

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

На правах рукописи

КУЗНЕЦОВА Анна Андреевна

**НОВЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ,
СОДЕРЖАЩИХ РУТЕНИЙ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Абрамов Павел Александрович

Новосибирск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. Полиоксовольфраматы	14
1.1.1. Рутенийсодержащие полиоксовольфраматы с металлорганическими фрагментами	35
1.2. Полиоксомолибдаты	43
1.3. Полиоксотанталаты, полиоксониобаты.....	49
1.4. Полиоксованадаты и смешанно-металлические полиоксоанионы.	52
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	59
2.1. Материалы, исходные реагенты и приборы.....	59
2.2. Синтез соединений.....	61
2.2.1. Получение полиоксовольфраматов типа Доусона из анионов типа Турне	61
2.2.2. Получение гибридных металлорганических полиоксониобатов путём взаимодействия с источником аниона $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$	64
2.2.3. Синтез рутенийсодержащих полиоксовольфраматов, образующихся в результате самосборки.....	65
2.2.4. Синтез монозамещённого аниона Кеггина и трансформация лиганда при атоме рутения.....	67
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	70
3.1. ПОМ, образующиеся в ходе перегруппировки полиоксоанионных предшественников	70
3.1.1. Взаимодействие анионов Турне $[\text{XW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ (X=Sb(III), As(III)) с $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$	70

3.1.2. Исследование реакций образования и растворов комплексов методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС	72
3.1.3. Выделение и исследование Bu_4N^+ солей комплексов (2) и (4) ...	75
3.1.4. Исследование электрохимических свойств (2) и (4)	78
3.1.5. Получение ПОМ с металлоорганическими фрагментами	80
3.1.6. Исследование продуктов реакции $[VNb_{14}O_{42}(CO_3)_2]^{13-}$ и $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$, взятых в соотношении 1:4.....	80
3.1.7. Формирование продукта с пятью координированными металлоорганическими группами.....	84
3.1.8. Электрохимические исследования комплексов, содержащих металлоорганические группы $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$	87
3.2. Получение рутенийсодержащих полиоксометаллатов в результате самосборки из простых исходных веществ.....	88
3.2.1. ЯМР-исследования раствора комплекса (9).....	89
3.2.2. Обсуждение кристаллических структур соединений (9)-(13).....	90
3.2.3. Электрохимическое поведение комплекса (9).....	92
3.3. Включение рутения в лауну полиоксометаллата и функционализация координированного лиганда	96
3.3.1. Реакционная способность $(Bu_4N)_4[PW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}]$	97
3.3.2. ЯМР исследования комплексов (14)-(17).....	103
3.3.3. Получение кислоты $H_4[PW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}] \cdot 5H_2O$ (18)	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	109
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	110
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	114
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Полиоксометаллаты (ПОМ) – это полиядерные оксо-/гидроксокомплексы металлов, характерные, как правило, для элементов в высших степенях окисления. Химия таких соединений наиболее изучена для металлов пятой (V, Nb, Ta) и шестой (Mo, W) групп [1].

Интерес к химии этих комплексов обусловлен, в первую очередь, их способностью катализировать широкий ряд окислительно-восстановительных и кислотно-основных превращений [2]. Многие из них проявляют фото- и редокс-активность [3], молекулярный магнетизм [4] и даже противоопухолевые и противовирусные свойства [1]. Важным свойством полиоксоанионов 6 группы является способность к обратимому многоэлектронному восстановлению [5], что позволяет их рассматривать как молекулярные конденсаторы. По мере их «зарядки электронами» возрастает восстановительный потенциал таких соединений.

Широкие перспективы применения полиоксометаллатов давно привлекают внимание, однако по-прежнему актуальны и интересны фундаментальные аспекты химии ПОМ. Изучение механизмов образования ПОМ, которое происходит практически исключительно в растворах, должно помочь раскрыть детали таких сложных процессов, как селективная «самосборка» полиядерных соединений, содержащих десятки и даже сотни атомов переходного металла, из моноядерных комплексов. Исследование этих процессов является актуальной задачей для создания новых наноразмерных материалов заданного состава и строения с прогнозируемыми свойствами [6].

Полиоксометаллаты отличаются большим структурным разнообразием, как изо-, так и гетерополиядерных комплексов, однако их комплексы с благородными металлами мало изучены или вообще неизвестны. Тем не менее, есть все основания полагать, что такие гибридные полиоксометаллаты, содержащие благородный металл, будут проявлять высокую каталитическую активность в различных

реакциях [7], [8], [9], [10]. Так как комплексы благородных металлов, как правило, кинетически инертны, то в отличие от комплексов $3d$ -элементов, структура ПОМ с благородными металлами, установленная для монокристаллов, должна, с большой вероятностью, сохраняться и в растворе. Это важно для интерпретации реакционной способности и практического применения данных соединений.

Среди благородных металлов особенно интересен рутений, благодаря богатству его химии, широкой гамме устойчивых степеней окисления, и высокой каталитической активности во многих важных процессах органического синтеза [10], [11], биологической активности [12] при относительно невысокой стоимости металла. Учитывая большой потенциал полиоксометаллатов в катализе окислительно-восстановительных реакций, получение гибридных ПОМ с рутением в структуре является очень актуальной задачей. А изучение их свойств и поведения в растворе становится крайне важным для разработки функциональных материалов и дальнейшего применения. Таким образом, синтез неизвестных рутенийсодержащих полиоксометаллатов должен открыть путь к новым высокоэффективным катализаторам различных реакций.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на то, что первое упоминание о полиоксометаллатах относится к 1826 году, когда Берцелиус [13] получил жёлтый осадок при добавлении молибдата аммония к фосфорной кислоте, данная химия начала активно развиваться лишь в 50-х годах XX-го века после появления рентгеноструктурного анализа. До сих пор рентгеноструктурный анализ является самым информативным методом характеристики полиоксометаллатов. В 1980-90х годах работы М. Поупа, А. Мюллера, Р. Финке, А. Тэзе и др. способствовали огромному прогрессу в области химии ПОМ и открытию множества структурных типов данного класса соединений [1], [14-16]. В последнее десятилетие направление исследований в химии ПОМ сменило свой курс на получение комплексов, потенциально имеющих прикладные свойства. Координация различных атомов к ПОМ обеспечивает путь к образованию новых полиядерных соединений, обладающих уникальными свойствами для широкого применения. Существуют примеры успешного

сочетания полиоксометаллатов с некоторыми известными каталитическими системами, в результате чего достигается синергетический эффект [17-19].

В этой связи интерес к полиоксометаллатам, содержащим благородные металлы, в том числе рутений, устойчиво растёт. Однако их число (и особенно структурное разнообразие) весьма ограничено, а эффективные синтетические подходы развиты недостаточно. В данной работе разработаны методы получения комплексов полиоксометаллатов, содержащих рутений, с использованием трёх подходов. Первый подход основан на перегруппировке заранее известного полиоксоаниона в присутствии рутения. Второй подход предполагает координацию рутения без изменения структурного типа ПОМ. Третий подход связан с самосборкой сложных структур в растворе из простейших (моноядерных) исходных реагентов (строительных блоков). Отдельное внимание уделено реакционной способности полученных соединений и функционализации лигандов в координационном окружении рутения. Кроме того, было изучено поведение комплексов в растворе такими методами, как ЯМР-спектроскопия, ВЭЖХ-ИСП-АЭС, масс-спектрометрия, а с помощью циклической вольтамперометрии были изучены их электрохимические свойства.

Целью диссертационной работы является синтез, характеристика и изучение реакционной способности комплексов ПОМ, содержащих рутений.

Для достижения цели были выполнены **следующие задачи:**

- Разработка методов синтеза полиоксометаллатов различного строения, содержащих рутений в структуре.
- Подробная характеристика полученных соединений различными физико-химическими методами (РСА, РФА, ЯМР-, ИК-, ТГА, элементный анализ и т.д.).
- Исследование поведения комплексов в растворе с помощью методов ВЭЖХ-ИСП-АЭС, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.
- Изучение реакционной способности полученных комплексов ПОМ, в том числе для трансформации лигандов в координационном окружении рутения.

- Изучение электрохимических свойств методом циклической вольтамперометрии.

Научная новизна

Исследование, в первую очередь, было направлено на развитие синтетических подходов для расширения числа и структурного разнообразия известных рутенийсодержащих полиоксометаллатов. В диссертационной работе разработаны методы синтеза 18 новых соединений. Впервые показано, что взаимодействие $[X^{III}W_9O_{33}]^{9-}$ ($X = As$ и Sb) с источником $\{Ru(NO)\}^{3+}$ приводит к образованию полиоксоанионов разного типа, несмотря на аналогичные условия. Для комплекса с мышьяком – это α_1 - и α_2 -изомеры аниона Доусона $[As^V_2W_{17}\{Ru(NO)\}O_{61}]^{7-}$, в котором центральный гетероатом As находится в зарядовом состоянии 5+. В случае комплекса с сурьмой образуется $[Sb^{III}W_{17}\{Ru(NO)\}O_{59}]^{10-}$ со структурой, производной от структурного типа Доусона, где центральный гетероатом Sb остаётся в своей исходной степени окисления. Кроме того, были подробно исследованы растворы данных комплексов и изучены их электрохимические свойства.

Впервые показано, что полиоксоениобат $[VNb_{14}O_{42}(CO_3)_2]^{13-}$ может терять два фрагмента $\{Nb(CO_3)\}$ с образованием в растворе $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$, который благодаря высокому отрицательному заряду может выступать как мощный центр координации. Показано, что с источниками $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ образуются комплексы с тремя и четырьмя металлоорганическими лигандами $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$ и $[\{(C_6H_6)Ru\}_3VNb_{12}O_{40}]^{9-}$, а в условиях хроматографического разделения происходит перераспределение рутенийсодержащих фрагментов с образованием комплекса с пятью группировками $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$.

В результате самосборки из вольфрамата натрия и $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ получен комплекс $[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2]^{6-}$, который при кристаллизации при разных pH даёт набор солей с различным соотношением катионов Na^+/H^+ . pH=7 является некоторым порогом, ниже которого в структуре реализуются π - π взаимодействия между бензольными кольцами полианиона, а при pH > 7 таких контактов в

структурах не наблюдается. При этом расстояние между бензольными кольцами является рекордно коротким. Для $\text{Na}_6[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ обнаружена элетрокаталитическая активность в процессе окисления метанола.

Показана возможность функционализации лиганда в координационной сфере рутения. Впервые получено соединение $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$, которое является удобным предшественником для дальнейших превращений. В результате исследований обнаружено [2+3] циклоприсоединение ацетонитрила к азиду в координационной сфере рутения с образованием тетразолатного комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{CCH}_3)\}]^{5-}$. Замена растворителя приводит к комплексу с координированной молекулой диазота $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)\}]^{5-}$. В этой работе впервые получена гетерополикислота $[\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO})\}]$.

Теоретическая и практическая значимость работы

В данной работе получена информация о методах синтеза новых полиоксометаллатов, содержащих рутений в структуре, исходя из чисто неорганических источников рутения или его металлоорганических комплексов, при использовании различных подходов. Таким образом, был расширен ряд известных рутенийсодержащих комплексов с полиоксометаллатами и собраны данные о составе, строении, поведении в растворах, необходимые для более глубокого понимания процессов в химии ПОМ.

Полученные сведения об электрохимических свойствах (в том числе об электрокаталитической активности) комплексов, синтезированных в диссертационной работе, важны для первичной оценки каталитической активности в различных окислительно-восстановительных превращениях и реакциях электрокаталитического разложения воды. Методом циклической вольтамперометрии была обнаружена редокс-активность большинства полученных соединений, что может являться предварительным маркером каталитической активности в окислительно-восстановительных реакциях. Для некоторых соединений обнаружена электрокаталитическая активность в окислении и/или восстановлении воды, что представляет интерес в сфере альтернативной энергетики.

Получены данные о возможности различных модификаций лиганда в сфере рутения (замещение, циклоприсоединение, разложение) без разрушения или изменения строения полиоксоанионного остова, что открывает потенциальный путь к созданию новых материалов для различных каталитических приложений. Кроме того, обнаружено, что использование разных растворителей может влиять на процессы протекания реакции с формированием различных продуктов, что также важно с точки зрения фундаментальной и прикладной химии.

Наличие или отсутствие π - π взаимодействий между анионами в кристаллической упаковке для комплексов $[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{30}(OH)_2]^{6-}$ в зависимости от степени протонирования полиоксоаниона интересно в контексте целенаправленного дизайна структур для различных приложений, а способность полиоксовольфрамата $Na_6[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{30}(OH)_2]$ с двумя металлоорганическими фрагментами $\{Ru(C_6H_6)\}^{2+}$ катализировать процесс электроокисления метанола может быть привлекательна для его обнаружения в водных растворах.

Структурные данные для всех полученных соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования базируется на препаративном подходе и включает в себя разработку и оптимизацию условий синтеза новых полиоксометаллатов, содержащих рутений, получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, выделение и очистку массы вещества, подготовку образцов для аналитических процедур, исследование состава, строения и их физико-химических свойств. Кроме того, методология исследования включала изучение поведения полученных комплексов в водных и органических растворах.

Для достоверной и однозначной характеристики полученных соединений был использован широкий набор физико-химических методов анализа. Установление строения полиоксоанионов проводилось методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов. Фазовая чистота объёмного

образца (поликристаллического порошка) подтверждалась с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Химический анализ проводился методами элементного СНН-анализа (ЭА), термогравиметрического анализа (ТГА), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Для подтверждения присутствия определенных структурных фрагментов в образцах использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасная спектроскопия (ИК). Как водные, так и органические растворы комплексов были изучены с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрометрии высокого разрешения с распылением в электрическом поле (МС), а также комбинированными методами: ВЭЖХ-ИСП-АЭС – высокоэффективная жидкостная хроматография, объединённая с атомно-эмиссионным спектрометром, ВЭЖХ-ЭСИ-МС – высокоэффективная жидкостная хроматография, объединённая с масс-спектрометром, ионизирующим пробу распылением в электрическом поле. Облучение образца светом проводилось с помощью ртутной лампы (мощность 1100 Вт, сплошной спектр). Изучение электрохимических свойств полиоксометаллатов проводилось методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в водных и органических растворах.

На защиту выносятся

- методы синтеза новых рутенийсодержащих полиоксометаллатов;
- методы модификации лигандов в координационной сфере рутения, не затрагивающие полиоксоанионный остов;
- данные о кристаллических структурах полученных соединений;
- результаты исследования состава, строения и свойств комплексов набором физико-химических методов;
- результаты исследования поведения комплексов в водных и органических растворах;
- результаты изучения электрохимических свойств полиоксометаллатов, содержащих рутений.

Личный вклад автора

При участии автора были поставлены цели и задачи исследования. Непосредственно автором выполнен анализ литературных данных по теме диссертации, осуществлена разработка методов синтеза указанных в экспериментальной части комплексов, получены монокристаллы, пригодные для РСА, и проведена подготовка проб для аналитических процедур. Запись ИК-спектров соединений и термогравиметрические анализы были проведены непосредственно автором работы. Интерпретация результатов ТГА, ЭДРС, ИСП-АЭС, элементного CHN-анализа, ЯМР, РФА, масс-спектрометрии, проводилась автором. Обсуждение других экспериментальных данных и подготовка статей проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Окончательная обработка полученных данных, обсуждение результатов работы и формулировка выводов выполнены непосредственно автором.

Апробация

Результаты исследований были представлены на международных и российских конференциях:

1. 55-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2017 (НГУ, Новосибирск, 2017);
2. XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017);
3. IV Школа-конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы (ИНХ СО РАН, ICFM-2017)»;
4. X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ, Москва, 2020);
5. XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, Москва, 2021);
6. XII Международная конференция по химии для молодых учёных «MENDELEEV 2021» (СПбГУ, Санкт-Петербург, 2021);
7. XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Туапсе, 2021);

8. Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый 85-летию со дня рождения д.х.н., профессора Станислава Васильевича Ларионова (ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2021);
9. XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, Москва, 2022).

Публикации

Результаты работы опубликованы в виде 4 статей в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 2 из которых входят в первый квартиль по данным Web of Knowledge. По теме работы в материалах российских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 9 докладов.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность результатов исследований обеспечивается высоким теоретическим и экспериментальным уровнем выполнения исследования, на что указывают воспроизводимость и согласованность экспериментальных данных, полученных набором различных физико-химических методов. Подавляющая часть результатов диссертационной работы опубликована в рецензируемых журналах высокого уровня, что говорит о признании результатов мировым научным сообществом. Кроме того, представленные исследования удостоены высокой оценки на российских и международных конференциях, в том числе дипломами за лучшие устные доклады.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует пункту 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», пункту 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», пункту 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», пункту 6 «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные», пункту 7 «Процессы комплексообразования и реакционная

способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Объём и структура работы

Работа изложена на 141 страницах, и содержит 72 рисунка, 2 таблицы. Состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (102 источника) и 14 приложений.

Работы выполнялись в соответствии с планом НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). Кроме того, работа поддерживалась грантом РФФИ №19-73-10027, грантом президента МК-333.2017.3. Результаты исследования были отмечены стипендией Правительства Российской Федерации (2019-2020 уч. г.), стипендией имени академика А.В. Николаева за большие успехи в научной работе (2019-2020 гг), премией мэра города Новосибирска в сфере науки и инноваций (2020 г.).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данной главе представлен обзор имеющихся сведений о рутенийсодержащих полиоксокомплексах металлов 5 и 6 групп, как наиболее изученных соединений этого класса.

1.1. Полиоксовольфраматы

Наиболее широкий ряд известных рутенийсодержащих полиоксометаллатов относится к производным анионов типа Кеггина и Доусона, общие формулы которых можно выразить, как $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ и $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ соответственно (Рисунок 1а). Лакунарные формы этих полиоксоанионов (структуры, имеющие вакантное место, примеры показаны на Рисунке 1б) способны инкапсулировать большинство благородных металлов, приводя к увеличению каталитической активности благородного металла [20], [21].

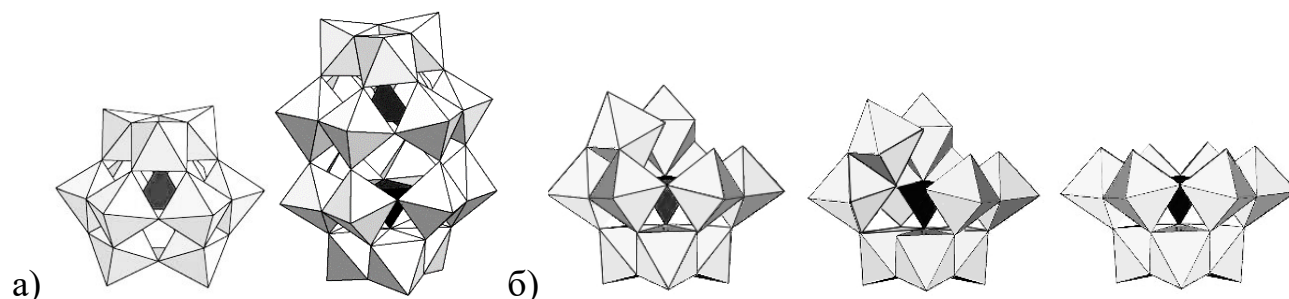


Рисунок 1. а) строение анионов типа Кеггина $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ и Доусона $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$; б) примеры лакунарных производных аниона типа Кеггина $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$, $[XM_{10}O_{36}]^{n-}$ и $[XM_9O_{33}]^{n-}$.

Первое упоминание о производном аниона Кеггина с рутением появилось в 1989 году [22]. Однако предполагалось, что этот продукт представляет собой смесь комплексов неопределенной структуры. Поэтому структурный анализ этой системы был крайне необходим. Лишь спустя 17 лет, используя альтернативную методику, удалось получить кристаллы хорошего качества для проведения рентгеноструктурного анализа [23]. Продуктом оказался полиоксоанион

$[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$, который был получен при взаимодействии монолакунарного аниона Кеггина $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ с $[\text{Ru}(\text{асас})_3]$ в водном растворе в гидротермальных условиях. При этом в ходе реакции рутений, потеряв исходные лиганды, координировался в лауну полиоксометаллата (Рисунок 2). Далее комплекс легко модифицируется в $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMSO})]^{5-}$ при добавлении ДМСО к водному раствору $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ [23].

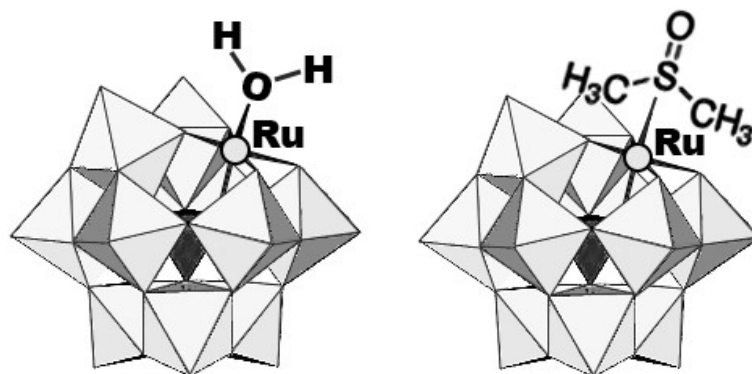


Рисунок 2. Структура анионов $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ и $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMSO})]^{5-}$ [23].

Позже группой японских и корейских ученых был синтезирован и охарактеризован аналогичный комплекс $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$, и наравне с известным ранее $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ был протестирован в качестве катализатора окисления воды сильным окислителем $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$. Авторы сообщают о максимальных показателях ТОН до 20 и 50 соответственно. Следует отметить, что при добавлении в качестве катализатора полиоксометаллата с германием скорость реакции в 1,5 раза выше, чем для ПОМ с кремнием. Более высокая каталитическая реакционная способность может быть результатом электроноакцепторного эффекта германия. Анализ механизма реакции показал, что в обоих случаях полиоксометаллат подвергается двухэлектронному окислению рутения церием (IV) с образованием депротонированного комплекса, имеющего группировку $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$. Затем электрофильный терминальный центр взаимодействует с молекулой воды с образованием пероксигруппы и восстановлением Ru до степени окисления +3. После повторного двухэлектронного окисления рутения высвобождается

молекулярный кислород, а координация молекулы воды возвращает комплекс в первоначальное состояние (Рисунок 3) [24].

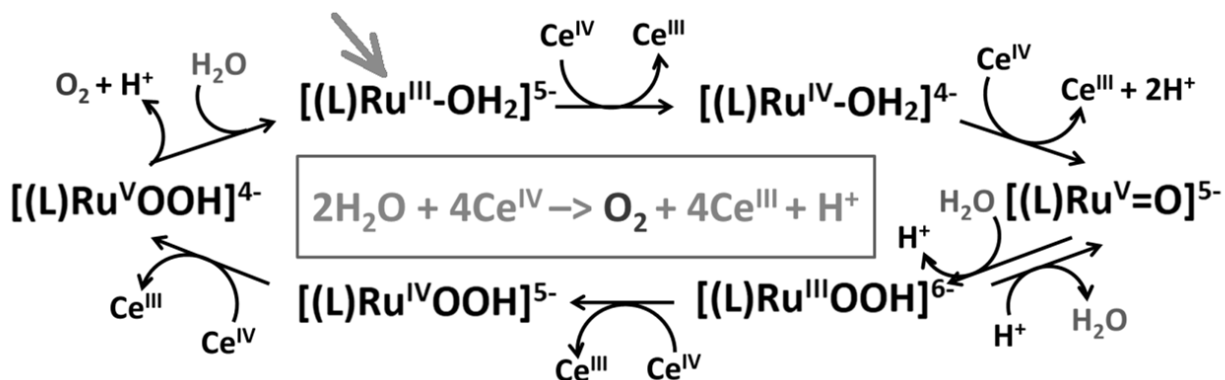


Рисунок 3. Схема механизма окисления воды в присутствии $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$) в качестве катализатора.

Расчеты методом DFT также подтверждают, что центр $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{H}_2\text{O}$ может подвергаться ступенчатому многоэлектронному окислительно-восстановительным процессам в присутствии Ce^{IV} , приводя к образованию активной группы $[\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}]$, которая ответственна за образование связи $\text{O}-\text{O}$. Кроме того, результаты расчетов подтверждают, что мостиковый кислород в структуре ПОМ будет действовать как наиболее благоприятный акцептор протонов при образовании связи $\text{O}-\text{O}$ на рутениевом центре [25].

В продолжение исследований был получен комплекс $((\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N})_5[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ для катализа фотовосстановления CO_2 до CO с помощью третичных аминов в качестве восстановителей [26]. На основе изменения спектров поглощения, ЭПР и ^{13}C ЯМР был сделан вывод, что CO_2 координируется к активному центру Ru^{III} как в присутствии, так и в отсутствие третичного амина с образованием $((\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N})_5[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CO}_2)\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$. Его электрохимические исследования показали восстановление Ru^{III} до Ru^{II} , при том, что для исходного $((\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N})_5[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ такого восстановления не наблюдалось. Расчёты DFT показали, что CO_2 предпочтительно координируется к Ru^{III} за счет образования связи $\text{Ru}-\text{O}$, дополнительно стабилизируясь взаимодействием электрофильного атома углерода CO_2 с атомом кислорода полиоксометаллата. Конечное связывание CO_2 с Ru^{III} энергетически менее выгодно, но CO_2 значительно

изгибается, что способствует нуклеофильной атаке атома углерода и, таким образом, стабилизирует состояние гибридизации углерода sp^2 . Образование цвиттер-иона O_2C-NMe_3 , в свою очередь, вызывает искривление CO_2 и усиливает sp^2 -гибридизацию углерода. Синергетический эффект этих двух взаимодействий стабилизирует взаимодействия как $Ru-O$, так и $C-N$ и, вероятно, усиливает действие амина при активации CO_2 полиоксометаллатом. Анализ электронной структуры показал, что полиоксометаллат принимает участие в активации как CO_2 , так и третичного амина [26].

В 2011 году исследования таких систем активно развивались и были синтезированы комплексы, аналогичного строения, в которых центральным гетероатомом выступает фосфор. Структурный анализ монокристалла $[PW_{11}O_{39}Ru^{II}DMSO]^{5-}$ показал, что Ru^{II} встраивается в лауну аниона Кеггина и координирует ДМСО через связь $Ru-S$. Соединение было получено реакцией $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ с $[Ru^{II}(DMSO)_4]Cl_2$ в воде при $125\text{ }^\circ C$ в гидротермальных условиях и выделено в виде цезиевой соли. Электрохимические исследования комплекса показали, что Ru^{II} обратимо окисляется до Ru^{III} . При этом соединение $[PW_{11}O_{39}Ru^{III}DMSO]^{4-}$, содержащее рутений в степени окисления +3, можно получить и выделить при окислении предшественника « Ru^{II} » бромом. Комплекс $[PW_{11}O_{39}Ru^{II}DMSO]^{5-}$ показал каталитическую активность в отношении окисления воды в присутствии $(NH_4)_2[Ce^{IV}(NO_3)_6]$ в качестве окислителя [27].

