($d(\text{Pb1-O12}) = 2,71(2)$ Å; $d(\text{Pb2-O1}) = 2,61(2)$ Å), благодаря чему образуются бесконечные псевдолинейные цепи (рис. 129), ориентированные вдоль кристаллографического направления [112].

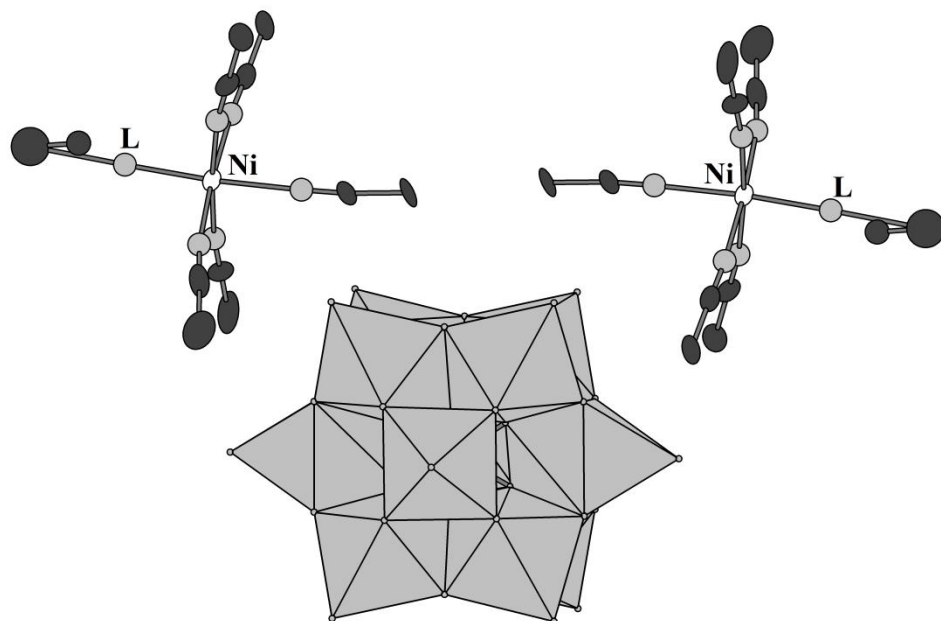


Рис. 127. Катионы $[\text{NiL}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ и анион $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$.

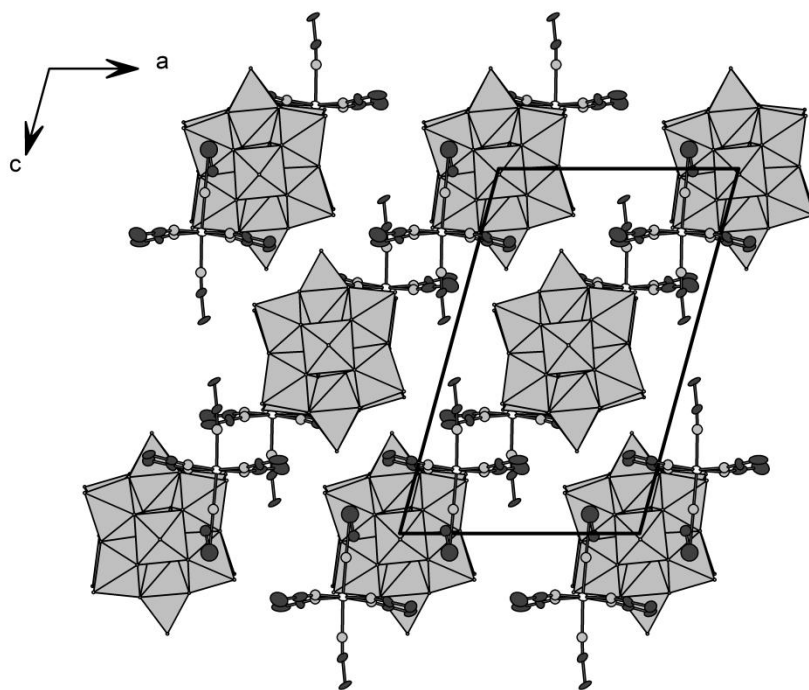


Рис. 128. Кристаллическая упаковка комплекса $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5\text{L}]_2[\text{PNbW}_{11}\text{NbO}_{40}] \cdot 1,7\text{CH}_3\text{CN}$.

Расстояния Pb-O=W различаются между собой, вероятно, из-за эффектов упаковки. Возможно, эти же эффекты приводят к тому, что центр инверсии расположен на атоме фосфора аниона, а не в центре блока {Pb₂}. Это обуславливает разупорядочение тетраэдра {PO₄} по двум положениям (0,5 / 0,5 занятости) и влечёт за собой разупорядочение всех анионов [PW₁₁NbO₄₀]⁴⁻. Это, в свою очередь, вызывает разупорядочение координированных молекул ДМФА в координационной сфере каждого атома Pb. Из-за хаотичной ориентации анионов Кеггина удаётся получить только усреднённую картину с удлинёнными тепловыми эллипсоидами даже для W. Решение кристаллической структуры в P1 также даёт два положения тетраэдров {PO₄} и расщепление каждой позиции атомов Pb. Такое полное разупорядочение кристаллической структуры не позволяет различить позиции Nb и W. В ранее описанной системе [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ / Pb²⁺ из раствора ДМФА были получены комплексы с различной координацией димера {Pb₂} [534]. В фазе C2/c блок {Pb₂} расположен перпендикулярно ориентации цепи, а оксолиганды полиоксоанионов играют роль μ₂-мостиков. В случае комплекса **69** {Pb₂} и [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ образуют зигзагообразные цепочки, тогда как и {Pb₂}, и силиковольфрамат-анионы находятся в общих положениях. Переход от [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ к [PNbW₁₁O₄₀]⁴⁻ приводит к изменению ориентации димера {Pb₂} таким образом, что катионы и анионы выстраиваются в линейные цепи. Возможной причиной этого может быть эффект упаковки или неравномерное распределение плотности заряда на поверхности аниона ПОМ из-за присутствия ниобия.

Таким образом, прямая координация катиона свинца, в отличие от Co²⁺ и Ni²⁺ к [PNbW₁₁O₄₀]⁴⁻, действительно, происходит, но, в силу особенностей кристаллической структуры, позиции металлов не удаётся разделить. Иными словами, в координации ионов свинца может принимать участие как вольфрамильная, так и ниобильная группировка. Таким образом, различие в основности терминальных оксолигандов реально оказывается малым, и для селективной координации ниобильной группы надо подбирать более специфические акцепторы.

Изученные в данной работе системы M^{n+} / ПОМ / ДМФА

Металл	Комплекс	Координация к ПОМ
Pb^{2+}	$[Pb_2(\mu_2\text{-DMF})_2(\text{DMF})_8(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$ $[Pb_2(\mu_2\text{-DMF})_2(\text{DMF})_8(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]\cdot\text{DMF}$ $\{(Pb(\mu_2\text{-DMF})_3(\text{DMF})_6)(Pb(\text{DMF})_6)(P_2W_{18}O_{62})\}\cdot 0,5\text{DMF}\cdot 1,3H_2O$ $[Pb_2(\mu_2\text{-DMF})_3(\text{DMF})_8][PW_{11}NbO_{40}]\cdot\text{DMF}$	Наблюдается
Bi^{3+}	$[Bi(\text{DMF})_7(\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40})]\cdot 1,7\text{DMF}\cdot 1,25H_2O$ $[Bi(\text{DMF})_8][PW_{12}O_{40}]$	Наблюдается Не наблюдается
Co^{2+}	$[Co(\text{DMF})_6]_2[PW_{11}NbO_{40}]\cdot 2,6\text{DMF}$	Не наблюдается
Ni^{2+}	$[Ni(\text{CH}_3\text{CN})_5L]_2[PW_{11}NbO_{40}]\cdot 1,7\text{CH}_3\text{CN}$	Не наблюдается
Zn^{2+}	$[Zn(\text{DMF})_6]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2H_2O$ $[Zn(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_4][Zn(\text{DMF})_6]_2[PW_{12}O_{40}]_2\cdot 6\text{DMF}$	Не наблюдается

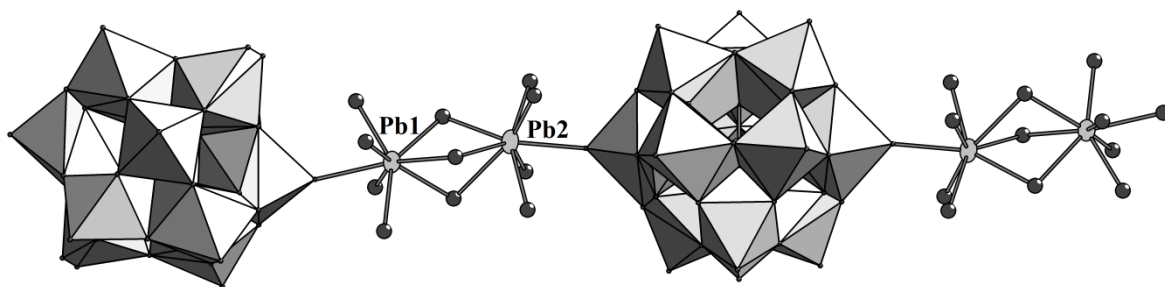


Рис. 129. Бесконечные цепочки из димерных фрагментов $\{Pb_2\}$ и анионов $[PW_{11}NbO_{40}]^{4-}$ в кристаллической структуре комплекса $[Pb_2(\mu_2\text{-DMF})_3(\text{DMF})_8][PW_{11}NbO_{40}]\cdot\text{DMF}$.

8.4. Заключение к главе VIII

В данной части работы внимание было сфокусировано на изучении координационной способности классических анионов типа Кеггина и Доусона по отношению к ряду переходных и постпереходных металлов. В случае ионов постпереходных металлов, Pb^{2+} и Bi^{3+} , образующиеся структуры отличаются чрезвычайной лабильностью и чувствительностью ко многим факторам. Небольшие изменения условий кристаллизации приводят к образованию 1D координационных полимеров разных топологий из системы $H_4[SiW_{12}O_{40}]/Pb^{2+}/DMFA$: $[Pb_2(\mu_2-DMF)_2(DMF)_8(SiW_{12}O_{40})]$ или $[Pb_2(\mu_2-DMF)_2(DMF)_8(SiW_{12}O_{40})] \cdot DMF$. В тоже время анион Уэллса-Доусона $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ образует координационный полимер $\{(Pb(\mu_2-DMF)_3(DMF)_6)(Pb(DMF)_6)(P_2W_{18}O_{62})\} \cdot 0,5DMF \cdot 1,3H_2O$. Из-за различий в плотности заряда было обнаружено заметное различие в координации $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ и $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ к ДМФА-сольватированному Bi^{3+} . Только силиковольфрамат способен непосредственно связывать Bi^{3+} , тогда как фосфовольфрамат предпочитает образование ионных пар, разделённых молекулами растворителя, стабилизируя ранее неизвестный катион $[Bi(DMF)_8]^{3+}$. В аналогичных условиях ионы 3d-металлов более склонны к взаимодействию с растворителями, чем с ПОМ. Для Zn^{2+} наблюдается образование ДКС как в случае $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ ($[Zn(DMF)_6]_2[SiW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$), так и для $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ($[Zn(H_2O)_2(DMF)_4][Zn(DMF)_6]_2[PW_{12}O_{40}]_2 \cdot 6DMF$). Принимая во внимание, что $[PNbW_{11}O_{40}]^{4-}$ имеет тот же заряд, что и силиковольфрамат, были изучены реакции фосфониобовольфрамата с Co^{2+} в ДМФА и Ni^{2+} в растворе CH_3CN . Однако, в обоих случаях наблюдалось образование двойных комплексных солей $[Co(DMF)_6]_2[PW_{11}NbO_{40}] \cdot 2,6DMF$ $[Ni(CH_3CN)_5L]_2[PW_{11}NbO_{40}] \cdot 1,7CH_3CN$ без прямой координации катиона к полиоксоаниону. Диффузия паров эфира в раствор ДМФА, содержащий $(Bu_4N)_4[PNbW_{11}O_{40}]$ и Pb^{2+} , приводит к росту игольчатых кристаллов $[Pb_2(\mu_2-DMF)_3(DMF)_8][PW_{11}NbO_{40}] \cdot DMF$. По данным РСА, в структуре комплекса наблюдается непосредственная координация Pb^{2+} к терминальному оксолиганду, однако в силу особенностей строения нельзя точно разделить позиции вольфрама и ниобия.

Таким образом, из серии Pb^{2+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} непосредственная координация к поверхности нелакунарных полиоксоанионов наблюдалась только в случае Pb^{2+} и Bi^{3+} .

Перспективы развития исследований

В данной работе обобщены методы и подходы, позволяющие решать задачи по синтезу, характеристике и изучению поведения в растворах различных полиоксометаллатов. Разработан способ получения смешанных W/Nb комплексов, который носит общий характер и может быть использован для синтеза широкого круга таких соединений. В настоящее время продолжаются исследования в данном направлении, связанные как с получением новых M/Nb комплексов, так и с использованием оксалатных лигандов в химии ПОМ. Часть этих данных войдёт в кандидатскую диссертацию А.А. Шмаковой (ИНХ СО РАН).

Впервые использованы сепарационные методы (КЭ, ВЭЖХ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС) для изучения поведения ПОМ в растворах, недоступного для исследования другими методами (ЯМР, масс-спектрометрия и т.д.). Планируется развитие комбинированных методов, связанных с разделением компонентов и определением их состава методами ИСП-АЭС и масс-спектрометрии.

В рамках данной работы были начаты исследования по изучению реакционной способности ПОМ с благородными металлами в таких реакциях как: активация координированных азидных и гидридных лигандов, получение комплексов со связью М-С и т.д. Эти данные войдут в дипломную работу А.А. Мухачёвой (ИНХ СО РАН).

Исследование формирования супрамолекулярных комплексов типа гость-хозяин в системе октаэдрический кластер / γ -циклодекстрин привело к открытию класса соединений, включающего октаэдрические галогенидные и халькогенидные кластеры ниобия, тантала, молибдена, вольфрама и рения. Изучение природы специфического молекулярного распознавания в таких комплексах представляет интерес как с теоретической, так и с точки зрения использования в биомедицинских приложениях. В настоящее время созданию материалов на основе такого специфического межмолекулярного распознавания уделяется огромное внимание. В этой области наши исследования будут продолжены в рамках совместной российско-французской лаборатории (LIA CLUSPOM), работа которой продлена до 2023 г. Кроме того, стоит отметить активные исследования влияния циклодекстрина на биологическую активность октаэдрических кластерных комплексов переходных металлов и ПОМ, начавшиеся в рамках выполнения данной работы.

Полученные данные по химии ПОМ заложили основу для наших дальнейших исследований. Изучение реакций самосборки ПОМ и использование ПОМ для стабилизации высоко-реакционноспособных комплексов в неводных средах получило поддержку РФФИ (18-33-20067 мол_a_вед "Темплатный эффект полиоксоанионов в процессах самосборки гетерометаллических полиядерных комплексов в неводных средах").

Поданы заявки на гранты РФФИ по изучению реакций самосборки. В рамках предложенного исследования планируется решить комплекс проблем, связанный, как с обогащением фундаментальных научных знаний о самоорганизации в водных растворах, содержащих полиоксокомплексы, так и с изучением возможностей использования полученных комплексов в качестве активных компонентов водорастворимых материалов для МРТ/КТ, катализаторов (фото и электрокатализ), новых магнитных и люминесцентных материалов.

Основные результаты и выводы

1). Развита новые синтетические подходы в химии гексаниобатов и гексатанталатов. Предложены методы синтеза новых комплексов полиоксометаллатов с благородными металлами. Найдены примеры спонтанного образования иерархически организованных наноразмерных комплексов на основе ПОМ.

2). Установлена способность гексаниобата к структурным трансформациям в присутствии теллуридов, силикатов и ванадатов. Реакция гексаниобат-аниона и теллурической кислоты в водном растворе приводит к селективному введению только одного атома теллура в структуру шестиядерного аниона. В реакции $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ с источниками силиката образуется $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$, который далее претерпевает перестройку в анион типа Кеггина $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$. Реакция $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ с ванадатовым приводит к разным продуктам в зависимости от катиона. При использовании натриевой соли гексаниобата образуется "двухшапочный" анион типа Кеггина $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}_2]^{13-}$; в случае калиевой соли происходит образование $[\text{K}@V_x\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}]^{n-}$ с разным числом атомов ванадия (3 и 4) в тетраэдрических полостях.

3). Реализована координация катионных металлоорганических фрагментов $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ и $\{\text{Cr}^*\text{M}\}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) к гексаниобатам и гексатанталатам. Продемонстрирована способность додеканиобатных гетерополианионов со структурой типа Кеггина выступать в качестве лигандов. Впервые для наблюдения за поведением таких гибридных комплексов в растворе были использованы ^1H DOSY ЯМР и капиллярный электрофорез. Обнаружена и исследована обратимая димеризация гексаметаллатов, индуцированная координацией металлоорганических фрагментов.

4) Впервые предложен метод анализа сложных смесей ПОМ как в кислых, так и в щелочных средах на основе комбинации двух методов – ВЭЖХ и ИСП-АЭС. Проанализировано поведение в водных растворах смешанных ПОМ 5 и 6 групп и комплексов ПОМ с благородными металлами. Установлена последовательность замещения атомов ниобия на атомы вольфрама при взаимодействии гексаниобата и теллурипентаниобата с вольфрамовой кислотой. Доказано существование фосфониобомолибдатов.

5). Впервые охарактеризованы полиниобаты платины(IV). Найдены условия включения $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$ и $\{\text{Rh}_4\text{O}_2\}^{8+}$ в структуру ПОМ. Впервые осуществлена координация золота к ПОМ в виде аниона $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{цис-Au}(\text{CH}_3)_2)_2]^{5-}$. Показано, что комплексы $\text{Cs}_2\text{K}_{10}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}_2]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{12}[(\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2]\cdot 38\text{H}_2\text{O}$ проявляют электрокаталитическую активность в процессе окисления воды.

6). Установлена сложная динамика образования и эволюции смешанных ПОМ, которая приводит к трилакунарным фрагментам $[\text{SeW}_{9-x}\text{V}_x\text{O}_{33}]^{n-}$ с высоким содержанием ванадия ($x > 5$) в системе $\text{WO}_4^{2-} / \text{VO}_3^- / \text{SeO}_3^{2-}$.

7). Оксалатный комплекс $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ предложен в качестве удобного источника ниобия для синтеза смешанных ПОМ. Исследованы его реакции с лакунарными ПОМ. Разработаны методы синтеза ниобийзамещённых анионов типа Кеггина $[\text{XW}_{11}\text{NbO}_{40}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{Ge}, \text{V}$). Реакции $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ с $[\alpha\text{-V-XW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$) приводят к образованию различных анионов сэндвичевого типа. Показано включение Nb в анионный макроциклический кавитанд $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$.

8). В зависимости от pH реакционной среды самосборка ПОМ на основе селеновольфраматыных, изополивольфраматыных и халькогенидных кластерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ приводит либо к $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_3(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_6]^{24-}$ (pH 3,5), либо к $[(\gamma\text{-Se}_2\text{W}_{14}\text{O}_{52})_4(\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O}))_8(\text{W}_2\text{O}_5)_2(\text{W}_4\text{O}_{13})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_4(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{SeO}_3)_4)]^{40-}$ (pH 2). Получены уникальные примеры спонтанного образования иерархически организованных наноразмерных супрамолекулярных комплексов на основе ПОМ 6 группы, кластеров 5 и 6 групп и молекул γ -циклодекстрина. Исследование формирования супрамолекулярных комплексов типа гость-хозяин в системе октаэдрический кластер / γ -циклодекстрин позволило открыть новый класс соединений такого типа для октаэдрических кластеров.

9). Изучены координационные способности классических анионов типа Кеггина и Дюсона по отношению к ряду переходных и постпереходных металлов:

а) в случае ионов Pb^{2+} и V^{3+} , показано образование как координационных полимеров, так и островных структур;

б) различие в заряде аниона обуславливает заметное различие в координации V^{3+} к $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ и $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$;

в) продемонстрирована прямая координация Pb^{2+} к аниону $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$;

г) ионы 3d-металлов (Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) более склонны к взаимодействию с растворителями, чем с ПОМ, что приводит к образованию двойных комплексных солей с $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$.

Список цитируемой литературы

1. Shiddiq, M.; Komijani, D.; Duan, Y.; Gaita-Ariño, A.; Coronado, E.; Hill, S. Enhancing Coherence in Molecular Spin Qubits via Atomic Clock Transitions // *Nature* – 2016. – 531 (7594). – P. 348–351.
2. Baldoví, J. J.; Duan, Y.; Bustos, C.; Cardona-Serra, S.; Gouzerh, P.; Villanneau, R.; Gontard, G.; Clemente-Juan, J. M.; Gaita-Ariño, A.; Giménez-Saiz, C.; et al. Single Ion Magnets Based on Lanthanoid Polyoxomolybdate Complexes // *Dalton Trans.* – 2016. – 45 (42). – P. 16653–16660.
3. Judd, D. A.; Nettles, J. H.; Nevins, N.; Snyder, J. P.; Liotta, D. C.; Tang, J.; Ermolieff, J.; Schinazi, R. F.; Hill, C. L. Polyoxometalate HIV-1 Protease Inhibitors. A New Mode of Protease Inhibition // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – 123 (5). – P. 886–897.
4. Witvrouw, M.; Weigold, H.; Pannecouque, C.; Schols, D.; De Clercq, E.; Holan, G. Potent Anti-HIV (Type 1 and Type 2) Activity of Polyoxometalates: Structure–Activity Relationship and Mechanism of Action // *J. Med. Chem.* – 2000. – 43 (5). – P. 778–783.
5. Kholdeeva, O. A.; Maksimchuk, N. V.; Maksimov, G. M. Polyoxometalate-Based Heterogeneous Catalysts for Liquid Phase Selective Oxidations: Comparison of Different Strategies // *Cat. Today* – 2010. – 157 (1–4). – P. 107–113.
6. Antonova, N. S.; Carbó, J. J.; Kortz, U.; Kholdeeva, O. A.; Poblet, J. M. Mechanistic Insights into Alkene Epoxidation with H₂O₂ by Ti- and Other TM-Containing Polyoxometalates: Role of the Metal Nature and Coordination Environment // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – 132 (21). – P. 7488–7497.
7. Streb, C.; Kastner, K.; Tucher, J. Polyoxometalates in Photocatalysis. In *Chemical Photocatalysis*; 2013.
8. Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag, 1983.
9. Müller, A.; Shah, S. Q. N.; Bögge, H.; Schmidtman, M. Molecular Growth from a Mo₁₇₆ to a Mo₂₄₈ Cluster // *Nature* – 1999. – 397 (6714). – P. 48–50.
10. Müller, A.; Gouzerh, P. From Linking of Metal-Oxide Building Blocks in a Dynamic Library to Giant Clusters with Unique Properties and towards Adaptive Chemistry // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – 41 (22). – P. 7431.
11. Finke, R. G. Polyoxoanions in Homogeneous Catalysis: Polyoxoanion-Supported, Atomically-Dispersed Iridium, [(1,5-COD)Ir.P₂W₁₅Nb₃O₆₂]⁸⁻. In *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*; 1994.
12. Hervé, G.; Tézé, A.; Contant, R. General Principles of The Synthesis of Polyoxometalates in Aqueous Solution. In *Polyoxometalate Molecular Science*; Springer Netherlands: Dordrecht,

- 2003.; pp 33–54.
13. Zhang, Z.; Lin, Q.; Kurunthu, D.; Wu, T.; Zuo, F.; Zheng, S.; Bardeen, C. J.; Bu, X.; Feng, P. Synthesis and Photocatalytic Properties of a New Heteropolyoxoniobate Compound: $K_{10}[\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – 133 (18). – P. 6934–6937.
 14. Huang, P.; Qin, C.; Su, Z.-M.; Xing, Y.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Lan, Y.-Q.; Wang, E.-B. Self-Assembly and Photocatalytic Properties of Polyoxoniobates: $\{\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\}$, $\{\text{Nb}_{32}\text{O}_{96}\}$, and $\{\text{K}_{12}\text{Nb}_{96}\text{O}_{288}\}$ Clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – 134 (34). – P. 14004–14010.
 15. Lv, H.; Geletii, Y. V.; Zhao, C.; Vickers, J. W.; Zhu, G.; Luo, Z.; Song, J.; Lian, T.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. Polyoxometalate Water Oxidation Catalysts and the Production of Green Fuel // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – 41 (22). – P. 7572.
 16. Nyman, M. Polyoxoniobate Chemistry in the 21st Century // *Dalton Trans.* – 2011. – 40 (32). – P. 8049–8058.
 17. Nyman, M. A General Synthetic Procedure for Heteropolyniobates // *Science* (80-.). – 2002. – 297 (5583). – P. 996–998.
 18. Bonhomme, F.; Larentzos, J. P.; Alam, T. M.; Maginn, E. J.; Nyman, M. Synthesis, Structural Characterization, and Molecular Modeling of Dodecaniobate Keggin Chain Materials // *Inorg. Chem.* – 2005. – 44 (6). – P. 1774–1785.
 19. Tsunashima, R.; Long, D. L.; Miras, H. N.; Gabb, D.; Pradeep, C. P.; Cronin, L. The Construction of High-Nuclearity Isopolyoxoniobates with Pentagonal Building Blocks: $[\text{HNb}_{27}\text{O}_{76}]_{16-}$ and $[\text{H}_{10}\text{Nb}_{31}\text{O}_{93}(\text{CO}_3)]_{23-}$ // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2010. – 49 (1). – P. 113–116.
 20. Schäffer, C.; Todea, A. M.; Gouzerh, P.; Müller, A. Spontaneous Self-Assembly of a Giant Spherical Metal-Oxide Keplerate: Addition of One Building Block Induces “Immediate” Formation of the Complementary One from a Constitutional Dynamic Library // *Chem. Commun.* – 2012. – 48 (3). – P. 350.
 21. Nyman, M.; Burns, P. C. P. C. A Comprehensive Comparison of Transition-Metal and Actinyl Polyoxometalates // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – 41 (22). – P. 7354–7367.
 22. Matsumoto, M.; Ozawa, Y.; Yagasaki, A.; Zhe, Y. Decatantalate - The Last Member of the Group 5 Decametallate Family // *Inorg. Chem.* – 2013. – 52 (14). – P. 7825–7827.
 23. Izarova, N. V.; Pope, M. T.; Kortz, U. Noble Metals in Polyoxometalates // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2012. – 51 (38). – P. 9492–9510.
 24. Dabbabi, M.; Boyer, M. Syntheses et Propriétés d’hexa Niobo(V)-Tungstates(VI) // *J. Inorg.*

- Nucl. Chem.* – 1976. – 38 (5). – P. 1011–1014.
25. Finke, R. G.; Droege, M. W. Trisubstituted Heteropolytungstates as Soluble Metal Oxide Analogs. 1. The Preparation, Characterization, and Reactions of Organic Solvent Soluble Forms of the Silicon-Niobium Heteropolytungstates $\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{Nb}_6\text{O}_{778^-}$, $\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{407^-}$, and the $\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{407^-}$ Support // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – 106 (23). – P. 7274–7277.
 26. Kim, G.-S.; Zeng, H.; VanDerveer, D.; Hill, C. L. A Supramolecular Tetra-Keggin Polyoxometalate $[\text{Nb}_4\text{O}_6(\alpha\text{-Nb}_3\text{SiW}_9\text{O}_{40})_4]_{20^-}$ // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1999. – 38 (21). – P. 3205–3207.
 27. Zhang, D.; Liang, Z.; Xie, S.; Ma, P.; Zhang, C.; Wang, J.; Niu, J. A New Nb₂₈ Cluster Based on Tungstophosphate, $[\{\text{Nb}_4\text{O}_6(\text{OH})_4\}\{\text{Nb}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{61}\}_4]_{36^-}$ // *Inorg. Chem.* – 2014. – 53 (18). – P. 9917–9922.
 28. Ren, Y.; Hu, Y.; Shan, Y.; Kong, Z.; Gu, M.; Yue, B.; He, H. A Mixed-Addenda Nb/W Polyoxometalate Containing Dimeric Dawson Subunit: Synthesis, Structure, and Characterization // *Inorg. Chem. Commun.* – 2014. – 40. – P. 108–111.
 29. Li, S.; Liu, S. S.; Liu, S. S.; Liu, Y.; Tang, Q.; Shi, Z.; Ouyang, S.; Ye, J. {Ta₁₂}/{Ta₁₆} Cluster-Containing Polytantalotungstates with Remarkable Photocatalytic H₂ Evolution Activity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – 134 (48). – P. 19716–19721.
 30. Black, J. R.; Nyman, M.; Casey, W. H. Kinetics of 17O-Exchange Reactions in Aqueous Metal-Oxo Nanoclusters // *Geochim. Cosmochim. Acta* – 2006. – 70 (18). – P. A53.
 31. Nelson, W. H.; Tobias, R. S. Structure of the Polyaniions of the Transition Metals in Aqueous Solution: The Hexatantalate // *Inorg. Chem.* – 1963. – 2 (5). – P. 985–992.
 32. Nelson, W. H.; Tobias, R. S. Polyaniions of the Transition Metals. II. Ultracentrifugation of Alkaline Tantalum(V) Solutions; Comparison with Light Scattering // *Inorg. Chem.* – 1964. – 3 (5). – P. 653–658.
 33. Spinner, B.; Kheddar, N. Nouveaux Isopolyaniions Du Tantale V // *Comp. Rend. C* – 1969. – 268C. – P. 1108–1111.
 34. Arana, G.; Etxebarria, N.; Fernandez, L. A.; Madariaga, J. M. Hydrolysis of Nb(V) and Ta(V) in Aqueous KCl at 25C. Part II: Construction of a Thermodynamic Model for Ta(V) // *J. Solution Chem.* – 1995. – 24 (6). – P. 611–622.
 35. Matsumoto, M.; Ozawa, Y.; Yagasaki, A. Which Is the Most Basic Oxygen in [Ta₆O₁₉]⁸⁻? — Synthesis and Structural Characterization of [H₂Ta₆O₁₉]⁶⁻ // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – 14 (1). – P. 115–117.
 36. Gao, J.; Yan, J.; Beeg, S.; Long, D. L.; Cronin, L. One-Pot versus Sequential Reactions in the Self-Assembly of Gigantic Nanoscale Polyoxotungstates // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – 135

- (5). – P. 1796–1805.
37. Sakurai, N.; Kadohata, K.; Ichinose, N. Application of High-Speed Liquid Chromatography Using Solvent Extraction of the Molybdoheteropoly Yellow to the Determination of Microamounts of Phosphorus in Waste Waters // *Fresenius' Z. Anal. Chem.* – 1983. – 314 (7). – P. 634–637.
38. Kirk, A. D.; Riske, W.; Finke, R. G.; Lyon, D. K.; Rapko, B. Rapid, High-Resolution, Reversed-Phase HPLC Separation of Highly Charged Polyoxometalates Using Ion-Interaction Reagents and Competing Ions // *Inorg. Chem.* – 1989. – 28 (4). – P. 792–797.
39. Hettiarachchi, K.; Ha, Y.; Tran, T.; Cheung, A. P. Application of HPLC and CZE to the Analysis of Polyoxometalates // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 1995. – 13 (4–5). – P. 515–523.
40. Rong, C.; Pope, M. T. Lacunary Polyoxometalate Anions Are π -Acceptor Ligands. Characterization of Some Tungstosilicate(II,III,IV,V) Heteropolyanions and Their Atom-Transfer Reactivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – 114 (8). – P. 2932–2938.
41. Xinrong, L.; Jinyu, X.; Huizhang, L.; Bin, Y.; Songlin, J.; Gaoyang, X. Studies on Styrene Oxidation Reaction Catalyzed by Ruthenium Substituted Polyoxotungstates: Kinetics and Phase Transfer Effect // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2000. – 161 (1–2). – P. 163–169.
42. Higashijima, M. Hydrothermal Synthesis of Ruthenium-Substituted Heteropolyanion, $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru(III)(H}_2\text{O)}]^{5-}$ as a Water Soluble Oxidation Catalyst // *Chem. Lett.* – 1999. – 28 (10). – P. 1093–1094.
43. Khenkin, A. M.; Efremenko, I.; Weiner, L.; Martin, J. M. L.; Neumann, R. Photochemical Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by a Ruthenium-Substituted Polyoxometalate // *Chem. - A Eur. J.* – 2010. – 16 (4). – P. 1356–1364.
44. Besson, C.; Huang, Z.; Geletii, Y. V.; Lense, S.; Hardcastle, K. I.; Musaev, D. G.; Lian, T.; Proust, A.; Hill, C. L. $\text{Cs}_9[(\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2\text{Ru}_4\text{O}_5(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]$, a New All-Inorganic, Soluble Catalyst for the Efficient Visible-Light-Driven Oxidation of Water // *Chem. Commun.* – 2010. – 46 (16). – P. 2784.
45. Cao, R.; Ma, H.; Geletii, Y. V.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. Structurally Characterized Iridium(III)-Containing Polytungstate and Catalytic Water Oxidation Activity // *Inorg. Chem.* – 2009. – 48 (13). – P. 5596–5598.
46. Wei, X.; Dickman, M. H.; Pope, M. T. New Routes for Multiple Derivatization of Polyoxometalates. Bis(Acetato)Dirhodium-11-Tungstophosphate, $[(\text{PO}_4)_3\text{W}_{11}\text{O}_{35}\{\text{Rh}_2(\text{OAc})_2\}]^{5-}$ // *Inorg. Chem.* – 1997. – 36 (2). – P. 130–131.
47. Tess, M. E.; Cox, J. A. Electrocatalysis with a Dirhodium-Substituted Polyoxometalate Anchored in a Xerogel-Based Composite: Application to the Oxidation of Methionine and

- Cystine at Physiological PH // *Electroanalysis* – 1998. – 10 (18). – P. 1237–1240.
48. Cox, J. A.; Holmstrom, S. D.; Tess, M. E. Oxidation at a Sol–gel Composite Electrode Doped with a Dirhodium-Substituted Polyoxometalate for Amperometric Detection of Peptides Separated by HPLC // *Talanta* – 2000. – 52 (6). – P. 1081–1086.
49. Lin, Y.; Finke, R. G. Novel Polyoxoanion- and Bu₄N⁺-Stabilized, Isolable, and Redissolvable, 20-30-Å Ir³⁺-900 Nanoclusters: The Kinetically Controlled Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation of Organic Solvent-Soluble, Reproducible Size, and Reproducible Catalytic Activity Metal Nanoclusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – 116 (18). – P. 8335–8353.
50. Nomiya, K.; Kasahara, Y.; Sado, Y.; Shinohara, A. Synthesis, Isolation and Spectroscopic Characterization of Dawson Polyoxotungstate-Supported, Organometallic Complex, [(C₆H₆Ru)₂P₂W₁₅V₃O₆₂]⁷⁻: The Two Positional Isomers // *Inorg. Chim. Acta* – 2007. – 360 (7). – P. 2313–2320.
51. Kuznetsova, N. .; Detusheva, L. .; Kuznetsova, L. .; Fedotov, M. .; Likholobov, V. . Complexes of Palladium(II) and Platinum(II) with the PW₁₁O₇–39 Heteropolyanion as Catalytically Active Species in Benzene Oxidation // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 1996. – 114 (1–3). – P. 131–139.
52. O’Halloran, K. P.; Zhao, C.; Ando, N. S.; Schultz, A. J.; Koetzle, T. F.; Piccoli, P. M. B.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Bobyr, E.; Kirk, M. L.; et al. Revisiting the Polyoxometalate-Based Late-Transition-Metal-Oxo Complexes: The “Oxo Wall” Stands // *Inorg. Chem.* – 2012. – 51 (13). – P. 7025–7031.
53. Flynn Jr., C. M.; Stucky, G. D. Sodium 6-Niobo (Ethylenediamine) Cobaltate(III) and Its Chromate(III) Analog // *Inorg. Chem.* – 1969. – 8 (1). – P. 178–180.
54. Haraguchi, N.; Okaue, Y.; Isobe, T.; Matsuda, Y. Stabilization of Tetravalent Cerium upon Coordination of Unsaturated Heteropolytungstate Anions // *Inorg. Chem.* – 1994. – 33 (6). – P. 1015–1020.
55. Rempel, G. A.; Legzdins, P.; Smith, H.; Wilkinson, G. No Title // *Inorg. Synth.* – 1972. – 13. – P. 90.
56. Domaille, P. J.; Watunya, G. Synthesis and Tungsten-183 NMR Characterization of Vanadium-Substituted Polyoxometalates Based on B-Type Tungstophosphate PW₉O₃₄-Precursors // *Inorg. Chem.* – 1986. – 25 (8). – P. 1239–1242.
57. Gill, D. S.; Maitlis, P. M. Pentamethylcyclopentadienyl-Rhodium and -Iridium Complexes // *J. Organomet. Chem.* – 1975. – 87 (3). – P. 359–364.
58. Bennett, M. A.; Huang, T.-N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K.; Ittel, S.; Nickerson, W. 16. (η 6

- Hexamethylbenzene)Ruthenium Complexes; 2007.; pp 74–78.
59. Vasilchenko, D.; Tkachev, S.; Baidina, I.; Korenev, S. Speciation of Platinum(IV) in Nitric Acid Solutions // *Inorg. Chem.* – 2013. – 52 (18). – P. 10532–10541.
 60. Tézé, A.; Hervé, G. No Title // *Inorg. Synth.* – 1990. – 27. – P. 85.
 61. Emelyanov, V. A. Khramenko, S. P.; Belyaev, A. V. Nitrosation of Ruthenium Chloro Complexes // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2001. – 46. – P. 346.
 62. Sheldrick, G. M. SADABS. Göttingen, Germany 1996.
 63. Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination // *Acta Cryst. Sect. A Found. Adv.* – 2015. – 71 (1). – P. 3–8.
 64. Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. ShelXle: A Qt Graphical User Interface for SHELXL // *J. Appl. Crystallogr.* – 2011. – 44 (6). – P. 1281–1284.
 65. Stoll, S.; Schweiger, A. EasySpin, a Comprehensive Software Package for Spectral Simulation and Analysis in EPR // *J. Magn. Reson.* – 2006. – 178 (1). – P. 42–55.
 66. Pickhard, F.; Hartl, H. Die Kristallstrukturen von $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$ Und $K_7NaTa_6O_{19} \cdot 14H_2O$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – 623 (8). – P. 1311–1316.
 67. Goiffon, A.; Philippot, E.; Maurin, M. Structure Cristalline Du Niobate 7/6 de Sodium $(Na_7)(H_3O) Nb_6O_{19} \cdot 14H_2O$ // *Rev. Chim. Min.* – 1980. – 17. – P. 466–476.
 68. Jander, G.; Schulz, H. Über Amphotere Oxyhydrate, Deren Alkalische Lösungen Und Feste Salze (Isopolysäuren Und Isopolysäure Salze). II. Mitteilung: Die Tantalsäure Und Einige Ihrer Alkalitantalate // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1925. – 144 (1). – P. 225–247.
 69. Jander, G.; Ertel, D. Über Tantalsäure Und Die Wasserlöslichen Alkalitantalate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1956. – 3 (2). – P. 139–152.
 70. Hoppe, R.; Wehrum, G. Zur Kenntnis “Kationen-Reicher” Tantalate Und Niobate Über Na_5TaO_5 Und Na_5NbO_5 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1992. – 614 (8). – P. 38–46.
 71. Kay, H. F.; Miles, J. L. The Structure of Cadmium Titanate and Sodium Tantalate // *Acta Cryst.* – 1957. – 10 (3). – P. 213–218.
 72. Ahtee, M.; Unonius, L. The Structure of $NaTaO_3$ by X-Ray Powder Diffraction // *Acta Cryst. Sect. A* – 1977. – 33 (1). – P. 150–154.
 73. Ahtee, M.; Darlington, C. N. W. Structures of $NaTaO_3$ by Neutron Powder Diffraction // *Acta Cryst. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1980. – 36 (5). – P. 1007–1014.
 74. Abramov, P. A.; Abramova, A. M.; Peresypkina, E. V.; Gushchin, A. L.; Adonin, S. A.; Sokolov, M. N. New Polyoxotantalate Salt $Na_8[Ta_6O_{19}] \cdot 24.5H_2O$ and Its Properties // *J. Struct. Chem.* – 2011. – 52 (5). – P. 1012–1017.
 75. Hartl, H.; Pickhard, F.; Emmerling, F.; Rohr, C. Isopolyanion $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ // *Z. Anorg. Allg.*

- Chem.* – 2001. – 627. – P. 2630–2638.
76. Britvin, S. N.; Siidra, O. I.; Lotnyk, A.; Kienle, L.; Krivovichev, S. V.; Depmeier, W. The Fluoride Route to Lindqvist Clusters: Synthesis and Crystal Structure of Layered Hexatantalate $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – 25. – P. 18–20.
 77. Son, J.; Ohlin, C. A.; Casey, W. H. Highly Soluble Iron- and Nickel-Substituted Decaniobates with Tetramethylammonium Counteranions // *Dalton Trans.* – 2013. – 42 (21). – P. 7529.
 78. Black, J. R.; Nyman, M.; Casey, W. H. Rates of Oxygen Exchange between the $[\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-x}$ Lindqvist Ion and Aqueous Solutions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – 128 (45). – P. 14712–14720.
 79. Balogh, E.; Anderson, T. M.; Rustad, J. R.; Nyman, M.; Casey, W. H. Rates of Oxygen-Isotope Exchange between Sites in the $[\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{(8-x)-}$ (Aq) Lindqvist Ion and Aqueous Solutions: Comparisons to $[\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{(8-x)-}$ (Aq) // *Inorg. Chem.* – 2007. – 46 (17). – P. 7032–7039.
 80. Abramov, P. A.; Sokolov, M. N. Crystal Structure of $\text{Na}_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2]\cdot 46\text{H}_2\text{O}$ // *J. Struct. Chem.* – 2017. – 58 (7). – P. 1411–1417.
 81. Hou, Y.; Fast, D. B.; Ruther, R. E.; Amador, J. M.; Fullmer, L. B.; Decker, S. R.; Zakharov, L. N.; Dolgos, M. R.; Nyman, M. The Atomic Level Journey from Aqueous Polyoxometalate to Metal Oxide // *J. Solid State Chem.* – 2015. – 221. – P. 418–425.
 82. Nyman, M.; Alam, T. M.; Bonhomme, F.; Rodriguez, M. A.; Frazer, C. S.; Welk, M. E. Solid-State Structures and Solution Behavior of Alkali Salts of the $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ Lindqvist Ion // *J. Clust. Sci.* – 2006. – 17 (2). – P. 197–219.
 83. Fullmer, L. B.; Molina, P. I.; Antonio, M. R.; Nyman, M. Contrasting Ion-Association Behaviour of Ta and Nb Polyoxometalates // *Dalton Trans.* – 2014. – 43 (41). – P. 15295–15299.
 84. Alam, T. M.; Nyman, M.; Cherry, B. R.; Segall, J. M.; Lybarger, L. E. Multinuclear NMR Investigations of the Oxygen, Water, and Hydroxyl Environments in Sodium Hexaniobate // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – 126 (17). – P. 5610–5620.
 85. Goh, G. K. L.; Lange, F. F.; Haile, S. M.; Levi, C. G. Hydrothermal Synthesis of KNbO_3 and NaNbO_3 Powders // *J. Mater. Res.* – 2003. – 18 (02). – P. 338–345.
 86. Liu, C.; Xu, H.; Li, H.; Liu, L.; Xu, L.; Ye, Z. Efficient Degradation of Methylene Blue Dye by Catalytic Oxidation Using the $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 13\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ System // *Korean J. Chem. Eng.* – 2011. – 28 (4). – P. 1126–1132.
 87. Abramov, P. A.; Akhmetova, M. M.; Romanova, T. E.; Bogomyakov, A. S.; Fedin, M. V.; Sokolov, M. N. Behavior of Mn IV in the Hexaniobate, Telluropentaniobate and

- Hexatantalate Solutions // *Inorg. Chim. Acta* – 2018. – 473. – P. 268–274.
88. Shmakova, A. A.; Shiriyazdanov, R. R.; Karimova, A. R.; Kompankov, N. B.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N. Decay of Hexaniobate Complexes of Mn(IV) and Pt(IV) in Alkaline Solutions: Some New Hexaniobate Salts // *J. Clust. Sci.* – 2018. – 29 (6). – P. 1201–1207.
 89. Abramov, P. A.; Zemerova, T. P.; Sokolov, M. N. Crystal Structure of $\text{Cs}_4[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 8\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Structural Overview of Hybrid Organometallic Hexametallates of Niobium and Tantalum: Alkali Metal Coordination Behavior // *J. Clust. Sci.* – 2017. – 28 (2). – P. 725–734.
 90. Besserguenev, A. V.; Dickman, M. H.; Pope, M. T. Robust, Alkali-Stable, Triscarbonyl Metal Derivatives of Hexametallate Anions, $[\text{M}_6\text{O}_{19}\{\text{M}'(\text{CO})_3\}_n]^{(8-n)-}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{M}' = \text{Mn}, \text{Re}$; $n = 1, 2$) // *Inorg. Chem.* – 2001. – 40 (11). – P. 2582–2586.
 91. Son, J.-H.; Wang, J.; Osterloh, F. E.; Yu, P.; Casey, W. H. A Tellurium-Substituted Lindqvist-Type Polyoxoniobate Showing High H_2 Evolution Catalyzed by Tellurium Nanowires via Photodecomposition // *Chem. Commun.* – 2014. – 50 (7). – P. 836–838.
 92. Abramov, P. A.; Zemerova, T. P.; Moroz, N. K.; Kompankov, N. B.; Zhdanov, A. A.; Tsygankova, A. R.; Vicent, C.; Sokolov, M. N. Synthesis and Characterization of $[(\text{OH})\text{TeNb}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ in Water Solution, Comparison with $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ // *Inorg. Chem.* – 2016. – 55 (4). – P. 1381–1389.
 93. Levason, W.; Spicer, M. D.; Webster, M. Co-Ordination Chemistry of Higher Oxidation States. Part 26. Spectroscopic Studies of Tellurate Complexes of the Trivalent Group 1B Metals. X-Ray Structure of $\text{Na}_5[\text{Cu}\{\text{TeO}_4(\text{OH})_2\}_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* – 1988. – 0 (5). – P. 1377–1381.
 94. Levason, W. The Coordination Chemistry of Periodate and Tellurate Ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 1997. – 161. – P. 33–79.
 95. Driess, M.; Merz, K.; Rowlings, R. B. Orthotelluric Acid as Substitute for Crystal-Water: Syntheses and Crystal Structure of the Co-Crystallate $[\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{Adenine} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ and the Disodium Ditetallurate(VI) Aggregate $\{[\text{Te}_2\text{O}_2(\text{OH})_6(\text{ONa})_2]_2[\text{NaOH} \cdot 12.5\text{H}_2\text{O}]\}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2001. – 627 (2). – P. 213–217.
 96. Lindqvist, O.; Lundgren, G. The Crystal Structure of Potassium Tellurate (VI) // *Acta Chem. Scand.* – 1966. – 20. – P. 2138–2155.
 97. Lindqvist, O. The Crystal Structure of the Tellurate $\text{Na}_2\text{K}_4[\text{Te}_2\text{O}_8(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_{14}$ // *Acta Chem. Scand.* – 1969. – 23. – P. 3062–3070.
 98. Abramov, P. A.; Peresyphkina, E. V.; Izarova, N. V.; Vicent, C.; Zhdanov, A. A.; Kompankov, N. B.; Gutsul, T.; Sokolov, M. N. Polyoxoanions Assembled by the Condensation of

- Vanadate, Tungstate and Selenite: Solution Studies and Crystal Structures of the Mixed Metal Derivatives $(\text{NMe}_4)_2\text{Na}_2[\text{WVI}_4\text{VV}_2\text{O}_{19}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NMe}_4)_{4.83}[(\text{SeIV WVI}_4.57\text{VV}_4.43\text{O}_{33})_2(\text{WVI}(\text{O})(\text{H}_2\text{O}))(\text{VVO})_2.6] \cdot 10.57\text{H}_2\text{O}$ // *New J. Chem.* – 2016. – 40 (2). – P. 937–944.
99. Kuhn, R.; Hoffstetter-Kuhn, S. *Capillary Electrophoresis: Principles and Practice*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1993.
 100. Deblonde, G. J. P.; Moncomble, A.; Cote, G.; Belair, S.; Chagnes, A. Experimental and Computational Exploration of the UV-Visible Properties of Hexaniobate and Hexatantalate Ions // *Rsc Adv.* – 2015. – 5. – P. 7619–7627.
 101. Ray, S. K. Synthesis of a Te Dodecaniobate // *J. Ind. Chem. Soc.* – 1976. – 53. – P. 1238–1239.
 102. Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Floquet, S.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Cadot, E.; Peresyphkina, E. V.; Virovets, A. V.; Vicent, C.; Kompankov, N. B.; et al. Coordination-Induced Condensation of $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$: Synthesis and Structure of $\{[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}]_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}\}^{4-}$ and $\{[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}\}(\mu\text{-O})\}^{10-}$ // *Inorg. Chem.* – 2014. – 53 (24). – P. 12791–12798.
 103. Deblonde, G. J. P. J.-P.; Coelho-Diogo, C.; Chagnes, A.; Cote, G.; Smith, M. E.; Hanna, J. V.; Iuga, D.; Bonhomme, C. Multinuclear Solid-State NMR Investigation of Hexaniobate and Hexatantalate Compounds // *Inorg. Chem.* – 2016. – 55 (12). – P. 5946–5956.
 104. Nyman, M.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Parise, J. B.; Vaughan, G. M. B. $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ and $[\text{GeNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$: Highly Charged Keggin Ions with Sticky Surfaces // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2004. – 43 (21). – P. 2787–2792.
 105. Nyman, M.; Larentzos, J. P.; Maginn, E. J.; Welk, M. E.; Ingersoll, D.; Park, H.; Parise, J. B.; Bull, I.; Bonhomme, F. Experimental and Theoretical Methods to Investigate Extraframework Species in a Layered Material of Dodecaniobate Anions // *Inorg. Chem.* – 2007. – 46 (6). – P. 2067–2079.
 106. Anderson, T. M.; Thoma, S. G.; Bonhomme, F.; Rodriguez, M. A.; Park, H.; Parise, J. B.; Alam, T. M.; Larentzos, J. P.; Nyman, M. Lithium Polyniobates. A Lindqvist-Supported Lithium–Water Adamantane Cluster and Conversion of Hexaniobate to a Discrete Keggin Complex // *Cryst. Growth Des.* – 2007. – 7 (4). – P. 719–723.
 107. Nyman, M.; Celestian, A. J.; Parise, J. B.; Holland, G. P.; Alam, T. M. Solid-State Structural Characterization of a Rigid Framework of Lacunary Heteropolyniobates // *Inorg. Chem.* – 2006. – 45 (3). – P. 1043–1052.
 108. Abramov, P. A.; Davletgildeeva, A. T.; Sokolov, M. N. Formation of Silicon-Containing Polyoxoniobates from Hexaniobate Under High Temperature Conditions // *J. Clust. Sci.* –