Полиоксометаллаты могут стабилизировать рутений в высоких степенях окисления. Например, нитридо-рутениевое производное аниона Кеггина $[PW_{11}O_{39}\{Ru^{VI}N\}]^{4-}$ было синтезировано по реакции между $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ и $[Ru^{VI}NCl_5]^{2-}$ или $[Ru^{VI}NCl_4]^-$. Его молекулярная структура была подтверждена ^{31}P и ^{183}W ЯМР-спектроскопией вместе с исследованием EXAFS, в то время как степень окисления рутения, была определена с помощью XANES. Реакционная способность $[PW_{11}O_{39}\{Ru^{VI}N\}]^{4-}$ была продемонстрирована посредством взаимодействия с трифенилфосфином, что в конечном итоге приводит к образованию $[PW_{11}O_{39}\{Ru^VNPPH_3\}]^{3-}$, который был охарактеризован с помощью

рентгеноструктурного анализа. Необычная степень окисления рутения подтверждена методом ЭПР. [28].

Открытие фосфовольфраматов, содержащих рутений, повлекло за собой череду новых исследований. В 2013 году группой профессора Соколова был получен новый Ru-содержащий ПОМ $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO})]^{4-}$ в результате реакции $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ с $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ в гидротермальных условиях с высоким выходом [29]. Циклическая вольтамперометрия показала, что $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO})]^{4-}$ имеет одноэлектронный обратимый окислительно-восстановительный процесс, принадлежащий паре $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ при потенциале полувольты $E_{1/2}=1.29\text{В}$. Далее показано, что нитрозолиганд легко удаляется гидразином или гидроксиламином. Этот подход можно рассматривать как эффективный путь к комплексу $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$, который может служить отличным предшественником как для изучения химии ПОМ с рутением, так и в каталитических приложениях. Кроме того, нитрозолиганд восстанавливается Sn^{2+} с образованием NH_3 , который остается координированным к рутению в составе комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)]^{4-}$. Процесс реакции контролировался с помощью масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии. Масс-спектрометрия высокого разрешения особенно эффективна при определении типа лиганда, в координационной сфере Ru. Мониторинг реакции нитрозокомплекса с гидроксиламином с помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии подтвердил существование промежуточного продукта с координированной молекулой диазота, которое можно представить как $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)]^{5-}$ (Ru^{II} , поскольку отсутствует парамагнитный сдвиг). Этот промежуточный продукт не удалось выделить, но, в дополнение к ранее упомянутым методам, используемым для обнаружения промежуточного продукта, были проведены теоретические расчеты для изучения молекулярной геометрии, электронной структуры и природы связи металл-диазот $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)]^{5-}$ [29].

Монозамещенные фосфовольфраматы можно использовать для получения гибридных хиральных материалов. Используя $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})]$ и хиральный R-(-)-1-циклогексилэтиламин, при кипячении в воде был получен комплекс $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Рисунок 4). Несмотря на отсутствие

рентгеноструктурных данных, связывание хирального лиганда с рутением подтверждено с помощью ИК-спектроскопии, элементного анализа, ТГ, ЯМР (^{31}P , ^{13}C и ^{15}N) и УФ-спектроскопии, в то время как хиральность подтверждена спектроскопией кругового дихроизма и поляризацией [30].

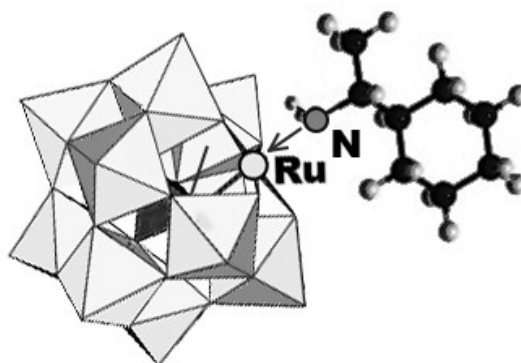


Рисунок 4. Визуальное представление аниона $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})]^{5-}$ [30].

Эти исследования показали присоединение хирального лиганда к атому рутения через связь $\text{N} \rightarrow \text{Ru}$. Метод ЯМР (^{31}P , ^{13}C и ^{15}N) является важным средством изучения строения полученного комплекса. В спектрах ^{31}P ЯМР для $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ и $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})]^{5-}$ отсутствуют значительные изменения химического сдвига, что подтверждает целостность аниона Кеггина после добавления лиганда. Для установления типа связывания были записаны ^{13}C ЯМР и ^{15}N ЯМР-спектры. Отсутствие значительного сдвига сигнала от атома углерода CH_2 групп углеродного кольца указывает на то, что структура амина сохраняется в составе конечного продукта (Таблица 1). Значительный сдвиг в сильное поле для CH_3 и CH может быть связан с образованием связи между $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ и PW_{11}Ru . После образования связи $\text{Ru}-\text{N}$ электронная плотность на атоме N уменьшается, что приводит к сдвигу сигнала от группы $\text{C}-\text{NH}_2$ в слабое поле.

Сравнение спектров ^{15}N ЯМР-спектров $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ и $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})]^{5-}$ показало значительный химический сдвиг от 199,98 до 194,36 м.д., связанный с тем, что электронная плотность на N сдвинулась в сторону ПОМ, и как результат обнаруживается значительный сдвиг в слабое поле [30].

Таблица 1. Значения химических сдвигов для свободного и связанного R-(-)-1-циклогексилэтиламина.

Функциональная группа	Химический сдвиг, м.д.	
	(C ₈ H ₁₇ N)	PW ₁₁ Ru-(C ₈ H ₁₇ N)
CH ₂ (углероды кольца)	26,384–29,069	25,318–28,297
CH ₃	20,797	14,986
C-NH ₂	51,573	52,436
C-C-NH ₂	45,443	40,789

Синтезированный хиральный материал на основе рутенийсодержащего ПОМ попробовали в качестве гетерогенного катализатора для проведения аэробного асимметричного окисления стирола до оксида стирола, и было обнаружено, что всего 0,001 мг ($7,9 \times 10^{-6}$ ммоль) вещества было достаточно для достижения высокого ТОН (9,819). Катализатор остается стабильным в ходе реакции, а также после регенерации [30].

Выше были рассмотрены примеры монозамещённых полиоксвольфрамов структуры типа Кеггина. Аналогично им существуют моно-рутений-замещённые ПОМ типа Доусона. Одним из примеров таких полиоксвольфрамов является комплекс с координированной к рутению молекулой ДМСО. Соединение можно получить из монолакунарного производного аниона Доусона $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ и $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ в качестве источника рутения. Реакция проходит в гидротермальных условиях и даёт $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})]^{8-}$ в качестве основного продукта, наряду с образованием $[\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})]^{8-}$, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})]^{5-}$ и $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ в качестве побочных продуктов. При добавлении KCl к реакционной смеси чистый α_2 -изомер $\text{K}_8[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})]$ (Рисунок 5) выделяется с умеренным выходом [31].

В то же время, реакция $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ с $[\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cl}_4]$ в гидротермальных условиях даёт смесь изомеров $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{7-}$ (α_1 -изомер: α_2 -изомер=8:1) в

качестве основных продуктов. $K_7[P_2W_{17}O_{61}Ru^{III}(H_2O)]$ выделяется с хорошим выходом при добавлении ацетона к реакционной смеси. Его реакция с ДМСО даёт $[\alpha_1-P_2W_{17}O_{61}Ru^{III}(DMSO)]^{7-}$ в качестве основного продукта и $[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}Ru^{III}(DMSO)]^{7-}$ в качестве второстепенного. При этом при добавлении КСl и ацетона можно получить чистый α_1 -изомер $K_8[\alpha_1-P_2W_{17}O_{61}Ru^{II}(DMSO)]$ с хорошим выходом. Помимо рентгеноструктурного анализа оба соединения были полностью охарактеризованы такими методами как: ЦВА, ЯМР (1H , ^{13}C , ^{31}P и ^{183}W), ИК, элементный анализ, масс-спектрокопия [31].

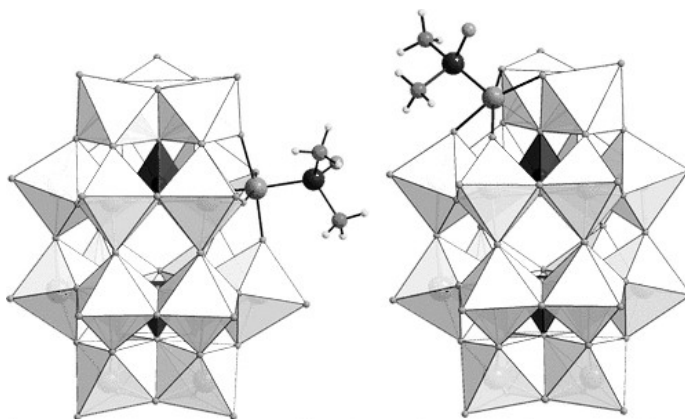


Рисунок 5. α_1 и α_2 -изомеры моно-рутенией-замещённого аниона Доусона соответственно [31].

Для чистых изомеров $K_8[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}Ru^{II}(DMSO)]$ и $K_8[\alpha_1-P_2W_{17}O_{61}Ru^{II}(DMSO)]$, которые были выделены по методикам, представленным в двух предыдущих абзацах, были изучены электрохимические свойства. Информация об окислительно-восстановительных потенциалах координированного Ru для производных типа Кеггина $[\alpha-XW_{11}O_{39}Ru(DMSO)]^{n-}$ ($X = Si, Ge, P$) и Доусона представляет существенный интерес. На основании данных, известных ранее [32] и полученных в данном исследовании, был построен ряд окислительно-восстановительных потенциалов пары Ru^{III}/Ru^{II} для полиоксоанионов Кеггина и Доусона: $[\alpha-PW_{11}O_{39}Ru^{III/II}(DMSO)]^{4/5-} > [\alpha_1-P_2W_{17}O_{61}Ru^{III/II}(DMSO)]^{7/8-} > [\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}Ru^{III/II}(DMSO)]^{7/8-} > [\alpha-GeW_{11}O_{39}Ru^{III/II}(DMSO)]^{5/6-} > [\alpha-SiW_{11}O_{39}Ru^{III/II}(DMSO)]^{5/6-}$ [31], [32].

В продолжение описанной ранее работы из изомерно чистых комплексов $K_8[\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})]$ и $K_8[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})]$ были получены чистые аквапроизводные, $[\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{7-}$ и $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{7-}$, в результате реакции с водой в гидротермальных условиях (170°C). Также показано, что реакцию можно обратить, нагревая полученные аквапроизводные в смеси ДМСО-вода. Исследования электрохимической активности показали, что оба изомера демонстрируют протон-связанный перенос электронов, и группировка $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\}$ в зависимости от pH обратимо восстанавливается до $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\}$ или окисляется до $\{\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}\}$, а затем до $\{\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}\}$ в водном растворе. Это важный аспект, поскольку комплексы ПОМ, содержащие $\{\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}\}$, эффективны как катализаторы окисления воды, спиртов и ДМСО [33]. Синтезированные изомеры $[\alpha_1\text{-}$ и $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{7-}$ проявляют каталитическую активность в процессе окисления воды [33].

Моно-рутений-замещённые полиоксвольфраматы с координированными молекулами воды обладают способностью заменять воду другими лигандами, такими как пиридин [34], ДМСО [35], Cl [36], CO [37] и др., поэтому являются важными предшественниками во многих реакциях. В попытке синтезировать полиоксвольфраматы $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ru}^{\text{II/III}}(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$ японскими исследователями неожиданно был обнаружен комплекс со стехиометрией Ru:ПОМ=1:2, описываемый формулой $K_{18}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})_2(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (Рисунок 6) [38].

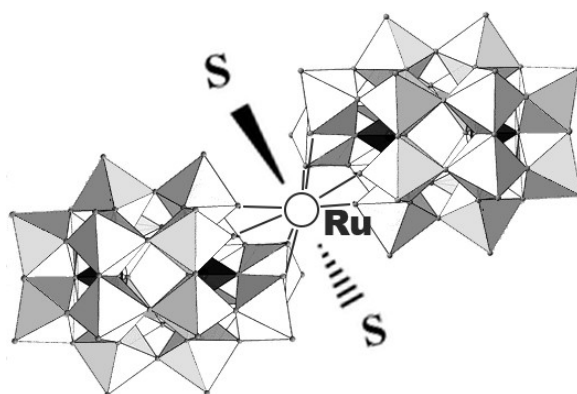


Рисунок 6. Предположительное строение аниона



Две молекулы ДМСО, содержащиеся в комплексе, координируются к Ru^{II} посредством связи Ru-S и способствуют стабилизации его степени окисления +2. Интересно, что при окислении полученного соединения бромной водой образуется $\text{K}_7[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ с чистотой >95%. Не смотря на то, что авторами не приводятся рентгеноструктурные данные, оба комплекса были тщательно охарактеризованы посредством полного элементного анализа, ТГА и ДТА, ИК и ^{31}P и ^{183}W ЯМР-спектроскопией, а также ^1H и ^{13}C ЯМР для $\text{K}_{18}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})_2(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]$. Так как какие-либо другие источники серы отсутствовали, анализ её содержания указывает на присутствие двух молекул ДМСО. ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры показывают координацию молекул ДМСО посредством связи Ru-S . Магнитные измерения при 25,5 °C показали диамагнитность рутения (II) в комплексе (низкоспиновый t_{2g} ; $S=0$). Это также подтверждается спектрами ЯМР в растворе (^{31}P , ^{183}W , ^1H и ^{13}C), все сигналы которых находятся в областях, характерных для диамагнитных полиоксометаллатов [38].

Рутений-замещённые производные аниона Доусона хорошо показывают себя в качестве гомогенных катализаторов для превращения органических субстратов, например, для селективного гидрогенолиза глицерина до пропандиолов [39]. Полиоксометаллат $\text{K}_{18}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})_2(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]$ оказался пригодным для повторного использования в трёх таких каталитических циклах. В оптимизированных условиях не наблюдалось какой-либо явной дезактивации, а также была обнаружена превосходная каталитическая активность по сравнению с классическими гомогенными/гетерогенными Ru -катализаторами, такими как RuCl_3 и Ru/C , при идентичных условиях реакции [39].

Помимо монолакунарных производных, рассмотренных выше, известны примеры координации рутения к билакунарным полиоксоанионам. Пример такого ПОМ был получен в группе профессора Пруст. Получены биядерные рутениевые комплексы на основе $[\gamma\text{-XW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ ($X = \text{Si}, \text{Ge}$), в которых координированные к рутению нитридо-лиганды находятся в цис-положении по данным рентгеноструктурного анализа (Рисунок 7). Образование комплекса происходит в

результате реакции $K_8[\gamma-XW_{10}O_{36}]$ ($X = Si$ или Ge) с двумя эквивалентами $Cs_2[Ru^{VI}NCl_5]$ при комнатной температуре в водном растворе. Геометрическая и электронная структуры были установлены с помощью EXAFS, XANES, ЯМР ($^{29}Si, ^{183}W$), ЦВА, КР-спектроскопии, восстановительного титрования и расчетов методом DFT [40].

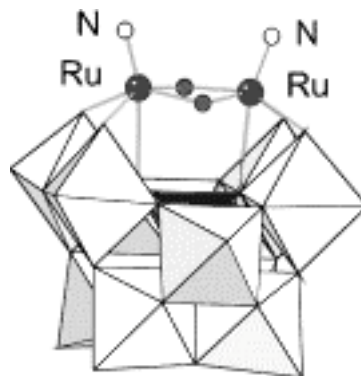
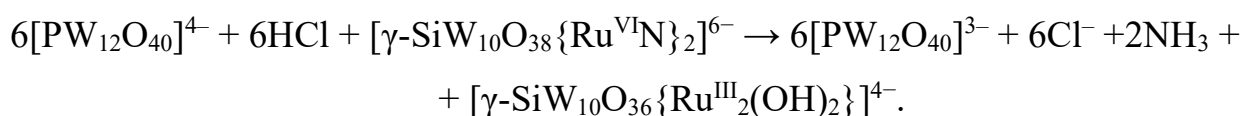


Рисунок 7. Строение аниона $[\gamma-XW_{10}O_{38}\{Ru^{VI}N\}_2]^{6-}$ ($X = Si$ или Ge) [40].

Интересно, что восстановление комплекса в кислых условиях приводит к образованию аммиака и восстановлению атомов Ru в структуре. В частности, обработка комплекса четырьмя эквивалентами одноэлектронного восстановителя $[PW_{12}O_{40}]^{4-}$ в растворе HCl дает аммиак и восстановленный рутенийсодержащий ПОМ почти в количественных выходах:



При этом других продуктов, например, гидразина или гидроксиламина, которые могли бы образоваться в результате сопутствующих процессов окисления, не наблюдалось [40].

Предполагается, что восстановление комплекса одноэлектронным восстановителем $[PW_{12}O_{40}]^{4-}$ происходит через последовательность реакций переноса электронов и протонов (Рисунок 8). Многоступенчатые процессы приводят к образованию аммиака и $[\gamma-SiW_{10}O_{36}\{(OH)_2(Ru^{IV})_2\}]^{2-}$, где Ru находится в степени окисления +4. Комплекс $[\gamma-SiW_{10}O_{36}\{(OH)_2(Ru^{IV})_2\}]^{2-}$ может легко принять ещё два электрона с образованием $[\gamma-SiW_{10}O_{36}\{Ru^{III}_2(OH)_2\}]^{4-}$, где два

рутения восстанавливаются до +3. Сравнение рассчитанных энергий для каждого шага предсказанного механизма показывает, что в конечном итоге реакция может приводить к образованию аммиака в экспериментальных условиях. Общая реакция рассчитывается как сильно экзотермическая (581 ккал моль⁻¹ без эффектов растворителя и энтропийных поправок). Следует также отметить, что прямым продуктом этих процессов восстановления могут быть также полиоксометаллаты типа Кеггина с центрами Ru^{IV}. Что согласуется с экспериментальными исследованиями. Спектрофотометрическое титрование [PW₁₂O₄₀]⁴⁻ рутениевыми комплексами [γ-XW₁₀O₃₆{(OH)₂(Ru^{III})₂}]⁴⁻ показывает, что [PW₁₂O₄₀]⁴⁻ может восстановить их пятью электронами (4.7±0.5ē для X=Si, 5.4±0.9ē для X=Ge), что указывает на то, что конечным продуктом является не [γ-XW₁₀O₃₆{(OH)₂(Ru^{III})₂}]⁴⁻, а смесь форм со степенями окисления +3 и +4 [40].

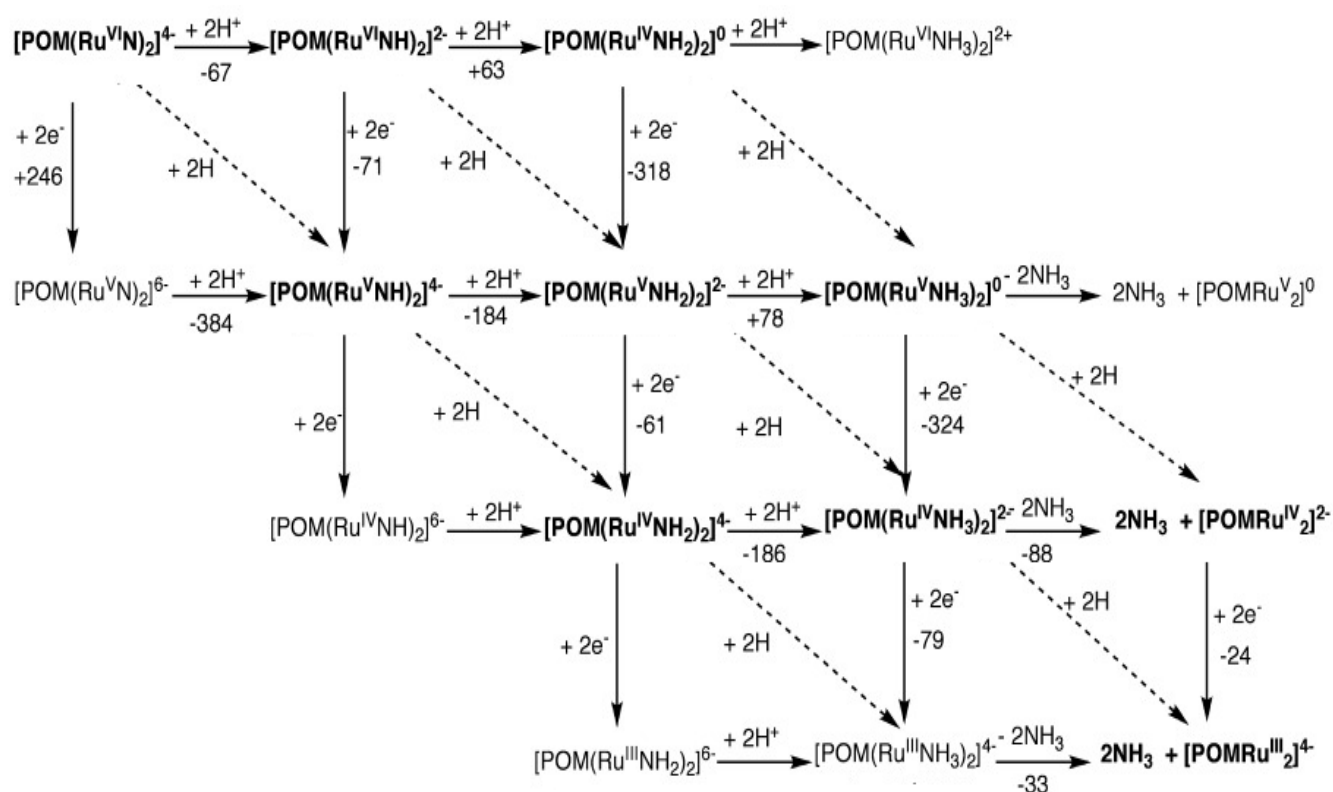


Рисунок 8. Схематическое изображение рассчитанной DFT энергетики и путей ступенчатого двухэлектронного восстановления и присоединения протонов к $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OH})_2(\text{Ru}^{\text{VI}}\text{N})_2]^{4-}$, приводящих к образованию NH_3 и $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}\{\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2\}]^{4-}$ (справа внизу). Все энергии даны в ккал·моль⁻¹ [40].

Одним из наиболее интригующих комплексов на основе билакунарного ПОМ оказался полиоксоанион $[\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ (Рисунок 9), в структуре которого двумя билакунарными анионами Кеггина $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ стабилизируется фрагмент $\{\text{Ru}_4\text{O}_6\}^{4+}$. Комплекс образуется в результате реакции $[\text{Ru}^{\text{IV}}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ и $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ в кислой среде при нагревании. Соединение оказалось эффективным катализатором (TON до 500 и TOF > 450 ч⁻¹) окисления воды в присутствии Ce^{IV} . Протеканию эффективного катализа выделения кислорода из воды благоприятствует широкий набор электронных состояний полиоксометаллата и, кроме того, способность обратимого протонирования [7].

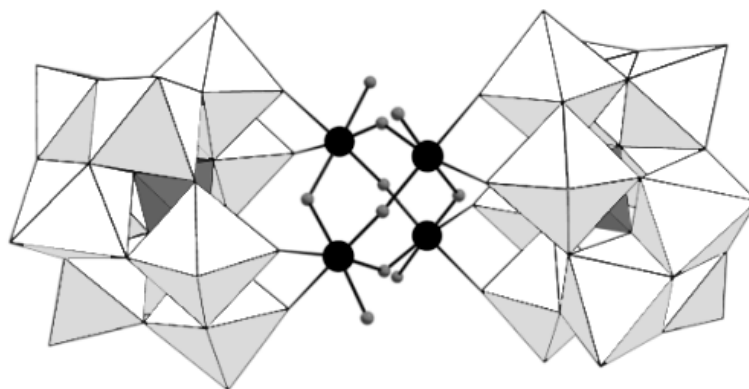


Рисунок 9. Структура $[\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ (большими чёрными сферами показано расположение атомов рутения, малые серые сферы – атомы кислорода) [7].

Кроме того, позже группа Хилла показала, что $[\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ является эффективным гомогенным катализатором окисления воды при нейтральном pH под действием видимого света (с $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ в качестве фотосенсибилизатора) [20]. Этот хорошо зарекомендовавший себя метод основан на легком образовании окислителя $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ за счет фотоиндуцированного переноса электронов между $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ и соответствующим акцептором электронов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Этот процесс, как полагают, протекает через окисление возбужденного $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ посредством $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ с переносом заряда между металлом и лигандом и образованием $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ [41]. [42]. Поглощение двух фотонов и потребление 2 экв. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ генерирует четыре $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, последовательно окисляя полиоксоанион, который, в свою очередь, окисляет H_2O

до O_2 и регенерирует $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (Рисунок 10). В условиях эксперимента катализатор $[Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2]^{10-}$ показал высокое значение $TON=n(O_2)/n(POM)$ до 180 и $TOF 8 \times 10^{-2} c^{-1}$ [20]. Позже этой же научной группой был синтезирован родственный анион $[Ru_4O_5(OH)(H_2O)_4(PW_{10}O_{36})_2]^{9-}$, который также оказался катализатором окисления воды, но менее эффективным по сравнению с его кремниевым аналогом (более низкие выходы O_2 в аналогичных фотохимических условиях, $TON=n(O_2)/n(POM)$ до 120 и $TOF 0,13 c^{-1}$) [43].