2017. – 28 (2). – P. 735–744.
109. Kato, R.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. 1:14 Heteropolyvanadate of Phosphorus: Preparation and Structure // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – 102 (21). – P. 6571–6572.
 110. Hou, Y.; Zakharov, L. N.; Nyman, M. Observing Assembly of Complex Inorganic Materials from Polyoxometalate Building Blocks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – 135 (44). – P. 16651–16657.
 111. Zhang, L.; Schmitt, W. From Platonic Templates to Archimedean Solids: Successive Construction of Nanoscopic {V16As8}, {V16As10}, {V20As8}, and {V24As8} Polyoxovanadate Cages // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – 133 (29). – P. 11240–11248.
 112. Abramov, P. A.; Davletgildeeva, A. T.; Moroz, N. K.; Kompankov, N. B.; Santiago-Schübel, B.; Sokolov, M. N. Cation-Dependent Self-Assembly of Vanadium Polyoxoniobates // *Inorg. Chem.* – 2016. – 55 (24). – P. 12807–12814.
 113. Bakri, R.; Booth, A.; Harle, G.; Middleton, P. S.; Wills, C.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Errington, R. J. Rational Addition of Capping Groups to the Phosphomolybdate Keggin Anion [PMo12O40]3– by Mild, Non-Aqueous Reductive Aggregation // *Chem. Commun.* – 2012. – 48 (22). – P. 2779.
 114. Sha, J.; Peng, J.; Tian, A.; Liu, H.; Chen, J.; Zhang, P.; Su, Z. Assembly of Multitrack Cu–N Coordination Polymeric Chain-Modified Polyoxometalates Influenced by Polyoxoanion Cluster and Ligand // *Cryst. Growth Des.* – 2007. – 7 (12). – P. 2535–2541.
 115. Lehmann, J.; Gaita-Ario, A.; Coronado, E.; Loss, D. Spin Qubits with Electrically Gated Polyoxometalate Molecules // *Nat. Nanotechnol.* – 2007. – 2 (5). – P. 312–317.
 116. Tsunashima, R.; Long, D.; Miras, H. N.; Gabb, D.; Pradeep, C. P.; Cronin, L. The Construction of High-Nuclearity Isopolyoxoniobates with Pentagonal Building Blocks: [HNb27O76]16– and [H10Nb31O93(CO3)]23– // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2010. – 49 (1). – P. 113–116.
 117. Son, J. H.; Ohlin, C. A.; Larson, E. C.; Yu, P.; Casey, W. H. Synthesis and Characterization of a Soluble Vanadium-Containing Keggin Polyoxoniobate by ESI-MS and 51V NMR: (TMA)9[V3Nb12O42]·18H2O // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. No. 10–11 – P. 1748–1753.
 118. Guo, G.; Xu, Y.; Cao, J.; Hu, C. An Unprecedented Vanadoniobate Cluster with “trans-Vanadium” Bicapped Keggin-Type {VNb(12)O(40)(VO)(2)}. // *Chem. Commun. (Camb).* – 2011. – 47 (33). – P. 9411–9413.
 119. Shen, J.-Q.; Zhang, Y.; Zhang, Z.-M.; Li, Y.-G.; Gao, Y.-Q.; Wang, E.-B. Polyoxoniobate-Based 3D Framework Materials with Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity. // *Chem. Commun. (Camb).* – 2014. – 50 (45). – P. 6017–6019.

120. Huang, P.; Zhou, E.-L.; Wang, X.-L.; Sun, C.-Y.; Wang, H.-N.; Xing, Y.; Shao, K.-Z.; Su, Z.-M. New Heteropolyniobates Based on a Bicapped Keggin-Type {VNb₁₄} Cluster with Selective Adsorption and Photocatalytic Properties // *CrystEngComm* – 2014. – 16 (41). – P. 9582–9585.
121. Hou, D.; Hagen, K. S.; Hill, C. L. Pentadecavanadate, V₁₅O₄₂·9H₂O, a New Highly Condensed Fully Oxidized Isopolyvanadate with Kinetic Stability in Water // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1993. – 0 (4). – P. 426–428.
122. Paulat-Böschen, I. X-Ray Crystallographic Determination of the Structure of the Isopolyanion [Mo₃₆O₁₁₂(H₂O)₁₆]⁸⁻ in the Compound K₈[Mo₃₆O₁₁₂(H₂O)₁₆]·36H₂O // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1979. – 0 (17). – P. 780–782.
123. Rooksby, H. P.; White, E. A. D. The Structures of 1:1 Compounds of Rare Earth Oxides with Niobia and Tantalum // *Acta Cryst.* – 1963. – 16 (9). – P. 888–890.
124. Yoshida, S.; Nishimura, Y.; Tanaka, T.; Kanai, H.; Funabiki, T. The Local Structures and Photo-Catalytic Activity of Supported Niobium Oxide Catalysts // *Cat. Today* – 1990. – 8 (1). – P. 67–75.
125. Tsunekawa, S.; Kamiyama, T.; Sasaki, K.; Asano, H.; Fukuda, T. Precise Structure Analysis by Neutron Diffraction for RNbO₄ and Distortion of NbO₄ Tetrahedra // *Acta Cryst. Sect. A* – 1993. – 49 (4). – P. 595–600.
126. Fulle, K.; McMillen, C. D.; Sanjeeva, L. D.; Kolis, J. W. Hydrothermal Chemistry and Growth of Fergusonite-Type RENbO₄ (RE = La–Lu, Y) Single Crystals and New Niobate Hydroxides // *Cryst. Growth Des.* – 2016. – 16 (9). – P. 4910–4917.
127. Subramanian, M. A.; Aravamudan, G.; Subba Rao, G. V. Oxide Pyrochlores — A Review // *Prog. Solid State Chem.* – 1983. – 15 (2). – P. 55–143.
128. Lv, Y.; Willkomm, J.; Leskes, M.; Steiner, A.; King, T. C.; Gan, L.; Reisner, E.; Wood, P. T.; Wright, D. S. Formation of Ti₂₈Ln Cages, the Highest Nuclearity Polyoxotitanates (Ln=La, Ce) // *Chem. - A Eur. J.* – 2012. – 18 (38). – P. 11867–11870.
129. Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E. Determination of Niobium Oxygen Bond Distances and Bond Orders By Raman-Spectroscopy // *Solid State Ionics* – 1991. – 45 (3–4). – P. 201–213.
130. Berkowitz, J.; Chupka, W. A.; Inghram, M. G. Thermodynamics of the V–O System: Dissociation Energies of VO and VO₂ // *J. Chem. Phys.* – 1957. – 27 (1). – P. 87–90.
131. Kuwata, S.; Hidai, M. Hydrosulfido Complexes of Transition Metals // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – 213 (1). – P. 211–305.
132. Hidai, M.; Kuwata, S.; Mizobe, Y. Synthesis and Reactivity of Cubane-Type Sulfido Clusters Containing Noble Metals // *Acc. Chem. Res.* – 2000. – 33 (1). – P. 46–52.

133. Sokolov, M. N.; Abramov, P. A. Chalcogenide Clusters of Groups 8–10 Noble Metals // *Coord. Chem. Rev.* – 2012. – 256 (17–18). – P. 1972–1991.
134. Crabtree, R. H. Rhodium and Iridium in Organometallic Catalysis // *Platin. Met. Rev.* – 2006. – 50 (4). – P. 171–176.
135. Hoffmann, N. Homogeneous Photocatalytic Reactions with Organometallic and Coordination Compounds-Perspectives for Sustainable Chemistry // *ChemSusChem* – 2012. – 5 (2). – P. 352–371.
136. Pike, S. D.; Weller, A. S. Organometallic Synthesis, Reactivity and Catalysis in the Solid State Using Well-Defined Single-Site Species. // *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* – 2015. – 373 (2037).
137. Smith, G. S.; Therrien, B. Targeted and Multifunctional Arene Ruthenium Chemotherapeutics // *Dalton Trans.* – 2011. – 40 (41). – P. 10793–10800.
138. Hartinger, C. G.; Metzler-Nolte, N.; Dyson, P. J. Challenges and Opportunities in the Development of Organometallic Anticancer Drugs // *Organometallics* – 2012. – 31 (16). – P. 5677–5685.
139. Romero-Canelón, I.; Sadler, P. J. Next-Generation Metal Anticancer Complexes: Multitargeting via Redox Modulation // *Inorg. Chem.* – 2013. – 52 (21). – P. 12276–12291.
140. Noffke, A. L.; Habtemariam, A.; Pizarro, A. M.; Sadler, P. J. Designing Organometallic Compounds for Catalysis and Therapy // *Chem. Commun.* – 2012. – 48 (43). – P. 5219–5246.
141. Zhang, P.; Sadler, P. J. Advances in the Design of Organometallic Anticancer Complexes // *J. Organomet. Chem.* – 2017. – 839. – P. 5–14.
142. Süss-Fink, G. Areneruthenium Complexes as Anticancer Agents // *Dalton Trans.* – 2010. – 39 (7). – P. 1673–1688.
143. Gasser, G.; Ott, I.; Metzler-Nolte, N. Organometallic Anticancer Compounds // *J. Med. Chem.* – 2011. – 54 (1). – P. 3–25.
144. Putaj, P.; Lefebvre, F. Polyoxometalates Containing Late Transition and Noble Metal Atoms // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – 255 (15–16). – P. 1642–1685.
145. Hayashi, Y.; Ozawa, Y.; Isobe, K. The First “Vanadate Hexamer” Capped by Four Pentamethylcyclopentadienyl-Rhodium or -Iridium Groups // *Chem. Lett.* – 1989. – 18 (3). – P. 425–428.
146. Chae, H. K.; Klemperer, W. G.; Day, V. W. Organometal Hydroxide Route to [(C5Me5)Rh]4(V6O19) // *Inorg. Chem.* – 1989. – 28 (8). – P. 1423–1424.
147. Ichikawa, M.; Pan, W.; Imada, Y.; Yamaguchi, M.; Isobe, K.; Shido, T. Surface-Grafted Metal Oxide Clusters and Metal Carbonyl Clusters in Zeolite Micropores; XAFS/FTIR/TPD

- Characterization and Catalytic Behavior // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 1996. – 107 (1–3). – P. 23–38.
148. Heath, E.; Howarth, O. W. Vanadium-51 and Oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance Study of Vanadate(V) Equilibria and Kinetics // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1981. – 0 (5). – P. 1105–1110.
149. Hayashi, Y.; Ozawa, Y.; Isobe, K. Site-Selective Oxygen Exchange and Substitution of Organometallic Groups in an Amphiphilic Quadruple-Cubane-Type Cluster. Synthesis and Molecular Structure of [(MCp*)₄V₆O₁₉] (M = Rhodium, Iridium) // *Inorg. Chem.* – 1991. – 30 (5). – P. 1025–1033.
150. Yamaguchi, M.; Shido, T.; Ohtani, H.; Isobe, K.; Ichikawa, M. EXAFS/FTIR Characterization and Selective Hydration of Acetonitrile on Silica-Supported [(RhCp*)₄V₆O₁₉] // *Chem. Lett.* – 1995. – 24 (8). – P. 717–718.
151. Takahashi, K.; Yamaguchi, M.; Shido, T.; Ohtani, H.; Isobe, K.; Ichikawa, M. Molecular Modelling of Supported Metal Catalysts: SiO₂-Grafted [(η³-C₄H₇)₂Rh]₂V₄O₁₂] and [(Rh(C₂Me₅))₄V₆O₁₉] Are Catalytically Active in the Selective Oxidation of Propene to Acetone // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – 0 (12). – P. 1301–1303.
152. Besecker, C. J.; Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Thompson, M. R. [(Me₅C₅)Rh(Cis-Nb₂W₄O₁₉)₂]- Isomers: Synthesis, Structure, and Dynamics // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – 106 (15). – P. 4125–4136.
153. Nomiya, K.; Nozaki, C.; Kano, A.; Taguchi, T.; Ohsawa, K. Syntheses and Characterization of the Heptasodium Salt of the Keggin-Type Triniobium-Substituted Polyoxoanion SiW₉Nb₃O_{7–40} and the All-Sodium Salt of the Polyoxoanion-Supported Organometallic Complex [(H₅-C₅Me₅)Rh·SiW₉Nb₃O₄₀]₅[–] // *J. Organomet. Chem.* – 1997. – 533 (1–2). – P. 153–159.
154. Nomiya, K.; Sakai, Y.; Yamada, Y.; Hasegawa, T. Synthesis and Spectroscopic Characterization of a Keggin α-1,4,9-Trivanadium-Substituted Polyoxotungstate-Supported Cp*₂Rh²⁺ Complex, [(Cp*₂Rh)(α-1,4,9-PW₉V₃O₄₀)]₄[–] // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 2001. – 0 (1). – P. 52–56.
155. Nomiya, K.; Sakai, Y.; Hasegawa, T. Synthesis and Spectroscopic Characterization of 1,2-Divanadium(V)-Substituted Alpha-Dawson Polyoxotungstate-Based 1: 1-Type Cp*₂Rh²⁺ Complex Showing Three Different Supporting Sites of the Cp*₂Rh²⁺ Group // *J. Chem. Soc. Trans.* – 2002.No. 2 – P. 252–258.
156. Edlund, D. J.; Saxton, R. J.; Lyon, D. K.; Finke, R. G. Trisubstituted Heteropolytungstates as Soluble Metal Oxide Analogues. 4. The Synthesis and Characterization of Organic Solvent-

- Soluble (Bu₄N)₁₂H₄P₄W₃₀Nb₆O₁₂₃ and (Bu₄N)₉P₂W₁₅Nb₃O₆₂ and Solution Spectroscopic and Other Evidence for the Supported Organometallics // *Organometallics* – 1988. – 7 (8). – P. 1692–1704.
157. Pohl, M.; Lin, Y.; Weakley, T. J. R.; Nomiya, K.; Kaneko, M.; Weiner, H.; Finke, R. G. Trisubstituted Heteropolytungstates as Soluble Metal-Oxide Analogs. Isolation and Characterization of [(C₅Me₅)Rh.Cntdot.P₂W₁₅Nb₃O₆₂]⁷⁻ and [(C₆H₆)Ru.Cntdot.P₂W₁₅Nb₃O₆₂]⁷⁻, Including the First Crystal Structure of a Dawson-Type Polyoxoanion-Supported Organ // *Inorg. Chem.* – 1995. – 34 (4). – P. 767–777.
158. Pohl, M.; Lyon, D. K.; Mizuno, N.; Nomiya, K.; Finke, R. G. Polyoxoanion-Supported Catalyst Precursors. Synthesis and Characterization of the Iridium(I) and Rhodium(I) Precatalysts [(n-C₄H₉)₄N]₅Na₃[(1,5-COD)M.Cntdot.P₂W₁₅Nb₃O₆₂] (M = Ir, Rh) // *Inorg. Chem.* – 1995. – 34 (6). – P. 1413–1429.
159. Laurencin, D.; Thouvenot, R.; Boubekur, K.; Proust, A. Synthesis and Reactivity of {Ru(p-Cymene)}²⁺ Derivatives of [Nb₆O₁₉]⁸⁻: A Rational Approach towards Fluxional Organometallic Derivatives of Polyoxometalates // *Dalton Trans.* – 2007.No. 13 – P. 1334–1345.
160. Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Mirzaeva, I. V.; Moroz, N. K. Synthesis, NMR and Quantum Chemical Studies of the [Cp₃Rh₃Se₂]²⁺ Clusters (Cp = H⁵-C⁵Me₅, H⁵-C⁵Me₄Et, H⁵-C⁵H₃ t Bu₂) // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2013. – 39 (5). – P. 379–387.
161. Abramov, P. A.; Zakharchuk, N. F.; Virovets, A. V.; Mirzaeva, I. V.; Sokolov, M. N. Hydrogen Selenide in M–Se and C–Se Bond Formation. [Cp*₃Ir₃Se₂]²⁺ Clusters: New Synthesis, Molecular and Electronic Structure and Related Studies // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – 767. – P. 65–71.
162. Mattes, R.; Bierbüsse, H.; Fuchs, J. Schwingungsspektren Und Kraftkonstanten von Polyanionen Mit M₆O₁₉-Gruppen // *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.* – 1971. – 385 (3). – P. 230–242.
163. Errington, R. J.; Petkar, S. S.; Middleton, P. S.; McFarlane, W.; Clegg, W.; Coxall, R. A.; Harrington, R. W. Non-Aqueous Synthetic Methodology for TiW₅ Polyoxometalates: Protonolysis of [(MeO)TiW₅O₁₈]³⁻ with Alcohols, Water and Phenols // *Dalton Trans.* – 2007. – 0 (44). – P. 5211.
164. Lu, Y.-J.; Lalancette, R.; Beer, R. H. Deoxygenation of Polynuclear Metal–Oxo Anions: Synthesis, Structure, and Reactivity of the Condensed Polyoxoanion [(C₄H₉)₄N]₄(NbW₅O₁₈)₂O // *Inorg. Chem.* – 1996. – 35 (9). – P. 2524–2529.
165. Clegg, W.; Elsegood, M. R. J.; Errington, R. J.; Havelock, J. Alkoxide Hydrolysis as a Route

- to Early Transition-Metal Polyoxometalates: Synthesis and Crystal Structures of Heteronuclear Hexametalate Derivatives // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1996. – 0 (5). – P. 681–690.
166. Coyle, L.; Middleton, P. S.; Murphy, C. J.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Errington, R. J. Protonolysis of [(i PrO)TiMo₅O₁₈]³⁻: Access to a Family of TiMo₅ Lindqvist Type Polyoxometalates // *Dalton Trans.* – 2012. – 41 (3). – P. 971–981.
 167. Kholdeeva, O. A.; Maksimov, G. M.; Maksimovskaya, R. I.; Kovaleva, L. A.; Fedotov, M. A.; Grigoriev, V. A.; Hill, C. L. A Dimeric Titanium-Containing Polyoxometalate. Synthesis, Characterization, and Catalysis of H₂O₂-Based Thioether Oxidation // *Inorg. Chem.* – 2000. – 39 (17). – P. 3828–3837.
 168. López, X.; Weinstock, I. A.; Bo, C.; Sarasa, J. P.; Poblet, J. M. Structural Evolution in Polyoxometalates: A DFT Study of Dimerization Processes in Lindqvist and Keggin Cluster Anions // *Inorg. Chem.* – 2006. – 45 (16). – P. 6467–6473.
 169. Kim, T. D.; McNeese, T. J.; Rheingold, A. L. Preparation and X-Ray Crystal Structure Analysis of the Hydroxo-Bridged, Dinuclear (π-Arene)Ruthenium(II) Cation in [Ru₂(η⁶-C₆H₆)₂(μ-OH)₃]Cl·3H₂O // *Inorg. Chem.* – 1988. – 27 (14). – P. 2554–2555.
 170. Floquet, S.; Brun, S.; Lemonnier, J.-F.; Henry, M.; Delsuc, M.-A.; Prigent, Y.; Cadot, E.; Taulelle, F. Molecular Weights of Cyclic and Hollow Clusters Measured by DOSY NMR Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – 131 (47). – P. 17254–17259.
 171. Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Virovets, A. V.; Floquet, S.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Cadot, E.; Vicent, C.; Fedin, V. P. Grafting {Cp*Rh}²⁺ on the Surface of Nb and Ta Lindqvist-Type POM // *Dalton Trans.* – 2015. – 44 (5). – P. 2234–2239.
 172. Eisen, M. S.; Haskel, A.; Chen, H.; Olmstead, M. M.; Smith, D. P.; Maestre, M. F.; Fish, R. H. Aqueous Organometallic Chemistry: Structure and Dynamics in the Formation of (Pentamethylcyclopentadienyl)Rhodium Aqua Complexes as a Function of PH // *Organometallics* – 1995. – 14 (6). – P. 2806–2812.
 173. Nutton, A.; Bailey, P. M.; Maitlis, P. M. Pentamethylcyclopentadienyl-Rhodium and -Iridium Complexes. Part 29. Syntheses and X-Ray Structure Determinations of [{Rh(C₅Me₅)₂(OH)₃]OH·11H₂O and [{Ir(C₅Me₅)₂(OH)₃]O₂CMe·14H₂O and Related Complexes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1981. – 0 (9). – P. 1997–2002.
 174. Hayashi, Y.; Toriumi, K.; Isobe, K. Novel Triple-Cubane Type Organometallic Oxide Clusters: [MCp*MoO₄]₄·nH₂O (M = Rh and Ir; Cp* = C₅Me₅; n = 2 for Rh and 0 for Ir) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – 110 (11). – P. 3666–3668.

175. Abramov, P. A.; Kompankov, N. B.; Sokolov, M. N. Na₄[Trans-{Cp*Rh}2Ta₆O₁₉] · 24H₂O: Synthesis, Structure, Solution Studies // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2016. – 42 (5). – P. 311–315.
176. Abramov, P. A.; Vicent, C.; Kompankov, N. B.; Gushchin, A. L.; Sokolov, M. N. Coordination of {C₅Me₅Ir} 2+ to [M₆O₁₉] 8- (M = Nb, Ta) - Analogies and Differences between Rh and Ir, Nb and Ta // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – 2016 (1). – P. 154–160.
177. Nyman, M.; Fullmer, L.; Schaming, D. Small Angle X-Ray Scattering of Group V Polyoxometalates // *Trends Polyoxometalates Res.* – 2015. – P. 151–170.
178. Anderson, T. M.; Rodriguez, M. A.; Bonhomme, F.; Bixler, J. N.; Alam, T. M.; Nyman, M. An Aqueous Route to [Ta₆O₁₉]⁸⁻ and Solid-State Studies of Isostructural Niobium and Tantalum Oxide Complexes. // *Dalton Trans.* – 2007. – 9226 (40). – P. 4517–4522.
179. White, C.; Oliver, A. J.; Maitlis, P. M. Pentamethylcyclopentadienyl-Rhodium and -Iridium Complexes. Part VII. Mono-, Di-, and Tri-μ-Hydrido-Complexes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1973. – 0 (18). – P. 1901–1907.
180. Dadci, L.; Elias, H.; Frey, U.; Hoernig, A.; Koelle, U.; Merbach, A. E.; Paulus, H.; Schneider, J. S. ..Pi.-Arene Aqua Complexes of Cobalt, Rhodium, Iridium, and Ruthenium: Preparation, Structure, and Kinetics of Water Exchange and Water Substitution // *Inorg. Chem.* – 1995. – 34 (1). – P. 306–315.
181. Stevens, R. C.; Mclean, M. R.; Wen, T.; Carpenter, J. D.; Bau, R.; Koetzle, T. F. An X-Ray and Neutron Diffraction Structure Analysis of a Triply-Bridged Binuclear Iridium Complex, [(C₅(CH₃)₅Ir)₂(μ-H)₃]⁺ [ClO₄]⁻ · 2C₆H₆ // *Inorg. Chim. Acta* – 1989. – 161 (2). – P. 223–231.
182. Hou, Z.; Fujita, A.; Koizumi, T.; Yamazaki, H.; Wakatsuki, Y. Transfer of Ketyls from Alkali Metals to Transition Metals. Formation and Diverse Reactivities of d-Block Transition-Metal Ketyls // *Organometallics* – 1999. – 18 (10). – P. 1979–1985.
183. Yamazaki, H.; Shouji, A.; Kajita, M.; Yagi, M. Electrocatalytic and Photocatalytic Water Oxidation to Dioxygen Based on Metal Complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – 254 (21–22). – P. 2483–2491.
184. Kong, F.-D.; Zhang, S.; Yin, G.-P.; Wang, Z.-B.; Du, C.-Y.; Chen, G.-Y.; Zhang, N. Electrochemical Studies of Pt/Ir–IrO₂ Electrocatalyst as a Bifunctional Oxygen Electrode // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2012. – 37 (1). – P. 59–67.
185. Nakagawa, T.; Bjorge, N. S.; Murray, R. W. Electrogenerated IrO_x Nanoparticles as Dissolved Redox Catalysts for Water Oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – 131 (43). – P.

- 15578–15579.
186. Nakagawa, T.; Beasley, C. A.; Murray, R. W. Efficient Electro-Oxidation of Water near Its Reversible Potential by a Mesoporous IrO_x Nanoparticle Film // *J. Phys. Chem. C* – 2009. – 113 (30). – P. 12958–12961.
 187. Thomsen, J. M.; Huang, D. L.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. Iridium-Based Complexes for Water Oxidation // *Dalton Trans.* – 2015. – 44 (28). – P. 12452–12472.
 188. Laurencin, D.; Garcia Fidalgo, E.; Villanneau, R.; Villain, F.; Herson, P.; Pacifico, J.; Stoeckli-Evans, H.; Bénard, M.; Rohmer, M.-M.; Süss-Fink, G.; et al. Framework Fluxionality of Organometallic Oxides: Synthesis, Crystal Structure, EXAFS, and DFT Studies on [Ru(H₆-Arene)₄Mo₄O₁₆] Complexes // *Chem. - A Eur. J.* – 2004. – 10 (1). – P. 208–217.
 189. Artero, V.; Proust, A.; Herson, P.; Gouzerh, P. Interplay of Cubic Building Blocks in (H₆-Arene)Ruthenium-Containing Tungsten and Molybdenum Oxides // *Chem. - A Eur. J.* – 2001. – 7 (18). – P. 3901–3910.
 190. Abramov, P. A.; Vicent, C.; Kompankov, N. B.; Laricheva, J. A.; Sokolov, M. N. Unique Solubility of Polyoxoniobate Salts in Methanol: Coordination to Cations and POM Methylation // *RSC Adv.* – 2016. – 6 (24). – P. 20240–20246.
 191. Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*; Chemical Laboratory Practice; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1989.
 192. Tsiao, C.; Corbin, D. R.; Dybowski, C. Investigation of Methanol Adsorbed on Zeolite H-ZSM-5 by Carbon-13 NMR Spectrometry // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – 112 (20). – P. 7140–7144.
 193. Crans, D. C.; Felty, R. A.; Chen, H.; Eckert, H.; Das, N. Oxovanadium(V) Alkoxide Derivatives of 1,2-Diols: Synthesis and Solid-State ⁵¹V NMR Characterization // *Inorg. Chem.* – 1994. – 33 (11). – P. 2427–2438.
 194. Karaliota, A.; Kamariotaki, M.; Hatzipanayioti, D. Spectroscopic Studies of NbCl₅ and TaCl₅ in Methanol Solutions. An Investigation of the Alcoholysis and the Formation of Organic Compounds // *Transit. Met. Chem.* – 1997. – 22 (4). – P. 411–417.
 195. Jahnberg, L. Crystal Structures of Na₂Nb₄O₁₁ and CaTa₄O₁₁ // *J. Solid State Chem.* – 1970. – 1 (3–4). – P. 454–462.
 196. Jahnberg, L. A Series of Structures Based on Stacking of α-U₃O₈-Type Layers of MO₇ Pentagonal Bipyramids // *Mater. Res. Bull.* – 1981. – 16 (5). – P. 513–518.
 197. Masó, N.; Woodward, D. I.; Thomas, P. A.; Várez, A.; West, A. R. Structural

- Characterisation of Ferroelectric Ag₂Nb₄O₁₁ and Dielectric Ag₂Ta₄O₁₁ // *J. Mater. Chem.* – 2011. – 21 (8). – P. 2715.
198. Hofmann, R.; Gruehn, R. Zur Darstellung Und Struktur von LaNb₅O₁₄ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1990. – 590 (1). – P. 81–92.
199. Fullmer, L. B.; Mansergh, R. H.; Zakharov, L. N.; Keszler, D. A.; Nyman, M. Nb₂O₅ and Ta₂O₅ Thin Films from Polyoxometalate Precursors: A Single Proton Makes a Difference // *Cryst. Growth Des.* – 2015. – 15 (8). – P. 3885–3892.
200. Abramov, P. A.; Sokolov, M. N. Coordination Chemistry of Polyniobates and Tantalates // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2017. – 43 (7). – P. 421–432.
201. Abramov, P.; Sokolov, M.; Vicent, C. Polyoxoniobates and Polyoxotantalates as Ligands— Revisited // *Inorganics* – 2015. – 3 (2). – P. 160–177.
202. Braungart, M.; Rüssel, H. Separation of Molybdoheteropoly Acids of Phosphorus, Arsenic, Silicon and Germanium as Ion-Associates by HPLC. Application to Quantitative Determination in Water // *Chromatographia* – 1984. – 19 (1). – P. 185–187.
203. Alfredo Suárez, C.; Fernanda Giné, M. A Reactor/Phase Separator Coupling Capillary Electrophoresis to Hydride Generation and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (CE-HG-ICP OES) for Arsenic Speciation // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2005. – 20 (12). – P. 1395.
204. Shuvaeva, O. V.; Zhdanov, A. A.; Romanova, T. E.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N. Hyphenated Techniques in Speciation Analysis of Polyoxometalates: Identification of Individual [PMo_{12-x}V_xO₄₀]^{-3-x} (x = 1–3) in the Reaction Mixtures by High Performance Liquid Chromatography and Atomic Emission Spectrometry with Inductively Coupled // *Dalton Trans.* – 2017. – 46 (11). – P. 3541–3546.
205. Pettersson, L.; Andersson, I.; Grate, J. H.; Selling, A. Multicomponent Polyanions. 46. Characterization of the Isomeric Keggin Decamolybdodivanadophosphate Ions In Aqueous Solution by ³¹P and ⁵¹V NMR // *Inorg. Chem.* – 1994. – 33 (5). – P. 982–993.
206. O'Donnell, S. E.; Pope, M. T. Applications of Vanadium-51 and Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy to the Study of Iso- and Hetero-Polyvanadates // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1976. – 0 (21). – P. 2290.
207. Wennrich, R.; Mroczek, A.; Dittrich, K.; Werner, G. Determination of Nonmetals Using ICP-AES-Techniques // *Fresenius. J. Anal. Chem.* – 1995. – 352 (5). – P. 461–469.
208. Anderson, T. M.; Rodriguez, M. A.; Stewart, T. A.; Bixler, J. N.; Xu, W.; Parise, J. B.; Nyman, M. Controlled Assembly of [Nb₆-XW_xO₁₉]^{(8-x)-} (x = 0–4) Lindqvist Ions with (Amine)Copper Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008.No. 21 – P. 3286–3294.

209. Rozantsev, G. M.; Vavilova, S. M.; Belousova, E. E. Equilibria of Aqueous Solutions of Isopolyniobotungstates-6 with c Nb : C W = 1 : 5 // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2007. – 52 (9). – P. 1478–1485.
210. Rozantsev, G. M.; Vavilova, S. M.; Zaslavskaya, L. V. Complex Formation in Nb₆O₁₉ 8- - WO₄ 2- -H⁺-H₂O System Where c Nb: C W = 4 : 2 // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2010. – 55 (3). – P. 446–453.
211. Vavilova, S. M.; Kryuchkov, M. A.; Belousova, K. E.; Rozantsev, G. M. Isopolyniobotungstate H_xNb₂W₄O₁₉(4-x)- Ions: Analysis of the State of the Ions in Aqueous Solutions, Formation Constants Calculation and Thallium Salts Synthesis. // *Acta Chim. Slov.* – 2010. – 57 (2). – P. 341–349.
212. Abramov, P. A.; Shmakova, A. A.; Haouas, M.; Fink, G.; Cadot, E.; Sokolov, M. N. Self-Assembly of [PNb_xW_{12-x}O₄₀] N- Keggin Anions – a Simple Way to Mixed Nb–W Polyoxometalates // *New J. Chem.* – 2017. – 41 (1). – P. 256–262.
213. Davis, M. E.; Dillon, C. J.; Holles, J. H.; Labinger, J. A New Catalyst for the Selective Oxidation of Butane and Propane This Work Was Funded by BP. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2002. – 41 (5). – P. 858.
214. Cindrić, M.; Strukan, N.; Vrdoljak, V.; Devčić, M.; Veksli, Z.; Kamenar, B. Synthesis, Structure and Properties of Molybdenum(VI) Oxalate Complexes of the Types M₂[Mo₂O₅(C₂O₄)₂(H₂O)₂] and M₂[MoO₃(C₂O₄)] (M=Na, K, Rb, Cs) // *Inorg. Chim. Acta* – 2000. – 304 (2). – P. 260–267.
215. Maksimovskaya, R. I.; Maksimov, G. M. Borotungstate Polyoxometalates: Multinuclear NMR Structural Characterization and Conversions in Solutions // *Inorg. Chem.* – 2011. – 50 (11). – P. 4725–4731.
216. Tézé, A.; Michelon, M.; Hervé, G. Syntheses and Structures of the Tungstoborate Anions // *Inorg. Chem.* – 1997. – 36 (4). – P. 505–509.
217. Dale, B. W.; Pope, M. T. The Heteropoly-12-Niobomanganate(IV) Anion // *Chem. Commun.* – 1967. – 0 (16). – P. 792.
218. Pope, M. T.; Dale, B. W. Isopoly-Vanadates, -Niobates, and -Tantalates // *Q. Rev. Chem. Soc.* – 1968. – 22 (4). – P. 527.
219. Flynn, C. M.; Stucky, O. D. Heteropolyniobate Complexes of Manganese(IV) and Nickel(IV) // *Inorg. Chem.* – 1969. – 8 (2). – P. 332–334.
220. Flynn, C. M.; Stucky, G. D. Crystal Structure of Sodium 12-Niobomanganate(IV), Na₁₂MnNb₁₂O₃₈.50H₂O // *Inorg. Chem.* – 1969. – 8 (2). – P. 335–344.

221. Wang, J.-P.; Ma, P.-T.; Niu, J.-Y. Re-Investigation of the Crystal Structure of Dodecasodium Dodecaniobomanganate(IV) Hydrate (1:52), $\text{Na}_{12}[\text{Mn}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 52\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Krist. - New Cryst. Struct.* – 2006. – 221 (3). – P. 235–237.
222. Tan, H.; Li, Y.; Chen, W.; Yan, A.; Liu, D.; Wang, E. A Series of $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ Based Solids: Homochiral Transferred from Adjacent Polyoxoanions to One-, Two-, and Three-Dimensional Frameworks // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – 12 (3). – P. 1111–1117.
223. Wang, J.-Y.; Liu, K.-G.; Guan, Z.-J.; Nan, Z.-A.; Lin, Y.-M.; Wang, Q.-M. $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{56}]^{17-}$: A Mixed-Valence Meso-Polyoxometalate Anion Encapsulated by a 64-Nuclearity Silver Cluster // *Inorg. Chem.* – 2016. – 55 (14). – P. 6833–6835.
224. Li, F.; Long, D.-L.; Cameron, J. M.; Miras, H. N.; Pradeep, C. P.; Xu, L.; Cronin, L. Cation Induced Structural Transformation and Mass Spectrometric Observation of the Missing Dodecavanadomanganate(IV) // *Dalton Trans.* – 2012. – 41 (33). – P. 9859.
225. Flynn, C. M.; Pope, M. T. 1:13 Heteropolyvanadates of Manganese(IV) and Nickel(IV) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – 92 (1). – P. 85–90.
226. Flynn, C. M.; Pope, M. T. Heteropolyvanadomanganates(IV) with Mn:V=1:11 and 1:4 // *Inorg. Chem.* – 1970. – 9 (9). – P. 2009–2014.
227. Guo, W.; Bacsá, J.; van Leusen, J.; Sullivan, K. P.; Lv, H.; Kögerler, P.; Hill, C. L. A Layered Manganese(IV)-Containing Heteropolyvanadate with a 1:14 Stoichiometry // *Inorg. Chem.* – 2015. – 54 (22). – P. 10604–10609.
228. Friis, H.; Larsen, A. O.; Kampf, A. R.; Evans, R. J.; Selbekk, R. S.; Sánchez, A. A.; Kihle, J. Peterandresenite, $\text{Mn}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, a New Mineral Containing the Lindqvist Ion from a Syenite Pegmatite of the Larvik Plutonic Complex, Southern Norway // *Eur. J. Mineral.* – 2014. – 26 (4). – P. 567–576.
229. Kondrashev, Yu.D. Zaslavskii, A. I. Structure of Manganese Dioxide Modifications // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* – 1951. – 15 (2). – P. 179–186.
230. Líněk, A. The Atomic Coordination of the Complex Anion in $\text{Na}_7\text{H}_4[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{IO}_6)_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ // *Czechoslov. J. Phys.* – 1963. – 13 (5). – P. 398–399.
231. Dale, B. W.; Buckley, J. M.; Pope, M. T. Heteropoly-Niobates and -Tantalates Containing Manganese(IV) // *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* – 1969. – 0 (0). – P. 301–304.
232. Marcu, G.; Ciogolas, I. Preparation and Characterization of Rh (III) Heteropolytungstates // *Rev. Roum. Chim.* – 1979. – 24. – P. 1049 – 1052.
233. Zonnevijlle, F.; Tourne, C. M.; Tourne, G. F. Preparation and Characterization of Iron(III)- and Rhodium(III)-Containing Heteropolytungstates. Identification of Novel Oxo-Bridged Iron(III) Dimers // *Inorg. Chem.* – 1982. – 21 (7). – P. 2751–2757.

234. Wei, X.; Bachman, R. E.; Pope, M. T. Rhodium Derivatives of Lacunary Heteropolytungstates Illustrate Metalloporphyrin Analogies. Reductive Dimerization to Rh₂-Linked Keggin Moieties // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – 120 (39). – P. 10248–10253.
235. Sokolov, M. N.; Adonin, S. A.; Mainichev, D. A.; Vicent, C.; Zakharchuk, N. F.; Danilenko, A. M.; Fedin, V. P. Synthesis and Characterization of [PW₁₁O₃₉Ir(H₂O)]₄⁴⁻: Successful Incorporation of Ir into Polyoxometalate Framework and Study of the Substitutional Lability at the Ir(III) Site // *Chem. Commun.* – 2011. – 47 (27). – P. 7833.
236. Laurencin, D.; Villanneau, R.; Gérard, H.; Proust, A. Experimental and Theoretical Study of the Regiospecific Coordination of RuII and OsII Fragments on the Lacunary Polyoxometalate [α-PW₁₁O₃₉]₇⁻ // *J. Phys. Chem. A* – 2006. – 110 (19). – P. 6345–6355.
237. Kwen, H.; Tomlinson, S.; Maatta, E. A.; Dablemont, C.; Thouvenot, R.; Proust, A.; Gouzerh, P. Functionalized Heteropolyanions: High-Valent Metal Nitrido Fragments Incorporated into a Keggin Polyoxometalate Structure // *Chem. Commun.* – 2002. – 0 (24). – P. 2970–2971.
238. Klonowski, P.; Goloboy, J. C.; Uribe-Romo, F. J.; Sun, F.; Zhu, L.; Gándara, F.; Wills, C.; Errington, R. J.; Yaghi, O. M.; Klemperer, W. G. Synthesis and Characterization of the Platinum-Substituted Keggin Anion α-H₂SiPtW₁₁O₄₀⁴⁻ // *Inorg. Chem.* – 2014. – 53 (24). – P. 13239–13246.
239. Sokolov, M. N.; Kalinina, I. V.; Peresyphkina, E. V.; Moroz, N. K.; Naumov, D. Y.; Fedin, V. P. Tin-Mediated Route to Polytungstates of Rh II and Pd II // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – 2013 (10–11). – P. 1772–1779.
240. Lin, Z.; Izarova, N. V.; Kondinski, A.; Xing, X.; Haider, A.; Fan, L.; Vankova, N.; Heine, T.; Keita, B.; Cao, J.; et al. Platinum-Containing Polyoxometalates: Syn- and Anti-[Pt II₂(α-PW₁₁O₃₉)₂]₁₀⁻ and Formation of the Metal-Metal-Bonded Di-Pt III Derivatives // *Chem. - A Eur. J.* – 2016. – 22 (16). – P. 5514–5519.
241. Sokolov, M. N.; Korenev, V. S.; Izarova, N. V.; Peresyphkina, E. V.; Vicent, C.; Fedin, V. P. Unprecedented Linking of Two Polyoxometalate Units with a Metal–Metal Multiple Bond // *Inorg. Chem.* – 2009. – 48 (5). – P. 1805–1807.
242. Izarova, N. V.; Maksimovskaya, R. I.; Willbold, S.; Kögerler, P. Tetrapalladium-Containing Polyoxotungstate [Pd II₄(α-P₂W₁₅O₅₆)₂]₁₆⁻: A Comparative Study // *Inorg. Chem.* – 2014. – 53 (21). – P. 11778–11784.
243. Barbieri, G. A. Systematic Chemical Investigations: Ruthenium, Rhodium, Palladium // *Atti accad. Lincei.* – 1914. – 23 (1). – P. 334–340.
244. Ozawa, Y.; Hayashi, Y.; Isobe, K.; IUCr. Structure of Triammonium Hexahydrogenhexamolybdo-rhodate(III) Hexahydrate // *Acta Cryst. Sect. C Cryst. Struct.*

- Commun.* – 1991. – 47 (3). – P. 637–638.
245. Kaziev, G. Z.; Quinones, S. H.; Bel'skii, V. K.; Zavodnik, V. E.; Osminkina, I. V. Synthesis, Thermal Analysis, IR Spectra, and Crystal Structure of Gallium Hexamolybdorhodate(III) // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2002. – 47 (1). – P. 14–18.
246. Day, V. W.; Goloboy, J. C.; Klemperer, W. G. Synthesis and Solid State Structures of the Hydrogen-Bonded Hexamolybdoplatinate(IV) Tetramer $[(\text{PtMo}_6\text{O}_{24})_4\text{H}_{23}]^{9-}$ and the Hexamolybdoplatinate(IV) Trimers $[(\text{PtMo}_6\text{O}_{24})_3]^{6-}$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – 2009 (34). – P. 5079–5087.
247. Angus-Dunne, S.; Burns, R. C.; Craig, D. C.; Lawrance, G. A. Synthesis and Crystal Structure of the Palladium(IV) Polyoxomolybdate, $\text{K}_{0.75}\text{Na}_{3.75}[\text{PdMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_{3.5}] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – 636 (5). – P. 727–734.
248. Sokolov, M. N.; Adonin, S. A.; Peresyphkina, E. V.; Fedin, V. P. A Pt(II) Isopolytungstate: Synthesis and Crystal Structure // *Dalton Trans.* – 2012. – 41 (39). – P. 11978.
249. Angus-Dunne, S. J.; Burns, R. C.; Craig, D. C.; Lawrance, G. A. A Novel Heteropolymetalate Containing Palladium(II): Synthesis and Crystal Structure of $\text{K}_2\text{Na}_6[\text{Pd}_2\text{W}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – 0 (4). – P. 523–524.
250. Lee, U.; Joo, H.-C. $\text{La}_2[\text{H}_2\text{PtMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Cryst. Sect. E Struct. Reports Online* – 2004. – 60 (5). – P. i61–i63.
251. Kato, M.; Kato, C. N. A Keggin-Type Polyoxotungstate-Coordinated Diplatinum(II) Complex: Synthesis, Characterization, and Stability of the Cis-Platinum(II) Moieties in Dimethylsulfoxide and Water // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – 14 (6). – P. 982–985.
252. Kato, C. N.; Morii, Y.; Hattori, S.; Nakayama, R.; Makino, Y.; Uno, H. Diplatinum(II)-Coordinated Polyoxotungstate: Synthesis, Molecular Structure, and Photocatalytic Performance for Hydrogen Evolution from Water under Visible-Light Irradiation // *Dalton Trans.* – 2012. – 41 (33). – P. 10021–10027.
253. Lee, U.; Joo, H.-C.; Park, K.-M.; Ozeki, T. Synchrotron Structure Determination of an α -Keggin Doubly Pt(IV)-Substituted Silicotungstate, $(\text{CH}_6\text{N}_3)_8[\alpha\text{-SiPt}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Cryst. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 2003. – 59 (4). – P. m152–m155.
254. Tourné, C. M.; Tourné, G. F.; Zonnevillje, F. Chiral Polytungstometalates $[\text{WM}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{XW}_9\text{O}_{34})_2]_{12}$ ($\text{X} = \text{M} = \text{Zn}$ or Co(II)) and Their M-Substituted Derivatives. Syntheses, Chemical, Structural and Spectroscopic Study of Some D, L Sodium and Potassium Salts // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* – 1991. – 0 (1). – P. 143–155.
255. Neumann, R.; Khenkin, A. M. Noble Metal (Ru(III), Pd(II), Pt(II)) Substituted "Sandwich" Type Polyoxometalates: Preparation, Characterization, and Catalytic

- Activity in Oxidations of Alkanes and Alkenes by Peroxides // *Inorg. Chem.* – 1995. – 34 (23). – P. 5753–5760.
256. O'Halloran, K. P.; Zhao, C.; Ando, N. S.; Schultz, A. J.; Koetzle, T. F.; Piccoli, P. M. B.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Bobyr, E.; Kirk, M. L.; et al. Revisiting the Polyoxometalate-Based Late-Transition-Metal-Oxo Complexes: The "Oxo Wall" Stands // *Inorg. Chem.* – 2012. – 51 (13). – P. 7025–7031.
257. Legagneux, N.; Jeanneau, E.; Thomas, A.; Taoufik, M.; Baudouin, A.; de Mallmann, A.; Basset, J.-M.; Lefebvre, F. Grafting Reaction of Platinum Organometallic Complexes on Silica-Supported or Unsupported Heteropolyacids // *Organometallics* – 2011. – 30 (7). – P. 1783–1793.
258. Lee, U.; Joo, H.-C.; Park, K.-M.; Mal, S. S.; Kortz, U.; Keita, B.; Nadjjo, L. Facile Incorporation of Platinum(IV) into Polyoxometalate Frameworks: Preparation of [H₂PtIVV₉O₂₈]⁵⁻ and Characterization By ¹⁹⁵Pt NMR Spectroscopy // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2008. – 47 (4). – P. 793–796.
259. Kortz, U.; Lee, U.; Joo, H.-C.; Park, K.-M.; Mal, S. S.; Dickman, M. H.; Jameson, G. B. Platinum-Containing Polyoxometalates // *Angew. Chemie* – 2008. – 120 (49). – P. 9523–9524.
260. Ma, P. T.; Chen, G.; Wang, G.; Wang, J. P. Cobalt—Sandwiched Lindqvist Hexaniobate Dimer [Co(III)H₅(Nb₆O₁₉)₂]⁸⁻ // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2011. – 37 (10). – P. 772–775.
261. Son, J.-H.; Ohlin, C. A.; Casey, W. H. A New Class of Soluble and Stable Transition-Metal-Substituted Polyoxoniobate: [Cr₂(OH)₄Nb₁₀O₃₀]⁸⁻ // *Dalton Trans.* – 2012. – 41 (41). – P. 12674.
262. Abramov, P. A.; Vicent, C.; Kompankov, N. B.; Gushchin, A. L.; Sokolov, M. N. Platinum Polyoxoniobates // *Chem. Commun.* – 2015. – 51 (19). – P. 4021–4023.
263. Bandel, G.; Platte, C.; Troemel, M. Hydroxoplatinic Acid and Its Ammonium Salt // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1981. – 472. – P. 95–101.
264. Kim, K. M.; Lee, Y.-A.; Lee, S. S.; Sohn, Y. S. Facile Synthesis and Structural Properties of (Diamine)Tetracarboxylatoplatinum(IV) Complexes // *Inorg. Chim. Acta* – 1999. – 292 (1). – P. 52–56.
265. Kuroda, R.; Neidle, S.; Ismail, I. M.; Sadler, P. J. Crystal and Molecular Structure of Three Isomers of Dichlorodiamminedihydroxoplatinum(IV): Cis-Trans Isomerization on Recrystallization from Water // *Inorg. Chem.* – 1983. – 22 (24). – P. 3620–3624.
266. Junicke, H.; Bruhn, C.; Müller, T.; Steinborn, D. Synthese Und Charakterisierung von Trimethyl(Sulfato)Platin(IV)Komplexen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – 625 (12). – P.