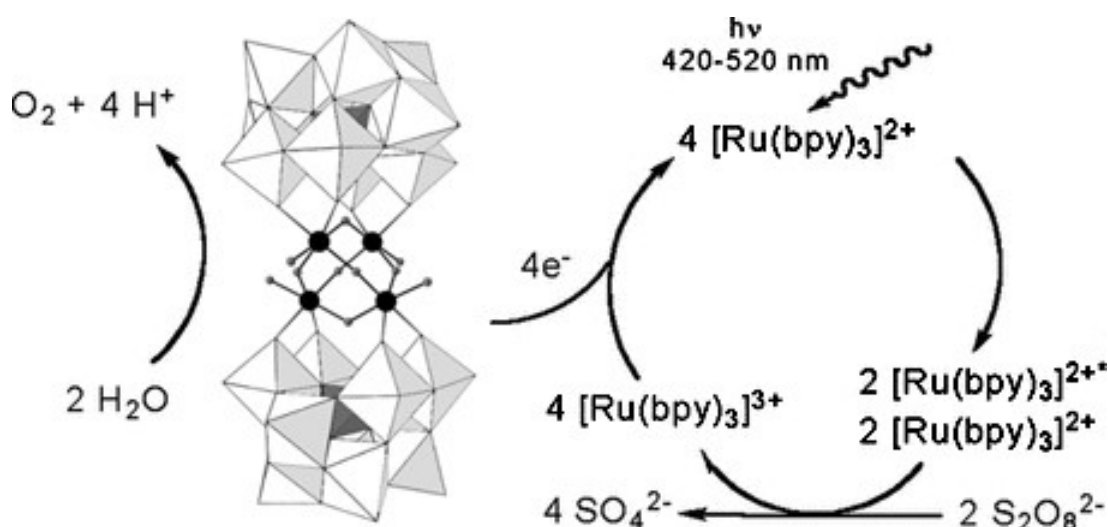


Рисунок 10. Светоиндуцированное каталитическое окисление воды полиоксометаллатом с использованием $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ в качестве фотосенсибилизатора и персульфата в качестве акцептора электронов [20].

Так как $[Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2]^{10-}$ показал отличные каталитические свойства в процессе окисления воды даже при действии видимого света, появился вопрос, какие ещё факторы влияют на его каталитическую активность. В 2010 году итальянские учёные сообщили об эффективном закреплении $[Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2]^{10-}$ на поверхности монослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в качестве проводящего субстрата для образования активного электрокатализатора окисления воды. МУНТ без ПОМ был каталитически инертным, наноккомпозит же показывает электрокаталитическую активность минимум девять циклов с идентичными анодными характеристиками. Хотя этот эксперимент не гарантирует высокую

долговечность электрода, наблюдение подчеркивает хорошую надежность гибридного ПОМ@МУНТ, структурную стабильность и сохранение электрокаталитических свойств. Значения TOF оказались в диапазоне 36–306 ч⁻¹, в зависимости от приложенного напряжения, что является довольно высокими значениями для электрокатализа окисления воды. Отличные характеристики электрода, вероятно, являются результатом синергетического взаимодействия факторов, которые объединили окислительно-восстановительные свойства ПОМ с наноразмерной структурой МУНТ и электропроводностью гибридного материала [44].

Бизамещённые полиоксвольфраматы также можно получить самосборкой из простых строительных блоков, а не исходя из готовых билакунарных ПОМ. Например, взаимодействие Na₂WO₄, SeO₂, RbCl и RuCl₃ в гидротермальных условиях приводит к Rb₁₀K₃H₆[SeO₃(H₉Ru^{IV}_{5.5}W_{30.5}O₁₁₄)]Cl₃·48H₂O, в структуре которого присутствуют три формально бизамещённых фрагментов аниона Кеггина (Рисунок 11). Кластер образуется из звеньев {Ru_{1.83}W_{10.17}}, которые конденсируются с образованием структуры {Ru_{5.5}W_{30.5}}, объединённой пирамидальным фрагментом {SeO₃} и мостиковыми атомами кислорода. Комплекс оказался стабильным в водных растворах, что подтверждено спектроскопическими методами и масс-спектрометрией. Кроме того, соединение обладает электрохимической активностью в реакции окисления нитрита. Три обратимых окислительно-восстановительных процесса при E_{1/2}=+0,93, +0,13 и -0,08В могут быть отнесены к парам Ru^V/Ru^{IV}, Ru^{IV}/Ru^{III} и Ru^{III}/Ru^{II} соответственно. Кроме того, две четко выраженные окислительно-восстановительные волны при E_{1/2}=-0,60 и -1,18 В могут быть отнесены к восстановлению W^{VI/V} в анионе ПОМ. Для количественной оценки электрокатализа NaNO₂ была изучена зависимость тока окисления от концентрации нитрита. При увеличении концентрации NaNO₂ наблюдали постоянно увеличивающийся отклик тока окисления (Рисунки 12 а,б) [45].

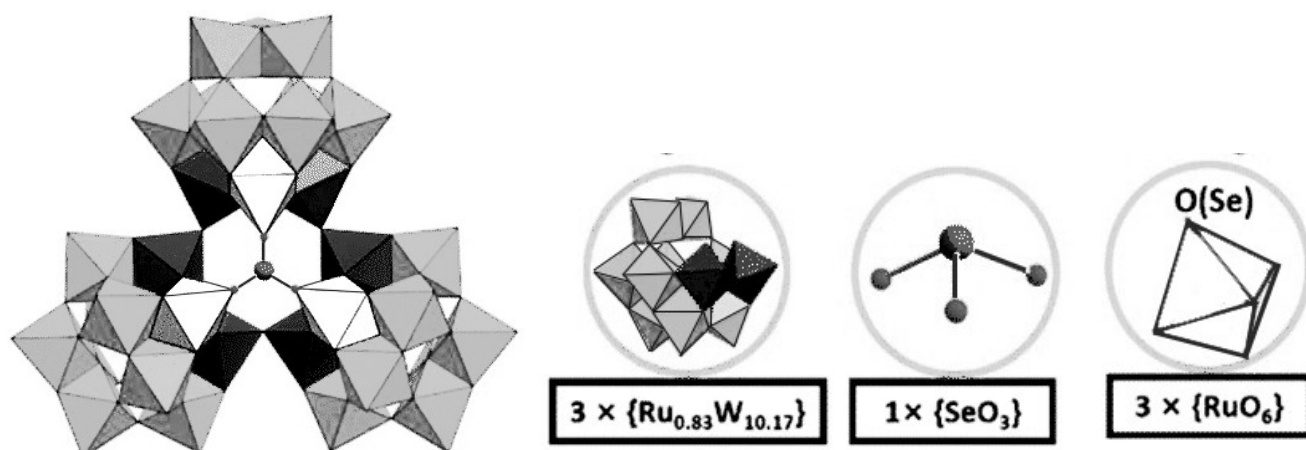


Рисунок 11. Структура полиоксоаниона $[\text{SeO}_3(\text{H}_9\text{Ru}^{\text{IV}}_{5.5}\text{W}_{30.5}\text{O}_{114})]^{16-}$.

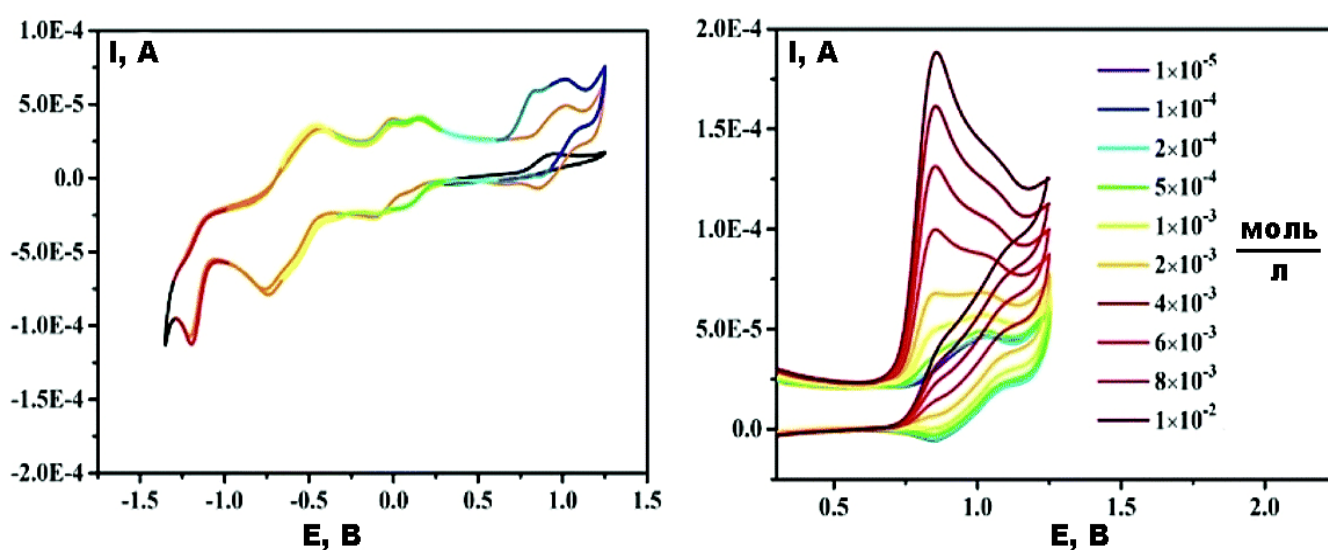


Рисунок 12. а) ЦВА-кривые раствора, содержащего только NaNO_2 (черная линия), ПОМ без NaNO_2 (оранжевая линия) и ПОМ, содержащего NaNO_2 (радужная линия). б) ЦВА-кривые ПОМ при окислении нитрит-иона (скорость сканирования 100 мВ с^{-1}) для растворов, содержащих различные концентрации NaNO_2 [45]. Потенциалы даны относительно хлорсеребряного электрода.

Кроме того, существуют примеры координации рутения трилакунарными производными. Синтезировать первый такой ПОМ $[\{\text{Ru}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2\}\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{7-}$ (Рисунок 13) удалось в 2012 году швейцарским учёным при нагревании $\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]$ с $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе [46]. Комплекс имеет «шапку» $\{\text{Ru}_3\}$, соединенную с лакунарной оболочкой $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ через связи $\text{Ru}-\text{O}$. Соединение было исследовано в процессе окисления воды при облучении видимым

светом в присутствии $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Максимальное значение $\text{TON} = n(\text{O}_2)/n(\text{ПОМ})$ составило 23 и достигается через 120 мин с более высоким TOF ($0,7 \text{ c}^{-1}$), чем для комплексов, о которых говорилось выше. Активность комплекса как катализатора окисления воды обусловлена образованием на начальных стадиях реакции комплекса «ПОМ–фотосенсибилизатор», пригодного для повторного использования. Это важный аспект в области катализа посредством ПОМ, поскольку образование такого комплекса препятствует разложению полиоксометаллата до коллоидных оксидов [46].

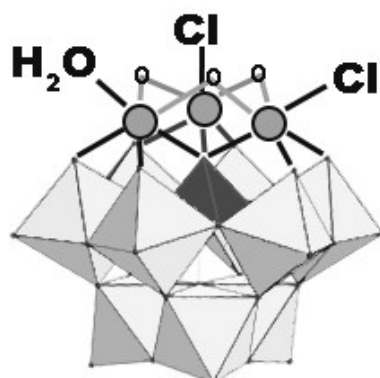


Рисунок 13. Строение полиоксоаниона $[\{\text{Ru}_3\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2\}(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]^{7-}$ (крупные серые сферы – атомы рутения, малые белые сферы – атомы кислорода) [46].

Для трилакунарных производных с гетерометаллами часто наблюдаются структуры сэндвичевого типа, где два полиоксометаллата соединены «поясом» из четырёх гетерометаллов. Например, в 1995 году было показано существование ряда таких комплексов с благородными металлами: $[\text{WZnPd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$, $[\text{WZnPt}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$, $[\text{WZnRu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$, строение которых имеет общий вид, представленный на рисунке 14. В этом случае, пояс, соединяющий трилакунарные ПОМ, содержит атомы вольфрама, цинка и благородного металла. Получали данные соединения из предшественника $\text{Na}_{12}[\text{WZn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ при длительном нагревании с источниками благородного металла в токе аргона. В ходе такой реакции два атома цинка подвергались замещению [47].

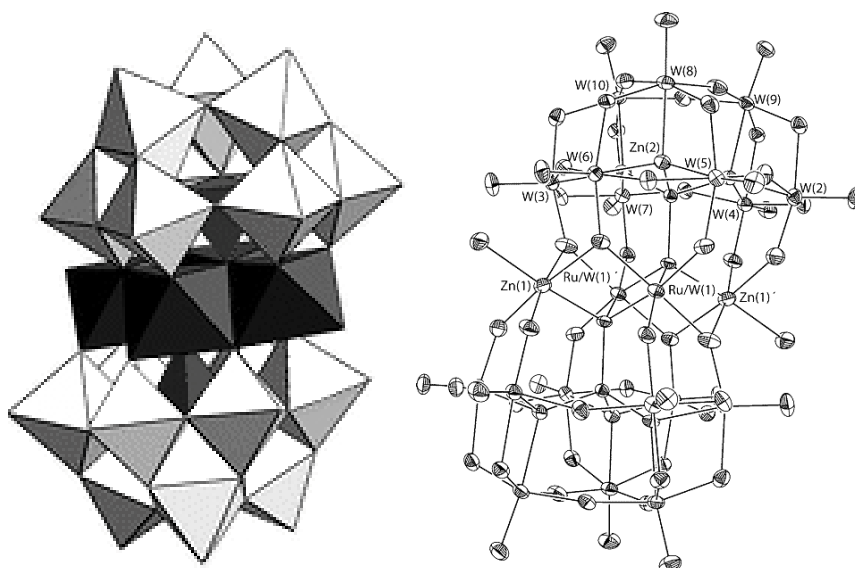


Рисунок 14. Строение комплексов сэндвичевого типа [47].

Пользуясь аналогичной процедурой, другим исследователям удалось заместить в $\text{Na}_{12}[\text{WZn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ атом цинка и вольфрама. Полученный комплекс $[\text{Ru}_2\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ сохраняет структурный тип и состоит из двух трилакунарных ПОМ и «пояса» из атомов рутения и цинка (Рисунок 14). Циклическая вольтамперометрия этого соединения показывает три редокс волны при $-0,15$, $+0,28$ и $+0,76\text{В}$, которые авторы относят к соответствующим парам $\text{Ru}^{\text{II/III}}$, $\text{Ru}^{\text{III/IV}}$ и $\text{Ru}^{\text{IV/V}}$. Также они показали, что полученный комплекс может быть использован для катализа электрохимического выделения O_2 из воды. На основании сравнения поведения этого соединения с поведением $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$, не имеющего никакой каталитической активности в отношении образования O_2 , авторы заключили, что соседство двух атомов рутения является критическим для генерации O_2 . Эти наблюдения предполагают участие двух форм, в которых атом кислорода связан с Ru, и которые впоследствии объединяются с образованием O_2 , что согласуется с принятым механизмом электрохимического выделения кислорода [48].

Трилакунарные ПОМ показывают тенденцию к образованию тетрамерных структур. Обнаружено несколько таких комплексов, например, недавно был получен и структурно охарактеризован Ru-замещенный арсеновольфрамат $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{14}[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}\{\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})\}_2] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ (Рисунок 15). В результате

самосборки в гидротермальных условиях происходит формирование $\{As_4W_{40}\}$ ядра из четырех $[B-\alpha-AsW_9O_{33}]^{9-}$, соединённых друг с другом с помощью четырёх дополнительных октаэдрических блоков $\{WO_6\}$. Два фрагмента $[Ru_2(CH_3COO)]^{7+}$ внедряются в полости образованного полиоксоаниона $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$. При этом четыре атома Ru занимают лакунарные позиции ПОМ, и каждый координируется с одним атомом As и пятью атомами μ_2-O , включая кислород от ацетата [49].

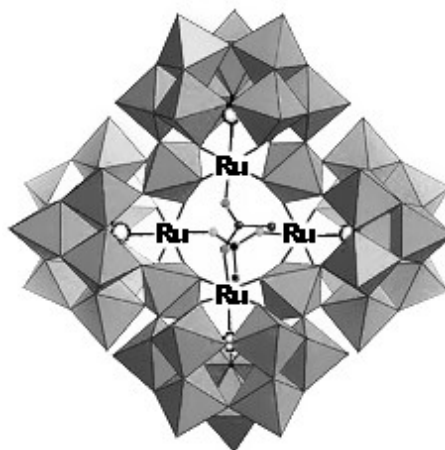


Рисунок 15. Структура $[As_4W_{40}O_{140}\{Ru_2(CH_3COO)\}_2]^{14-}$ [49].

Примечательно, что этот макрокомплекс демонстрирует высокую каталитическую активность, отличную селективность и хорошую пригодность для повторного использования при окислении сульфидов перекисью водорода. Каталитическое окисление различных сульфидов в присутствии этого ПОМ даёт превосходную конверсию для получения сульфонов в ацетонитриле, и сульфоксидов в метаноле. При этом каталитическая активность системы в реакции окисления метилфенилсульфида до метилфенилсульфона сохраняется в течение нескольких циклов [49].

Похожим строением обладает комплекс $K_5NaH_{10}[\{Ru_4(H_2O)_4\}(WO_2)_4(AsW_9O_{33})_4] \cdot 36H_2O$, полученный в 2021 году теми же исследователями. Однако здесь интересным является возможность полного удаления аквалигандов при высоких температурах ($300^\circ C$), в ходе чего координационное число рутения успешно уменьшается от 6 до необычного для него КЧ 5 (Рисунок 16d). Термическую обработку проводят в атмосфере аргона и охлаждают естественным путём, не прекращая ток инертного газа [21].

По данным порошковых дифрактограмм, при увеличении температуры (с 25 до 200°C), между экспериментальным и моделируемым значениями обнаруживается идеальное соответствие. При продолжающемся повышении температуры (300°C) пики хорошо согласуются с рассчитанными по данным рентгеновской дифракции на монокристалле, однако их интенсивность различается [21].

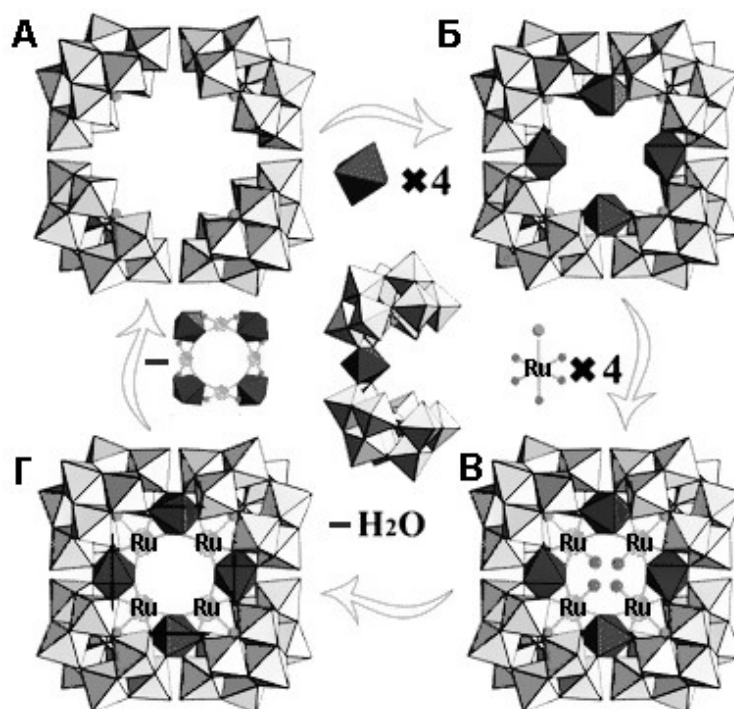


Рисунок 16. Малыми серыми сферами обозначены атомы кислорода. В центре изображен исходный димерный полиоксометаллат. (А) Наглядное представление четырех $[B-\alpha-AsW_9O_{33}]^{9-}$; (Б) полианион $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$; (В) полианион $[\{Ru_4(H_2O)_4\}(WO_2)_4(AsW_9O_{33})_4]^{16-}$; (Г) дегидратированный полианион $[Ru_4(WO_2)_4(AsW_9O_{33})_4]^{16-}$ [21].

Полученные полиоксометаллаты продемонстрировали высокую стабильность и каталитическую активность при превращении 1-(4-хлорфенил)этанола в 4'-хлорацетофенон при комнатной температуре, в частности полностью дегидратированное соединение $K_5NaH_{10}[Ru_4(WO_2)_4(AsW_9O_{33})_4]$, демонстрирует каталитическую эффективность с частотой оборотов (TOF)=25100 ч⁻¹ и выходом продукта 86,8–98,5%. По всей видимости, это связано с уникальной пятикоординатной геометрией рутения, поскольку открытые сайты активных

центров играют важную роль в каталитических реакциях. Также было показано, что полиоксометаллаты являются очень устойчивыми, их структурная целостность сохраняется после многократного циклирования каталитических реакций. Катализаторы регенерируются центрифугированием, промыванием ацетонитрилом и сушкой в печи при 80°C в течение ночи для использования в следующем цикле окисления. Авторы заявляют, что на данный момент полученное соединение превосходит другие гетерогенные катализаторы на основе ПОМ в окислении 1-(4-хлорфенил)этанола [21].

В скором времени та же научная группа обнаружила возможность образования ещё одного аналогичного комплекса в гидротермальных условиях. В полученном $K_4Na_9H_{7.4}[(AsW_9O_{33})_4(WO_2)_4\{Ru_{3.2}(C_3H_3N_2)_2\}] \cdot 42H_2O$ (Рисунок 17) рутений координирует имидазол, завершая своё октаэдрическое окружение. Ru находятся в искаженном октаэдрическом окружении с двумя разными длинами сторон. Четыре лакуны полиоксоаниона заняты соответственно 3,2 атомами Ru. Два имидазольных лиганда входят в центральную полость тетрамера независимо, и каждый лиганд соединяет 1,6 пространственно-симметричных атома Ru двумя атомами N со связью Ru–N, образуя $\{Ru_{1,6}(C_3H_3N_2)_2\}^{3.8+}$ с расстоянием Ru–Ru 5,945 Å. Более того, два лиганда пространственно перпендикулярны друг другу [50].

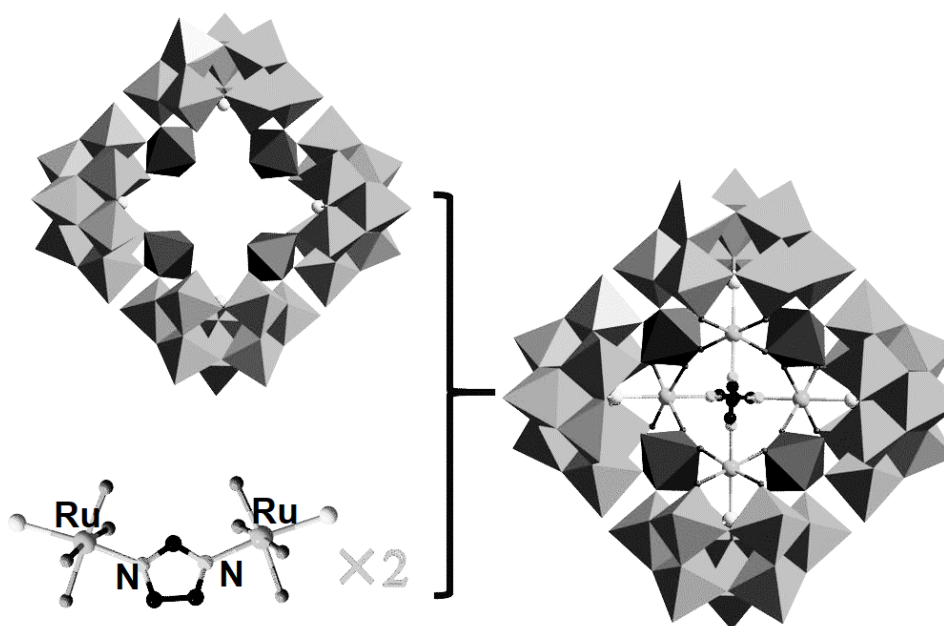


Рисунок 17. Структура комплекса $[(AsW_9O_{33})_4(WO_2)_4\{Ru_{3.2}(C_3H_3N_2)_2\}]^{20,4-}$ [50].

Как и предыдущий комплекс аналогичного строения, данное соединение обладает высокой эффективностью (выход=98%) и отличной селективностью (>99%) в гетерогенном катализе окисления 1-(4-хлорфенил)этанола в 4'-хлорацетофенон при комнатной температуре с коммерчески доступным 70% водным трет-бутилгидропероксидом в качестве окислителя. Также продемонстрировано, что его можно использовать повторно, поскольку структурная целостность хорошо сохраняется после пяти циклов реакций [50].

1.1.1. Рутенийсодержащие полиоксвольфраматы с металлоорганическими фрагментами

Особое место в химии полиоксометаллатов занимают комплексы, содержащие в структуре металлоорганические фрагменты, поскольку их координация открывает новые возможности, благодаря наличию чисто неорганической (ПОМ) и металлоорганической частей. Металлоорганические фрагменты активно используются как строительные блоки для получения полиядерных и кластерных соединений. Интерес к этому связан с тем, что металлоорганические фрагменты выступают как активные центры катализаторов [51] и открывают биологическую активность широкому ряду комплексов [52].

Первые гетерополивольфраматы $[(\text{RuC}_6\text{H}_6)_2\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{6-}$ (X=Si; Ge) (Рисунок 18), содержащие металлоорганическую группировку $\{\text{RuC}_6\text{H}_6\}$, были синтезированы и охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, ЯМР в растворе (^{183}W , ^{13}C , ^1H , ^{29}Si) и элементного анализа. Синтез проводился по реакции $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ с $[\text{A}-\alpha\text{-XW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ в ацетатном буферном растворе (pH=6,0) при нагревании. Оба комплекса стабильны в растворе, на что указывает наличие 5 линий (2:1:2:2:2) в спектрах ^{183}W ЯМР и ожидаемые спектры ^{13}C , ^1H и ^{29}Si . В ацетатном растворе с pH=3 циклическая вольтамперометрия показывает присутствие волн окисления/восстановления вольфрама в трилакунарных $[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$ (X=Ge, Si). При pH=5 предполагалось ступенчатое окисление центров Ru, но только первый процесс окисления оказался хорошо выражен. Ступенчатое

окисление четко наблюдалось в смеси ДМФА-вода, где два процесса окисления Ru были чётко выраженными [53].

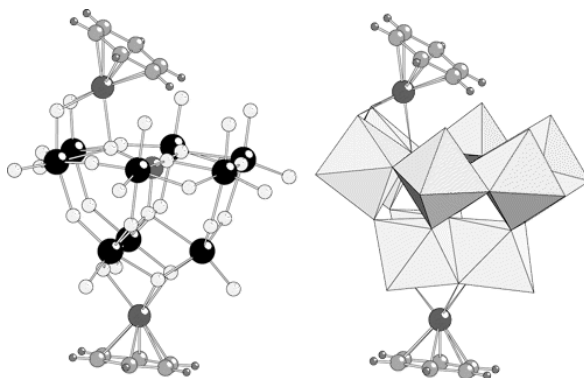


Рисунок 18. Структура полиоксоанионов $[(RuC_6H_6)_2XW_9O_{34}]^{6-}$ (X=Si; Ge) [53].