- 2149–2153.
267. Liang, Z.; Zhang, D.; Liu, Q.; Ma, P.; Niu, J.; Wang, J. A Novel Transition-Metal-Linked Hexaniobate Cluster with Photocatalytic H₂ Evolution Activity // *Inorg. Chem. Commun.* – 2015. – 54. – P. 19–20.
 268. Kramer, J.; Koch, K. R. 195 Pt NMR Chemical Shift Trend Analysis as a Method to Assign New Pt(IV)–Halohydroxo Complexes // *Inorg. Chem.* – 2007. – 46 (18). – P. 7466–7476.
 269. Appleton, T. G.; Hall, J. R.; Ralph, S. F.; Thompson, C. S. M. Reactions of Platinum(II) Aqua Complexes. 2. Platinum-195 NMR Study of Reactions between the Tetraaquaplatinum(II) Cation and Chloride, Hydroxide, Perchlorate, Nitrate, Sulfate, Phosphate, and Acetate // *Inorg. Chem.* – 1984. – 23 (22). – P. 3521–3525.
 270. Beck, I. E.; Kriventsov, V. V.; Fedotov, M. A.; Bukhtiyarov, V. I. Unique Stability of μ -Hydroxo Ligands in Pt(IV) Complexes towards Alkaline Hydrolysis // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* – 2009. – 603 (1–2). – P. 182–184.
 271. Geletii, Y. V.; Botar, B.; KÄ¶gerler, P.; Hillesheim, D. A.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. An All-Inorganic, Stable, and Highly Active Tetraruthenium Homogeneous Catalyst for Water Oxidation // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2008. – 47 (21). – P. 3896–3899.
 272. Sartorel, A.; Carraro, M.; Scorrano, G.; Zorzi, R. De; Geremia, S.; McDaniel, N. D.; Bernhard, S.; Bonchio, M. Polyoxometalate Embedding of a Tetraruthenium(IV)-Oxo-Core by Template-Directed Metalation of [γ -SiW₁₀O₃₆] 8– : A Totally Inorganic Oxygen-Evolving Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – 130 (15). – P. 5006–5007.
 273. Orlandi, M.; Argazzi, R.; Sartorel, A.; Carraro, M.; Scorrano, G.; Bonchio, M.; Scandola, F. Ruthenium Polyoxometalate Water Splitting Catalyst: Very Fast Hole Scavenging from Photogenerated Oxidants // *Chem. Commun.* – 2010. – 46 (18). – P. 3152.
 274. Kuznetsov, A. E.; Geletii, Y. V.; Hill, C. L.; Morokuma, K.; Musaev, D. G. Dioxygen and Water Activation Processes on Multi-Ru-Substituted Polyoxometalates: Comparison with the “Blue-Dimer” Water Oxidation Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – 131 (19). – P. 6844–6854.
 275. Wei, X.; Dickman, M. H.; Pope, M. T. Rhodium–Carbon Bond Formation in Aqueous Solution. Synthesis, Structure, and Reactivity of the Functionalized Heteropolytungstates, [XW₁₁O₃₉RhCH₂COOH]_{5,6-} (X = P, Si) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – 120 (39). – P. 10254–10255.
 276. Sveshnikov, N. N.; Dickman, M. H.; Pope, M. T. Dicarboxylatodirhodium Derivatives of Polyoxotungstates // *Inorg. Chim. Acta* – 2006. – 359 (9). – P. 2721–2727.

277. Richens, D. T. *The Chemistry of Aqua Ions: Synthesis, Structure, and Reactivity: A Tour through the Periodic Table of the Elements*; J. Wiley, 1997.
278. Sokolov, M. N.; Adonin, S. A.; Abramov, P. A.; Mainichev, D. A.; Zakharchuk, N. F.; Fedin, V. P. Self-Assembly of Polyoxotungstate with Tetra-rhodium-Oxo Core: Synthesis, Structure and ^{183}W NMR Studies // *Chem. Commun.* – 2012. – 48 (53). – P. 6666.
279. Tsigdinos, G. A. Heteropoly Molybdate Anions of Certain Fifth Group and Transition Elements: Partial Elucidation of Structures and Chemical Properties, Boston University, 1961.
280. Krebs, B.; Loose, I.; Bösing, M.; Nöh, A.; Droste, E. Novel Polymeric Heteropolytungstates and -Molybdates // *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.* – 1998. – 1 (5–6). – P. 351–360.
281. Hardie, M. J.; Raston, C. L. Russian Doll Assembled Superanion Capsule–metal Ion Complexes: Combinatorial Supramolecular Chemistry in Aqueous Media // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2000. – 0 (15). – P. 2483–2492.
282. Weakley, T. J. R.; Evans, H. T.; Showell, J. S.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M. 18-Tungstotetracobalto(II)Diphosphate and Related Anions: A Novel Structural Class of Heteropolyanions // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1973. – 0 (4). – P. 139–140.
283. Andres, H.; Clemente-Juan, J. M.; Aebersold, M.; Güdel, H. U.; Coronado, E.; Büttner, H.; Kearly, G.; Melero, J.; Burriel, R. Magnetic Excitations in Polyoxometalate Clusters Observed by Inelastic Neutron Scattering: Evidence for Anisotropic Ferromagnetic Exchange Interactions in the Tetrameric Cobalt(II) Cluster $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$. Comparison with the Magneti // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – 121 (43). – P. 10028–10034.
284. Stracke, J. J.; Finke, R. G. Electrocatalytic Water Oxidation Beginning with the Cobalt Polyoxometalate $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$: Identification of Heterogeneous CoO_x as the Dominant Catalyst. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – 133. – P. 14872–14875.
285. Stracke, J. J.; Finke, R. G. Water Oxidation Catalysis Beginning with 2.5 MM $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$: Investigation of the True Electrochemically Driven Catalyst at ≥ 600 MV Overpotential at a Glassy Carbon Electrode // *ACS Catal.* – 2013. – 3 (6). – P. 1209–1219.
286. Jeannin, Y.; Martin-Frere, J. X-Ray Study of $(\text{NH}_4)_7[\text{H}_2\text{AsW}_{18}\text{O}_{60}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$: First Example of a Heteropolyanion Containing Protons and Arsenic(III) // *Inorg. Chem.* – 1979. – 18 (11). – P. 3010–3014.
287. Pradeep, C. P.; Long, D. L.; Streb, C.; Cronin, L. “Bottom-up” Meets “Top-down” Assembly in Nanoscale Polyoxometalate Clusters: Self-Assembly of $[\text{P}_4\text{W}_{52}\text{O}_{178}]^{24-}$ and Disassembly to $[\text{P}_3\text{W}_{39}\text{O}_{134}]^{19-}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – 130 (45). – P. 14946–

- 14947.
288. Rodewald, D.; Jeannin, Y. Etude Cristallographique et Par Résonance Magnétique Nucléaire Du Bismuthooctadécaturtungstate $\text{Na}_7[\text{H}_2\text{BiW}_8\text{O}_{60}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ // *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.* – 1999. – 2 (2). – P. 63–67.
289. Krebs, B.; Droste, E.; Piepenbrink, M.; Vollmer, G. Novel Keggin Stannato(II)Tungstates with Lone-Pair Assembling Atoms. Syntheses, Crystal Structure and Spectroscopic Studies // *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.* – 2000. – 3 (3). – P. 205–210.
290. Sokolov, M. N. N.; Kalinina, I. V. V.; Peresyphkina, E. V. V.; Cadot, E.; Tkachev, S. V. V.; Fedin, V. P. P. Incorporation of Molybdenum Sulfide Cluster Units into a Dawson-like Polyoxometalate Structure to Give Hybrid Polythiooxometalates // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2008. – 47 (8). – P. 1465–1468.
291. Sokolov, M. N.; Peresyphkina, E. V.; Kalinina, I. V.; Virovets, A. V.; Korenev, V. S.; Fedin, V. P. New Cluster-Polyoxometalate Hybrids Derived from the Incorporation of $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ and $\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4\}$ Units into $\{\text{EW}_{15}\}$ Cores (E = AsIII, SbIII, TeIV) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – 2010 (34). – P. 5446–5454.
292. Acerete, R.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. Tungsten-183 NMR of Heteropoly and Isopolytungstates. Explanations of Chemical Shifts and Band Assignments and Theoretical Considerations // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – 104 (20). – P. 5384–5390.
293. Uemura, S.; Spencer, A.; Wilkinson, G. M 3 -Oxotrimetal Acetato-Complexes of Chromium, Manganese, Iron, Cobalt, Rhodium, and Iridium // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* – 1973. – 0 (23). – P. 2565–2571.
294. Takamizawa, S.; Nakata, E.; Akatsuka, T.; Kachi-Terajima, C.; Miyake, R. Structural and Magnetic Study of O₂ Molecules Arranged along a Channel in a Flexible Single-Crystal Host Family // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – 130 (52). – P. 17882–17892.
295. Dikarev, E. V.; Chernyshev, V. V.; Shpanchenko, R. V.; Filatov, A. S.; Petrukhina, M. A. Bulk Material vs. Single Crystal: Powder Diffraction to the Rescue // *Dalton Trans.* – 2004. – 0 (24). – P. 4120.
296. Cotton, F. A.; Dikarev, E. V.; Stiriba, S.-E. Studies of Dirhodium Tetra(Trifluoroacetate). 3. Solid State Isomers of the Compound $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{THF})$ Prepared by Sublimation // *Inorg. Chem.* – 1999. – 38 (21). – P. 4877–4881.
297. Handa, M.; Takata, A.; Nakao, T.; Kasuga, K.; Mikuriya, M.; Kotera, T. A Novel Chain Compound Composed of Rhodium(II) Pivalate Dimer and 1,4-Benzoquinone // *Chem. Lett.* – 1992. – 21 (10). – P. 2085–2088.
298. Sokolov, M. N.; Adonin, S. A.; Peresyphkina, E. V.; Abramov, P. A.; Smolentsev, A. I.

- Potemkin, D. I.; Snytnikov, P. V.; Fedin, V. P. Reactions of Rhodium (II) Acetate with Non-Lacunary Keggin and Dawson Polyoxoanions and Related Catalytic Studies // *Inorg. Chim. Acta* – 2013. – 394. – P. 656–662.
299. Mukhacheva, A. A.; Volchek, V. V.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N. Blocking {RhCl} 2+ Disorder in the Crystal Structure of a [SiW 11 O 39 {RhCl}] 6– Salt: Direct Localization of the Heterometal in a Monosubstituted Keggin Anion // *Inorg. Chem. Commun.* – 2018. – 89. – P. 10–12.
300. Vorobieva, S. N.; Baidina, I. A.; Belyaev, A. V.; Korolkov, I. V.; Alferova, N. I. Crystal Structure of [Rh(H2O)5Cl](C7H7O3S)2 and Cs[Rh(H2O)5NO3](C7H7O3S)3•H2O // *J. Struct. Chem.* – 2015. – 56 (8). – P. 1606–1612.
301. Fergusson, J.; Sherlock, R. Structural and Spectral Studies of Halogeno Complexes of Rhodium(III) // *Aust. J. Chem.* – 1977. – 30 (7). – P. 1445–1460.
302. Treiber, U.; Zwilling, M.; Schweda, E.; Strähle, J. Die Chloro-Rhodate(III) [RhCl6]3- Und [RhCl5(H2O)]2- · Kristallstruktur von (NH4)3RhCl6 · H2O / The Chloro Rhodates(III) [RhCl6]3- and [RhCl5(H2O)]2- · Crystal Structure of (NH4)3RhCl6 · H2O // *Z. Naturforsch. B* – 1986. – 41 (1). – P. 1–3.
303. Frank, W.; Reiß, G. J. Spezielle Alkylammoniumhexachlorometallate, III [1] Synthese Und Kristallstruktur von Tris(Guanidinium)- Hexachlororhodat(III)-Monohydrat, [C(NH2)3]3 [RhCl6] · H2O / Alkylammonium Hexachlorometallates, III [1] Synthesis, and Crystal Structure of Tris(Guan // *Z. Naturforsch. B* – 1996. – 51 (10). – P. 1464–1468.
304. Tavale, S. S.; Puranik, V. G.; Umopathy, P.; Dorai, C. S. Crystal and Molecular Structure of Dipotassium-Aquapentachlororhodate (III): (K2)++ [RhCl5(H2O)]2? // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* – 1993. – 23 (1). – P. 19–22.
305. Bugli, G.; Potvin, C.; IUCr. Structure de l'aquapentachlororhodate(III) d'ammonium // *Acta Cryst. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1981. – 37 (7). – P. 1394–1396.
306. Tenn, W. J.; Conley, B. L.; Bischof, S. M.; Periana, R. A. Synthesis, Characterization, and C-H Activation Reactions of Novel Organometallic O-Donor Ligated Rh(III) Complexes // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – 696 (2). – P. 551–558.
307. Sokolov, M. N.; Adonin, S. A.; Mainichev, D. A.; Sinkevich, P. L.; Vicent, C.; Kompankov, N. B.; Gushchin, A. L.; Nadolinny, V. A.; Fedin, V. P. New {RuNO} Polyoxometalate [PW 11 O 39 Ru II (NO)] 4- : Synthesis and Reactivity // *Inorg. Chem.* – 2013. – 52 (16). – P. 9675–9682.
308. Contant, R.; Thouvenot, R. Hétéropolyanions de Type Dawson. 2. Synthèses de Polyoxotungstoarsénates Lacunaires Dérivant de l'octadécatingstodiarsénate. Étude

- Structurale Par RMN Du Tungstène-183 Des Octadéca(Molybdotungstovanado)Diarsénates Apparentés // *Can. J. Chem.* – 1991. – 69 (10). – P. 1498–1506.
309. Filipek, K. Synthesis, Characterization and Reactivity of Ruthenium Complexes of the Lacunary Keggin Polyoxoanion: $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{RuL}]^{\text{N}-}$, $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NO}, \text{N}_2$ // *Inorg. Chim. Acta* – 1995. – 231 (1–2). – P. 237–239.
310. Shi, L.; Gao, X.; Liu, T.-Y.; Huang, X.-H.; Gong, Z.-H.; Chen, Y.-P.; Sun, Y.-Q. Two Novel Dawson-like Tungstoantimonates with Difunctional Photocatalytic and Magnetic Properties // *Dalton Trans.* – 2018. – 47 (4). – P. 1347–1354.
311. McGlone, T.; Streb, C.; Busquets-Fité, M.; Yan, J.; Gabb, D.; Long, D.-L. L.; Cronin, L.; Busquets-Fité, M.; Yan, J.; Gabb, D.; et al. Silver Linked Polyoxometalate Open Frameworks (Ag-POMOFs) for the Directed Fabrication of Silver Nanomaterials // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – 11 (6). – P. 2471–2478.
312. Bassil, B. S.; Kortz, U. Divacant Polyoxotungstates: Reactivity of the Gamma-Decatungstates $[\gamma\text{-XW}_{10}\text{O}_{36}]_8\text{-}(X = \text{Si}, \text{Ge})$ // *Dalton Trans.* – 2011. – 40 (38). – P. 9649.
313. Ganapathy, S.; Fournier, M.; Paul, J. F.; Delevoye, L.; Guelton, M.; Amoureux, J. P. Location of Protons in Anhydrous Keggin Heteropolyacids $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ by $1\text{H}\{31\text{P}\}/31\text{P}\{1\text{H}\}$ REDOR NMR and DFT Quantum Chemical Calculations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – 124 (26). – P. 7821–7828.
314. Mizuno, N.; Lyon, D. K.; Finke, R. G. Polyoxoanion-Supported, Atomically Dispersed Transition Metals: The Catalytic Oxidation of Cyclohexene with Dioxygen by the Catalyst Precursors $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Na}_3[(1,5\text{-COD})\text{Ir}\cdot\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$, $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Na}_3[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\cdot\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$, and $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Na}_2.5$ // *J. Catal.* – 1991. – 128 (1). – P. 84–91.
315. Mizuno, N.; Weiner, H.; Finke, R. G. Co-Oxidative Epoxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen, Isobutyraldehyde Reductant, and the Polyoxoanion-Supported Catalyst Precursor $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Na}_3[(1,5\text{-COD})\text{Ir}\cdot\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$. The Importance of Key Control Experiments Including Omitting the Cata // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 1996. – 114 (1–3). – P. 15–28.
316. Weiner, H.; Trovarelli, A.; Finke, R. G. Polyoxoanion-Supported Catalysis: Evidence for a $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}$ -Supported Iridium Cyclohexene Oxidation Catalyst Starting from $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{Na}_3[(1,5\text{-COD})\text{Ir}\cdot\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$ // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2003. – 191 (2). – P. 253–279.
317. Modugno, G.; Monney, A.; Bonchio, M.; Albrecht, M.; Carraro, M. Transfer Hydrogenation Catalysis by a N-Heterocyclic Carbene Iridium Complex on a Polyoxometalate Platform //

- Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – 2014 (14). – P. 2356–2360.
318. Matt, B.; Moussa, J.; Chamoreau, L.-M.; Afonso, C.; Proust, A.; Amouri, H.; Izzet, G. Elegant Approach to the Synthesis of a Unique Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III)-Polyoxometalate Conjugate // *Organometallics* – 2012. – 31 (1). – P. 35–38.
319. Matt, B.; Xiang, X.; Kaledin, A. L.; Han, N.; Moussa, J.; Amouri, H.; Alves, S.; Hill, C. L.; Lian, T.; Musaev, D. G.; et al. Long Lived Charge Separation in Iridium(III)-Photosensitized Polyoxometalates: Synthesis, Photophysical and Computational Studies of Organometallic–redox Tunable Oxide Assemblies // *Chem. Sci.* – 2013. – 4 (4). – P. 1737.
320. Matt, B.; Fize, J.; Moussa, J.; Amouri, H.; Pereira, A.; Artero, V.; Izzet, G.; Proust, A. Charge Photo-Accumulation and Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light at an Iridium(III)-Photosensitized Polyoxotungstate // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – 6 (5). – P. 1504.
321. Sokolov, M. N.; Adonin, S. A.; Sinkevich, P. L.; Vicent, C.; Mainichev, D. A.; Fedin, V. P. Keggin-Type Polyoxometalates [PW₁₁O₃₉MCl] 5- with Noble Metals (M = Rh and Ir): Novel Synthetic Entries and ESI-MS Directed Reactivity Screening // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2014. – 640 (1). – P. 122–127.
322. Sokolov, M. N.; Adonin, S. A.; Sinkevich, P. L.; Vicent, C.; Mainichev, D. A.; Fedin, V. P. Organometallic Derivatives of Rh- and Ir-Substituted Polyoxotungstates with Keggin Structure: Reactivity Screening by Electrospray Ionization Mass-Spectrometry // *Dalton Trans.* – 2012. – 41 (33). – P. 9889–9892.
323. Joo, H.-C.; Park, K.-M.; Lee, U. Double Salt Crystal Structure of Hexasodium Hemiundecahydrogen α -Hexamolybdoplatinate(IV) Heminonahydrogen α -Hexamolybdoplatinate(IV) Nonacosahydrate: Dihydrogen Disordered-Mixture Double Salt // *Acta Cryst. Sect. E Cryst. Commun.* – 2015. – 71 (10). – P. 1250–1254.
324. Joo, H. C.; Park, K. M.; Lee, U.; IUCr. Tetrapotassium Tetrahydrogen- β -Hexamolybdoplatinate(IV) Dihydrate, K₄[H₄ β -PtMo₆O₂₄].2H₂O // *Acta Cryst. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 1994. – 50 (11). – P. 1659–1661.
325. Lee, U.; Joo, H.-C.; Park, K.-M. Redetermination of Hepta-Potassium Nona-Hydrogen Bis-[α -Hexa-Molybdoplatinate(IV)] Undeca-Hydrate. // *Acta Cryst. Sect. E. Struct. Rep. Online* – 2010. – 66 (Pt 4). – P. i25.
326. Adonin, S. A.; Izarova, N. V.; Besson, C.; Abramov, P. A.; Santiago-Schübel, B.; Kögerler, P.; Fedin, V. P.; Sokolov, M. N. An Ir IV -Containing Polyoxometalate // *Chem. Commun.* – 2015. – 51 (7). – P. 1222–1225.
327. Peixoto Cabral, J. M. Radiochemical Processes in Iridium Complexes: Products from (n, γ)

- Process in Sodium Chloroiridate and Chloroiridite // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1964. – 26 (10). – P. 1657–1669.
328. Chang, J. C.; Garner, C. S. Kinetics of Aquation of Aquopentachloroiridate(III) and Chloride Anation of Diaquotetrachloroiridate(III) Anions // *Inorg. Chem.* – 1965. – 4 (2). – P. 209–215.
329. El-Awady, A. A.; Bounsall, E. J.; Garner, C. S. Kinetics of Aquation of Cis- and Trans-Diaquotetrachloroiridate(III) Anions and Chloride Anation of 1,2,6-Triaquotrichloroiridium(III) // *Inorg. Chem.* – 1967. – 6 (1). – P. 79–86.
330. Fine, D. A. Spontaneous Reduction of Hexachloroiridate(IV) in Aqueous Solution // *Inorg. Chem.* – 1969. – 8 (4). – P. 1014–1016.
331. Castillo-Blum, S. E.; Richens, D. T.; Sykes, A. G. Oxidation of Hexaaquairidium(III) and Related Studies: Preparation and Properties of Iridium(III), Iridium(IV), and Iridium(V) Dimers as Aqua Ions // *Inorg. Chem.* – 1989. – 28 (5). – P. 954–960.
332. Pankratov, D. A.; Komozin, P. N.; Kiselev, Y. M. EPR Spectroscopy of Transformations of Iridium(III) and Iridium(IV) Hydroxo Complexes in Alkaline Media // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2011. – 56 (11). – P. 1794–1799.
333. Fang, X.; Kögerler, P.; Furukawa, Y.; Speldrich, M.; Luban, M. Molecular Growth of a Core-Shell Polyoxometalate // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2011. – 50 (22). – P. 5212–5216.
334. Lee, U.; Sasaki, Y. ISOMERISM OF THE HEXAMOLYBDO-PLATINATE(IV) POLYANION. CRYSTAL STRUCTURES OF $K_3.5 [\alpha\text{-H}_{4.5} \text{PtMo}_6 \text{O}_{24}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ AND $(\text{NH}_4)_4 [\beta\text{-H}_4 \text{PtMo}_6 \text{O}_{24}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ // *Chem. Lett.* – 1984. – 13 (8). – P. 1297–1300.
335. Park, K. M.; Lee, U. Isomerization Behaviors of Hexamolybdoplatinate and Heptamolybdate Polyanions in the Aqueous Solution // *Chem. Lett.* – 1989. – 18 (11). – P. 1943–1946.
336. Ogawa, A.; Yamato, H.; Lee, U.; Ichida, H.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y.; IUCr. Structure of Pentapotassium Dihydrogenhexamolybdoantimonate Heptahydrate // *Acta Cryst. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 1988. – 44 (11). – P. 1879–1881.
337. Lindqvist, I.; IUCr. Structure of the Paramolybdate Ion // *Acta Cryst.* – 1950. – 3 (2). – P. 159–160.
338. Sugahara, M.; Yoshiasa, A.; Yoneda, A.; Hashimoto, T.; Sakai, S.; Okube, M.; Nakatsuka, A.; Ohtaka, O. Single-Crystal X-Ray Diffraction Study of CaIrO_3 // *Am. Mineral.* – 2008. – 93 (7). – P. 1148–1152.
339. Blazevic, A.; Rompel, A. The Anderson-Evans Polyoxometalate: From Inorganic Building Blocks via Hybrid Organic-Inorganic Structures to Tomorrows “Bio-POM” // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – 307. – P. 42–64.

340. Lee, U.; Ichida, H.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y.; IUCr. The Structure of Hexapotassium Disodium Hexatungstoplatinate(IV) Dodecahydrate, $K_6Na_2[PtW_6O_{24}] \cdot 12H_2O$ // *Acta Cryst. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 1984. – 40 (1). – P. 5–7.
341. Cao, R.; Anderson, T. M.; Piccoli, P. M. B.; Schultz, A. J.; Koetzle, T. F.; Geletii, Y. V.; Slonkina, E.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Hardcastle, K. I.; et al. Terminal Gold-Oxo Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – 129 (36). – P. 11118–11133.
342. Glass, G. E.; Konnert, J. H.; Miles, M. G.; Britton, D.; Tobias, R. S. Crystal and Molecular Structure and the Solution Conformation of Dimethylgold(III) Hydroxide, Inorganic Intermediate Ring Compound // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – 90 (5). – P. 1131–1138.
343. Flynn, C. M.; Pope, M. T. Tungstovanadate Heteropoly Complexes. I. Vanadium(V) Complexes with the Constitution M_6O_{19n-} and Vanadium:Tungsten .Leq. 1:2 // *Inorg. Chem.* – 1971. – 10 (11). – P. 2524–2529.
344. Leparulo-Loftus, M. A.; Pope, M. T. Vanadium-51 NMR Spectroscopy of Tungstovanadate Polyanions. Chemical Shift and Line-Width Patterns for the Identification of Stereoisomers // *Inorg. Chem.* – 1987. – 26 (13). – P. 2112–2120.
345. Altenau, J. J.; Pope, M. T.; Prados, R. A.; So, H. Models for Heteropoly Blues. Degrees of Valence Trapping in Vanadium(IV)- and Molybdenum(V)-Substituted Keggin Anions // *Inorg. Chem.* – 1975. – 14 (2). – P. 417–421.
346. Smith, D. P.; So, H.; Bender, J.; Pope, M. T. Optical and Electron Spin Resonance Spectra of the 11-Tungstovanado(IV)Phosphate Anion. Heteropoly Blue Analog // *Inorg. Chem.* – 1973. – 12 (3). – P. 685–688.
347. Long, D.-L. L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2010. – 49 (10). – P. 1736–1758.
348. Finke, R. G.; Rapko, B.; Saxton, R. J.; Domaille, P. J. Trisubstituted Heteropolytungstates as Soluble Metal Oxide Analogs. III. Synthesis, Characterization, Phosphorus-31, Silicon-29, Vanadium-51, and 1- and 2-D Tungsten-183 NMR, Deprotonation, and Proton Mobility Studies of Organic Solvent Solute Forms of Hx // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – 108 (11). – P. 2947–2960.
349. Finke, R. G.; Rapko, B.; Domaille, P. J. Trisubstituted Heteropolytungstates as Soluble Metal Oxide Analog. 2. 1,2,3-Beta.-SiW9V3O407- Supported CpTi3-, (Bu4N)4[CpTi.Cntdot.SiW9V3O40] // *Organometallics* – 1986. – 5 (1). – P. 175–178.
350. Li, J.; Huth, I.; Chamoreau, L.-M.; Hasenknopf, B.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M. Insertion of Amides into a Polyoxometalate // *Angew. Chemie* – 2009. – 121 (11). – P. 2069–2072.

351. Vanhaecht, S.; Quanten, T.; Parac-Vogt, T. N. A Mild Post-Functionalization Method for the Vanadium Substituted P₂W₁₅V₃ Wells–Dawson Polyoxometalate Based on a Copper Catalyzed Azide–alkyne Cycloaddition // *Dalton Trans.* – 2017. – 46 (31). – P. 10215–10219.
352. Miras, H. N.; Stone, D. J.; McInnes, E. J. L.; Raptis, R. G.; Baran, P.; Chilas, G. I.; Sigalas, M. P.; Kabanos, T. A.; Cronin, L. Solution Identification and Solid State Characterisation of a Heterometallic Polyoxometalate {Mo₁₁V₇}: [Mo^{VI}₁₁V^V₅V^{IV}₂O₅₂(M₉-SO₃)]⁷⁻ // *Chem. Commun.* – 2008.No. 39 – P. 4703.
353. Miras, H. N.; Ochoa, M. N. C.; Long, D.-L.; Cronin, L. Controlling Transformations in the Assembly of Polyoxometalate Clusters: {Mo₁₁V₇}, {Mo₁₇V₈} and {Mo₇₂V₃₀} // *Chem. Commun.* – 2010. – 46 (43). – P. 8148–8150.
354. Corella-Ochoa, M. N.; Miras, H. N.; Kidd, A.; Long, D.-L.; Cronin, L. Assembly of a Family of Mixed Metal {Mo: V} Polyoxometalates Templated by TeO₃₂⁻: {Mo₁₂V₁₂Te₃}, {Mo₁₂V₁₂Te₂} and {Mo₁₇V₈Te} // *Chem. Commun.* – 2011. – 47 (31). – P. 8799–8801.
355. Kapakoglou, N. I.; Panagiotis, B. I.; Kazianis, S. E.; Kosmidis, C. E.; Drouza, C.; Manos, M. J.; Sigalas, M. P.; Keramidas, A. D.; Kabanos, T. A. Polyoxomolybdenum(V/VI)–Sulfite Compounds: Synthesis, Structural, and Physical Studies // *Inorg. Chem.* – 2007. – 46 (15). – P. 6002–6010.
356. Corella-Ochoa, M. N.; Miras, H. N.; Long, D.-L. L.; Cronin, L. Controlling the Self-Assembly of a Mixed-Metal Mo/V-Selenite Family of Polyoxometalates // *Chem. - A Eur. J.* – 2012. – 18 (43). – P. 13743–13754.
357. Nakano, H.; Ozeki, T.; Yagasaki, A. Synthesis and Structural Characterization of a New Series of Vanadoselenites, [Se_xV_{4-x}O_{12-x}](4-x)·(x=1, 2) // *Inorg. Chem.* – 2001. – 40 (8). – P. 1816–1819.
358. Tucher, J.; Schlicht, S.; Kollhoff, F.; Streb, C. Photocatalytic Reactivity Tuning by Heterometal and Addenda Metal Variation in Lindqvist Polyoxometalates // *Dalton Trans.* – 2014. – 43 (45). – P. 17029–17033.
359. Fairbrother, F.; Taylor, J. B. 961. Water-Soluble Complexes of Niobium (Columbium) and Tantalum. Part I. Complexes with α -Hydroxy-Acids and (2-Hydroxyethyl)-Amines // *J. Chem. Soc.* – 1956.No. 4946 – P. 4946–4954.
360. Fairbrother, F.; Robinson, D.; Taylor, J. B. Some Water-Soluble Complexes of Pentavalent Niobium and Tantalum // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1958. – 8. – P. 296–301.
361. Fairbrother, F.; Robinson, D.; Taylor, J. B. 427. Water-Soluble Complexes of Niobium (Columbium) and Tantalum. Part II. The Dissolution of Niobic and Tantalic Acids in Amine

- Solutions // *J. Chem. Soc.* – 1958. – P. 2074–2079.
362. Galešić, N.; Brničević, N.; Matković, B.; Herceg, M.; Zelenko, B.; Šljukić, M.; Prelesnik, B.; Herak, R. The Crystal Structure of Ammonium Oxobisoxalato-Bis-aquoniobate(V) Trihydrate $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ by Neutron Diffraction // *J. Less Common Met.* – 1977. – 51 (2). – P. 259–270.
363. Cotton, F. A.; Diebold, M. P.; Roth, W. J. Variable Stereochemistry of the Eight-Coordinate Tetrakis(Oxalato)Niobate(IV), $\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ // *Inorg. Chem.* – 1987. – 26 (17). – P. 2889–2893.
364. Jurić, M.; Perić, B.; Brničević, N.; Planinić, P.; Pajić, D.; Zadro, K.; Giester, G.; Kaitner, B. Supramolecular Motifs and Solvatomorphism within the Compounds $[\text{M}(\text{Bpy})_3]_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ; $n = 11, 12$). Syntheses, Structures and Magnetic Properties // *Dalton Trans.* – 2008. – 0 (6). – P. 742–754.
365. Šestan, M.; Perić, B.; Giester, G.; Planinić, P.; Brničević, N. Another Structure Type of Oxotris(Oxalato)Niobate(V): Molecular and Crystal Structure of $\text{Rb}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Struct. Chem.* – 2005. – 16 (4). – P. 409–414.
366. Mathern, G.; Weiss, R. Structure Cristalline de l'oxotrioxalatonioabate d'ammonium à Une Molécule d'eau, $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Acta Cryst. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1971. – 27 (8). – P. 1610–1618.
367. Jehng, J.-M.; Wachs, I. E. Niobium Oxide Solution Chemistry // *J. Raman Spectrosc.* – 1991. – 22 (2). – P. 83–89.
368. Moissette, A.; Batonneau, Y.; Brémard, C. Conformation and Protonation of 2,2'-Bipyridine and 4,4'-Bipyridine in Acidic Aqueous Media and Acidic ZSM-5 Zeolites: A Raman Scattering Study // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – 123 (49). – P. 12325–12334.
369. Coleman, B. D.; Fuoss, R. M. Quaternization Kinetics. I. Some Pyridine Derivatives in Tetramethylene Sulfone // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – 77 (21). – P. 5472–5476.
370. Zhang, Y.; Pei, L.; Zheng, Z.; Yuan, Y.; Xie, T.; Yang, J.; Chen, S.; Wang, J.; Waclawik, E. R.; Zhu, H. Heterojunctions between Amorphous and Crystalline Niobium Oxide with Enhanced Photoactivity for Selective Aerobic Oxidation of Benzylamine to Imine under Visible Light // *J. Mater. Chem. A* – 2015. – 3 (35). – P. 18045–18052.
371. Prado, A. G. S.; Bolzon, L. B.; Pedroso, C. P.; Moura, A. O.; Costa, L. L. Nb_2O_5 as Efficient and Recyclable Photocatalyst for Indigo Carmine Degradation // *Appl. Catal. B Environ.* – 2008. – 82 (3–4). – P. 219–224.
372. Fang, X.; Hu, L.; Huo, K.; Gao, B.; Zhao, L.; Liao, M.; Chu, P. K.; Bando, Y.; Golberg, D. New Ultraviolet Photodetector Based on Individual Nb_2O_5 Nanobelts // *Adv. Funct. Mater.* –

2011. – 21 (20). – P. 3907–3915.
373. Liu, H.; Gao, N.; Liao, M.; Fang, X. Hexagonal-like Nb₂O₅ Nanoplates-Based Photodetectors and Photocatalyst with High Performances // *Sci. Rep.* – 2015. – 5 (1). – P. 7716.
374. Poizat, O.; Buntinx, G.; Valat, P.; Wintgens, V.; Bridoux, M. Photochemistry of 4,4'-Bipyridine: Nanosecond Absorption and Raman Study of the Hydrogen Atom Abstraction from Methanol and 2-Propanol // *J. Phys. Chem.* – 1993. – 97 (22). – P. 5905–5910.
375. Poizat, O.; Buntinx, G. Kinetic Analysis by Transient Raman Spectroscopy of the Photoreduction of 2,2'-Bipyrimidine by Amines in Water // *J. Phys. Chem.* – 1995. – 99 (23). – P. 9403–9407.
376. Ali, S. S.; Maeda, K.; Murai, H.; Azumi, T. Electron Transfer Reaction of 4,4'-Bipyridine with Triethylamine in Acetonitrile: Effect of Water Addition on the Reaction Dynamics // *Res. Chem. Intermed.* – 2003. – 29 (1). – P. 1–10.
377. Nadtochenko, V.; Kiwi, J. Dynamics of Light-Induced Excited State Quenching of Ferrioxalate Complexes by Peroxides. Fast Kinetics Events and Interaction with Toxic Pollutants // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 1996. – 99 (2–3). – P. 145–153.
378. Chen, J.; Zhang, H.; Tomov, I. V.; Wolfsberg, M.; Ding, X.; Rentzepis, P. M. Transient Structures and Kinetics of the Ferrioxalate Redox Reaction Studied by Time-Resolved EXAFS, Optical Spectroscopy, and DFT† // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – 111 (38). – P. 9326–9335.
379. Pozdnyakov, I. P.; Kel, O. V.; Plyusnin, V. F.; Grivin, V. P.; Bazhin, N. M. New Insight into Photochemistry of Ferrioxalate // *J. Phys. Chem. A* – 2008. – 112 (36). – P. 8316–8322.
380. Dürr, H.; Bouas-Laurent, H. *Photochromism: Molecules and Systems*; Elsevier, 2003.
381. Johnston, C. S.; Visco, R. E.; Gutowsky, H. S.; Hartley, A. M. ESR Spectrum and Spin Densities for the Biquaternary Bipyridyl Radical Cation // *J. Chem. Phys.* – 1962. – 37 (7). – P. 1580–1582.
382. Alberti, A. EPR and Radical Processes. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Kluwer Academic Publishers: Boston; pp 211–239.
383. Poizat, O.; Giannotti, C.; Sourisseau, C. Solid-Phase Reactivity of Pure Methyl Viologen upon Thermolysis and Photolysis: A Vibrational and Electronic Study // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* – 1987. – 0 (7). – P. 829.
384. Li, P.-X.; Wang, M.-S.; Guo, G.-C. Two New Coordination Compounds with a Photoactive Pyridinium-Based Inner Salt: Influence of Coordination on Photochromism // *Cryst. Growth Des.* – 2016. – 16 (7). – P. 3709–3715.

385. Hassan, G. M.; Ulusoy, U.; Ikeya, M. Radical Formation in Lithium and Magnesium Oxalate // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2000. – 39 (Part 1, No. 11). – P. 6236–6242.
386. Callens, F. J.; Verbeeck, R. M. H.; Matthys, P. F. A.; Martens, L. C.; Boesman, E. R. The Contribution of CO₃³⁻ and CO₂⁻ to the ESR Spectrum near G=2 of Powdered Human Tooth Enamel // *Calcif. Tissue Int.* – 1987. – 41 (3). – P. 124–129.
387. Jeevarajan, A. S.; Carmichael, I.; Fessenden, R. W. ESR Measurement of the PK_a of Carboxyl Radical and Ab Initio Calculation of the Carbon-13 Hyperfine Constant // *J. Phys. Chem.* – 1990. – 94 (4). – P. 1372–1376.
388. Ilan, Y.; Rabani, J. On Some Fundamental Reactions in Radiation Chemistry: Nanosecond Pulse Radiolysis // *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* – 1976. – 8 (5). – P. 609–611.
389. Williams, G.; Watts, D. C. Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function // *Trans. Faraday Soc.* – 1970. – 66 (0). – P. 80–85.
390. Tolkatchev, V. A. Kinetic Peculiarities of the Simplest Reactions in Solids // *J. Mol. Liq.* – 2000. – 86 (1–3). – P. 37–44.
391. Plyusnin, V. F.; Glebov, E. M.; Grivin, V. P.; Korolev, V. V.; Metelitsa, A. V.; Voloshin, N. A.; Minkin, V. I. Photochromic Properties of Phenanthroline-Annulated Spirooxazine in the Solid State // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – 60 (1). – P. 124–131.
392. Benassi, E.; Carlotti, B.; Fortuna, C. G.; Barone, V.; Elisei, F.; Spalletti, A. Acid–Base Strength and Acidochromism of Some Dimethylamino–Azinium Iodides. An Integrated Experimental and Theoretical Study // *J. Phys. Chem. A* – 2015. – 119 (2). – P. 323–333.
393. Radkov, E. V.; Beer, R. H. A Comprehensive Series of Group 14 Derivatives of the Plenary Mixed-Metal Polyoxometalate [PNbW₁₁O₄₀]⁴⁻ // *Inorg. Chim. Acta* – 2000. – 297 (1–2). – P. 191–198.
394. Molina, P. I.; Sures, D. J.; Miró, P.; Zakharov, L. N.; Nyman, M. Bridging the Opposite Chemistries of Tantalum and Tungsten Polyoxometalates // *Dalton Trans.* – 2015. – 44 (36). – P. 15813–15822.
395. Maestre, J. M.; Sarasa, J. P.; Bo, C.; Poblet, J. M. Ab Initio Study of the Relative Basicity of the External Oxygen Sites in M₂W₄O₁₉⁴⁻ (M = Nb and V) // *Inorg. Chem.* – 1998. – 37 (12). – P. 3071–3077.
396. Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Schwartz, C. Synthesis, Characterization, and Interconversion of the Niobotungstic Acid Nb₂W₄O₁₉H₃⁻, Its Anhydride, and Its Alkyl/Silyl Esters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – 109 (20). – P. 6030–6044.
397. Harrup, M. K.; Kim, G.-S.; Zeng, H.; Johnson, R. P.; VanDerveer, D.; Hill, C. L. Triniobium Polytungstophosphates. Syntheses, Structures, Clarification of Isomerism and Reactivity in

- the Presence of H₂O₂. // *Inorg. Chem.* – 1998. – 37 (21). – P. 5550–5556.
398. Kim, G.-S. S.; Judd, D. A.; Hill, C. L.; Schinazi, R. F. Synthesis, Characterization, and Biological Activity of a New Potent Class of Anti-HIV Agents, the Peroxonio-bium-Substituted Heteropolytungstates // *J. Med. Chem.* – 1994. – 37 (6). – P. 816–820.
399. Harrup, M. K.; Hill, C. L. Thermal Multi-Electron Transfer Catalysis by Polyoxometalates. Application to the Practical Problem of Sustained, Selective Oxidation of Hydrogen Sulfide to Sulfur // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 1996. – 106 (1–2). – P. 57–66.
400. Trovarelli, A.; Finke, R. G. Characterization of Large, Polyanionic Inorganic Molecules: Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry of P₂W₁₅Nb₃O₆₂⁹⁻ and of the Supported Organometallic Catalyst Precursor (1,5-COD)Ir.Cntdot.P₂W₁₅Nb₃O₆₂⁹⁻ // *Inorg. Chem.* – 1993. – 32 (26). – P. 6034–6039.
401. Finke, R. G.; Nomiya, K.; Green, C. A.; Droege, M. W. No Title // *Inorg. Synth.* – 1992. – 29. – P. 239–298.
402. Bannani, F.; Driss, H.; Thouvenot, R.; Debbabi, M. Structural Determination by X-Ray Diffraction and 183W NMR Spectroscopy of Mono Substituted Hexatungstates [(n-C₄H₉)₄N]₃MW₅O₁₉ (M = Nb, V) // *J. Chem. Crystallogr.* – 2006. – 37 (1). – P. 37–48.
403. Bouadjadja-Rohan, K.; Lancelot, C.; Fournier, M.; Bonduelle-Skrzypczak, A.; Hugon, A.; Mentré, O.; Lamonier, C. Niobium-Containing Lindqvist Isopolyanions [Nb_xW_{6-x}O₁₉]^{(2+x)-} Used as Precursors for Hydrodesulfurization Catalysts with Isomerization Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – 2015 (12). – P. 2067–2075.
404. Stein, A.; Fendorf, M.; Jarvie, T. P.; Mueller, K. T.; Benesi, A. J.; Mallouk, T. E. Salt-Gel Synthesis of Porous Transition-Metal Oxides // *Chem. Mater.* – 1995. – 7 (2). – P. 304–313.
405. Li, C. C.; Liu, S. X.; Li, S. J.; Yang, Y.; Jin, H. Y.; Ma, F. J. Assembly of Saturated Nb/W Mixed-Addendum Polyoxometalate [P₂W₁₅Nb₃O₆₂]⁹⁻ and Lanthanide Ions (Ln = Eu, Ce) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012.No. 19 – P. 3229–3234.
406. Zhang, D.; Zhang, C.; Ma, P.; Bassil, B. S.; Al-Oweini, R.; Kortz, U.; Wang, J.; Niu, J. Two New Members of the Niobium-Substituted Polytungstophosphate Family Based on Hexalacunary [H₂P₂W₁₂O₄₈]¹²⁻ Building Blocks // *Inorg. Chem. Front.* – 2015. – 2 (3). – P. 254–262.
407. Bowmann, R. G.; Molzahn, D. C.; Hartwell, G. E. No Title. Patent US 07/257, 1991.
408. López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M. Electronic Properties of Polyoxometalates: Electron and Proton Affinity of Mixed-Addenda Keggin and Wells–Dawson Anions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – 124 (42). – P. 12574–12582.
409. Satake, N.; Hirano, T.; Kamata, K.; Suzuki, K.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. Synthesis,

- Structural Characterization, and Oxidation Catalysis of a Diniobium-Substituted Silicocatungstate // *Chem. Lett.* – 2015. – 44 (7). – P. 899–901.
410. Park, D. R.; Park, S.; Bang, Y.; Song, I. K. Redox Properties and Oxidation Catalysis of Group 5 Metal (V, Nb, Ta)-Containing Keggin and Wells–Dawson Heteropolyacid (HPA) Catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2010. – 373 (1–2). – P. 201–207.
411. Cadot, E.; Béreau, V.; Sécheresse, F. Synthesis and Characterization of the Polyoxothioanion α -[PW11NbSO39]4⁻ Derived from the Keggin Structure // *Inorg. Chim. Acta* – 1995. – 239 (1–2). – P. 39–42.
412. Sures, D. J.; Molina, P. I.; Miró, P.; Zakharov, L. N.; Nyman, M. Cesium Salts of Niobotungstate Isopolyanions with Intermediate Group V-Group VI Character // *New J. Chem.* – 2016. – 40 (2).
413. Dabbabi, M.; Boyer, M.; Launay, J. P.; Jeannin, Y. Propriétés Electrochimiques de Polyanions Mixtes de Composition NbnW6-nO19(2+n)-(N=0, 1, 2, 3 et 4) // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1977. – 76 (2). – P. 153–164.
414. Droege, M. W.; Finke, R. G. A Novel Triperoxy niobium-Containing Polyoxoanion, SiW9(NbO2)3O377⁻: Synthesis, Characterization, Catalytic Allylic Epoxidations with H2O2 and Preliminary Kinetic Studies // *J. Mol. Catal.* – 1991. – 69 (3). – P. 323–338.
415. Hino, M.; Kurashige, M.; Matsushige, H.; Arata, K. A Solid Acid of Tungsta-Niobia More Active than Aluminosilicates for Decompositions of Cumene, Ethylbenzene, and Toluene // *Appl. Catal. A Gen.* – 2006. – 310. – P. 190–193.
416. Knoth, W. H.; Harlow, R. L. New Tungstophosphates: Cs6W5P2O23, Cs7W10PO36, and Cs7Na2W10P037 // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – 103 (7). – P. 1865–1867.
417. Radkov, E.; Beer, R. H. High Yield Synthesis of Mixed-Metal Keggin Polyoxoanions in Non-Aqueous Solvents: Preparation of (n-Bu4N)4[PMW11O40] (M = V, Nb, Ta) // *Polyhedron* – 1995. – 14 (15–16). – P. 2139–2143.
418. Radkov, E.; Lu, Y.-J.; Beer, R. H. A Hydrolysis-Resistant Terminal ME Bond (M = Nb; E = S, Se; M = Ta; E = S) in a Chalcogenido-Substituted Mixed-Metal Polyoxoanion // *Inorg. Chem.* – 1996. – 35 (3). – P. 551–552.
419. Sun, Z. G.; Liu, Q.; Liu, J. F. Organophosphoryl Polyoxotungstates α -[R2PW9O34]5⁻ [R = PhP(S), C6H11P(O), H2NCH(n-Pr)P(O)] // *Transit. Met. Chem.* – 2000. – 25 (4). – P. 374–376.
420. Zhang, Y.-T.; Qin, C.; Wang, X.-L.; Huang, P.; Song, B.-Q.; Shao, K.-Z.; Su, Z.-M. High-Nuclear Vanadoniobate {Nb 48 V 8 } Multiple-Strand Wheel // *Inorg. Chem.* – 2015. – 54 (23). – P. 11083–11087.

421. Massart, R.; Contant, R.; Fruchart, J. M.; Ciabrini, J. P.; Fournier, M. Phosphorus-31 NMR Studies on Molybdic and Tungstic Heteropolyanions. Correlation between Structure and Chemical Shift // *Inorg. Chem.* – 1977. – 16 (11). – P. 2916–2921.
422. Maksimovskaya, R. I. Hydrolysis of Heteropoly Acid H₃PW₁₂O₄₀ by ³¹P NMR // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1998. – 43 (12). – P. 1825–1837.
423. Contant, R.; Teze, A. A New Crown Heteropolyanion K₂₈Li₅H₇P₈W₄₈O₁₈₄.92H₂O: Synthesis, Structure, and Properties // *Inorg. Chem.* – 1985. – 24 (26). – P. 4610–4614.
424. Moura, L. C.; Eon, G.; Paul, S. Application of Solid State NMR to the Study of Heteropolyanion. INIS // *Ann. Magn. Reson.* – 2005. – 4 (3). – P. 86–92.
425. von Allmen, K.; Moré, R.; Müller, R.; Soriano-López, J.; Linden, A.; Patzke, G. R. Nickel-Containing Keggin-Type Polyoxometalates as Hydrogen Evolution Catalysts: Photochemical Structure-Activity Relationships // *Chempluschem* – 2015. – 80 (9). – P. 1389–1398.
426. Tang, Q.; Liu, S.; Liu, Y.; Li, S.; Ma, F.; Li, J.; Wang, S.; Liu, C. Assembly and Spontaneous Resolution of the Chiral Inorganic Polyoxometalates-Based Frameworks via Helical Chains Association // *Dalton Trans.* – 2013. – 42 (23). – P. 8512.
427. Kortz, U.; Al-Kassem, N. K.; Savelieff, M. G.; Al Kadi, N. A.; Sadakane, M. Synthesis and Characterization of Copper-, Zinc-, Manganese-, and Cobalt-Substituted Dimeric Heteropolyanions, [(Alpha-XW₉O₃₃)₂M₃(H₂O)₃](n-) (n = 12, X = As(III), Sb(III), M = Cu(2+), Zn(2+); n = 10, X = Se(IV), Te(IV), M = Cu(2+) and [(Alpha-AsW₉O₃₃)₂WO(H // *Inorg. Chem.* – 2001. – 40 (18). – P. 4742–4749.
428. Kandasamy, B.; Vanhaecht, S.; Nkala, F. M.; Beelen, T.; Bassil, B. S.; Parac-Vogt, T. N.; Kortz, U. Gallium(III)-Containing, Sandwich-Type Heteropolytungstates: Synthesis, Solution Characterization, and Hydrolytic Studies toward Phosphoester and Phosphoanhydride Bond Cleavage // *Inorg. Chem.* – 2016. – 55 (18). – P. 9204–9211.
429. Izarova, N. V.; Klaß, L.; de Oliveira, P.; Mbomekalle, I.-M.; Peters, V.; Haarmann, F.; Kögerler, P. Tin(II)-Functionalization of the Archetypal {P₈W₄₈} Polyoxotungstate // *Dalton Trans.* – 2015. – 44 (44). – P. 19200–19206.
430. Mitchell, S. G.; Gabb, D.; Ritchie, C.; Hazel, N.; Long, D.-L.; Cronin, L. Controlling Nucleation of the Cyclic Heteropolyanion {P₈W₄₈}: A Cobalt-Substituted Phosphotungstate Chain and Network // *CrystEngComm* – 2009. – 11 (1). – P. 36–39.
431. Mal, S. S.; Nsouli, N. H.; Dickman, M. H.; Kortz, U. Organoruthenium Derivative of the Cyclic [H₇P₈W₄₈O₁₈₄]³⁻ Anion: [{K(H₂O)}₃{Ru(p-Cymene)(H₂O)}₄P₈W₄₉O₁₈₆(H₂O)₂]²⁻ // *Dalton Trans.* – 2007. – 0 (25). – P. 2627–2630.