Чуть позже этой же группой исследователей были синтезированы и охарактеризованы изоструктурные комплексы на основе билакунарных ПОМ: $[\{Ru(C_6H_6)(H_2O)\}\{Ru(C_6H_6)\}(\gamma-SiW_{10}O_{36})]^{4-}$ и $[\{Ru(C_6H_6)(H_2O)\}\{Ru(C_6H_6)\}(\gamma-GeW_{10}O_{36})]^{4-}$. Группировка $\{Ru(C_6H_6)(H_2O)\}$ связана с лакунарным полианионом двумя связями Ru-O(W), тогда как группировка $\{Ru(C_6H_6)\}$ связана тремя связями Ru-O(W) (Рисунок 19). Полиоксометаллаты были синтезированы в водном растворе при pH=2.5 реакцией $[Ru(C_6H_6)Cl_2]_2$ с $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ и $[\gamma-GeW_{10}O_{36}]^{8-}$ соответственно. Тот факт, что γ -изомер структуры Кеггина сохраняется, заслуживает акцент, потому что $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ склонен к перегруппировке, вращательной изомеризации и потере/увеличению числа атомов вольфрама при взаимодействии с ионами d-металлов в кислой водной среде.

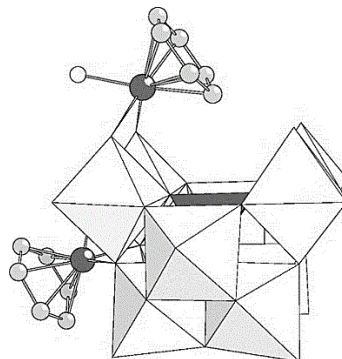


Рисунок 19. Строение $[\{Ru(C_6H_6)(H_2O)\}\{Ru(C_6H_6)\}(\gamma-XW_{10}O_{36})]^{4-}$ (X=Si; Ge) [54].

Электрохимические исследования показали, что, в целом, поведение для обоих комплексов аналогично. Центральный гетероатом X (Si, Ge) влияет, в

основном, на восстановительные потенциалы вольфрама, что указывает на различие кислотно-основных свойств восстановленных форм (Рисунок 20, сверху). В дополнение к восстановительным процессам на вольфраме в вольтамперограммах наблюдалась волна окисления высокой интенсивности с пиком при 1,260 В по сравнению с каломельным электродом (Рисунок 20, снизу слева). При тщательном изучении кривой также обнаруживается низкоинтенсивная обратимая волна с формальным потенциалом 0,933В (Рисунок 20, снизу справа). На основе сравнения полученных комплексов с предшественником $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ было заключено, что окислительные волны, по всей видимости, принадлежат процессам окисления рутения и бензол-рутениевого-фрагмента [54].

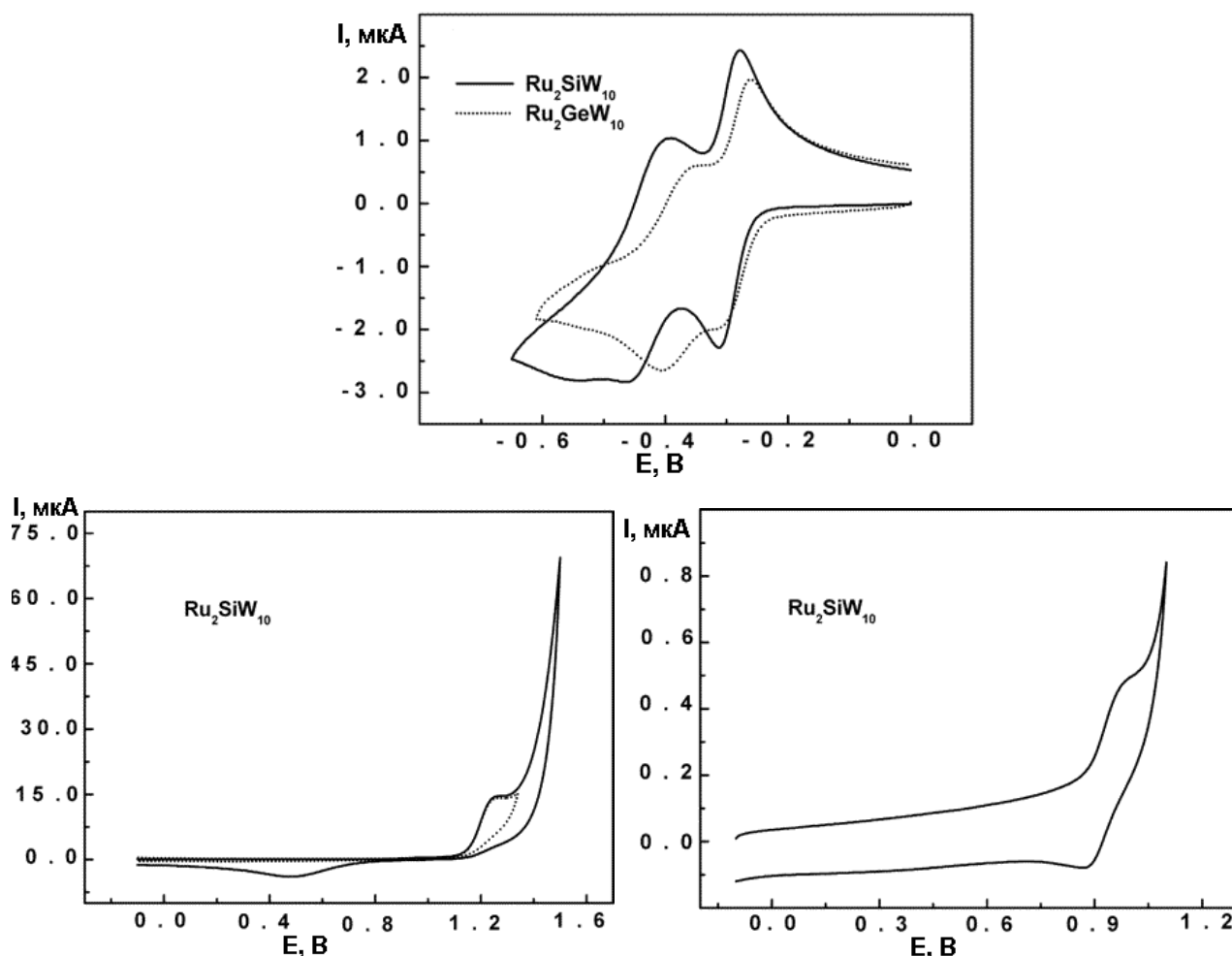


Рисунок 20. Циклические вольтамперограммы комплексов $[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})]^{4-}$ и $[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}(\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{36})]^{4-}$ в различных диапазонах потенциала (относительно каломельного электрода) [54].

При добавлении ДМСО к растворам комплексов $[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}(\gamma\text{-XW}_{10}\text{O}_{36})]^{4-}$, по-видимому, происходит замещение аквалигандов на атоме рутения. На вольтамперограммах появляется новая волна, существенно смещённая в сторону отрицательных потенциалов по сравнению с исходной волной, принадлежащей Ru. При этом добавление ДМСО не влияет на редокс процессы для вольфрама, не изменяется ни их интенсивность, ни положение, даже после нескольких часов стояния, что указывает на замещение H_2O на атоме рутения, а не на частичную или полную потерю металлоорганических фрагментов $\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}$. При этом при увеличении концентрации ДМСО происходит сдвиг волны, соответствующей его окислению. Чем больше ДМСО добавлено в раствор, тем сильнее волна сдвигается в сторону отрицательных потенциалов. Кроме того, увеличивается интенсивность этого сигнала, что говорит об электрокаталитических процессах при окислении ДМСО. Для предшественника $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ наблюдается аналогичная зависимость циклических вольтамперограмм. При сравнении электрокаталитической эффективности $[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})]^{4-}$ и $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ полиоксометаллат проявляет себя как лучший катализатор. [54].

Гибридные металлоорганические ПОМ можно получить и в реакциях самосборки. Взаимодействие $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$, TeO_2 и Na_2WO_4 в водном растворе (при pH 4,7) даёт полиоксоанион необычного строения с симметрией C_{2h} . Он имеет состав $[\text{Te}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}(\text{RuC}_6\text{H}_6)_2]^{8-}$ и состоит из двух $\{\text{RuC}_6\text{H}_6\}^{2+}$, связанных с фрагментом $[\text{Te}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}]^{12-}$ через связи Ru–O(W) (Рисунок 21) [55].

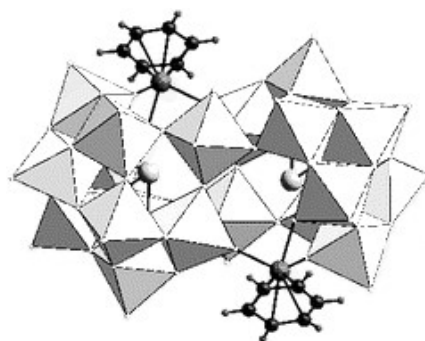


Рисунок 21. Строение полиоксоаниона $[\text{Te}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}(\text{RuC}_6\text{H}_6)_2]^{8-}$ [55].

Этот необычный полиоксвольфрамат был закреплен на мезопористом диоксиде кремния, модифицированном 3-аминопропилтриэтоксисиланом (apts), для приготовления новых катализаторов, содержащих различные количества $[\text{Te}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}(\text{RuC}_6\text{H}_6)_2]^{8-}$. Каждый образец был охарактеризован с помощью рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, и измерена адсорбция N_2 . Оценена активность таких катализаторов для аэробного окисления *n*-тетрадекана с использованием воздуха в качестве окислителя в отсутствие каких-либо добавок или растворителей. Кроме того, были определены оптимальные условия каталитической реакции [55].

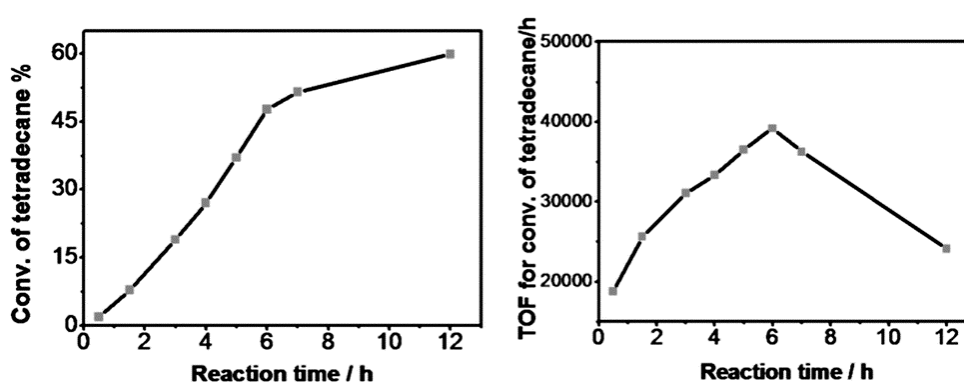


Рисунок 22. Изменения каталитической активности в зависимости от времени [55].

В оптимизированных условиях было проверено влияние времени реакции на каталитические характеристики. Тенденция изменения каталитической активности в зависимости от времени реакции показана на Рисунке 22, и указывает на то, что конверсия *n*-тетрадекана увеличивается с увеличением времени реакции (на рисунке слева). Однако частота оборотов (TOF) для превращения *n*-тетрадекана достигает максимума через 6 часов, а затем уменьшается (Рисунок 22 справа), что позволяет предположить, что оптимальное время реакции составляет 6 часов. При этом конверсия в оптимальных каталитических условиях реакции достигает 47,90% [55]. Сравнение с ранее опубликованными результатами показывает наилучшую эффективность $[\text{Te}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}(\text{RuC}_6\text{H}_6)_2]^{8-}$ для окисления *n*-тетрадекана без использования растворителей [56]. Полученный катализатор может быть использован не менее пяти раз без значимой потери его каталитической активности. Более того, селективность по кетонам и спиртам оставалась

постоянной в пределах экспериментальной ошибки в течение пяти каталитических циклов [55].

Целый ряд полиоксометаллатов, содержащих металлоорганические фрагменты можно получить в результате реакции $[\text{Ru}(\text{arene})\text{Cl}_2]_2$ (arene=бензол, цимол) с $[\text{X}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}(\text{OH})_2]^{12-}$ ($\text{X} = \text{Sb}^{\text{III}}, \text{Bi}^{\text{III}}$). Это структуры, похожие по строению на рассмотренный выше теллурический комплекс: $[\text{Sb}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}(\text{RuC}_6\text{H}_6)_2]^{10-}$, $[\text{Bi}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}(\text{RuC}_6\text{H}_6)_2]^{10-}$, $[\text{Sb}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}(\text{RuC}_{10}\text{H}_{14})_2]^{10-}$, и $[\text{Bi}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}(\text{RuC}_{10}\text{H}_{14})_2]^{10-}$ (Рисунки 21, 23) [8].

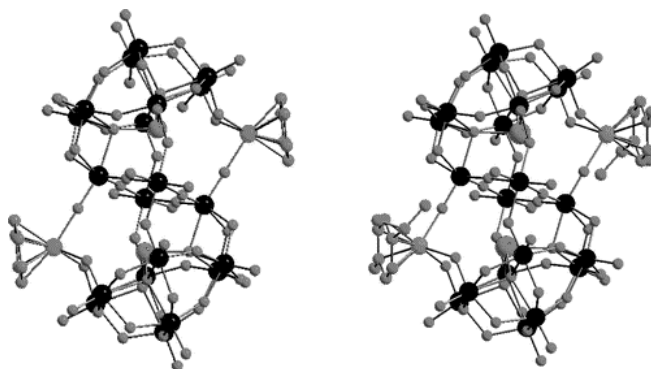


Рисунок 23. Строение $[\text{X}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}(\text{RuC}_6\text{H}_6)_2]^{10-}$ ($\text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}$) (слева), и $[\text{Sb}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}(\text{RuC}_{10}\text{H}_{14})_2]^{10-}$ ($\text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}$) (справа) [8].

Электрохимические исследования комплексов показали, что центральный гетероатом X влияет на восстановительные потенциалы W -центров. С другой стороны, природа арена в $\{\text{Ru}(\text{arene})\}$ фрагментах практически не влияет на формальные восстановительные потенциалы W -центров, хотя это влияние может быть четко обнаружено в случае процессов окисления. Также стоит отметить наличие сильного электрокаталитического процесса окисления воды [8].

Также все эти полиоксометаллаты были испытаны в качестве гетерогенных катализаторов в реакции окисления *n*-гексадекана и *p*-ксилола. Для всех четырех рутенийсодержащих полианионов выходы были сопоставимы и значительно выше, чем для холостого опыта и соответствующих «полностью вольфрамовых» предшественников $[\text{X}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}(\text{OH})_2]^{12-}$ ($\text{X} = \text{Sb}^{\text{III}}, \text{Bi}^{\text{III}}$). Это свидетельствует о важности рутениевых центров для общей каталитической эффективности ПОМ в этом типе реакций [8].

Как уже говорилось ранее, довольно распространенным структурным типом, формируемым трилакунарными ПОМ, в том числе и для гибридных металлоорганических комплексов является тип «сэндвича». Однако встречаются и «псевдосэндвичевые» структуры. Реакция между $[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ ($\text{X}=\text{As}, \text{P}$) и $[\text{RuC}_6\text{H}_6\text{Cl}_2]_2$ в буферном растворе (при pH 6,0) приводит к выделению двух гетерополивольфраматов $\text{KNa}_6[(\text{RuC}_6\text{H}_6)\text{AsW}_9\text{O}_{34}] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_7[(\text{RuC}_6\text{H}_6)\text{PW}_9\text{O}_{34}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [57]. Они имеют структуру псевдосэндвича, так как состоят из двух субъединиц $[(\text{RuC}_6\text{H}_6)\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{7-}$ ($\text{X} = \text{As}; \text{P}$), не связанных между собой координационными связями, а связанных кластером катионов натрия (Рисунок 24).

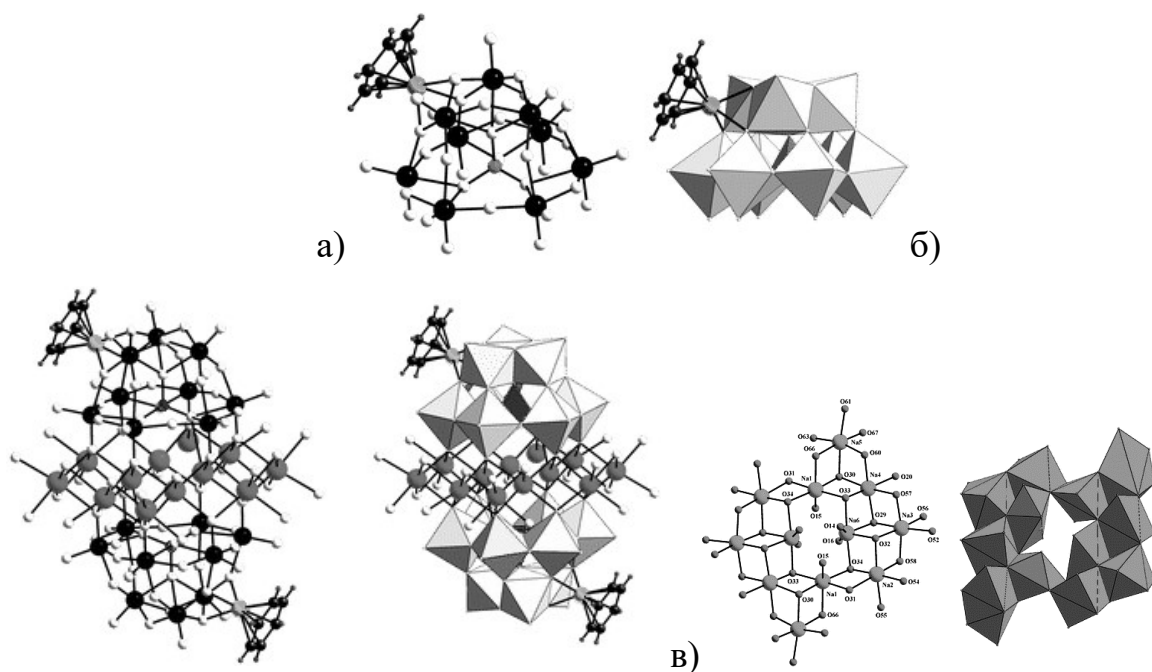


Рисунок 24. а) Строение полиоксоаниона $[(\text{RuC}_6\text{H}_6)\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{7-}$ ($\text{X} = \text{As}; \text{P}$); б) представление псевдосэндвича, с «прослойкой» кластера катионов (в). Шары представляют собой W (чёрный), As/P (зелёный), Ru (жёлтый), O (красный), Na (синий), C (серый) и H (бордовый). Тетраэдр AsO_4/PO_4 зелёный, а октаэдры WO_6 красные [57].

С точки зрения электрохимии, оба соединения демонстрируют ожидаемые процессы восстановления атомов вольфрама в диапазоне отрицательных потенциалов и окисление рутения в области положительных потенциалов.

Результаты электрокаталитических экспериментов показывают, что соединение с фосфором обладает электрокаталитической активностью в отношении восстановления нитрата [57].

Примеры сэндвичевых структур представила группа китайских учёных под руководством проф. Ню. Ими было получено сразу пять полиоксовольфраматов, которые отличаются «поясом» $\{M_4(OH)_2(H_2O)_2\}$, соединяющим два фрагмента ПОМ. Полная формула может быть представлена как $[\{AsW_9O_{33}(OH)\}\{AsW_8O_{30}(OH)\}\{M_4(OH)_2(H_2O)_2\}\{(RuC_6H_6)_3\}]^{6-}$ ($M = Ni^{II}; Zn^{II}, Cu^{II}, Mn^{II}, Co^{II}$). Все комплексы были синтезированы в растворах ацетата натрия при pH 6,0 взаимодействием солей соответствующих переходных металлов с ПОМ $[(RuC_6H_6)AsW_9O_{34}]^{7-}$. По данным рентгеноструктурного анализа полученное соединение включает ромбовидную $\{M_4O_{16}\}$ группу, расположенную между двумя различающимися лакунарными фрагментами Кеггина, $[B-\alpha-AsW_9O_{34}]^{9-}$ и $[B-\beta-AsW_8O_{31}]^{9-}$, что приводит к асимметричному сэндвичевому комплексу. Два фрагмента $\{Ru(C_6H_6)\}$ координируются к «поясу» полиоксометаллата через связи $Ru-O-M$ и $Ru-O-W$, а третий металлоорганический фрагмент связывается с внешней стороной $[B-\alpha-AsW_9O_{34}]^{9-}$ ПОМ через $Ru-O-W$ связи (Рисунок 25) [9].

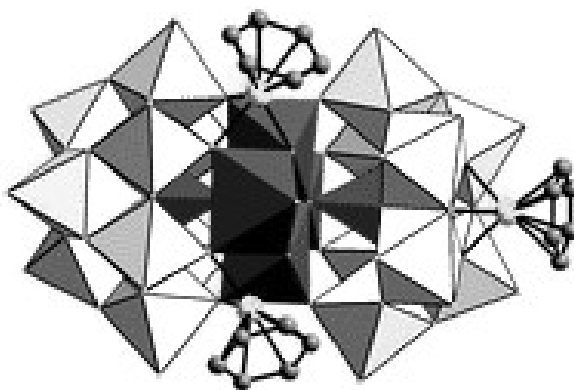
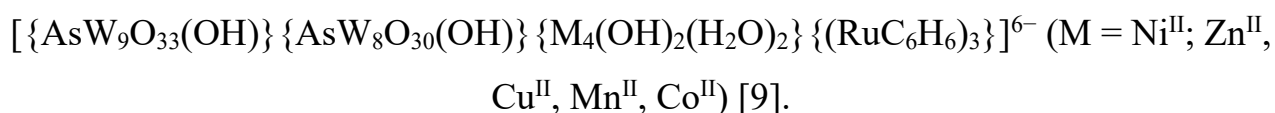


Рисунок 25. Строение комплекса



Наиболее важным в этом исследовании оказалось, что такие комплексы проявляют высокую каталитическую активность по отношению к окислению н-

гексадекана воздухом без добавок и растворителей. По сравнению с каталитической активностью соответствующих солей переходных металлов $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{68}]^{10-}$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$), их прекурсоров $[\text{AsW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ и $[(\text{RuC}_6\text{H}_6)\text{AsW}_9\text{O}_{34}]^{7-}$, наблюдается синергетический эффект присутствия Ru и переходных металлов в соединениях. Более того, результаты показали, что каталитическая эффективность соединений типа «AsWRuM» и «AsWM» зависит от ионов переходных металлов. Таким образом, был установлен ряд активности для «AsWRuM»: $\text{AsWRuCu} < \text{AsWRuMn} < \text{AsWRuNi} < \text{AsWRuZn} < \text{AsWRuCo}$; и для «AsWM»: $\text{AsWCu} < \text{AsWMn} < \text{AsWNi} < \text{AsWZn} < \text{AsWCo}$ [9].

1.2. Полиоксомолибдаты

Упоминания о полиоксомолибдатах, содержащих рутений, встречаются гораздо реже, чем о вольфраматах. В 1995 году впервые было сообщено о полиоксомолибдатах со структурой типа Кеггина $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ru}^{\text{III}}\text{LPMo}_{11}\text{O}_{39}]$, где $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ или ДМСО. По строению они аналогичны с рассмотренными ранее вольфраматами такого типа. Для этих соединений была обнаружена каталитическая активность при совместном окислении кумола и 1-октена до кумилового спирта и оксида 1-октена. Реакция протекает за счет кинетического баланса автоокисления кумола до гидропероксида кумола, катализируемого металлическим рутением, и переноса кислорода от гидропероксида кумола к 1-октену, катализируемое молибденом. Причём высокая загрузка катализатора приводила к ингибированию реакции, тогда как низкая загрузка и избыток кумола приводили к усилению автоокисления [58], [59].

Среди рутенийсодержащих полиоксомолибдатов наиболее часто встречаются упоминания о комплексах с металлоорганическими фрагментами. Основной бум таких работ пришёлся на начало двухтысячных годов. Одними из первых были получены производные $[\text{Mo}_4\text{O}_{16}\{\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})\}_4]$ (arene = гексаметилбензол, толуол, п-цимен) [60], [61], [62] (Рисунок 26) реакцией $[\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})\text{Cl}_2]_2$ с молибдатом натрия.

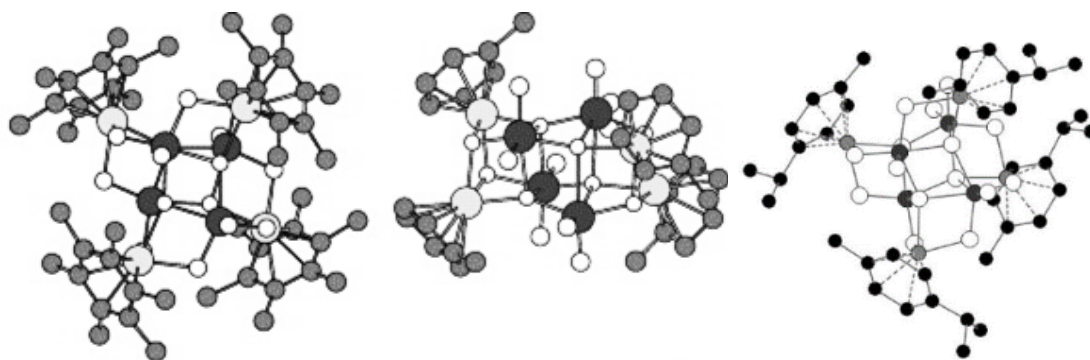


Рисунок 26. Структура комплексов $[\text{Mo}_4\text{O}_{16}\{\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})\}_4]$, где arene = гексаметилбензол, толуол, п-цимен (слева направо) [60], [61], [62].

Соединения отличаются расположением четырех фрагментов $\{\text{Ru}(\text{arene})\}^{2+}$ вокруг центрального кубического ядра $[\text{M}_4\text{O}_{16}]^{8-}$. В случае структуры с толуолом (на рисунке 25 по центру) пространственное расположение соответствует «тройному кубану», для п-цимена и гексаметилбензола – «ветряной мельнице» (крайние левая и правая структуры на рисунке 25), согласно терминологии, первоначально предложенной Зюсс-Финком и др. [63].

Для этих металлоорганических производных была обнаружена каталитическая активность при рацемизации вторичных спиртов [10]. Исследование было проведено на рацемизации энантиомерно чистого (S)-1-фенилэтанола, который обычно считается стандартом в этой области. Результаты были сравнены с аналогичными полиоксвольфраматами, из чего были сделаны следующие выводы: природа аренового лиганда, координированного рутением, практически не влияет на каталитическую активность комплексов, в отличие от природы металла, составляющего ядро $[\text{M}_4\text{O}_{16}]^{8-}$, которая влияет на активность комплексов – соединения с вольфрамом более активны, чем соединения с молибденом. Также активность тестируемых полиоксометаллатов была выше, чем у предшественников, используемых для их синтеза, что подчеркивает наличие кооперативных эффектов между полиоксометаллатным ядром и металлоорганическим фрагментом.

В продолжение предыдущего исследования было изучено поведение таких комплексов в растворе. ^1H ЯМР и DFT расчеты, проведенные для семейства

соединений «тройной кубан»/«ветряная мельница», предоставляют четкое свидетельство того факта, что природа растворителя играет важную роль в относительной стабильности двух изомеров в растворе. Резкие изменения относительной стабильности двух изомеров могут быть достигнуты путем изменения природы арена или растворителя. В частности, приведенные расчеты показывают, что при небольшом изменении диэлектрических свойств среды (CHCl_3 против CH_2Cl_2) изменяется относительная стабильность двух изомеров. Таким образом, доля «тройной кубановой» формы в CH_2Cl_2 увеличивается по сравнению с CHCl_3 (Рисунок 27). Этот эффект можно приписать лучшему доступу молекул растворителя к центральному оксидному ядру и стабилизации, увеличивающейся с полярностью растворителя [64].

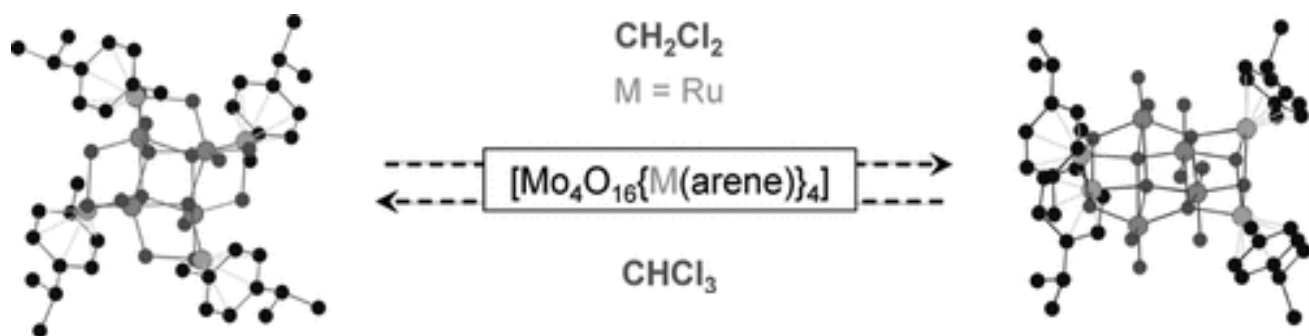


Рисунок 27. Преобладание изомеров в зависимости от растворителя [64].

Интересно, что комплекс $[\text{Mo}_4\text{O}_{16}\{\text{Ru}(\eta^6\text{-цимол})\}_4]$ реагирует с метанолом в присутствии гидрохинона, и его полиоксометаллатный скелет в ходе реакции разделяется на две половины [65]. Таким образом образуется комплекс $[(\eta^6\text{-цимол})_2\text{Ru}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4]$ (Рисунок 28). Он содержит ядро $\text{Mo}_2\text{Ru}_2\text{O}_2(\text{OMe})_4$, которое образует структуру, подобную стулу. Соединение представляет собой необычный пример четырехъядерного оксокластера, объединяющего два арен-рутениевых металлоорганических фрагмента с двумя диоксомолибденовыми звеньями с помощью метоксо- и оксомостиков.

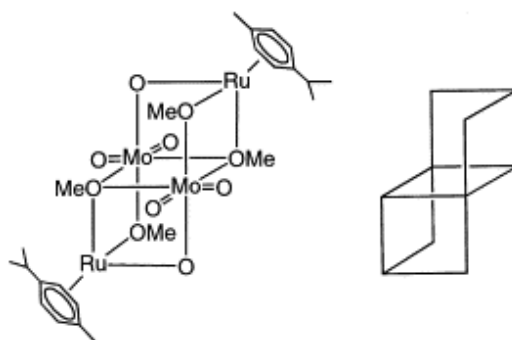


Рисунок 28. $[(\eta^6\text{-цимол})_2\text{Ru}_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}(\text{OMe})_4]$ и схема его каркаса [65].

Металлоорганические производные полиоксомолибдатов можно получить, используя известные типы ПОМ. Так лакунарный полиоксоанион типа Линдквиста $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ (полученный удалением одной группы $\text{Mo}=\text{O}$ из $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$) координирует три металлоорганических фрагмента $\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)\}^{2+}$ с образованием комплекса $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{H}_2\text{O})\}\text{Mo}_5\text{O}_{18}]$. Две группировки $\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)\}^{2+}$ симметрично связываются с мостиковыми атомами кислорода. Третья координируется к двум терминальным атомам кислорода полиоксометаллата, при этом координационная сфера рутения завершается молекулой H_2O (Рисунок 29). Этот комплекс можно получить реакцией $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Cl}_2]_2$ с молибдатом натрия в воде или, альтернативно, $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Cl}_2]_2$ с $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в метаноле [62].

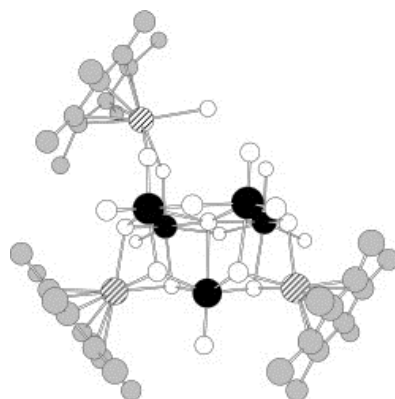


Рисунок 29. Строение $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\}_2\{\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{H}_2\text{O})\}\text{Mo}_5\text{O}_{18}]$ (атомы молибдена показаны чёрными сферами, атомы рутения – заштрихованными сферами, кислород – белыми сферами, углерод – сплошными серыми) [62].

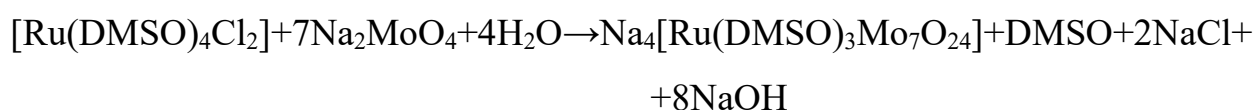
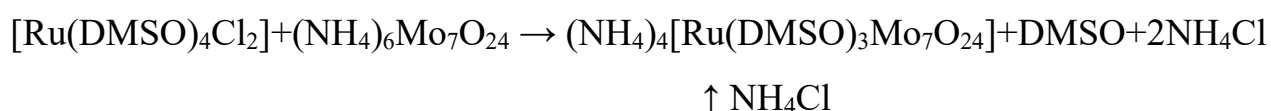
Этот комплекс был протестирован в качестве катализатора реакции гидроксирования адмантана 2,6-дихлорпиридин-N-оксидом в качестве донора

кислорода в 1,2-дихлорэтане. В результате эксперимента наблюдались высокая конверсия (до 94% в расчете на субстрат) и высокая селективность [66].

Реакция между $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и цис- $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ даёт рутенийсодержащий гептамолибдат $(\text{NH}_4)_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ [67].

Аналогичное соединение образуется и при реакции цис- $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ с молибдатом натрия после перекристаллизации (в присутствии NH_4Cl).

Предположительные уравнения реакции:



Рентгеноструктурный анализ показал, что комплекс содержит рутений в тригональной антипризматической координации и связывает три молекулы ДМСО через атом серы (Рисунок 30) [67].

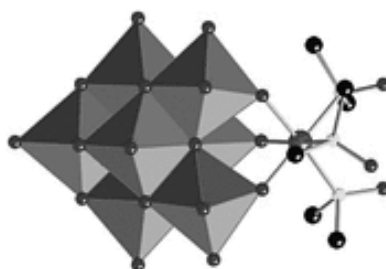


Рисунок 30. Гептамолибдат $(\text{NH}_4)_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ [67].

Этот комплекс оказался эффективным катализатором аэробного окисления спиртов до кетонов/альдегидов. Структурная целостность полиоксометаллата сохранялась на протяжении всей реакции. Следует отметить, что спектры ^1H ЯМР не показали признаков диссоциации ДМСО (отсутствие химического сдвига для свободного ДМСО). [67]. Различные бензиловые спирты эффективно и селективно окисляются в аэробных условиях при 120°C до соответствующих производных бензальдегида с конверсией и селективностью больше 99%. Вторичные аллильные спирты также эффективно окислялись до соответствующих β -ненасыщенных кетонов с обычно высокой $> 90\%$ хемоселективностью. Однако первичные алифатические аллильные спирты были менее реакционноспособными, и

образование β -ненасыщенных альдегидов в виде продуктов протекало только с хемоселективностью $\sim 50\%$. Контрольные реакции в присутствии исходных цис-[Ru(DMSO)₄Cl₂] или Na₂MoO₄ в качестве катализаторов не показали окисления спиртов, в то время как использование гептамолибдата [Mo₇O₂₄]⁶⁻ показало некоторую активность в отношении бензилового спирта и значительное переокисление до бензойной кислоты, однако он не проявляет активности по отношению к аллиловым или алифатическим спиртам [67].

Первый пример полностью неорганического рутенийсодержащего полиоксомолибдата Cs₃Na₆H[Mo^{VI}₁₄Ru^{IV}₂O₅₀(OH)₂]·24H₂O был выделен и систематически охарактеризован группой китайских ученых. Соединение состоит из {Mo₁₄}-изополимолибдата с дирутениевым ядром, инкапсулированным в его центре (Рисунок 31А). Комплекс получен по каскаду реакций самосборки из Na₂MoO₄·2H₂O и Ru^{III}Cl₃·nH₂O при pH = 5.0. Соединение может действовать как эффективный гетерогенный катализатор при превращении 1-фенилэтанола в ацетофенон. Этот катализатор можно повторно использовать в течение как минимум десяти циклов, при этом его активность сохраняется в оптимальных условиях с потерей активности менее 3% (Рисунок 31Б). После завершения каждого раунда каталитического процесса катализатор выделяли и сушили, а затем проводили сравнение ИК-спектров. Никаких изменений спектра после реакции окисления не наблюдалось, что говорит о неизменности структуры комплекса [68].

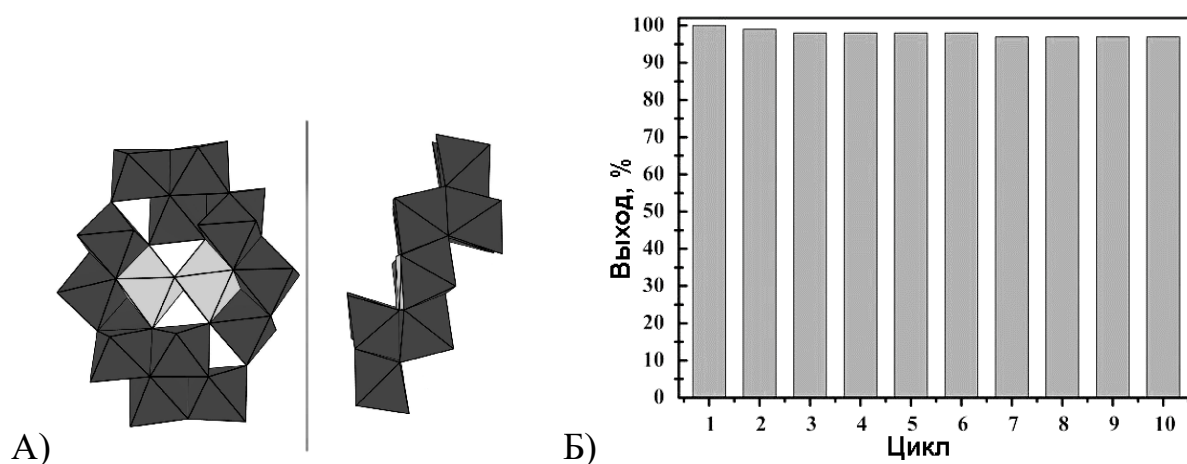


Рисунок 31. А) Строение полиоксоаниона. Б) Диаграмма: Выход(%) в пересчете на 1-фенилэтанол и ацетофенон в оптимизированных условиях реакции [68].

1.3. Полиоксотанталаты, полиоксониобаты

Полиоксометаллаты 5 группы с благородными металлами встречаются ещё реже, в частности известно лишь несколько примеров полиоксотанталатов и полиоксониобатов, содержащих рутений, и все они основаны на структуре типа Линдквиста.

Гексаниобаты с 1, 2 и 4 металлоорганическими фрагментами были синтезированы из $[\text{Ru}(\text{п-цимен})\text{Cl}_2]_2$ и $\text{K}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]$ в водных растворах. Во всех этих комплексах фрагменты $\{\text{Ru}(\text{п-цимен})\}^{2+}$ координированы тремя мостиковыми атомами кислорода полиоксониобата типа Линдквиста (Рисунок 32) [69].

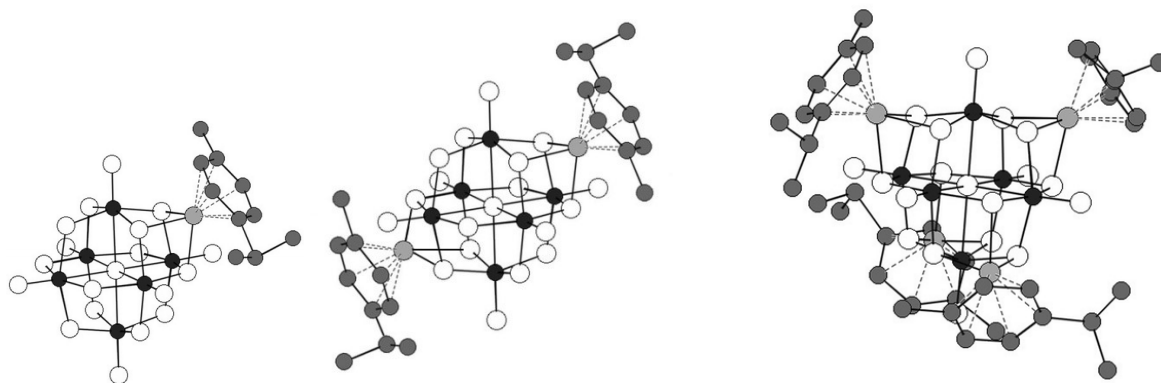


Рисунок 32. Строение гексаниобатов с 1, 2 и 4 металлоорганическими фрагментами $\{\text{Ru}(\text{п-цимен})\}^{2+}$ [69].

Рентгеноструктурные данные удалось получить только для комплекса с 2 металлоорганическими фрагментами. Для ПОМ с 1 и 4 фрагментами были установлены только предположительные структуры на основе комплексных исследований – ИК, ЭДРС, ^1H ЯМР и масс-спектрометрии, а $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Ru}(\text{п-цимен})\}]^{6-}$ также был проанализирован ^{17}O ЯМР. В водном растворе эти соединения ведут себя совершенно по-разному. В то время как $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Ru}(\text{п-цимен})\}]^{6-}$ сохраняет свою молекулярную структуру и особенно стабилен, $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Ru}(\text{п-цимен})\}_4]$ разлагается с потерей фрагментов $\{\text{Ru}(\text{п-цимен})\}^{2+}$. В случае транс- $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Ru}(\text{п-цимен})\}_2]^{4-}$ наблюдается подвижность фрагментов $\{\text{Ru}(\text{п-цимен})\}^{2+}$ на поверхности $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, поскольку этот анион изомеризуется в цис-изомер (Рисунок 33). Когда кристаллы транс- $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Ru}(\text{п-цимен})\}_2]^{4-}$

растворяются в D_2O , сначала наблюдается только один набор сигналов в спектре 1H ЯМР ($\delta(Ar-CH_3)=2,32$ м.д.). Однако после 15 мин выдержки при комнатной температуре появляется второй набор сигналов с $\delta(Ar-CH_3)=2,37$ м.д., что говорит о частичной изомеризации в растворе. Через 16 ч сигналы имеют соотношение 40:60, и дальнейшего изменения в течение нескольких месяцев не наблюдается [69].

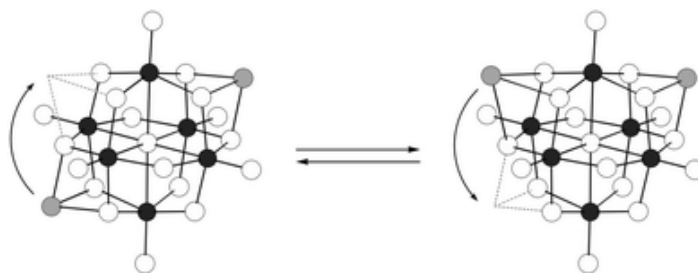
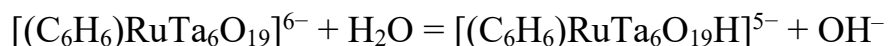


Рисунок 33. Превращение транс- $[Nb_6O_{19}\{Ru(\text{п-цимен})\}_2]^{4-}$ в цис-изомер (атомы рутения показаны серыми сферами, п-цимен опущен для наглядности) [69].

Другой научной группой также было обнаружено существование структур типа Линдквиста с группировкой $\{Ru(C_6H_6)\}^{2+}$, но не только для ниобата, но и для танталата. Оба образуются в результате взаимодействия исходного гексаметаллата $[M_6O_{19}]^{8-}$ ($M=Nb, Ta$) с $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ при нагревании в водном растворе [70], [71]. В случае ниобия реакция с соотношением реагентов $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ и $[(C_6H_6)RuCl_2]_2 = 1:1$ приводит к образованию аниона $[(C_6H_6Ru)_2Nb_6O_{19}]^{4-}$, где к одному ПОМ координируются два рутениевых фрагмента [70]. Похожее соединение с танталом $[(C_6H_6Ru)_2Ta_6O_{19}]^{4-}$ образуется также в результате реакции со стехиометрическими нагрузками реагентов $[Ta_6O_{19}]^{8-} : [(C_6H_6)RuCl_2]_2 = 1:1$. В то же время при нагрузках реагирующих веществ в соотношении 1:1/2 образуется димерный комплекс $[(C_6H_6)RuTa_6O_{18}]_2(\mu-O)]^{10-}$, в котором два полиоксоаниона связываются между собой через мостиковый кислород (Рисунок 34, крайнее левое изображение).

Комплексное изучение реакционного раствора $[Ta_6O_{19}]^{8-} : [(C_6H_6)RuCl_2]_2 = 1:1/2$ методами ^{13}C , 1H и DOSY ЯМР, а также масс-спектрометрией, позволило обнаружить, что образование димера происходит через соответствующий мономер $[(C_6H_6)RuTa_6O_{19}]^{6-}$ (Рисунок 34). Однако кристаллизация продукта, по-видимому,

происходит с конденсацией двух мономерных анионов и образованием димерного продукта. Предположительная схема процесса выглядит таким образом:



Изучение реакционного раствора $[Ta_6O_{19}]^{8-} : [(C_6H_6)RuCl_2]_2 = 1:1$ с помощью масс-спектрометрии показало лишь присутствие форм, включающих мономерный $[((C_6H_6)Ru)_2Ta_6O_{19}]^{4-}$ [71].

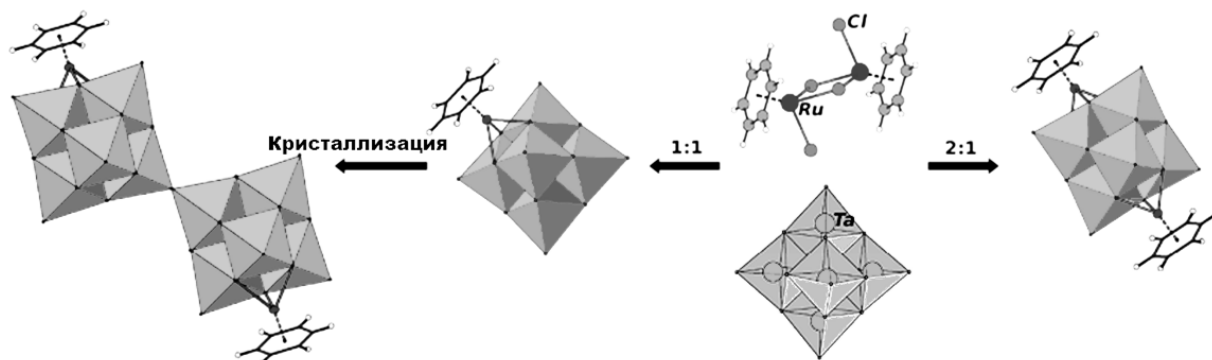


Рисунок 34. Схема образования комплексов с соотношениями



Позже было показано, что гибридные комплексы $A_4\{[(C_6H_6)Ru]_2M_6O_{19}\}$ ($M = Nb, Ta; A = Na, K, Cs$) растворимы только в одном органическом растворителе, а именно в метаноле. Данные масс-спектрометрии и ЯМР метанольных растворов подтверждают присутствие метоксо-комплексов $[\{(C_6H_6)Ru\}_2M_6O_{19-n}(OCH_3)_n]$ ($n=1-3$). Эксперименты ЯМР показывают, что примерно половина исходного $[\{(C_6H_6)Ru\}_2M_6O_{19}]^{4-}$ присутствует в виде метоксопроизводных [72].

Кристаллизация $Na_4[\text{транс-}\{(C_6H_6)Ru\}_2Nb_6O_{19}]$ из метанола приводит к сольвату $Na_4[\text{транс-}\{(C_6H_6)Ru\}_2Nb_6O_{19}] \cdot 14,125MeOH \cdot 2H_2O$, в котором наблюдается прямая координация CH_3OH к Na^+ . Его кристаллическая структура состоит из $[\text{транс-}\{(C_6H_6)Ru\}_2Nb_6O_{19}]^{4-}$ анионов и катионов натрия, которые объединяются в димеры $[(MeOH)_3Na(\mu-MeOH)Na(H_2O)(MeOH)_2]^{2+}$; следовательно, формулу лучше представлять как $[(MeOH)_3Na(\mu-MeOH)Na(H_2O)(MeOH)_2]_2\{[(C_6H_6)Ru]_2Nb_6O_{19}\} \cdot 2,125MeOH$. Эти катионные агрегаты объединяют анионы в трёхмерный каркас, что создает бесконечные

каналы, в полостях которых находятся разупорядоченные молекулы MeOH (Рисунок 35) [72].

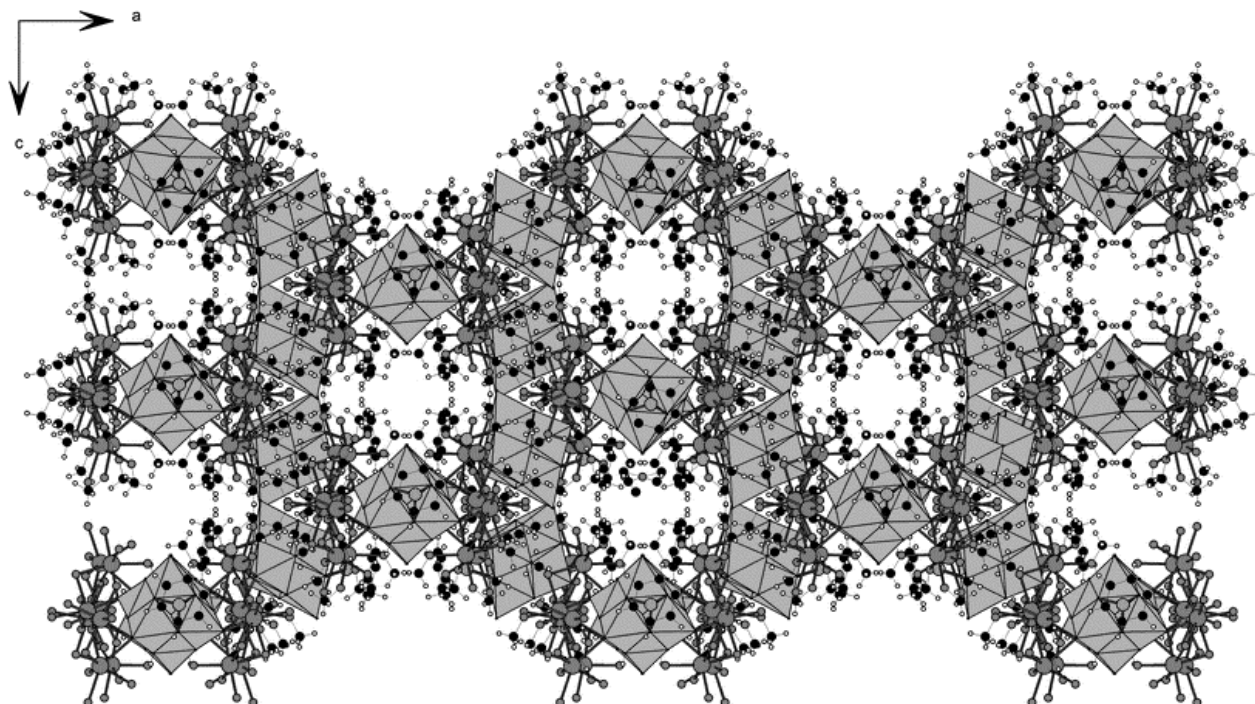


Рисунок 35. Строение трёхмерного каркаса в кристаллической упаковке. Анионы Линдквиста показаны многогранниками, атомы натрия – серыми крупными сферами, атомы кислорода – малыми серыми сферами, углерод – чёрными [72].

1.4. Полиоксованадаты и смешанно-металлические полиоксоанионы

Полиоксованадаты, содержащие рутений, также встречаются довольно редко. Их характерная особенность заключается в том, что атомы ванадия в комплексе часто имеют разную степень окисления (+4 и/или +5), что довольно интересно со стороны их окислительно-восстановительных свойств. Чуть более часто ванадий встречается в составе смешанно-металлических полиоксоанионов, остов которых построен из нескольких переходных металлов.