432. Mal, S. S.; Kortz, U. The Wheel-Shaped Cu₂₀ Tungstophosphate [Cu₂₀Cl(OH)₂₄(H₂O)₁₂(P₈W₄₈O₁₈₄)]₂₅- Ion // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2005. – 44 (24). – P. 3777–3780.
433. Chen, L.; Hu, J.; Mal, S. S.; Kortz, U.; Jaensch, H.; Mathys, G.; Richards, R. M. Heterogeneous Wheel-Shaped Cu₂₀-Polyoxotungstate [Cu₂₀Cl(OH)₂₄(H₂O)₁₂(P₈W₄₈O₁₈₄)]₂₅- Catalyst for Solvent-Free Aerobic Oxidation of n-Hexadecane // *Chem. - A Eur. J.* – 2009. – 15 (30). – P. 7490–7497.
434. Zimmermann, M.; Belai, N.; Butcher, R. J.; Pope, M. T.; Chubarova, E. V.; Dickman, M. H.; Kortz, U. New Lanthanide-Containing Polytungstates Derived from the Cyclic P₈W₄₈ Anion: {Ln₄(H₂O)₂₈[K₂CP₈W₄₈O₁₈₄(H₄W₄O₁₂)₂Ln₂(H₂O)₁₀]₁₃}_x, Ln = La, Ce, Pr, Nd † // *Inorg. Chem.* – 2007. – 46 (5). – P. 1737–1740.
435. Korenev, V. S.; Floquet, S.; Marrot, J.; Haouas, M.; Mbomekallé, I.-M.; Taulelle, F.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P.; Cadot, E. Oxothiomolybdenum Derivatives of the Superlacunary Crown Heteropolyanion {P₈W₄₈}: Structure of [K₄{Mo₄O₄S₄(H₂O)₃(OH)₂}]₂(WO₂)(P₈W₄₈O₁₈₄)]₃₀- and Studies in Solution // *Inorg. Chem.* – 2012. – 51 (4). – P. 2349–2358.
436. Watfa, N.; Floquet, S.; Terazzi, E.; Haouas, M.; Salomon, W.; Korenev, V. S.; Taulelle, F.; Guénee, L.; Hijazi, A.; Naoufal, D.; et al. Synthesis, Characterization, and Tuning of the Liquid Crystal Properties of Ionic Materials Based on the Cyclic Polyoxothiometalate [{Mo₄O₄S₄(H₂O)₃(OH)₂}]₂(P₈W₄₈O₁₈₄)]₃₆- // *Soft Matter* – 2015. – 11 (6). – P. 1087–1099.
437. Mitchell, S. G.; Streb, C.; Miras, H. N.; Boyd, T.; Long, D.-L.; Cronin, L. Face-Directed Self-Assembly of an Electronically Active Archimedean Polyoxometalate Architecture // *Nat. Chem.* – 2010. – 2 (4). – P. 308–312.
438. Müller, A.; Kögerler, P.; Dress, A. W. M. W. M. Giant Metal-Oxide-Based Spheres and Their Topology: From Pentagonal Building Blocks to Keplerates and Unusual Spin Systems // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – 222 (1). – P. 193–218.
439. Müller, A.; Serain, C. Soluble Molybdenum Blues“Des Pudels Kern” // *Acc. Chem. Res.* – 2000. – 33 (1). – P. 2–10.
440. Sanchez Sanchez, M.; Girgsdies, F.; Jastak, M.; Kube, P.; Schlögl, R.; Trunschke, A. Aiding the Self-Assembly of Supramolecular Polyoxometalates under Hydrothermal Conditions To Give Precursors of Complex Functional Oxides // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – 51 (29). – P. 7194–7197.
441. Pope, M. T.; Müller, A. Polyoxolometalate Chemistry - An Old Field with New Dimensions

- in Several Disciplines // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1991. – 30 (1). – P. 34–48.
442. Omwoma, S.; Gore, C. T.; Ji, Y.; Hu, C.; Song, Y.-F. F. *Environmentally Benign Polyoxometalate Materials*; Elsevier, 2015.; Vol. 286, pp 17–29.
443. Cronin, L.; Kogerler, P.; Muller, A. Controlling Growth of Novel Solid-State Materials via Discrete Molybdenum-Oxide-Based Building Blocks as Synthons // *J. Solid State Chem.* – 2000. – 152 (1). – P. 57–67.
444. Yamase, T. Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials // *Chem. Rev.* – 1998. – 98 (1). – P. 307–326.
445. Proust, A.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P. Functionalization of Polyoxometalates: Towards Advanced Applications in Catalysis and Materials Science // *Chem. Commun.* – 2008. – 0 (16). – P. 1837.
446. Kistler, M. L.; Bhatt, A.; Liu, G.; Casa, D.; Liu, T. A Complete Macroion–“Blackberry” Assembly–Macroion Transition with Continuously Adjustable Assembly Sizes in {Mo₁₃₂} Water/Acetone Systems // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – 129 (20). – P. 6453–6460.
447. Gao, Y.; Eghtesadi, S. A. A.; Liu, T. Chapter Two - Supramolecular Structures Formation of Polyoxometalates in Solution Driven by Counterion–Macroion Interaction. In *Polyoxometalate Chemistry*; van Eldik, R., Cronin, L. B. T.-A. in I. C., Eds.; Academic Press, 2017.; Vol. 69, pp 29–65.
448. Fan, D.; Hao, J. Phase Stability of Keplerate-Type Polyoxomolybdates Controlled by Added Cationic Surfactant // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – 333 (2). – P. 757–763.
449. Haso, F.; Wang, R.; He, J.; Luo, J.; Eghtesadi, S. A.; Peng, Z.; Liu, T. Solution Behaviour of a Polymer with Polyoxometalate Inorganic Molecular Clusters in Its Main Chain // *New J. Chem.* – 2016. – 40 (2). – P. 910–913.
450. Mallick, A.; Lai, D.; Roy, S. Autonomous Movement Induced in Chemically Powered Active Soft-Oxometalates Using Dithionite as Fuel // *New J. Chem.* – 2016. – 40 (2). – P. 1057–1062.
451. Lü, J.; Lin, J.-X.; Zhao, X.-L.; Cao, R. Photochromic Hybrid Materials of Cucurbituril and Polyoxometalates as Photocatalysts under Visible Light // *Chem. Commun.* – 2012. – 48 (5). – P. 669–671.
452. Fang, X.; Kögerler, P.; Isaacs, L.; Uchida, S.; Mizuno, N. Cucurbit[*n*]Urils–Polyoxoanion Hybrids // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – 131 (2). – P. 432–433.
453. Wu, Y.; Shi, R.; Wu, Y.-L.; Holcroft, J. M.; Liu, Z.; Frasconi, M.; Wasielewski, M. R.; Li, H.; Stoddart, J. F. Complexation of Polyoxometalates with Cyclodextrins // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – 137 (12). – P. 4111–4118.

454. Yue, L.; Wang, S.; Zhou, D.; Zhang, H.; Li, B.; Wu, L. Flexible Single-Layer Ionic Organic-Inorganic Frameworks towards Precise Nano-Size Separation // *Nat Commun* – 2016. – 7. – P. 10742.
455. Carraro, M.; Sartorel, A.; Ibrahim, M.; Nsouli, N.; Jahier, C.; Nlate, S.; Kortz, U.; Bonchio, M. Polyoxometalates as Homogeneous Oxidation Catalysts // *Innov. Catal. Org. Synth. Oxidation, Hydrog. C-X Bond Form. React.* – 2012. – P. 3–25.
456. Carraro, M.; Fiorani, G.; Mognon, L.; Caneva, F.; Gardan, M.; Maccato, C.; Bonchio, M. Hybrid Polyoxotungstates as Functional Comonomers in New Cross-Linked Catalytic Polymers for Sustainable Oxidation with Hydrogen Peroxide // *Chem. - A Eur. J.* – 2012. – 18 (41). – P. 13195–13202.
457. Nohra, B.; El Moll, H.; Rodriguez Albelo, L. M.; Mialane, P.; Marrot, J.; Mellot-Draznieks, C.; O’Keeffe, M.; Ngo Biboum, R.; Lemaire, J.; Keita, B.; et al. Polyoxometalate-Based Metal Organic Frameworks (POMOFs): Structural Trends, Energetics, and High Electrocatalytic Efficiency for Hydrogen Evolution Reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – 133 (34). – P. 13363–13374.
458. Barsukova-Stuckart, M.; Piedra-Garza, L. F.; Gautam, B.; Alfaro-Espinoza, G.; Izarova, N. V.; Banerjee, A.; Bassil, B. S.; Ullrich, M. S.; Breunig, H. J.; Silvestru, C.; et al. Synthesis and Biological Activity of Organoantimony(III)-Containing Heteropolytungstates // *Inorg. Chem.* – 2012. – 51 (21). – P. 12015–12022.
459. Stephan, H.; Kubeil, M.; Emmerling, F.; Müller, C. E. Polyoxometalates as Versatile Enzyme Inhibitors // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013.No. 10–11 – P. 1585–1594.
460. Lee, S. Y.; Fiene, A.; Li, W.; Hanck, T.; Brylev, K. A.; Fedorov, V. E.; Lecka, J.; Haider, A.; Pietzsch, H. J.; Zimmermann, H.; et al. Polyoxometalates - Potent and Selective Ecto-Nucleotidase Inhibitors // *Biochem. Pharmacol.* – 2015.
461. Charron, G.; Giusti, A.; Mazerat, S.; Mialane, P.; Gloter, A.; Miserque, F.; Keita, B.; Nadjo, L.; Filoramo, A.; Rivière, E.; et al. Assembly of a Magnetic Polyoxometalate on SWNTs // *Nanoscale* – 2010. – 2 (1). – P. 139–144.
462. Symes, M. D.; Cronin, L. Decoupling Hydrogen and Oxygen Evolution during Electrolytic Water Splitting Using an Electron-Coupled-Proton Buffer // *Nat. Chem.* – 2013. – 5 (5). – P. 403–409.
463. Kopilevich, S.; Gil, A.; Garcia-Ratés, M.; Bonet-Ávalos, J.; Bo, C.; Müller, A.; Weinstock, I. A. Catalysis in a Porous Molecular Capsule: Activation by Regulated Access to Sixty Metal Centers Spanning a Truncated Icosahedron // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012.
464. Müller, A.; Gouzerh, P. Capsules with Highly Active Pores and Interiors: Versatile Platforms

- at the Nanoscale // *Chem. - A Eur. J.* – 2014. – 20 (17). – P. 4862–4873.
465. Lemonnier, J.-F.; Duval, S.; Floquet, S.; Cadot, E. A Decade of Oxothiomolybdenum Wheels: Synthesis, Behavior in Solution, and Electrocatalytic Properties // *Isr. J. Chem.* – 2011. – 51 (2). – P. 290–302.
466. Cadot, E.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P.; Simonnet-Jégat, C.; Floquet, S.; Sécheresse, F. A Building Block Strategy to Access Sulfur-Functionalized Polyoxometalate Based Systems Using {Mo₂S₂O₂} and {Mo₃S₄} as Constitutional Units, Linkers or Templates // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – 41 (22). – P. 7335.
467. Marrot, J.; Pilette, M. A.; Haouas, M.; Floquet, S.; Taulelle, F.; López, X.; Poblet, J. M.; Cadot, E. Polyoxometalates Paneling through {Mo₂O₂S₂} Coordination: Cation-Directed Conformations and Chemistry of a Supramolecular Hexameric Scaffold // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – 134 (3). – P. 1724–1737.
468. Korenev, V. S.; Boulay, A. G.; Dolbecq, A.; Sokolov, M. N.; Hijazi, A.; Floquet, S.; Fedin, V. P.; Cadot, E. A New Oxomolybdate Component Extracted from the “Virtual Dynamic Library” Yielding the Macrocyclic Anion [(Mo^{VI}₈O₂₈)₄(Mo^V₂O₂S₂)₄]²⁴⁻ // *Inorg. Chem.* – 2010. – 49 (21). – P. 9740–9742.
469. Bannani, F.; Floquet, S.; Leclerc-Laronze, N.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Marrot, J.; Kögerler, P.; Cadot, E. Cubic Box versus Spheroidal Capsule Built from Defect and Intact Pentagonal Units // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – 134 (47). – P. 19342–19345.
470. Wang, L.; Li, W.; Wu, L.; Dong, X.; Hu, H.; Xue, G. A New Polyanion with Dawson-like Constitution: [H₂SeW₁₈O₆₀]₆ – // *Inorg. Chem. Commun.* – 2013. – 35. – P. 122–125.
471. Kalinina, I. V.; Peresyphkina, E. V.; Izarova, N. V.; Nkala, F. M.; Kortz, U.; Kompankov, N. B.; Moroz, N. K.; Sokolov, M. N. Cyclic Tungstoselenites Based on {Se₂W₁₂} Units // *Inorg. Chem.* – 2014. – 53 (4). – P. 2076–2082.
472. Cameron, J. M.; Gao, J.; Long, D.-L.; Cronin, L. Self-Assembly and Structural Transformations of High-Nuclearity Palladium-Rich Polyoxometalates // *Inorg. Chem. Front.* – 2014. – 1 (2). – P. 178–185.
473. Yan, J.; Gao, J.; Long, D.-L.; Miras, H. N.; Cronin, L. Self-Assembly of a Nanosized, Saddle-Shaped, Solution-Stable Polyoxometalate Anion Built from Pentagonal Building Blocks: [H₃₄W₁₁₉Se₈Fe₂O₄₂₀]⁵⁴⁻ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – 132 (33). – P. 11410–11411.
474. Chen, W.-C.; Li, H.-L.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Su, Z.-M.; Wang, E.-B. Assembly of Cerium(III)-Stabilized Polyoxotungstate Nanoclusters with SeO₃²⁻/TeO₃²⁻ Templates: From Single Polyoxoanions to Inorganic Hollow Spheres in Dilute Solution // *Chem. - A Eur. J.* – 2013. – 19 (33). – P. 11007–11015.

475. Chen, W.-C.; Yan, L.-K.; Wu, C.-X.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Su, Z.-M.; Wang, E.-B. Assembly of Keggin-/Dawson-Type Polyoxotungstate Clusters with Different Metal Units and SeO_3^{2-} Heteroanion Templates // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – 14 (10). – P. 5099–5110.
476. Moussawi, M. A.; Floquet, S.; Abramov, P. A.; Vicent, C.; Haouas, M.; Cadot, E. PH- Controlled One Pot Syntheses of Giant $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ -Containing Seleno-Tungstate Architectures // *Inorg. Chem.* – 2018. – 57 (1). – P. 56–63.
477. Dolbecq, A.; du Peloux, C.; Auberty, A.-L.; Mason, S. A.; Barboux, P.; Marrot, J.; Cadot, E.; Sécheresse, F. Synthesis, X-Ray and Neutron Diffraction Characterization, and Ionic Conduction Properties of a New Oxothiomolybdate $\text{Li}_3[\text{Mo}_8\text{S}_8\text{O}_8(\text{OH})_8\{\text{HWO}_5(\text{H}_2\text{O})\}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ // *Chem. - A Eur. J.* – 2002. – 8 (2). – P. 349–356.
478. Izarova, N. V.; Santiago-Schübel, B.; Willbold, S.; Heß, V.; Kögerler, P. Classical/Non-Classical Polyoxometalate Hybrids // *Chem. - A Eur. J.* – 2016. – 22 (45). – P. 16052–16056.
479. Godin, B.; Chen, Y.-G.; Vaissermann, J.; Ruhlmann, L.; Verdaguer, M.; Gouzerh, P. Coordination Chemistry of the Hexavacant Tungstophosphate $[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ with Fe^{III} Ions: Towards Original Structures of Increasing Size and Complexity // *Angew. Chemie* – 2005. – 117 (20). – P. 3132–3135.
480. Godin, B.; Vaissermann, J.; Herson, P.; Ruhlmann, L.; Verdaguer, M.; Gouzerh, P. Coordination Chemistry of the Hexavacant Tungstophosphate $[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$: Synthesis and Characterization of Iron(III) Complexes Derived from the Unprecedented $\{\text{P}_2\text{W}_{14}\text{O}_{54}\}$ Fragment // *Chem. Commun.* – 2005.No. 45 – P. 5624.
481. Marrot, J.; Pilette, M. A.; Sécheresse, F.; Cadot, E. A Monovacant Heteropolytungstate Thioderivative: Synthesis and Characterization of $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2(\text{H}_4\text{Mo}_4\text{S}_4\text{O}_6)]^{10-}$ and Related Isomers // *Inorg. Chem.* – 2003. – 42 (11). – P. 3609–3615.
482. Pilette, M.-A.; Floquet, S.; Marrot, J.; Cadot, E. Synthesis, Structure, and Behavior in Solution of the Dawson Thio Derivative $[(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2(\text{H}_4\text{Mo}_4\text{S}_4\text{O}_6)]^{16-}$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – 2011 (23). – P. 3523–3528.
483. Zang, H.-Y.; Chen, J.-J.; Long, D.-L.; Cronin, L.; Miras, H. N. Assembly of Inorganic $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2]^{2+}$ Panels Connected by Selenite Anions to Nanoscale Chalcogenide-polyoxometalate Clusters // *Chem. Sci.* – 2016. – 7 (6). – P. 3798–3804.
484. Zang, H. Y.; Chen, J. J.; Long, D. L.; Cronin, L.; Miras, H. N. Assembly of Thiometalate-Based $\{\text{Mo}_{16}\}$ and $\{\text{Mo}_{36}\}$ Composite Clusters Combining $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ Cations and Selenite Anions // *Adv. Mater.* – 2013. – 25 (43). – P. 6245–6249.
485. Gao, J.; Yan, J.; Beeg, S.; Long, D.-L.; Cronin, L. Assembly of Molecular “Layered”

- Heteropolyoxometalate Architectures // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – 51 (14). – P. 3373–3376.
486. Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices(Nobel Lecture) // *Angew. Chemie Int. Ed. English* – 1988. – 27 (1). – P. 89–112.
487. Hao, C.; Liu, Y.; Chen, X.; Li, J.; Zhang, M.; Zhao, Y.; Wang, Z. Bioinspired Interfacial Materials with Enhanced Drop Mobility: From Fundamentals to Multifunctional Applications // *Small* – 2016. – 12 (14). – P. 1825–1839.
488. Ding, Y.; Yu, G. A Bio-Inspired, Heavy-Metal-Free, Dual-Electrolyte Liquid Battery towards Sustainable Energy Storage // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2016. – 55 (15). – P. 4772–4776.
489. Click, K. A.; Beauchamp, D. R.; Huang, Z.; Chen, W.; Wu, Y. Membrane-Inspired Acidically Stable Dye-Sensitized Photocathode for Solar Fuel Production // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – 138 (4). – P. 1174–1179.
490. Webber, M. J.; Appel, E. A.; Meijer, E. W.; Langer, R. Supramolecular Biomaterials // *Nat. Mater.* – 2016. – 15 (1). – P. 13–26.
491. Langer, R.; Tirrell, D. A. Designing Materials for Biology and Medicine // *Nature* – 2004. – 428 (6982). – P. 487–492.
492. Whitesides, G. M.; Kriebel, J. K.; Mayers, B. T. Self-Assembly and Nanostructured Materials. In *Nanoscale Assembly*; Springer US: Boston, MA, 2005.; pp 217–239.
493. Suh, J. Synthetic Artificial Peptidases and Nucleases Using Macromolecular Catalytic Systems // *Acc. Chem. Res.* – 2003. – 36 (7). – P. 562–570.
494. Moon, S.-J.; Jeon, J. W.; Kim, H.; Suh, M. P.; Suh, J. Artificial Trinuclear Metallopeptidase Synthesized by Cross-Linkage of a Molecular Bowl with a Polystyrene Derivative // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – 122 (32). – P. 7742–7749.
495. Kennan, A. J.; Whitlock, H. W. Host-Catalyzed Isoxazole Ring Opening: A Rationally Designed Artificial Enzyme // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – 118 (12). – P. 3027–3028.
496. Kim, J. H.; Nam, D. H.; Park, C. B. Nanobiocatalytic Assemblies for Artificial Photosynthesis // *Curr. Opin. Biotechnol.* – 2014. – 28. – P. 1–9.
497. Maciá-Agulló, J. A.; Corma, A.; Garcia, H. Photobiocatalysis: The Power of Combining Photocatalysis and Enzymes // *Chem. - A Eur. J.* – 2015. – 21 (31). – P. 10940–10959.
498. Raymo, F. M.; Fraser Stoddart, J. Self-Assembling Wholly Synthetic Systems // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 1996. – 1 (1). – P. 116–126.
499. Tiekink, E. R. T. Supramolecular Assembly Based on “Emerging” Intermolecular Interactions of Particular Interest to Coordination Chemists // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – 345. – P. 209–

500. Amabilino, D. B.; Smith, D. K.; Steed, J. W. Supramolecular Materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – 46 (9). – P. 2404–2420.
501. Eisenberg, D.; McLachlan, A. D. Solvation Energy in Protein Folding and Binding // *Nature* – 1986. – 319 (6050). – P. 199–203.
502. Lazaridis, T. Solvent Size vs Cohesive Energy as the Origin of Hydrophobicity // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – 34 (12). – P. 931–937.
503. Diederich, F. Complexation of Neutral Molecules by Cyclophane Hosts // *Angew. Chemie Int. Ed. English* – 1988. – 27 (3). – P. 362–386.
504. Blokzijl, W.; Engberts, J. B. F. N. Hydrophobic Effects. Opinions and Facts // *Angew. Chemie Int. Ed. English* – 1993. – 32 (11). – P. 1545–1579.
505. Sergent, M.; Perrin, C.; Ihmaine, S.; Perrin, A.; Ben Yaich, H.; Pena, O.; Chevrel, R.; Gougeon, P.; Potel, M. Matériaux à Clusters En Chimie Du Solide // *J. Chim. Phys.* – 1991. – 88. – P. 2123–2142.
506. Long, J. R.; McCarty, L. S.; Holm, R. H. A Solid-State Route to Molecular Clusters: Access to the Solution Chemistry of $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ (Q = S, Se) Core-Containing Clusters via Dimensional Reduction // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – 118 (19). – P. 4603–4616.
507. Gabriel, J.-C. P.; Boubekeur, K.; Uriel, S.; Batail, P. Chemistry of Hexanuclear Rhenium Chalcohalide Clusters // *Chem. Rev.* – 2001. – 101 (7). – P. 2037–2066.
508. Garreau, A.; Massuyeau, F.; Cordier, S.; Molard, Y.; Gautron, E.; Bertoncini, P.; Faulques, E.; Wery, J.; Humbert, B.; Bulou, A.; et al. Color Control in Coaxial Two-Luminophore Nanowires // *ACS Nano* – 2013. – 7 (4). – P. 2977–2987.
509. Cîrcu, V.; Molard, Y.; Amela-Cortes, M.; Bentaleb, A.; Barois, P.; Dorcet, V.; Cordier, S. From Mesomorphic Phosphine Oxide to Clustomesogens Containing Molybdenum and Tungsten Octahedral Cluster Cores // *Angew. Chemie* – 2015. – 127 (37). – P. 11071–11075.
510. Feliz, M.; Puche, M.; Atienzar, P.; Concepción, P.; Cordier, S.; Molard, Y. In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water // *ChemSusChem* – 2016. – 9 (15). – P. 1963–1971.
511. Molard, Y. Clustomesogens: Liquid Crystalline Hybrid Nanomaterials Containing Functional Metal Nanoclusters // *Acc. Chem. Res.* – 2016. – 49 (8). – P. 1514–1523.
512. Neaime, C.; Amela-Cortes, M.; Grasset, F.; Molard, Y.; Cordier, S.; Dierre, B.; Mortier, M.; Takei, T.; Takahashi, K.; Haneda, H.; et al. Time-Gated Luminescence Bioimaging with New Luminescent Nanocolloids Based on $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$ Metal Atom Clusters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – 18 (43). – P. 30166–30173.

513. Solovieva, A. O.; Vorotnikov, Y. A.; Trifonova, K. E.; Efremova, O. A.; Krasilnikova, A. A.; Brylev, K. A.; Vorontsova, E. V.; Avrorov, P. A.; Shestopalova, L. V.; Poveshchenko, A. F.; et al. Cellular Internalisation, Bioimaging and Dark and Photodynamic Cytotoxicity of Silica Nanoparticles Doped by $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ Metal Clusters // *J. Mater. Chem. B* – 2016. – 4 (28). – P. 4839–4846.
514. Chen, Y.; Liu, Y. Cyclodextrin-Based Bioactive Supramolecular Assemblies // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – 39 (2). – P. 495–505.
515. Davis, M. E.; Brewster, M. E. Cyclodextrin-Based Pharmaceuticals: Past, Present and Future // *Nat. Rev. Drug Discov.* – 2004. – 3 (12). – P. 1023–1035.
516. Arima, H.; Motoyama, K.; Higashi, T. Potential Therapeutic Application of Dendrimer/Cyclodextrin Conjugates with Targeting Ligands as Advanced Carriers for Gene and Oligonucleotide Drugs // *Ther. Deliv.* – 2017. – 8 (4). – P. 215–232.
517. Wenz, G. Cyclodextrins as Building Blocks for Supramolecular Structures and Functional Units // *Angew. Chemie Int. Ed. English* – 1994. – 33 (8). – P. 803–822.
518. Wenz, G.; Han, B.-H.; Müller, A. Cyclodextrin Rotaxanes and Polyrotaxanes // *Chem. Rev.* – 2006. – 106 (3). – P. 782–817.
519. Hapiot, F.; Tilloy, S.; Monflier, E. Cyclodextrins as Supramolecular Hosts for Organometallic Complexes // *Chem. Rev.* – 2006. – 106 (3). – P. 767–781.
520. Viswanathan, B.; Barden, C. J.; Ban, F.; Boyd, R. J. Calibration of a Computational Scheme for Solvation: Group I and II Metal Ions Bound to Water, Formaldehyde and Ammonia // *Mol. Phys.* – 2005. – 103 (2–3). – P. 337–344.
521. Assaf, K. I.; Ural, M. S.; Pan, F.; Georgiev, T.; Simova, S.; Rissanen, K.; Gabel, D.; Nau, W. M. Water Structure Recovery in Chaotropic Anion Recognition: High-Affinity Binding of Dodecaborate Clusters to γ -Cyclodextrin // *Angew. Chemie* – 2015. – 127 (23). – P. 6956–6960.
522. Moussawi, M. A.; Leclerc-Laronze, N.; Floquet, S.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Cordier, S.; Ponchel, A.; Monflier, E.; Bricout, H.; Landy, D.; et al. Polyoxometalate, Cationic Cluster, and γ -Cyclodextrin: From Primary Interactions to Supramolecular Hybrid Materials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – 139 (36). – P. 12793–12803.
523. Abramov, P. A.; Ivanov, A. A.; Shestopalov, M. A.; Moussawi, M. A.; Cadot, E.; Floquet, S.; Haouas, M.; Sokolov, M. N. Supramolecular Adduct of γ -Cyclodextrin and $\{Re_6Q_8\}(H_2O)_6\}^{2+}$ (Q=S, Se) // *J. Clust. Sci.* – 2018. – 29 (1). – P. 9–13.
524. Tourné, G. F.; Tourné, C. M.; Schouten, A.; IUCr. Plomb(II)-Undecatungstogallate(III)(7-) de Potassium Hexadécahydraté // *Acta Cryst. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1982.