Взаимодействие $[\text{Ru}(\text{п-цимен})\text{Cl}_2]_2$ в водном растворе с ванадатом натрия даёт рутений-органический оксованадат $[(\eta^6\text{-п-цимен})_4\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$. РСА показывает каркас « $\text{Ru}_4\text{V}_6\text{O}_{13}$ », который можно описать как четыре куба с $\mu_6\text{-O}$ в центре структуры (Рисунок 36). Каждый куб содержит четыре « RuV_3O_4 » единицы, соединенные общими рёбрами, которыми выступают связи V–O. С другой

стороны, комплекс можно рассматривать как анион $[V_6O_{19}]^{8-}$ с четырьмя группами $\{Ru(\eta^6\text{-п-цимен})\}^{2+}$, координированными к треугольным граням октаэдров, образованных ванадием и мостиковыми атомами кислорода. Центральный атом кислорода фрагмента « V_6O_{19} » является общим для всех четырёх звеньев « RuV_3O_4 », а все атомы кислорода группы « V_6O_{19} », за исключением терминальных атомов кислорода, участвуют в образовании каркаса (Рисунок 36, справа). Также авторами показано, что аналогичная реакция ванадата натрия с $[Ru(C_6Me_6)Cl_2]_2$ приводит к изоморфному $[\{Ru^{II}(C_6Me_6)\}_4V_6O_{19}]$ [63].

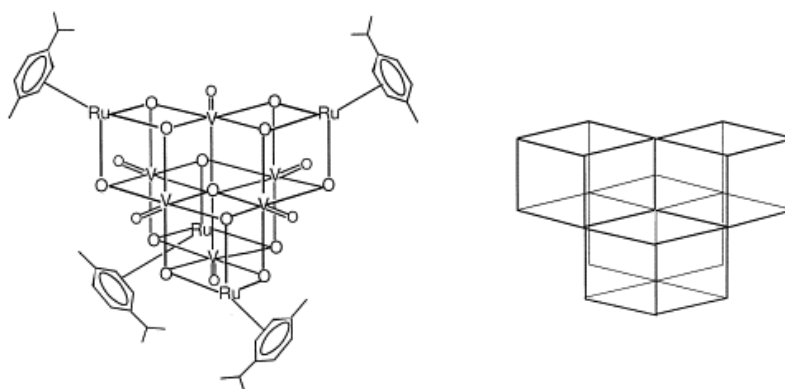


Рисунок 36. Схематичное представление структуры $[(\eta^6\text{-п-цимен})_4Ru_4V_6O_{19}]$ [63].

Часто полиоксованадаты имеют смешанную валентность в структуре. Так реакция самосборки $NaVO_3$, NaH_2PO_4 и цис- $[Ru(DMSO)_4Cl_2]$ в буферном растворе при $pH=4,8$ приводит к образованию поливанадата $[\{[Ru^{II}(DMSO)_3]_3PV_{11}^{V}V_{11}^{IV}Ru^{III}O_{37}(OH)_3\}_2]^{8-}$, в котором ванадий находится в двух степенях окисления +4 и +5. Полианион имеет необычную открытую структуру (Рисунок 37), состоящую из 2 октаэдров $Ru^{III}O_6$ (серые), 2 $V^{IV}O_6$ (белые октаэдры со штриховкой), 14 квадратных пирамид V^VO_5 (белые), 8 V^VO_4 (белые тетраэдры со штриховкой) и 2 PO_4 (серые тетраэдры со штриховкой). Полиэдры связаны между собой через общие грани и вершины. Наружная поверхность «декорирована» шестью группами $\{Ru^{II}(DMSO)_3\}$, связанными с терминальными атомами кислорода разных полиэдров [73].

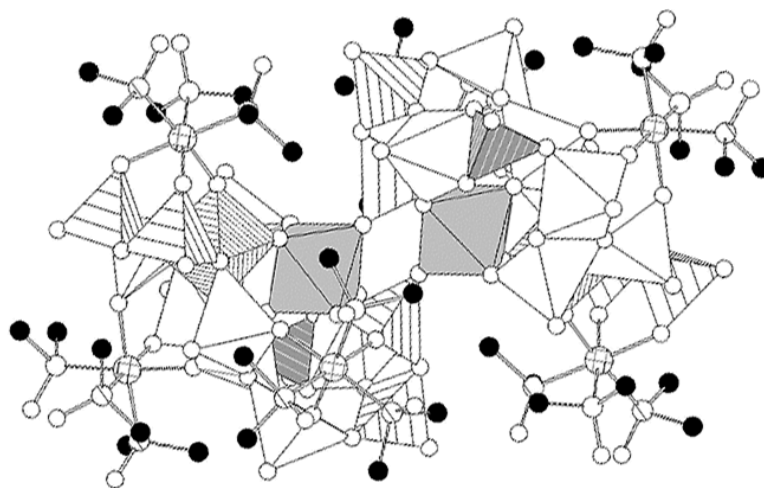


Рисунок 37. Структура $[\{[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})_3]_3\text{PV}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}_{37}(\text{OH})_3\}_2]^{8-}$
(описание представлено в тексте выше) [73]

Из-за смешанной валентности комплекса, его довольно трудно охарактеризовать только с помощью РСА, ЯМР, ИК и элементного анализа. Поэтому было использовано несколько других аналитических методов, включая РФЭС, магнитные измерения и ЭПР. Исследования РФЭС подтверждают наличие 2 атомов Ru^{III} и 6 атомов Ru^{II} , а также 22 центров V^{V} и 2 V^{IV} . Данные магнитной восприимчивости показали, что пары $\text{V}^{\text{IV}}-\text{Ru}^{\text{III}}$ связаны антиферромагнитно, с $J_1 = -13$ К и $J_2 \sim -3$ К. При этом не было обнаружено никаких пиков в измерениях ЭПР, что подтверждает вывод о диамагнитности полученного комплекса в основном состоянии $S_T = 0$. Присутствие одновременно $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ и $\text{V}^{\text{IV/V}}$ указывает на то, что произошла внутрисферная окислительно-восстановительная реакция, а именно два эквивалента Ru^{II} восстановили два эквивалента V^{V} [73].

Смешанно-металлические полиоксоанионы, в которых каркас образуют разные переходные металлы, образуются в результате каскада реакций самосборки из простых исходных реагентов. К примеру, взаимодействие Na_2WO_4 и NaVO_3 с цис- $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ в буферном растворе (при pH 6) приводит к образованию смешанно-металлического полианиона $[\text{HVW}_7\text{O}_{28}\text{Ru}(\text{DMSO})_3]^{6-}$, в котором каркас ПОМ образует и вольфрамат, и ванадат (Рисунок 38А) [74].

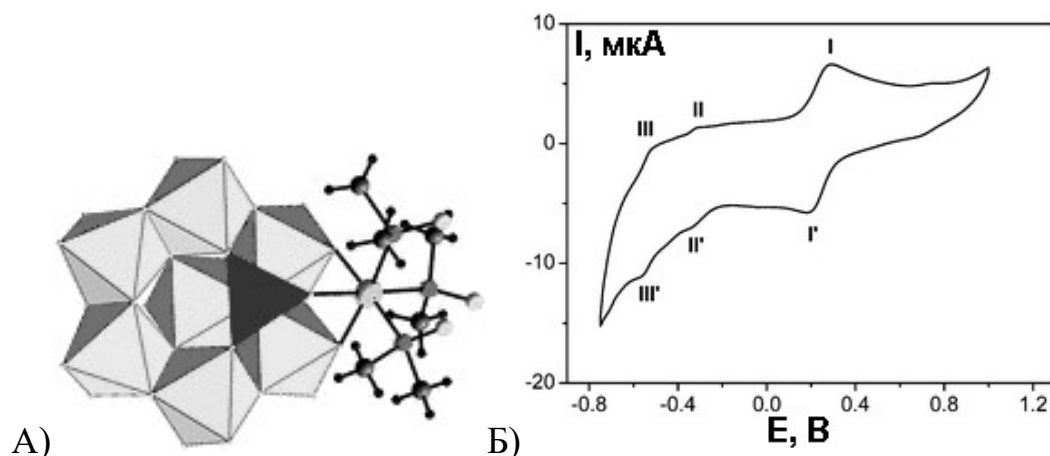


Рисунок 38. А) Строение $[HVW_7O_{28}Ru(DMSO)_3]^{6-}$. Тетраэдр VO_4 тёмно-серый, октаэдр WO_6 светло-серые. Б) ЦВА комплекса, потенциалы даны относительно хлорсеребряного электрода [74].

Окислительно-восстановительные свойства соединения изучали методом циклической вольтамперометрии (Рисунок 38Б). В диапазоне потенциалов от 1,0 до -0,8В наблюдаются три окислительно-восстановительных волны, для которых $E_{1/2}$ составляют 0,25В (процессы I-I'), -0,32В (процессы II-II') и -0,53В (процессы III-III'), которые относятся к окислительно-восстановительным парам V^V/V^{IV} (I-I') и W^{VI}/W^V (II-II' и III-III') соответственно. Для данного комплекса была изучена электрокаталитическая активность в реакциях восстановления NO_2^- и H_2O_2 в кислых условиях (рН 3,0). Таким образом, был обнаружен хороший каталитический отклик на растворы, содержащие NO_2^- и H_2O_2 в различных концентрациях. При добавлении нитрита к раствору полиоксометаллата все три тока восстановительных процессов существенно увеличивались, тогда как при добавлении H_2O_2 усиливались лишь токи двух процессов, обусловленных редокс превращениями вольфраматного остова. При этом соответствующие токи окисления уменьшались. Такие наблюдения говорят о том, что полученный смешанно-металлический комплекс может катализировать электрохимическое восстановление NO_2^- и H_2O_2 [74].

Совсем недавно в ходе аналогичного каскада реакций самосборки из цис- $[Ru(DMSO)_4Cl_2]$, $NaVO_3$, Na_2MoO_4 и NaH_2PO_4 (в соотношении 1:3:6:1) в ацетатном буфере (рН = 4–5) при нагревании был получен смешанно-

металлический полиоксометаллат $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})_3\text{P}\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{V}^{\text{V}}_3\text{O}_{32}]^{6-}$. В тоже время аналогичная реакция с соотношением реагентов 1:6:12:2 даёт продукт типа сэндвич $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{P}\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{V}^{\text{V}}_3\text{O}_{32})_2]^{14-}$ (Рисунок 39). Степени окисления рутения(II), ванадия (V) и молибдена (VI) не изменяются по сравнению со степенями окисления исходных реагентов [75]. Это интересно, поскольку в фосфованадомолибдатах синтезированных ранее наблюдалось изменение степеней окисления с образованием комплексов смешанной валентности. Такие процессы наблюдались как для ПОМ, не содержащих рутений, например, для $[\text{P}\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{Mo}^{\text{V}}_3\text{V}^{\text{IV}}_8\text{O}_{44}]^{6-}$ [76] и $[\text{P}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_{32}]^{5-}$ [77], так и для рутенийсодержащего ПОМ, о котором говорилось выше.

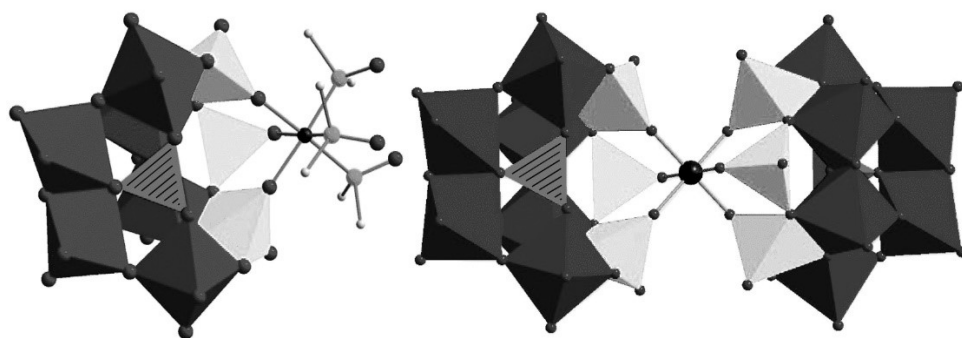


Рисунок 39. Строение анионов $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})_3\text{P}\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{V}^{\text{V}}_3\text{O}_{32}]^{6-}$ (слева) и $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{P}\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{V}^{\text{V}}_3\text{O}_{32})_2]^{14-}$ (справа) [75].

В мономерном комплексе $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMSO})_3\text{P}\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{V}^{\text{V}}_3\text{O}_{32}]^{6-}$ рутениевый центр координирован тремя атомами серы от трех лигандов ДМСО и с тремя атомами кислорода от фосфованадомолибдата. Во втором комплексе рутений связывается с шестью терминальными атомами кислорода двух полиоксометаллатов. Для обоих комплексов была показана хорошая каталитическая активность в окислении спиртов: бензиловый спирт, п-метилбензиловый спирт, циклогексанол, 1-октанол и 2-октанол. Окисление бензинового спирта в присутствии ПОМ даёт бензальдегид в качестве основного продукта с селективностью 92% для первого комплекса, и 94% для второго. Однако в смеси также обнаруживается небольшое количество бензойной кислоты (8% для первого, 6% для второго) [75].

В литературе встречаются интересные примеры смешанно-металлических комплексов со структурой типа Доусона. Так можно получить комплекс, в котором атомы ванадия селективно образуют треугольную грань аниона. Такие полиоксометаллаты можно использовать для координации рутения. Например, известен металлоорганический комплекс рутения (II) $[\{(C_6H_6)Ru\}P_2W_{15}V_3O_{62}]^{7-}$, который был синтезирован в виде смесей двух изомеров [78]. В исследовании было получено два материала. Материал 1 был выделен в результате стехиометрической реакции $(Bu_4N)_9[P_2W_{15}V_3O_{62}]$ и $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ в CH_2Cl_2 при комнатной температуре. Материал 2 был получен стехиометрической реакцией в CH_3CN при кипячении. Оба материала содержат два изомера, различающихся положением металлоорганического фрагмента – **а** и **б** (Рисунок 40) в различных соотношениях. В изомере **а** с общей симметрией C_s группа $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ координируется на одном октаэдре ванадия (V), тогда как в другом изомере **б** с общей симметрией C_{3v} , $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ координируется в центре шапки $\{V_3\}$ (Рисунок 40).

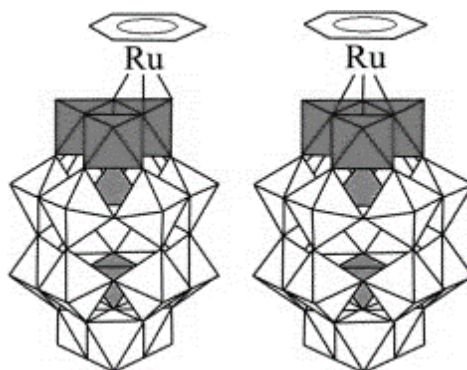


Рисунок 40. Изомеры а и б комплекса $(Bu_4N)_9[P_2W_{15}V_3O_{62}]$ [78].

Несмотря на отсутствие структурных данных, авторами была приведена полная характеристика методом ЯМР на различных ядрах (^{51}V , ^{31}P , ^{183}W и 1H), элементным анализом и ТГА [78].

Аналогичное полиоксоаниону $[\{(C_6H_6)Ru\}P_2W_{15}V_3O_{62}]^{7-}$ строение имеет смешанный полиоксометаллат $(Bu_4N)_9[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$, в котором место атомов ванадия занимают атомы ниобия. Использование последнего также приводит к успешному получению производного $(Bu_4N)_7[(C_6H_6)RuP_2W_{15}Nb_3O_{62}]$, имеющего металлоорганическую группировку $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$. Структура этого соединения не

была установлена, однако авторы представили тщательную характеристику на основе спектроскопических данных ^1H , ^{31}P и ^{183}W ЯМР. Предположительно данный комплекс имеет строение, аналогичное представленному на рисунке 39, и координирует металлоорганический фрагмент по типу «б» [79].

В растворе этого комплекса присутствует только один тип полианиона, в отличие от предыдущего исследования. Спектр ^1H ЯМР показывает один пик при 5,97 ($\pm 0,005$) м.д., относящийся к фрагменту $\{\text{C}_6\text{H}_6\}$; при этом пиков при 6,20 ($\pm 0,005$) м.д., соответствующих свободному $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$, не наблюдается, что говорит о стабильности комплекса в растворе и отсутствии процессов высвобождения $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$. Также были проведены каталитические исследования данного комплекса, в которых была показана его активность в окислении циклогексена кислородом [80].

Таким образом, опираясь на литературные данные, можно заключить, что рутенийсодержащие полиоксометаллаты, в основном, образуются в гидротермальных условиях, либо при нагревании/кипячении раствора, что, скорее всего, связано с кинетикой образования комплексов рутения. Кроме того, можно увидеть, что в целом аспекты химии ПОМ, содержащих рутений, изучены крайне неравномерно. Существует широкий круг примеров, относящихся к полиоксовольфраматам с рутением, что может говорить об относительной простоте их получения, по сравнению с другими ПОМ. В то же время практически ничего неизвестно о существовании рутенийсодержащих полиоксонииобатов, имеющих строение, отличное от аниона типа Линдквиста, а также не исследованы их электрохимические свойства. Слабо изучена возможность модификации и функционализации лигандов в сфере рутения, координированного к ПОМ, хотя именно изучение таких превращений, в особенности с органическими лигандами, необходимо для разработки новых каталитических процессов. Наконец, интересным вопросом общего плана является вопрос о применимости методов «самосборки» для получения новых комплексов ПОМ с рутением, учитывая чрезвычайную важность этих реакций в химии ПОМ в целом.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы, исходные реагенты и приборы

Исходные реагенты

В работе использовались коммерчески доступные Bu_4NBr , $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$, Cs_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SeO_2 , NaN_3 , $\text{NaVO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaHCO_3 класса ч.д.а. и выше. Все растворители были чистотой не ниже ч.д.а., и не перегонялись дополнительно. Комплексы рутения $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ и $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ синтезировались согласно литературным данным [81] и [82]. Полиоксометаллаты, использованные как исходные вещества, были получены по известным методикам: $\text{Na}_9[\alpha\text{-V-AsW}_9\text{O}_{33}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ [83], $\text{Na}_9[\alpha\text{-V-SbW}_9\text{O}_{33}]\cdot 19,5\text{H}_2\text{O}$ [84], $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [85], $\text{Na}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [86].

Оборудование

Структуры соединений были установлены методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на дифрактометрах Xcalibur (Agilent Technologies) и Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III. Во всех экспериментах использовался графитовый монохроматор и $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) излучение. Рентгенофазовый анализ поликристаллических веществ был проведён на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-7000S.

ЯМР-спектры были записаны на спектрометре Bruker Avance III 500, используя D_2O или CD_3CN в качестве внутреннего стандарта. Комбинированный метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС для анализа растворов ПОМ состоял из микроколоночного хроматографа “Миллихром А-02” с двулучевым УФ-детектором в диапазоне длин волн 190–360 нм и атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCap 6500 Duo, использовавшегося в качестве элемент-селективного детектора («Thermo Scientific», США). Масс-спектры были получены на приборе Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC), а масс-спектры высокого разрешения записаны с помощью спектрометра Maxis 4G

(Bruker Daltonics). Оба спектрометра использовали ионизацию электрораспылением, а спектры регистрировались в отрицательном режиме в диапазоне 300-3000 m/z. Комбинированный метод ВЭЖХ-ЭСИ-МС состоял из упомянутых выше хроматографа “Миллихром А-02” и масс-спектрометра Agilent (6130 Quadrupole MS). В режиме мониторинга выбранных ионов контроль массы каждого компонента осуществлялся на протяжении всего хроматографического цикла. Раствор ПОМ в подвижной фазе непрерывно подавался из ВЭЖХ-колонки в распылительную ионизационную камеру масс-спектрометра со скоростью потока 0.25 мл/мин.

Фотолиз растворов проводился с использованием «Вольта ФК 12-М» в кварцевых пробирках при облучении ртутной лампой (сплошной спектр). Циклическая вольтамперометрия проводилась на потенциостате-гальваностате П-30Ж «Элинс» (Россия) или Computrace 797 VA (Metrohm, Швейцария). Все измерения проводились при комнатной температуре с традиционной трехэлектродной конфигурацией, состоящей из стеклоуглеродного рабочего (или пастового электрода) и платинового вспомогательного электродов и электрода сравнения Ag/AgCl/KCl. Скорость сканирования на приборе Computrace 797 VA составляла 100 мВ/с, на гальваностате П-30Ж «Элинс» 10-20 мВ/с. В качестве электролитов использовали 0,05 М–0,1М Bu_4NPF_6 или 0,5М Li_2SO_4 . ΔE и $E_{1/2}$ рассчитывали по формулам: $\Delta E = |E_a - E_c|$ и $E_{1/2} = (E_a + E_c)/2$.

Анализ порошков осуществлялся с помощью ИК-спектроскопии на фурье-спектрометре «ФТ-801» (Симэкс, Россия) с использованием алмазной приставки НПВО. ТГА проводился на анализаторе NETZSCH TG 209 F3 в тиглях из оксида алюминия. Нагревание образцов было в диапазоне 30°C–600°C со скоростью нагрева 10°C/мин. ЭДРС была осуществлена для количественного определения тяжёлых металлов в образцах с помощью растрового электронного микроскопа JSM 6700F с приставкой EDS EX-23000 BU. Элементный анализ на процентное содержание углерода, водорода и азота выполнялся на приборе Eurovector 600. Спектры КР регистрировали на спектрометре LabRAM Horiba (Horiba, Киото, Япония). Использовался ионный гелий-неоновый лазер (Симекс, Москва, Россия)

с длиной волны возбуждающего света 633 нм. Спектры получены в геометрии обратного рассеяния с использованием рамановского микроскопа.

2.2. Синтез соединений

2.2.1. Получение полиоксвольфраматов типа Доусона из анионов типа Турне

(Me₂NH₂)₇[As₂W₁₇{Ru(NO)}O₆₁]·4,5H₂O (1)

Na₉[α-B-AsW₉O₃₃]·27H₂O (0,660 г; 0,22 ммоль) растворили в дистиллированной воде (10 мл) и добавили навеску K₂[Ru(NO)Cl₅] (0,130 г; 0,34 ммоль). Понизили pH полученного раствора до 2,0, добавляя по каплям 1M азотную кислоту. Затем реакционную смесь грели в течение 16 часов при 160°C в гидротермальных условиях. Раствор приобрёл коричневую окраску. К охлажденному до комнатной температуры раствору добавили навеску Me₂NH·HCl (0,100 г; 1,20 ммоль). Через несколько часов выпал бесцветный кристаллический осадок (Me₂NH₂)₆[As₂W₁₈O₆₂]. Коричневый фильтрат без осадка поместили в холодильник (+5°C). Через несколько дней образовались два типа кристаллов – красные иглы и красные кубические кристаллы, которые являются изомерами одного полиоксоаниона. Из-за невозможности разделения этих двух фаз кристаллы выделили фильтрованием в виде смеси. Выход и характеристика указаны для смеси продуктов. Выход: 44%.

ИК (ATR, см⁻¹): 1868 (ср), 1825 (пл), 1612 (сл), 1580 (пл), 1463 (ос), 1437 (ср), 1412 (ср), 1378 (ср), 1330 (ср), 1248 (сл), 1233 (сл), 1085 (сл), 1019 (ср), 958 (с), 884 (ос), 853 (ос), 830 (ос), 728 (ос).

ТГА: найдено 1,7% H₂O; рассчитано 1,7% H₂O.

Элементный CHN-анализ: найдено C 3,6%; H 1,5%; N 2,3%; рассчитано C 3,5%; H 1,4%; N 2,3%.

ИСП-АЭС: найдено W 64,8%; As 3,0%; Ru 2,0%; рассчитано W 65,0%; As 3,1%; Ru 2,1%.

(Bu₄N)₄H₃[α₂-As₂W₁₇{Ru(NO)}O₆₁] (2)

К реакционному раствору (1), полученному после гидротермального нагрева, добавили избыток Bu₄NBr для полного осаждения комплексов, присутствующих в растворе, при этом раствор стал бесцветным. Осадок фильтровали на стеклянном фильтре и промывали большим количеством воды для избавления от непрореагировавшего Bu₄NBr. Смесь продуктов растворили в ацетонитриле и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем, с CH₃CN в качестве подвижной фазы. Тёмно-красный элюат собрали в круглодонную колбу и полностью упарили на роторном испарителе. Твёрдый продукт красного цвета имеет состав (Bu₄N)₄H₃[α₂-As₂W₁₇{Ru(NO)}O₆₁]. Выход: 60%.

ИК (ATR, см⁻¹): 1870 (ср), 1580 (сл), 1463 (ср), 1412 (сл), 1330 (сл), 1235 (сл), 1015 (сл), 960 (сл), 884 (пл), 852 (ос), 826 (пл), 728 (ос).

Элементный CHN-анализ: найдено 14,1% С; 2,9% Н; 1,3% N, рассчитано: 14,3% С; 2,8% Н; 1,3% N.

Чистота продукта была подтверждена с помощью масс-спектрометрии и ЯМР на ядре ¹⁸³W (8 сигналов при 21,989 (2), -64,299 (2), -95,993 (2), -106,912 (2), -109,793 (2), -111,764 (2), -113,736 (1) и -132,844 (4) м.д.).

(Me₂NH₂)₁₀[SbW₁₇{Ru(NO)}O₅₉]·11H₂O (3)

Na₉[α-B-SbW₉O₃₃]·19.5H₂O (0,491 г; 0,17 ммоль) растворили в 10 мл дистиллированной воды и добавили K₂[Ru(NO)Cl₅] (0,100 г; 0,26 ммоль). Добавляя по каплям 1М азотную кислоту, pH раствора понизили до 2,0. Реакционную смесь грели в гидротермальных условиях при 160 °С в течение 16 часов. Продукт кристаллизовался при добавлении Me₂NH·HCl (0,100 г; 1,20 ммоль) при комнатной температуре в течение недели. Выход: 53%. Для получения аналитически чистого продукта соединение перекристаллизовывали из воды при pH=2 (регулируется 1М HNO₃) несколько раз. Выход: 12%.

ИК (ATR, см⁻¹): 1842 (с), 1618 (с), 1462 (ос), 1438 (ср), 1412 (ср), 1326 (пл), 1248 (ср), 1232(сл), 1085 (сл), 1019 (ср), 954 (ос), 879 (с), 718 (ос).

ТГА: найдено 4% H₂O; рассчитано 4% H₂O.

Элементный CHN-анализ: найдено 5,0% С, 2,2% Н, 3,1% N; рассчитано 4,8% С, 2,1% Н, 3,1% N.

ИСП-АЭС: найдено: 62,7% W, 2,6% Sb, 2,0% Ru; рассчитано 63,0% W, 2,4% Sb, 2,0% Ru.

(Bu₄N)₅H₅[SbW₁₇{Ru(NO)}O₅₉] (4)

К реакционному раствору (3) добавили избыток Bu₄NBr для полного осаждения комплексов, при этом раствор стал бесцветным. Осадок выделили, промыли большим количеством воды, избавляясь от остатков Bu₄NBr. Продукт растворили в ацетонитриле и трижды хроматографировали на колонке (L=50см, d=2см), заполненной силикагелем (подвижная фаза – CH₃CN), для получения чистого продукта (Bu₄N)₅H₅[SbW₁₇{Ru(NO)}O₅₉]. Красный элюат, содержащий целевой продукт, упаривали на роторном испарителе досуха. Выход: 4.6%.

ИК (ATR, см⁻¹): 1837 (ср), 1630 (сл), 1481 (ср), 1466(ср), 1379 (ср), 1153 (сл), 955 (с), 878 (с), 733 (ос).

Элементный CHN-анализ: найдено 17,3% С; 3,5% Н; 1,8% N; рассчитано 17,7% С; 3,3% Н, 1,9% N.

Cs₆KNa₃[SbW₁₇{Ru(NO)}O₅₉]·12H₂O (5)

Na₉[α-B-SbW₉O₃₃]·19.5H₂O (0,491 г; 0,17 ммоль) растворили в 10 мл дистиллированной воды и добавили K₂[Ru(NO)Cl₅] (0,100 г; 0,26 ммоль). Понизили pH раствора до 2,0 путём добавления 1M HNO₃. Реакционную смесь грели в гидротермальных условиях при 160°C в течение 16 часов. К охлажденному до комнатной температуры раствору добавили Cs₂SO₄ (0,300 г, 0,83 ммоль) и поместили его в холодильник (+5°C). Через несколько часов образовался белый осадок. Раствор декантировали, а маточный раствор поместили обратно в холодильник на ночь. Продукт кристаллизуется в виде красных кристаллов. Выход: 35%.

ИК (ATR, см⁻¹): 1840 (ср), 1608 (ср), 952 (с), 882 (с), 718 (ос).

ТГА: найдено 4,2% H₂O; рассчитано 4,0% H₂O.

ИСП-АЭС: найдено 14,8% Cs, 58,0% W, 0,6% K, 1,2% Na, 1,7% Ru; рассчитано 14,6% Cs, 57,7% W, 0,7% K, 1,2% Na, 1,9% Ru.

2.2.2. Получение гибридных металлоорганических полиоксониобатов путём взаимодействия с источником аниона $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$

Синтез исходного $\text{Na}_9\text{H}_4[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}_2]\cdot 34\text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (0,400 г, 0,31 ммоль) растворили в 10 мл H_2O при нагревании. Затем $\text{NaVO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,046 г, 0,31 ммоль) и NaHCO_3 (0,150 г, 1,79 ммоль) были быстро добавлены к раствору. Прозрачный раствор нагревали в гидротермальных условиях при 220 С в течение 18 часов. Белый осадок центрифугировали, а фильтрат упаривали при 90°С до объёма 3 мл. Концентрированный раствор медленно упаривали на воздухе. Через 2 дня образовались бесцветные кристаллы.

^{51}V NMR ($\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$): -461,02, -466,88, -472,39, -474,54, -480,11, -512,48 м.д.

$\text{Na}_6\text{H}[\alpha\text{-}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 41.25\text{H}_2\text{O}$ (6) и $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{9-}$ (7)

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 в 25 мл H_2O при нагревании, далее 0,150 г (0,30 ммоль) $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ добавили к прозрачному раствору. Реакционную смесь нагревали в течение 48 часов при 90°С в растворе. К конечному коричневому раствору добавили избыток ацетона для осаждения смеси комплексов **15** и **16**. В то же время медленная диффузия паров ацетона в реакционный раствор приводила к образованию небольшого количества кристаллов **15** и аморфному коричневому осадку. Кристаллы **15** отделялись фильтрованием на крупнопористом стеклянном фильтре. Выход: 7%.

ЭДРС **15**: рассчитано Na; Ru; Nb; V: 4,0; 11,9; 32,7, 1,5; найдено Na; Ru; Nb; V: 4,4; 11,6; 32,9; 1,8.

Элементный CHN-анализ **15**: найдено C, H (%) 8,1, 2,9; рассчитано C, H (%) 8,5, 3,2.

$\text{Na}_5[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_5\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (8)

Смесь осаждённых комплексов **15** и **16** центрифугировали и промыли ацетоном. Твёрдое вещество растворили в метаноле. Нерастворимый осадок, не

содержащий ванадий (в соответствии с ^{51}V ЯМР), был удален из раствора. Фильтрат хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем (элюент – метанол). Коричневую фракцию собрали и упаривали досуха при комнатной температуре. Собраный продукт растворили в минимальном количестве воды и наслоили поверх раствора изопропиловый спирт. Медленная диффузия изопропилового спирта даёт кристаллы **17** и аморфный осадок. Кристаллы отделяются фильтрованием на крупнопористом стеклянном фильтре. Дополнительная порция кристаллов может быть получена при перекристаллизации аморфного осадка путём наслаивания изопропилового спирта. Выход: 0,150 г (34%).

ИК (ATR, cm^{-1}): 1631 (ср), 1434 (ср), 1350 (сл), 1332 (сл), 1150 (сл), 1088 (сл), 1008 (сл), 980 (сл), 927 (ср), 866 (с), 785 (ос), 653 (ос), 633 (ос), 617 (ос), 606 (ос), 590 (ос), 577 (ос), 568 (ос), 554 (ос).

ТГА: найдено 9.2% H_2O ; рассчитано 9.3% H_2O .

ИСП-АЭС: найдено Na, V, Nb, Ru (%): 3,3, 1,7, 35,7, 16,2; рассчитано Na, V, Nb, Ru (%): 3,7, 1,6, 35,9, 16,3.

Элементный CHN-анализ: найдено C, H (%): 11.6, 1.8; рассчитано C, H (%): 11.6, 2.0.

2.2.3. Синтез рутенийсодержащих полиоксвольфраматов, образующихся в результате самосборки

$\text{Na}_{6-x}\text{H}_x[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$ (9)-(13)

В тёмном сосуде растворили 0,095 г (0,56 ммоль) нитрата серебра в 3 мл H_2O и добавили 0,070 г (0,14 ммоль) комплекса $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$. Постепенно оранжевый комплекс рутения растворился в воде, и выпал белый осадок AgCl , который был отфильтрован. Параллельно приготовили раствор 0,277 г (0,84 ммоль) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и SeO_2 (0,031 г; 0,28 ммоль) в 7 мл H_2O . Раствор, содержащий рутений, прикапывали к смеси вольфрамата и оксида селена (IV), и нагревали при 70°C в течение получаса. После охлаждения реакционной смеси выпадал белый осадок, который удалялся центрифугированием. Оранжевую реакционную смесь упаривали на воздухе при комнатной температуре. В течение 10 дней образуются

жёлто-оранжевые кристаллы $\text{Na}_6[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**9**). Выход 0,280 г (74% по $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$).

ЭДРС: найдено Na, Ru, W (%): 5,2; 7,3; 53,1; рассчитано: 5,0; 7,4; 53,7.

ТГА: найдено 10,3% H_2O , рассчитано 10,5% H_2O

Комплексы (**10**)-(**13**) были получены при подкислении раствора кристаллов (**9**). 0,030 г $\text{Na}_6[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$ растворили в 3 мл D_2O . Раствор разделили на 5 равных частей. Первый имел родной pH 9,0. К остальным растворам добавляли 0,05М HNO_3 до pH=8,0, pH=7,0, pH=6,0 и pH=5,0 соответственно. Каждый раствор поместили в атмосферу паров ацетона. Через три дня в каждом сосуде образовались жёлтые кристаллы, имеющие различный катионный состав, установленный с помощью ИСП-АЭС.

Таблица 2. ИСП-АЭС для образцов (**9**)-(**13**):

рН	Соединение	Найдено	Вычислено
рН=9,0	$\text{Na}_6[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$ (9)	Na 5,7% W 59,8% Ru 8,2%	Na 5,6% W 60,0% Ru 8,3%
рН=8,0	$\text{Na}_{5.5}[\text{H}_{0.5}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$ (10)	Na 5,2% W 60,2% Ru 8,4%	Na 5,2% W 60,3% Ru 8,3%
рН=7,0	$\text{Na}_5[\text{H}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$ (11)	Na 4,8% W 60,8% Ru 8,4%	Na 4,7% W 60,6% Ru 8,3%
рН=6,0	$\text{Na}_3[\text{H}_3\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$ (12)	Na 3,0% W 61,6% Ru 8,5%	Na 2,9% W 61,7% Ru 8,5%
рН=5,0	$\text{Na}[\text{H}_5\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$ (13)	Na 0,9% W 63,0% Ru 8,7%	Na 1,0% W 62,9% Ru 8,6%

2.2.4. Синтез монозамещённого аниона Кеггина и трансформация лиганда при атоме рутения

Получение исходного $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$

1,000 г (0,31 ммоль) $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ растворили в 15 мл H_2O . Затем по каплям добавили раствор 0,132 г (0,31 ммоль) $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$ в 1 мл H_2O . Полученную смесь нагревали в гидротермальных условиях при 150°C в течение 18 часов. К охлажденному до комнатной температуры раствору добавили Bu_4NBr (1,000 г, 0,95 ммоль). Осадок фильтровали на стеклянном фильтре и промывали большим объёмом H_2O . Выход $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$: 1,070 г (95%).

^{31}P ЯМР ($\text{CH}_3\text{CN}+\text{CD}_3\text{CN}$): $-14,35$ м.д.

ИК (ATR, cm^{-1}): 1846(с), 1482 (ср), 1462 (ср), 1380 (сл), 1151 (сл), 1089 (ср), 1036 (ср), 956 (с), 884 (ср), 793 (ос), 658 (ср), 613 (сл), 606 (сл), 590 (сл), 578 (сл), 569 (сл), 554 (сл).

Элементный CHN-анализ: найдено С, Н, N (%): 20,2, 3,9, 1,8; рассчитано С, Н, N (%): 20,3, 3,8, 1,9.

$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})\}]$ (**14**)

0,100 г (0,028 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$ растворили в 10 мл CH_3CN и фотолизировали в течение 8 часов до исчезновения поглощения при 1846 cm^{-1} в ИК-спектрах, соответствующего NO-группе. Твёрдый $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})\}]$ (**14**) был выделен при полном упаривании раствора при комнатной температуре. Выход: 0,092 г (91,7%).

^{31}P ЯМР ($\text{CH}_3\text{CN}+\text{CD}_3\text{CN}$): -15.41 м.д. + широкий сигнал в диапазоне $-60 \dots -80$ м.д. с максимумом при $-72,19$ м.д.

ИК (ATR, cm^{-1}): 1482 (ср), 1465 (ср), 1378 (сл), 1152 (сл), 1079 (ср), 1045 (ср), 954 (с), 879 (с), 778 (ос), 626 (ср), 603 (ср), 591 (сл), 585 (ср), 576 (сл), 556 (сл).

Элементный CHN-анализ: найдено С, Н, N (%): 21,0, 3,7, 2,0; рассчитано С, Н, N (%): 20,9, 3,9, 1,8.

[PW₁₁O₃₉{Ru^{III}(N₃)}]⁴⁻ (15) и [PW₁₁O₃₉{Ru^{III}(N₄C-CH₃)}]⁵⁻ (16)

К свежеприготовленному раствору (Bu₄N)₄[PW₁₁O₃₉{Ru(CH₃CN)}] (0,100 г, 0,026 ммоль) в 10 мл CH₃CN добавили навеску азиды натрия (0,018 г, 0,26 ммоль). Реакционную смесь грели при 70°C и перемешивании в течение 18 часов. После охлаждения до комнатной температуры выпадал белый осадок, от которого избавлялись фильтрованием. Раствор помещали в атмосферу паров диэтилового эфира, в результате чего кристаллизовалась смесь продуктов (15) и (16). Выход смеси продуктов: 0,070 г.

³¹P ЯМР (CH₃CN+CD₃CN): широкий сигнал в диапазоне -70...-85 м.д. с максимумом при -77,11 м.д.

ИК (ATR, см⁻¹): 1481 (ср), 1469 (пл), 1376 (сл), 1150 (сл), 1077 (с), 1047 (ср), 970 (с), 955 (с), 875 (с), 775 (ос), 741 (пл), 647 (с), 627 (ср), 594 (ср), 580 (пл), 559 (ср).

Получение комплексов (15), (16) и [PW₁₁O₃₉{Ru^{II}(N₂)}]⁵⁻ (17)

0,120 г (0,032 ммоль) (Bu₄N)₄[PW₁₁O₃₉{Ru(CH₃CN)}] растворили в 7 мл CH₃NO₂. Далее 0,044 г (0,64 ммоль) NaN₃ добавили к раствору. Полученную смесь нагревали при 100 °C в течение 18 часов в автоклаве. Образующийся осадок отфильтровывался, а конечный продукт кристаллизовался в результате диффузии паров диэтилового эфира в реакционный раствор. Выход: 0,092 г.

³¹P ЯМР (CH₃CN+CD₃CN): широкий сигнал в диапазоне -70...-82 м.д. с двумя максимумами при -73,90 и -78,66 м.д.

ИК (ATR, см⁻¹): 1521 (ср), 1481 (ср), 1379 (сл), 1344 (с), 1152 (сл), 1077 (с), 1047 (ср), 955 (с), 876 (с), 852 (пл), 779 (ос), 705 (с), 678 (с), 590 (ср).

Получение комплекса H₄[PW₁₁O₃₉{Ru(NO)}]·5H₂O (18)

1,000 г (0,31 ммоль) K₇[PW₁₁O₃₉]·14H₂O растворили в 15 мл H₂O. Затем по каплям добавили раствор 0,132 г (0,31 ммоль) K₂[RuNOCl₅] в 1 мл H₂O. Полученную смесь нагревали в гидротермальных условиях при 150°C в течение 18 часов. После охлаждения до комнатной температуры к раствору прилили 16 мл диэтилового эфира, 8 мл H₂O и 8 мл HNO₃ (конц). Раствор перемешивали сутки,

затем тёмно-коричневый органический слой отделяли и упаривали на воздухе досуха. Выход: 0,630 г (71,7%). По данным ИСП-АЭС в конечном твёрдом коричневом продукте катионы натрия или калия отсутствуют.

ИК (ATR, cm^{-1}): 1907 (ср), 1709 (ш), 1084 (ср), 1037 (сл), 960 (с), 882 (с), 742 (ос).

ТГ: найдено H_2O (%): 3,2%; рассчитано H_2O (%): 3,1%.

ИСП-АЭС: найдено P, W, Ru (%): 0,9, 71, 3.4; рассчитано P, W, Ru (%): 1.0, 70, 3,5.

^{31}P ЯМР ($\text{D}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}$): $-14,42$ м.д.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. ПОМ, образующиеся в ходе перегруппировки полиоксоанионных предшественников

3.1.1. Взаимодействие анионов Турне $[XW_9O_{33}]^{9-}$ ($X=Sb(III), As(III)$) с $K_2[Ru(NO)Cl_5]$

Лакунарные полиоксометаллаты (комплексы, имеющие в своей структуре вакансии в положениях терминальных групп $\{WO\}^{4+}$) могут выступать в качестве полидентатных лигандов за счет высокоосновных атомов кислорода, образующих «лакуну». Кроме того, достаточно часто лакунарные ПОМ могут претерпевать структурные превращения при изменении pH или нагревании их раствора, причем особенно лабильными оказываются трилакунарные производные структур Кеггина и их ближайшие аналоги – анионы Турне $[XW_9O_{33}]^{9-}$. Поэтому существует возможность получения новых структур при воздействии на такие ПОМ источником рутения в жестких условиях. Нами было изучено взаимодействие анионов Турне $[XW_9O_{33}]^{9-}$ ($X=Sb(III), As(III)$) с $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ при низких pH в гидротермальных условиях [87].

Реакции натриевых солей анионов $[As^{III}W_9O_{33}]^{9-}$ и $[Sb^{III}W_9O_{33}]^{9-}$ с комплексом рутения приводят к перегруппировке аниона типа Турне в однозамещённый анион типа Доусона. При взаимодействии комплекса, имеющего мышьяк в качестве гетероатома, образуется полиоксоанион $[As^V_2W_{17}\{Ru(NO)\}O_{61}]^{7-}$, где As меняет свою степень окисления до +5 (Рисунок 41a). Комплекс можно представить, как два аниона Турне $[AsW_9O_{33}]^{9-}$, соединённых между собой шестью мостиковыми атомами кислорода. При этом один фрагмент $\{W=O\}^{4+}$ замещён группировкой $\{Ru(NO)\}^{3+}$. При добавлении $Me_2NH \cdot HCl$ к реакционному раствору образуются два типа кристаллов состава $(Me_2NH_2)_7[As_2W_{17}\{Ru(NO)\}O_{61}] \cdot 4,5H_2O$ (**1**), визуально представляющие собой красные иголки и тёмно-красные кубы. В обоих случаях по данным

рентгеноструктурного анализа атом рутения полностью разупорядочен по 18 позициям металла, что может говорить об одновременном наличии в кристалле α_1 и α_2 изомеров (Рисунок 41а) без какого-либо предпочтения.

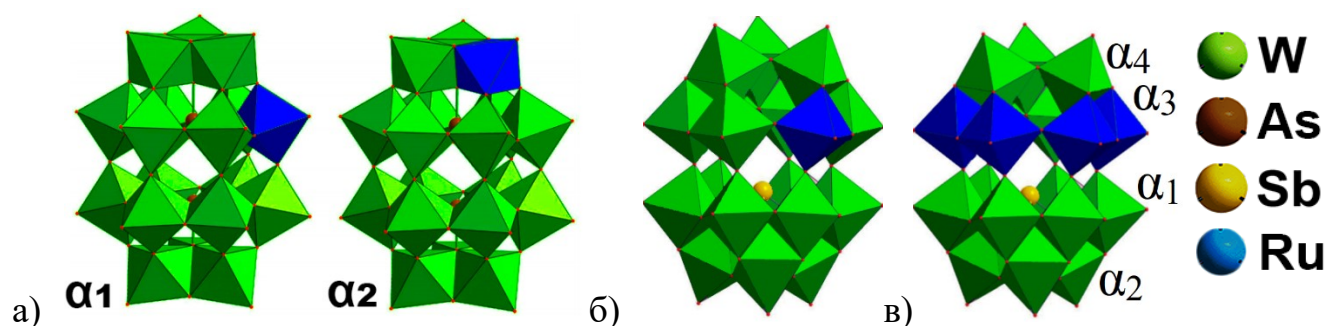


Рисунок 41. а) строение изомеров $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$; б) структура одного из изомеров для аниона $[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$; в) возможные положения рутения в структуре (5).

Похожий комплекс (Рисунок 41б) образуется в результате реакции $\text{Na}_9[\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]$ с комплексом $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$. Однако в этом случае гетероатом сурьмы сохраняет исходную степень окисления +3 и стереохимически активную неподелённую пару, которая направлена в центр структуры. Этот факт исключает встраивание ещё одного фрагмента $\{\text{SbO}_3\}$, как это наблюдается в случае комплекса $[\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{As}^{\text{V}}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$, в котором неподелённой пары на мышьяке нет. Отсутствие в структуре второго фрагмента $\{\text{SbO}_3\}$ является существенным отличием в строении комплексов $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$ и $[\text{As}^{\text{V}}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$. Интересно, что монозамещённые производные для полиоксоанионов $\{\text{XW}_{18}\text{O}_{60}\}$ ранее не были описаны в литературе. К тому же, нет сведений о существовании соответствующих лакунарных предшественников структурного типа $\{\text{XW}_{17}\text{O}_{59}\}$.

В данном исследовании было получено два продукта этой серии в виде кристаллов с разным катионным составом: $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{10}[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (3) и $\text{Cs}_6\text{KNa}_3[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (5) при добавлении к реакционному раствору $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ и Cs_2SO_4 соответственно. По данным рентгеноструктурного анализа группа $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$ в комплексе (3) является разупорядоченной по 12 позициям двух «экваториальных поясов» полиоксоаниона (то есть по 6 позициям

пояса, имеющего координированный $\{\text{SbO}_3\}$, и по 6 позициям пояса, не имеющего $\{\text{SbO}_3\}$). В структуре цезиевой соли (**5**) рутений разупорядочен по четырём положениям, локализованным в экваториальном поясе. Однако в этом случае благородный металл находится только в «шапке» $\{\text{W}_9\}$, не имеющей сурьму, как это показано на рисунке 41в.

Для структуры типа $\{\text{XW}_{17}\text{M}\}$ существует 4 вида изомеров, см Рисунок 41в: α_1 (замещение происходит в экваториальном поясе «шапки» $\{\text{SbW}_9\}$), α_2 (замещение в полярном поясе фрагмента $\{\text{SbW}_9\}$), α_3 (в экваториальном поясе фрагмента $\{\text{W}_9\}$) и α_4 (в полярном поясе фрагмента $\{\text{W}_9\}$). Следуя такой классификации, можно утверждать, что соль $\text{Cs}_6\text{KNa}_3[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**5**) является α_3 -изомером.

3.1.2. Исследование реакций образования и растворов комплексов методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС

Процессы, происходящие в растворе при синтезе полиоксометаллатов, редко очевидны и зачастую очень сложны. Поэтому необходимо использовать специальные (комбинированные) методы или набор методов для исследования реакционных растворов. В нашем случае полезным оказался метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС (высокоэффективная жидкостная хроматография, комбинированная с атомно-эмиссионной спектроскопией). С помощью него были подробно изучены продукты взаимодействия комплексов $[\text{XW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ ($\text{X}=\text{As}(\text{III}), \text{Sb}(\text{III})$) с $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$. Непосредственно после гидротермальной реакции в растворе, содержащем комплекс мышьяка, присутствуют три типа полиоксоанионов со структурой Доусона. Одна из обнаруженных в растворе форм не содержит рутений вовсе, а две других имеют одинаковое соотношение $\text{As}:\text{W}:\text{Ru}=2:17:1$ (Рисунок 42а). Поскольку практически сразу после добавления $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ выпадал бесцветный кристаллический осадок, раствор заново анализировался методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС. На хроматограмме наблюдается исчезновение сигнала от комплекса, не содержащего рутений (Рисунок 42б), что говорит о быстром выделении побочного продукта, в виде $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ (согласно данным элементного С,Н,Н-

анализа и ИК-спектроскопии, см. приложение 1). Дальнейшее хранение реакционного раствора в холодильнике (+5°C) приводит к формированию двух типов кристаллов. Как говорилось выше, в соответствии с данными РСА, это монозамещённые производные аниона типа Доусона, содержащие α_1 и α_2 изомеры комплекса $(Me_2NH_2)_7[As_2W_{17}\{Ru(NO)\}O_{61}] \cdot 4,5H_2O$ (**1**). По всей видимости, два сигнала на хроматограмме, соответствуют разным изомерам этого комплекса. Поскольку оба типа кристаллов одновременно содержат и α_1 , и α_2 изомеры, разделить их не представляется возможным ввиду близкой геометрии и одинакового заряда аниона.

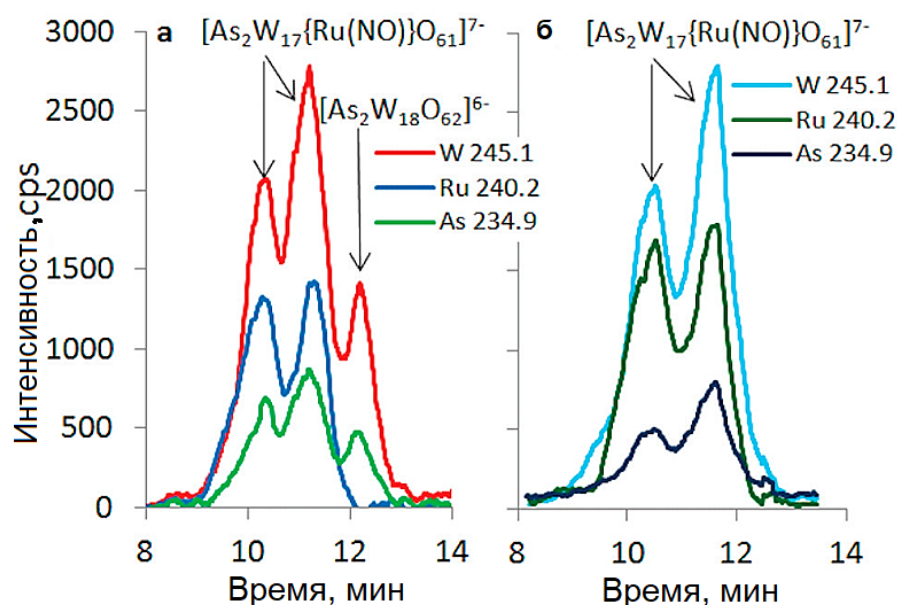


Рисунок 42. а) Хроматограмма ВЭЖХ-ИСП-АЭС реакционного раствора $[As^{III}W_9O_{33}]^{9-} + K_2[Ru(NO)Cl_5]$; б) хроматограмма после отделения побочного продукта реакции $(Me_2NH_2)_6[As_2W_{18}O_{62}]$.

Выделенная смесь красных кристаллов была заново растворена в воде и исследована с помощью ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Хроматограммы раствора снова показали достаточно интенсивный сигнал комплекса $[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, не содержащего рутений. При этом растворение кристаллов в подкисленной до $pH = 2,0$ воде даёт только два сигнала от двух изомеров целевого $[Ru(NO)\{As^V_2W_{17}O_{61}\}]^{7-}$. По всей видимости, $pH 2,0$, при котором проходит

реакция, является критичным в образовании и поддержании стабильности монозамещённых анионов Доусона такого состава.

Аналогичным образом была исследована система, полученная в результате взаимодействия $\text{Na}_9[\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]$ с комплексом $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$. По данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС в реакционном растворе также присутствуют три типа полиоксоанионов. Один из них не содержит рутений и имеет соотношение тяжёлых элементов $\text{Sb}:\text{W}=1:18$, в связи с чем её предварительно можно отнести к аниону $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$. Вторая форма является монозамещённым производным, а третья – тризамещённым производным этого аниона (Рисунок 43а).