- 38 (5). – P. 1414–1418.
525. Yoshida, A.; Nakagawa, Y.; Uehara, K.; Hikichi, S.; Mizuno, N. Inorganic Cryptand: Size-Selective Strong Metallic Cation Encapsulation by a Disilicoicosatungstate (Si_2W_{20}) Polyoxometalate // *Angew. Chemie* – 2009. – 121 (38). – P. 7189–7192.
526. Zhang, J.; Lan, Q.; Zhang, Z.-M.; Liu, Z.-J.; Liang, Y.; Wang, E. Crown Inorganic–Organic Hybrid Composed of Copper-Amino Acid Rings and the Classical Keggin Polyoxoanions // *J. Clust. Sci.* – 2014. – 25 (1). – P. 253–259.
527. Xu, X.; Gao, X.; Cui, Z.; Liu, X.; Zhang, X. Loading of PPy on the Surface of Transition Metal Coordination Polymer Modified Polyoxometalate (**TMCP/POM**): A Feasible Strategy to Obtain Visible Light Active and High Quantum Yields POM Based Photocatalyst // *Dalton Trans.* – 2014. – 43 (35). – P. 13424–13433.
528. Iturrospe, A.; San Felices, L.; Reinoso, S.; Artetxe, B.; Lezama, L.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. Reversible Dehydration in Polyoxometalate-Based Hybrid Compounds: A Study of Single-Crystal to Single-Crystal Transformations in Keggin-Type Germanotungstates Decorated with Copper(II) Complexes of Tetradentate N-Donor Ligands // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – 14 (5). – P. 2318–2328.
529. Jin, H.; Wang, X.; Qi, Y.; Wang, E. Hybrid Organic–inorganic Assemblies Built up from Saturated Heteropolyoxoanions and Copper Coordination Polymers with Mixed 4,4'-Bipyridine and 2,2'-Bipyridine Ligands // *Inorg. Chim. Acta* – 2007. – 360 (10). – P. 3347–3353.
530. Sun, X.; You, W.; Cheng, H.; Zhang, F.; Meng, B.; Zhang, L. A New Host 3D Copper(I/II)-Pyrazinecarboxylate Framework Intercalated with Keggin Polyoxotungstates // *Inorg. Chim. Acta* – 2011. – 373 (1). – P. 137–141.
531. Lisnard, L.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Marrot, J.; Sécheresse, F. Hydrothermal Syntheses and Characterizations of 0D to 3D Polyoxotungstates Linked by Copper Ions // *Inorg. Chim. Acta* – 2004. – 357 (3). – P. 845–852.
532. Zhang, L.-Z.; Gu, W.; Dong, Z.; Liu, X.; Li, B.; Liu, M.-L. Syntheses, Structures and Properties of a Series of Photochromic Hybrids Based on Keggin Tungstophosphates // *J. Solid State Chem.* – 2009. – 182 (5). – P. 1040–1044.
533. Wang, J. P.; Niu, H. Y.; Niu, J. Y. Preparation, Crystal Structure, and Characterization of an Inorganic–Organic Hybrid Polyoxoniobate $[\text{Cu}(\text{En})(2)](3)[\text{Cu}(\text{En})(2)(\text{H}_2\text{O})](1.5)[\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\text{H}_{14.5}]_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ // *J. Chem. Sci.* – 2008. – 120 (3). – P. 309–313.
534. Udalova, L. I.; Adonin, S. A.; Abramov, P. A.; Korolkov, I. V.; Yunoshev, A. S.; Plyusnin, P.

- E.; Sokolov, M. N. Complexes of Non-Lacunary Keggin- and Dawson-Type Polyoxometalates with Pb(II): Formation of 1D Coordination Polymers with Different Bonding Modes // *New J. Chem.* – 2016. – 40 (12). – P. 9981–9985.
535. Krautscheid, H.; Vielsack, F.; Klaassen, N. Polymere Iodoplumbate - Synthese Und Kristallstrukturen von $(\text{Pr}_3\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NPr}_3)[\text{Pb}_6\text{I}_{14}(\text{Dmf})_2] \cdot 4\text{DMF}$, $(\text{Pr}_3\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NPr}_3)[\text{Pb}(\text{Dmf})_6][\text{Pb}_5\text{I}_{14}] \cdot \text{DMF}$ Und $(\text{Me}_3\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NMe}_3)_2[\text{Pb}_2\text{I}_7]\text{I}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – 624 (5). – P. 807–812.
536. Hu, M.; Chen, S.-C.; Zhang, Z.-H.; Wang, L.; Sun, F.-A.; Cui, A.-J.; He, M.-Y.; Chen, Q. Syntheses, Crystal Structures, and Properties of Lead(II), -Zinc(II), and Manganese(II) Complexes Constructed from 2, 3, 5, 6-Tetraiodo-1, 4-Benzenedicarboxylic Acid // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – 638 (14). – P. 2329–2334.
537. Matsumoto, K.; Sekine, N.; Arimura, K.; Ohba, M.; Sakiyama, H.; Okawa, H. μ -Acetato-Di- μ -Phenolato-Metal(II)Cobalt(II) (Metal = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Complexes with Low-Spin Co(II): Synthesis, Structures, and Magnetism // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2004. – 77 (7). – P. 1343–1351.
538. Persson, I.; Lyczko, K.; Lundberg, D.; Eriksson, L.; Płaczek, A. Coordination Chemistry Study of Hydrated and Solvated Lead(II) Ions in Solution and Solid State // *Inorg. Chem.* – 2011. – 50 (3). – P. 1058–1072.
539. Harrowfield, J. M.; Skelton, B. W.; White, A. H. Lewis-Base Adducts of Lead(II) Complexes. Part 6. X-Ray Structural Characterisation of Adducts of Lead(II) Bis(Perchlorate) with Dimethyl Sulfoxide // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1993. – 0 (13). – P. 2011–2016.
540. Vijayan, M.; Viswamitra, M. A. The Crystal and Molecular Structure of Lead Hexa-Antipyrine Perchlorate // *Acta Cryst.* – 1966. – 21 (4). – P. 522–532.
541. Bensch, W.; Günter, J. R. The Crystal Structure of Lead(II) Malonate // *Z. Krist. - Cryst. Mater.* – 1987. – 178 (1–4). – P. 257–262.
542. Knichal, J. V.; Gee, W. J.; Burrows, A. D.; Raithby, P. R.; Wilson, C. C. Role of Ethynyl-Derived Weak Hydrogen-Bond Interactions in the Supramolecular Structures of 1D, 2D, and 3D Coordination Polymers Containing 5-Ethynyl-1,3-Benzenedicarboxylate // *Cryst. Growth Des.* – 2015. – 15 (1). – P. 465–474.
543. Das, S.; Kim, H.; Kim, K. Metathesis in Single Crystal: Complete and Reversible Exchange of Metal Ions Constituting the Frameworks of Metal–Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – 131 (11). – P. 3814–3815.
544. Paluchowska, B.; Maurin, J. K.; Leciejewicz, J. The Crystal and Molecular Structures of Pb(II) Complexes with Furan-2-Carboxylate and Furan-3-Carboxylate Ligands // *J. Coord.*

- Chem.* – 2002. – 55 (7). – P. 771–779.
545. Burford, N.; Eelman, M. D.; LeBlanc, W. G.; Cameron, T. S.; Robertson, K. N. Definitive Identification of Lead(II)-Amino Acid Adducts and the Solid State Structure of a Lead–valine Complex // *Chem. Commun.* – 2004. – 0 (3). – P. 332–333.
546. Saunders, C. D. L.; Longobardi, L. E.; Burford, N.; Lumsden, M. D.; Werner-Zwanziger, U.; Chen, B.; McDonald, R. Comprehensive Chemical Characterization of Complexes Involving Lead-Amino Acid Interactions // *Inorg. Chem.* – 2011. – 50 (7). – P. 2799–2810.
547. Villanneau, R.; Proust, A.; Robert, F.; Gouzerh, P. Co-Ordination Chemistry of Lacunary Lindqvist-Type Polyoxometalates: Cubic vs. Square-Antiprismatic Co-Ordination // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1999. – 4 (3). – P. 421–426.
548. Bustos, C.; Carey, D. M.-L.; Boubekeur, K.; Thouvenot, R.; Proust, A.; Gouzerh, P. Aryldiazenido Derivatives: A New Entry to the Functionalization of Keggin Polyoxometalates // *Inorg. Chim. Acta* – 2010. – 363 (15). – P. 4262–4268.
549. Ni, L.; Patzke, G. R. 1D- and 2D-Architectures via Self-Assembly of the Novel Sandwich-Type Polyoxometalate $[Zn_2Sb_2(B-\alpha-ZnW_9O_{34})_2]_{14-}$ // *CrystEngComm* – 2012. – 14 (20). – P. 6778–6782.
550. Assran, A. S.; Izarova, N. V.; Banerjee, A.; Rabie, U. M.; Abou-El-Wafa, M. H. M.; Kortz, U. The Antimony(III)-Bridged Heteropolyanion Sandwich Dimers $[SbIII_3(A-\alpha-XW_9O_{34})_2]_{11-}$ (X = SiIV, GeIV) and C-Shaped Double-Sandwich $[SbIII_6O_2(PW_6O_{26})(A-\alpha-PW_9O_{34})_2]_{15-}$ // *Dalton Trans.* – 2012. – 41 (33). – P. 9914.
551. Liu, J.; Liu, S.; Qu, L.; Pope, M. T.; Rong, C. Derivatives of the 21-Tungsto-9-Antimonate Heteropolyanion. Part 1. Inclusion of Lanthanide Cations // *Transit. Met. Chem.* – 1992. – 17 (4). – P. 311–313.
552. Michelon, M.; Hervé, G.; Leyrie, M. Synthesis and Chemical Behavior of the Inorganic Cryptates $(MSb_9W_{21}O_{86})(19-n)-$ Mn⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1980. – 42 (11). – P. 1583–1586.
553. Hu, X.-X.; Xu, J.-Q.; Cui, X.-B.; Song, J.-F.; Wang, T.-G. A Novel One-Dimensional Framework Material Constructed from Antimony-Substituted Polyoxovanadium Clusters: $[(C_2N_2H_{10})_2\beta-\{SbIII_8VIV_{14}O_{42}(H_2O)\}](C_2N_2H_8)\cdot 4H_2O$ // *Inorg. Chem. Commun.* – 2004. – 7 (2). – P. 264–267.
554. Xiao, L.-N.; Peng, Y.; Wang, Y.; Xu, J.-N.; Gao, Z.-M.; Liu, Y.-B.; Zheng, D.-F.; Cui, X.-B.; Xu, J.-Q. Four New Compounds Constructed from Bis-Antimony-Capped Keggin Polyoxoanions $\{PMo_{12}Sb_2O_{40}\}$ and Different Coordination Fragments // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – 2011 (12). – P. 1997–2005.

555. Tucher, J.; Nye, L. C.; Ivanovic-Burmazovic, I.; Notarnicola, A.; Streb, C. Chemical and Photochemical Functionality of the First Molecular Bismuth Vanadium Oxide // *Chem. - A Eur. J.* – 2012. – 18 (35). – P. 10949–10953.
556. Adonin, S. A.; Peresyphkina, E. V.; Sokolov, M. N.; Korolkov, I. V.; Fedin, V. P. Polyoxomolybdate-Supported Bismuth Trihalides $[Mo_8O_{26}(BiX_3)_2]_4^-$ (X = Cl, Br, I): Syntheses and Study of Polymorphism // *Inorg. Chem.* – 2014. – 53 (13). – P. 6886–6892.
557. Hanaya, T.; Suzuki, K.; Sato, R.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. Creation of Bismuth–tungsten Oxide Nanoclusters Using Lacunary Polyoxometalates // *Dalton Trans.* – 2017. – 46 (23). – P. 7384–7387.
558. Mukhacheva, A. A.; Adonin, S. A.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N. Different Behavior of Bi^{3+} to $[XW_{12}O_{40}]_n^-$ (X = P, Si; n = 3, 4) // *Polyhedron* – 2018. – 141. – P. 393–397.
559. Frank, W.; Reiss, G. J.; Schneider, J. The Nonaaquabismuth(III) Cation // *Angew. Chemie Int. Ed. English* – 1995. – 34 (21). – P. 2416–2417.
560. Näslund, J.; Persson, I.; Sandström, M. Solvation of the Bismuth(III) Ion by Water, Dimethyl Sulfoxide, N,N'-Dimethylpropyleneurea, and N,N-Dimethylthioformamide. An EXAFS, Large-Angle X-Ray Scattering, and Crystallographic Structural Study // *Inorg. Chem.* – 2000. – 39 (18). – P. 4012–4021.
561. Sokolov, M. N.; Mitkina, T. V.; Gerasko, O. A.; Fedin, V. P.; Virovets, A. V.; Llusar, R. Coordination of Bismuth(III) to Cucurbit[8]Urils. Preparation and X-Ray Structure of $[Bi(NO_3)(H_2O)_5]_2(Q_8)[Bi(NO_3)_3(H_2O)_4]_2[Bi(NO_3)_5]_2 \cdot Q_8 \cdot 19H_2O$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2003. – 629 (14). – P. 2440–2442.
562. Liu, D.-D.; Chen, Y.-G. Coordination Polymers of Lanthanide Elements and Metatungstate: Syntheses, Structure and Magnetic Property // *Inorg. Chim. Acta* – 2013. – 401. – P. 70–75.
563. Niu, J.; Zhao, J.; Wang, J.; Ma, P. Synthesis, Property and Crystal Structure of a Novel Two-Dimensional Network Organic–inorganic Hybrid Compound Based on the Neodymium(III) Center and Keggin-Type Heteropolyanion of $[\alpha-BW_{12}O_{40}]_5^-$ // *J. Mol. Struct.* – 2004. – 699 (1–3). – P. 85–92.
564. Meng, B.; You, W.; Sun, X.; Zhang, F.; Liu, M. A Hydrotalcite-like Ce(III) Coordination Polymer Pillared by Keggin Anions: Synthesis, Single Crystal Structure and Photocatalysis // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – 14 (1). – P. 35–37.
565. Niu, J.-Y.; Wei, M.-L.; Wang, J.-P.; Dang, D.-B. Synthesis and Crystal Structure of 1D Polyoxometalate-Based Composite Compound, $[Gd(NMP)_6](PMo_{12}O_{40})_n$ (NMP=N-Methyl-2-Pyrrolidone) // *J. Mol. Struct.* – 2003. – 655 (1). – P. 171–178.
566. Liu, D.-D.; Chen, Y.-G.; Zhang, C.-J.; Meng, H.-X.; Zhang, Z.-C.; Zhang, C.-X. Effect of

- Ring Coordination of Pyridine-3,5-Dicarboxylate and Metatungstate to Ln Ions on Metatungstate Structure: Synthesis, Structure and Optical Property of Four New Compounds // *J. Solid State Chem.* – 2011. – 184 (6). – P. 1355–1360.
567. Uchida, S.; Mizuno, N. Unique Guest-Inclusion Properties of a Breathing Ionic Crystal of $K_3[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3][\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot 16 H_2O$ // *Chem. - A Eur. J.* – 2003. – 9 (23). – P. 5850–5857.
568. Tagami, H.; Uchida, S.; Mizuno, N. Size-Selective Sorption of Small Organic Molecules in One-Dimensional Channels of an Ionic Crystalline Organic-Inorganic Hybrid Compound Stabilized by π - π Interactions // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2009. – 48 (33). – P. 6160–6164.
569. Saha, S.; Jana, P. P.; Gómez-García, C. J.; Harms, K.; Nayek, H. P. Co-Crystallization of Keggin Type Polyoxometalates $[HL]_3[PW_{12}O_{40}]$ and $[Ln(DMF)_8][PW_{12}O_{40}]$ (Ln = La, Dy, Yb) (L = N-(2-Hydroxyphenyl)-3-Methoxy-Salicylideneamine): Syntheses, Structures and Magnetic Properties // *Polyhedron* – 2016. – 104 (May). – P. 58–62.
570. Gumbris, E. G.; Peresyphkina, E. V.; Virovets, A. V.; Cherkasova, T. G. Syntheses and Crystal Structures of $[Bi(DMSO)_8][Fe(NCS)_6]$ and $[Al(DMSO)_6][Al(NCS)_6]$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2012. – 57 (3). – P. 337–342.
571. Bowmaker, G. A.; Harrowfield, J. M.; Junk, P. C.; Skelton, B. W.; White, A. H. Syntheses, Structures and Vibrational Spectra of Some Dimethyl Sulfoxide Solvates of Bismuth(III) Bromide and Iodide // *Aust. J. Chem.* – 1998. – 51 (4). – P. 285–292.
572. Carmalt, C. J.; Farrugia, L. J.; Norman, N. C. Structural Studies on Some Iodoantimonate and Iodobismuthate Anions // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1995. – 621 (1). – P. 47–56.
573. Breeze, S. R.; Chen, L.; Wang, S. Cation–anion Interactions Involving Hydrogen Bonds. Syntheses, Structures and Spectroscopic Studies of $[H_2Dam][Bi^{III}Ph(O_2CCF_3)_4]$, $[Hpy]_2[Bi^{III}Ph(O_2CCF_3)_4]$ and $[H_2Dam][Bi^{III}(O_2CCF_3)_5]$ (Dam = Diamine, Py = Pyridine) // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* – 1994. – 0 (17). – P. 2545–2557.
574. McAuliffe, C. A. *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology.*, 2nd ed.; McCleverty, J. A., Meyer, T. J., Eds.; Elsevier Science, 2003.
575. Asato, E.; Driessen, W. L.; De Graaff, R. A. G.; Hulsbergen, F. B.; Reedijk, J. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Bismuth Citrate Compounds. 1. Crystal Structures of $K_{5-x}(NH_4)_x[Bi_2(Cit)_2(Hcit)](H_2O)_y$ ($x = 0.25$, $y = 13$) and $(NH_4)_8[Bi_2(Cit)_2(Hcit)_2(H_2O)_4](H_2O)_2$ // *Inorg. Chem.* – 1991. – 30 (22). – P. 4210–4218.
576. Lazarini, F. Redetermination of the Structure of Bismuth(III) Nitrate Pentahydrate, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ // *Acta Cryst. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 1985. – 41 (8). – P. 1144–1145.

577. Stålhandske, C.-I.; Kjekshus, A.; Svensson, S.; Holme, T.; Lindberg, A. A.; Jansen, G.; Lamm, B.; Samuelsson, B. The Crystal Structure of Bismuth(III) Formate. // *Acta Chem. Scand.* – 1969. – 23. – P. 1525–1533.
578. Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. From Serendipity to Design of Polyoxometalates at the Nanoscale, Aesthetic Beauty and Applications // *Adv. Catal.* – 1996. – 41. – P. 113–252.
579. Udalova, L. I.; Adonin, S. A.; Abramov, P. A.; Korolkov, I. V.; Sokolov, M. N. Zn-Containing Double Complex Salts Formed by Keggin Type Polyoxotungstates: Synthesis and Crystal Structure // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2017. – 43 (6). – P. 368–372.
580. Alter, C.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Weber, L.; Hoge, B. Solid-State Structure of a Bromo(Difluoromethylenephosphonato)Cuprate - a Key Intermediate for the Synthesis of α,α -Difluoromethylenephosphonates // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – 2017 (29). – P. 3489–3493.
581. Kaplan, P. T.; Xu, L.; Chen, B.; McGarry, K. R.; Yu, S.; Wang, H.; Vicic, D. A. Mild, Safe, and Versatile Reagents for (CF₂)_n Transfer and the Construction of Fluoroalkyl-Containing Rings // *Organometallics* – 2013. – 32 (24). – P. 7552–7558.
582. ITO, M.; MITSUHASHI, R.; MIKURIYA, M.; SAKIYAMA, H. Crystal Structure of a Trigonally Compressed Hexakis-DMF Zinc(II) Complex // *X-ray Struct. Anal. Online* – 2016. – 32 (0). – P. 21–22.
583. Radkov, E. V.; Young, V. G.; Beer, R. H. A Polyoxometalate Transfer Reagent: Synthesis, Structure, and Reactivity of Zirconocene Polyoxometalate [(PNbW₁₁O₄₀)₂ZrCp₂]₆- // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – 121 (38). – P. 8953–8954.
584. Eissmann, F.; Böhle, T.; Mertens, F. O. R. L.; Weber, E. Hexakis(N,N-Dimethylformamide)Cobalt(II) Bis(Perchlorate) // *Acta Cryst. Sect. E Struct. Reports Online* – 2010. – 66 (3). – P. m279–m279.
585. Guo, Y.; Wang, X.; Li, Y.; Wang, E.; Xu, L.; Hu, C. The Synthesis and Crystal Structure of Two New Isopolyoxoanion Complexes: [M₂(DMF)₁₂(Mo₆O₁₉)₂] (M = Co, Ni, DMF = Dimethylformamide) // *J. Coord. Chem.* – 2004. – 57 (6). – P. 445–451.
586. Steed, J. W.; McCool, B. J.; Junk, P. C. Hydrogen Bonded Polymers and Oligomers from Metal Salts and 18-Crown-6 // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1998. – 0 (20). – P. 3417–3424.
587. Leban, I.; Gantar, D.; Frlec, B.; Russell, D. R.; Holloway, J. H.; IUCr. Structure of Hexakis(Acetonitrile)Nickel(II) Hexafluoroantimonate(V) // *Acta Cryst. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 1987. – 43 (10). – P. 1888–1890.
588. Bougon, R.; Charpin, P.; Christe, K. O.; Isabey, J.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J.; Wilson, W. W. Preparation and Characterization of Nickel(2+) Hexafluorobismuthate(1-) and

- of the Ternary Adducts $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BiF}_6)_2$ and $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SbF}_6)_2$. Crystal Structure of Hexakis(Acetonitrile-D₃)Nickel(2+) Hexafluoroantimonate // *Inorg. Chem.* – 1988. – 27 (8). – P. 1389–1393.
589. Liang, S.; Wang, H.; Deb, T.; Petersen, J. L.; Yee, G. T.; Jensen, M. P. Structural and Spectroscopic Trends in a Series of Half-Sandwich Scorpionate Complexes // *Inorg. Chem.* – 2012. – 51 (23). – P. 12707–12719.
590. Wei, M.; He, C.; Sun, Q.; Meng, Q.; Duan, C. Zeolite Ionic Crystals Assembled through Direct Incorporation of Polyoxometalate Clusters within 3D Metal–Organic Frameworks // *Inorg. Chem.* – 2007. – 46 (15). – P. 5957–5966.
591. Uchida, S.; Hikichi, S.; Akatsuka, T.; Tanaka, T.; Kawamoto, R.; Lesbani, A.; Nakagawa, Y.; Uehara, K.; Mizuno, N. Preparation of Monodispersed Nanoparticles by Electrostatic Assembly of Keggin-Type Polyoxometalates and 1,4,7-Triazacyclononane-Based Transition-Metal Complexes // *Chem. Mater.* – 2007. – 19 (19). – P. 4694–4701.
592. Xiao, H.-X.; Teng, C.-L.; Cai, Q.; Sun, S.-Q.; Cai, T.-J.; Deng, Q. A Novel Ni/Na – Containing Inorganic–Organic Hybrid Supramolecule Based on Polyoxometalate and EDTA with Ultraviolet-Visible Light Photochromism // *Solid State Sci.* – 2016. – 58. – P. 122–128.
593. Bushmeleva, E. P.; Kompankov, N. B.; Shiriyazdanov, R. R.; Karimova, A. R.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N. Chemistry of $[\text{PW}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4-}$: Structural Rearrangement and Metal Coordination // *Inorg. Chem. Commun.* – 2018. – 98. – P. 180–183.