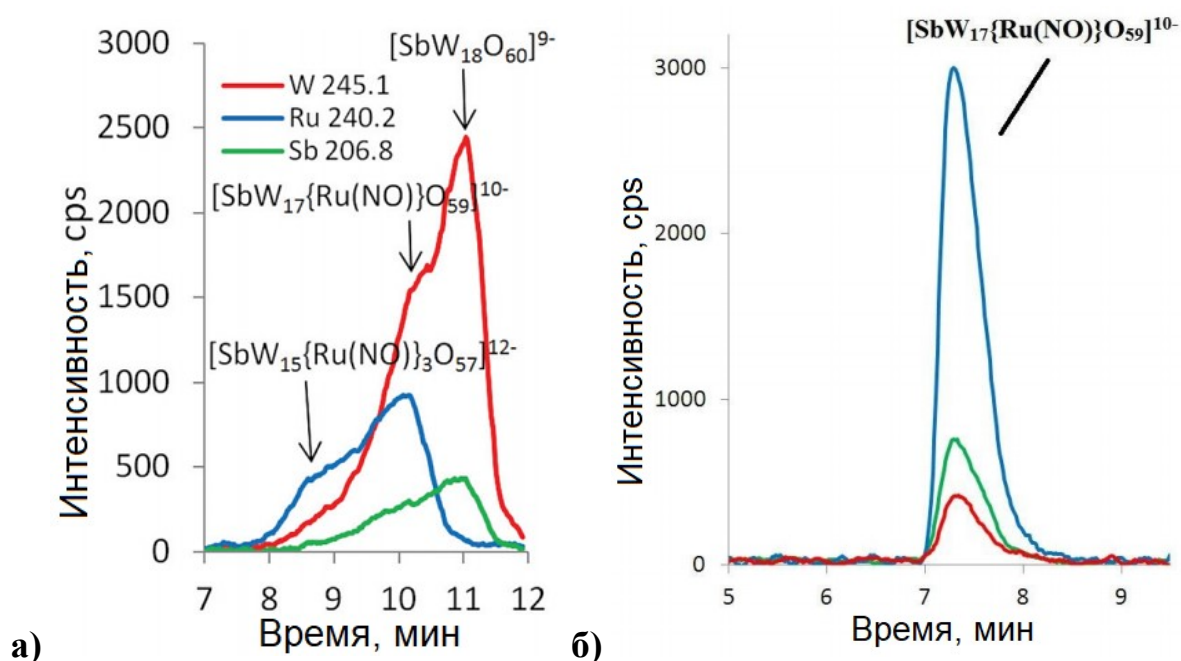


Рисунок 43. ВЭЖХ-ИСП-АЭС а) реакционного раствора $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-} + \text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$; б) раствора комплекса (5).

Добавление $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ приводит к кристаллизации монозамещённого комплекса $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{10}[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (3), структура которого обсуждалась выше. Однако в смеси присутствует небольшое количество бесцветных кристаллов, по всей видимости, представляющих собой Me_2NH_2^+ соль $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$. Чистый продукт (3) удаётся получить лишь в малых количествах при разделении кристаллов вручную под микроскопом или после нескольких процедур перекристаллизации (выход 12%). Тризамещённый продукт реакции с

предположительным составом $[\text{SbW}_{15}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{12-}$, который наблюдался на хроматограммах ВЭЖХ-ИСП-АЭС, выделить, к сожалению, не удалось.

Поскольку при добавлении $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ к раствору в большинстве случаев образуется смесь кристаллов, нами было принято решение выделить соль с другим катионом. Успешная попытка кристаллизации чистого продукта осуществлена при использовании сульфата цезия. При охлаждении реакционного раствора в присутствии Cs_2SO_4 до $+5^\circ\text{C}$ выпадает белый осадок Cs^+ соли $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (см. приложение 1). Через несколько часов в фильтрате формируются красные кристаллы комплекса $\text{Cs}_6\text{KNa}_3[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**5**) с более высоким выходом (35%) и высокой чистотой, что избавляет от перекристаллизации. О селективности образования продукта (**5**) свидетельствует метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС, по данным которого в водном растворе $\text{Cs}_6\text{KNa}_3[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]$ наблюдается лишь один сигнал от монозамещенного продукта (Рисунок 43б). Рентгенофазовый анализ также подтверждает чистоту кристаллического порошка и отсутствие других ПОМ (см. приложение 2). Кроме того, данный раствор был исследован с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения (см. приложение 3), которая показала наличие сигналов только одного типа ПОМ с различным типом ассоциации.

3.1.3. Выделение и исследование Bu_4N^+ солей комплексов (**2**) и (**4**)

Важной задачей при исследовании полиоксометаллатов является изучение их поведения и стабильности в органических растворителях, поскольку ПОМ используются в гомогенном катализе различных типов органических реакций [39], [54], [67]. Хорошую растворимость в органических растворителях, например, в ацетонитриле и диметилформамиде, проявляют тетрабутиламмонийные соли ПОМ. В то же время, они являются нерастворимыми в воде, поэтому высаживание Bu_4N^+ солей из водных растворов – стандартная процедура для их дальнейшего изучения в органических средах.

Получение индивидуальных тетрабутиламмонийных комплексов $[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$ и $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$ оказалось не самой простой

задачей. Очищенные от побочных продуктов кристаллы растворяли в подкисленной до $\text{pH} = 2,0$ воде, и осаждали избытком Bu_4NBr до обесцвечивания раствора. В стандартном случае при таком взаимодействии должен произойти обмен катионов: полиоксоанион должен связаться с Bu_4N^+ и выпасть в осадок с образованием $(\text{Bu}_4\text{N})_x\text{H}_{10-x}[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_x\text{H}_{7-x}[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]$. Однако при выполнении описанной процедуры мы обнаружили преобладание в масс-спектрах комплексов, не содержащих рутений: $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$ и $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, от которых тщательно избавлялись на предыдущих этапах (достигая чистого продукта в водном растворе по данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС). По всей видимости, данный процесс происходит не по ионному обмену, а более сложным путём, сопровождающимся удалением рутения из структуры полиоксоаниона. Это можно объяснить введением сильного солевого фона (избыток NO_3^- или Br^-), который приводит к выделению рутения в раствор и быстрой деградации лакунарного ПОМ в сильноокислых условиях.

Очевидный способ очищения смеси продуктов, растворимых в органических растворителях – колоночная хроматография. Чтобы упростить и ускорить процедуру было принято решение высаживать Bu_4N^+ соли сразу из реакционных растворов, не пытаясь выделить чистые кристаллы целевых продуктов. При этом из реакционного раствора будут осаждаться все присутствующие в нём полиоксоанионы, о которых было упомянуто ранее в подразделе 3.1.2. Смеси Bu_4N^+ солей растворяли в минимальном объёме ацетонитрила и хроматографировали на колонке с силикагелем с помощью ацетонитрила в качестве подвижной фазы. Эта схема отлично сработала для очищения комплекса $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$. После однократной хроматографии были выделены тёмно-красная и оранжевая фракции, которые затем были досуха упарены на ротормном испарителе. Оранжевый элюат по данным масс-спектрометрии (см. приложение 4) по-прежнему содержит смесь $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$ и $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, которые не удастся разделить при повторной хроматографии. Зато тёмно-красная фракция является чистым комплексом $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{H}_3[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]$ (**2**) в соответствии с данными масс-спектрометрии (см. приложение 5) и элементного анализа.

Растворимость полиоксометаллата (**2**) в CD_3CN высока и достаточна для регистрации ^{183}W ЯМР-спектра хорошего качества. В эксперименте было обнаружено 8 сигналов с относительными интенсивностями 2:2:2:2:2:2:1:4 (Рисунок 44). Такая картина хорошо согласуется со спектром аниона $[\alpha_2-Zn(H_2O)P_2W_{17}O_{61}]^{8-}$, имеющего аналогичное строение [88].

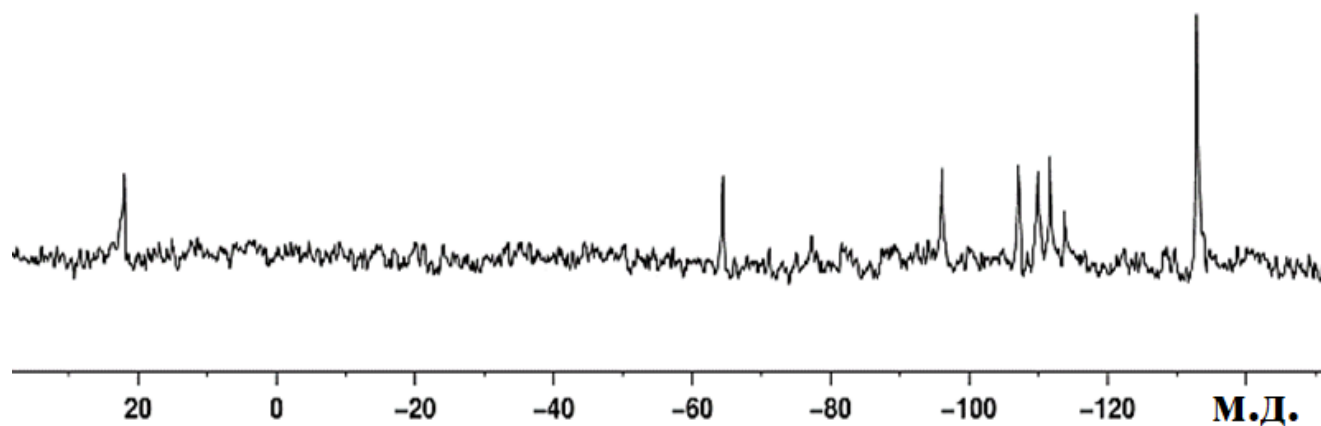


Рисунок 44. ^{183}W ЯМР для комплекса $[As_2W_{17}\{Ru(NO)\}O_{61}]^{7-}$. 8 сигналов при 21.989 (2), -64.299 (2), -95.993 (2), -106.912 (2), -109.793 (2), -111.764 (2), -113.736 (1) и -132.844 (4) м.д.

Количество сигналов обусловлено симметрией комплекса. Восемь пар эквивалентных атомов вольфрама и 1 неэквивалентный вольфрам порождаются за счёт наличия в структуре плоскости симметрии. Она проходит через атомы Ru и W, расположенные в противоположных «полярных» поясах α_2 -изомера (Рисунок 45). Таким образом, в ^{183}W ЯМР-спектре должно присутствовать 9 сигналов с соотношением 2:2:2:2:2:2:2:2:1. Однако в нашем случае два сигнала перекрываются и образуют один сигнал с удвоенной интенсивностью, то же самое наблюдается и для $[\alpha_2-Zn(H_2O)P_2W_{17}O_{61}]^{8-}$ [88]. Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что комплекс (**2**), выделенный после очищения на колонке, является α_2 -изомером $[\alpha_2-As_2W_{17}Ru(NO)O_{61}]^{7-}$. Также можно предположить, что α_1 -изомер, в таком случае, хроматографируется вместе с $[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ в виде оранжевого элюата. Стоит заметить, что $(Bu_4N)_4H_3[\alpha_2-As_2W_{17}\{Ru(NO)\}O_{61}]$ (**2**) выделяется из смеси с хорошим выходом по отношению к исходным реагентам (60%).

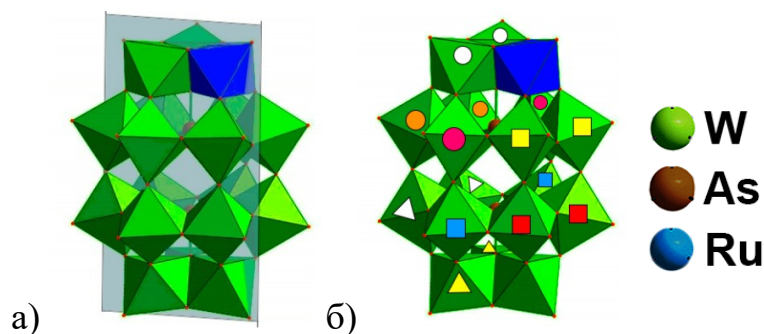


Рисунок 45. а) расположение плоскости симметрии в $[\alpha_2\text{-As}_2\text{W}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{61}]^{7-}$; б) эквивалентные атомы вольфрама в структуре α_2 -изомера.

По аналогии с помощью колоночной хроматографии (неподвижная фаза – силикагель, подвижная – ацетонитрил) была проведена очистка тетрабутиламмонийной соли $[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$. К сожалению, после двух циклов хроматографии со сбором наиболее интенсивно окрашенной фракции, масс-спектры по-прежнему говорили о присутствии в растворе $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$, хоть и наблюдалось снижение интенсивности его сигналов. После третьего цикла хроматографии удалось собрать небольшое количество чистого комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_5\text{H}_5[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]$ (**4**) (в соответствие с масс-спектрами, см. приложение 6, и элементным C,H,N-анализом). Выход чистого комплекса оказался очень мал, поэтому исследований ^{183}W ЯМР для определения типа изомера проведено не было.

3.1.4. Исследование электрохимических свойств (**2**) и (**4**)

Поскольку по литературным данным ПОМ с рутением проявляют окислительно-восстановительные свойства (доступные степени окисления от +2 до +6), для комплексов (**2**) и (**4**) были изучены электрохимические свойства. Циклическая вольтамперометрия ацетонитрильного раствора $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{H}_3[\alpha_2\text{-As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]$ показала наличие обратимого процесса окисления-восстановления пары $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ при $E_{1/2}=1.36$ В (Рисунок 46а), что близко к потенциалу полуволны 1,29 В, обнаруженному для $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$ [29]. Для комплекса с сурьмой (**4**) в той же области потенциалов обнаруживается необратимый процесс окисления рутения (II) (Рисунок 46б), что, вероятно, связано

с легкостью потери NO окисленной формой. В катодной области для $[\alpha_2\text{-As}_2\text{W}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{61}]^{7-}$ и для $[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$ наблюдаются обратимые сигналы, относящиеся к процессам многоэлектронного восстановления вольфрама. Для комплекса с сурьмой они более чётко выражены, в то время как для $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{H}_3[\alpha_2\text{-As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]$ сигналы сильно перекрываются друг с другом. Однако в обоих случаях для точного определения положения потенциалов полувольты ($E_{1/2}$) разделения сигналов недостаточно.

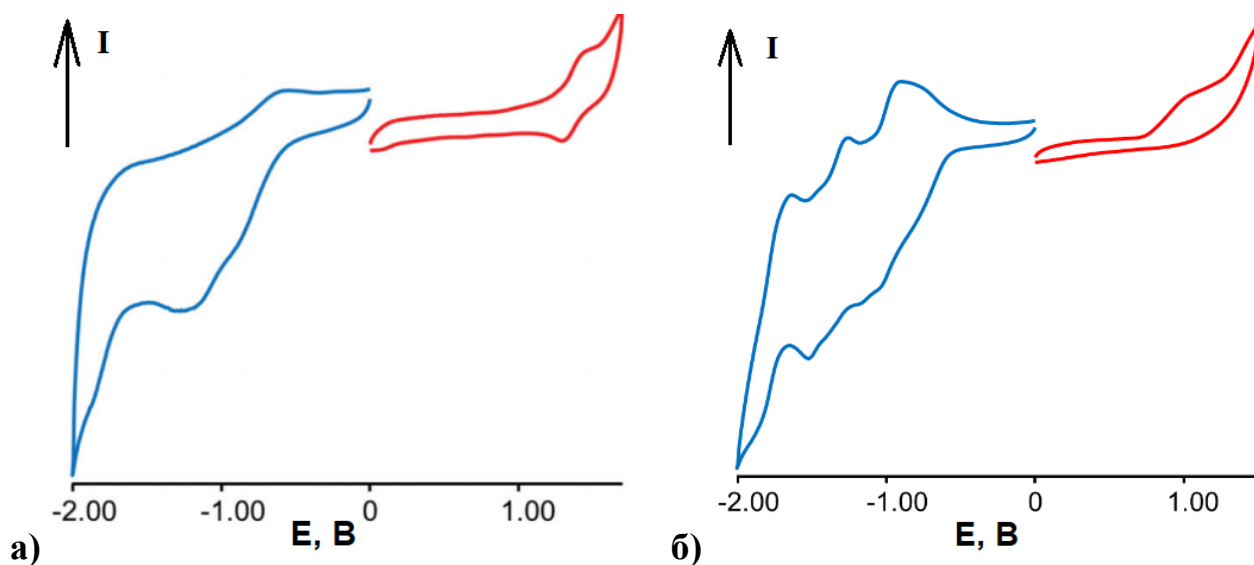


Рисунок 46. Циклические вольтамперограммы в ацетонитриле: а) для комплекса (2); б) для комплекса (4). Потенциалы даны относительно хлорсеребряного электрода.

Полученные результаты демонстрируют возможность получения новых ПОМ в результате перестройки полиоксоанионного каркаса. В данном случае удобным предшественником оказался достаточно лабильный анион Турне, который не только способен перестраиваться, но и координировать рутений. При этом в результате сложных процессов, происходящих в растворе, возможно как сохранение степени окисления центрального атома в структуре (Sb), так и его окисление (As). Этот факт еще раз подчеркивает разнообразие и «неочевидность» химии ПОМ, нуждающуюся в тщательных исследованиях процессов, протекающих в растворах в ходе синтеза, а также демонстрируют высокий

потенциал по созданию комплексов совершенного различного строения из сходных по строению и составу предшественников.

3.1.5. Получение ПОМ с металлоорганическими фрагментами

Перестройка ПОМ может происходить не только с присоединением структурных единиц, как это было показано выше, но и с удалением одного или нескольких фрагментов из структуры в ходе реакции. Так взаимодействие $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{CO}_3)_2]^{13-}$ (Рисунок 47а) с $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ сопровождается удалением двух ниобиевых группировок с образованием « $\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}$ », имеющего структуру типа α -Кеггина. Поскольку $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ не существует в виде свободного аниона и всегда должен быть стабилизирован как минимум двумя дополнительными металлосодержащими фрагментами, этот анион легко координирует металлоорганические $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ фрагменты [89].

3.1.6. Исследование продуктов реакции $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{CO}_3)_2]^{13-}$ и $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$, взятых в соотношении 1:4

Первоначальным результатом синтеза является смесь коричневого аморфного вещества и оранжево-жёлтых кристаллов, которые были изучены методом рентгеноструктурного анализа. В кристаллической структуре $\text{Na}_6\text{H}[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 41,25\text{H}_2\text{O}$ (**6**) (Рисунок 47б) присутствуют четыре металлоорганических группировки $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$, из которых три координируются к треугольным граням аниона, а четвертая связывается с прямоугольной гранью. Такая координация является довольно неожиданной, поскольку в этом случае остается ещё одна свободная треугольная грань. Кроме того, четвёртая $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ координируется только к трём из четырех атомов кислорода прямоугольной грани, что оставляет возможность миграции этой группировки между четырьмя доступными кислородами внутри грани.

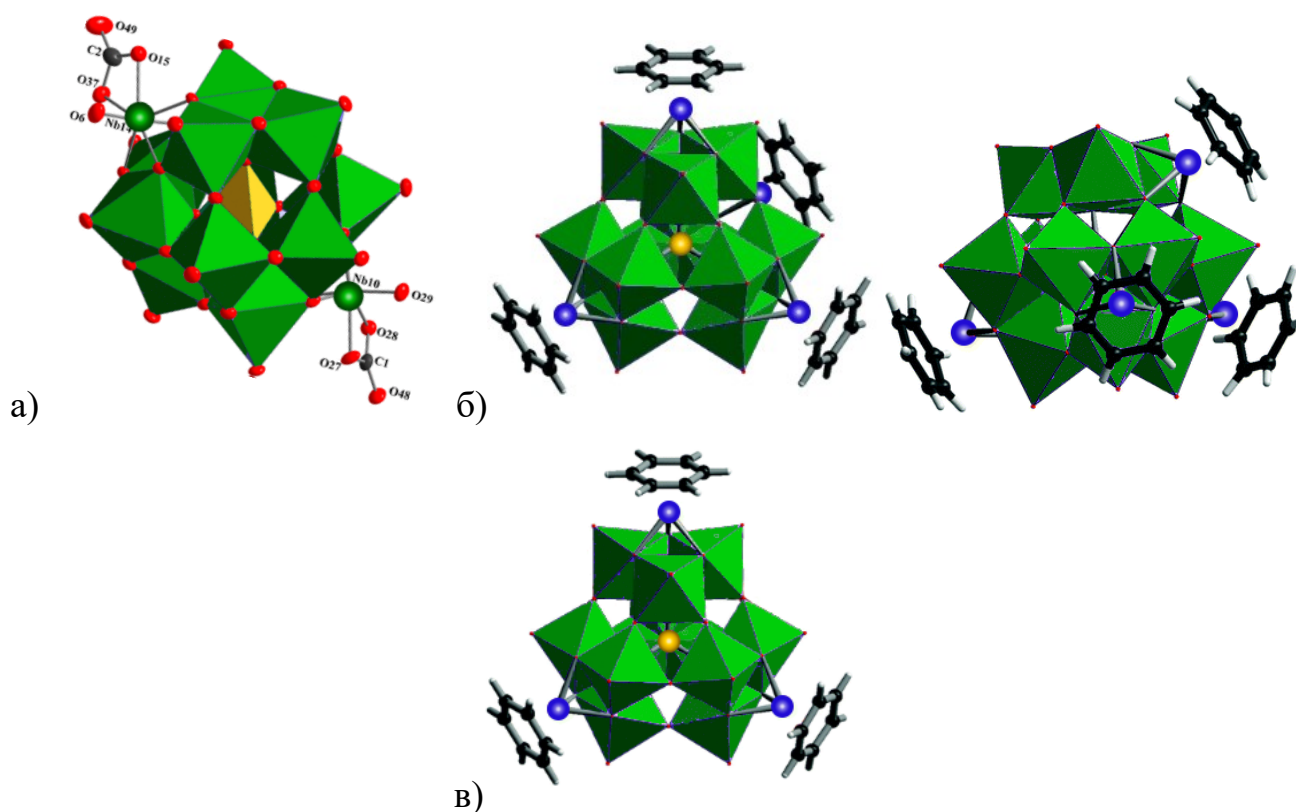


Рисунок 47. А) Структура аниона $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{CO}_3)_2]^{13-}$, б) проекции аниона $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$, в) предположительное строение $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{9-}$.

Дать объяснение, по какой причине один металлоорганический фрагмент предпочитает координироваться в наименее выгодное положение, трудно. На первый взгляд, использование всех треугольных граней для координации должно быть более выгодным, так как это придало бы полиоксоаниону симметричную, почти сферическую форму. Мы неоднократно пытались выделить изомеры другого строения, однако во всех случаях обнаруживались только кристаллы этого соединения.

По данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС первоначальная смесь кристаллов и аморфного вещества содержит два типа ПОМ с 3 и 4 атомами рутения в структуре (Рисунок 48а). Хроматограмма также показывает наличие двух пиков, причем оба содержат V, Nb и Ru в соответствующем атомном соотношении. Состав разделённых пиков также был подтверждён методом ВЭЖХ-ЭСИ-МС (высокоэффективная жидкостная хроматография, комбинированная с масс-спектрометром) (Рисунок 48б).

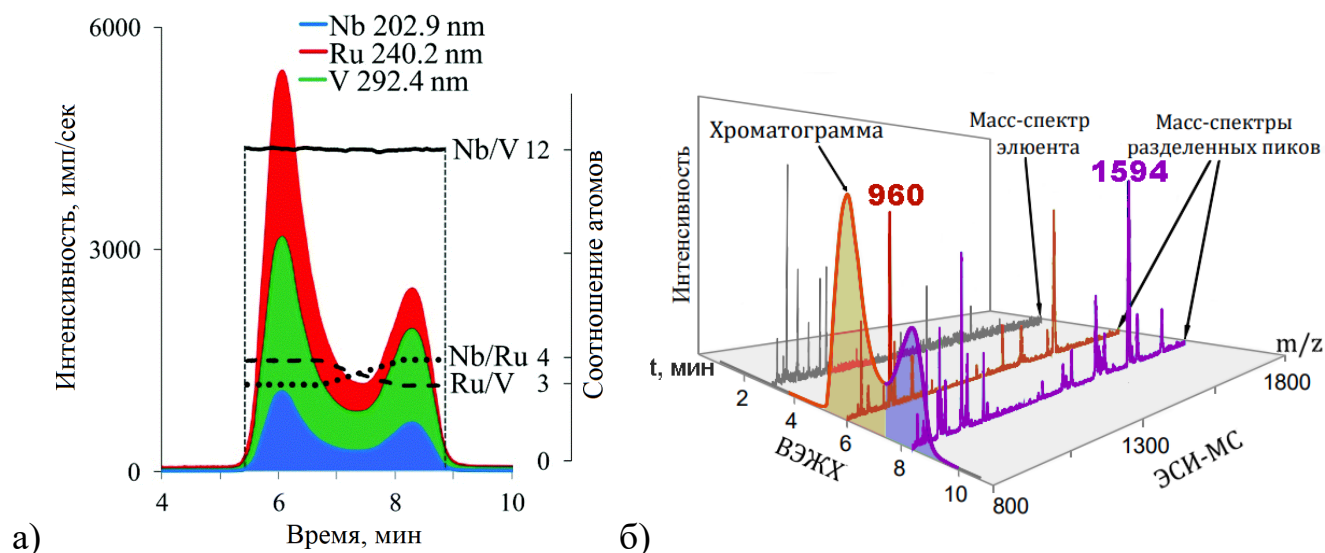


Рисунок 48. А) Хроматограмма ВЭЖХ-ИСП-АЭС смеси комплексов, выделенных после реакции в твёрдом виде, б) и их ВЭЖХ-ЭСИ-МС: серая линия – фон, оранжевая линия – первый разрешённый пик ($t_1=5,5-7$ мин.), фиолетовая линия – второй пик ($t_2=7,5-9$ мин).

Мы использовали комбинированный метод ВЭЖХ-ЭСИ-МС, поскольку обычная масс-спектрометрия для смесей ПОМ является трудно интерпретируемой, в виду одновременного присутствия различных частиц с перекрывающимися изотопными структурами. ВЭЖХ-ЭСИ-МС оказывается мощным инструментом для предварительного разделения отдельных видов ПОМ и последующей спектральной идентификации аналитов.

При исследовании веществ посредством масс-спектрометрии в спектрах наблюдаются ассоциаты с водой, растворителями, веществами подвижной фазы и т.д., что считается одним из недостатков этого метода, поскольку это зачастую даёт трудно интерпретируемую картину. Если к тому же в растворе присутствует несколько типов анионов, задача значительно усложняется. С этой точки зрения преимуществом методики ВЭЖХ-ИСП-МС является то, что регистрация масс-спектров происходит в течение всего хроматографического разделения и фиксируется в каждой точке процесса. Это позволяет получить масс-спектр каждого пика хроматограммы и идентифицировать разделённые компоненты. Кроме того, в данной работе был снят спектр подвижной фазы, содержащей Bu_4N^+ ,

ацетонитрил и метанол, для исключения сигналов элюентов, что значительно упростило задачу.

Спектр подвижной фазы без аналитов содержит 13 сигналов (см. Приложение 7), самый интенсивный из них (m/z 853,9) соответствует однозарядному аддукту $[3\text{Bu}_4\text{N}^+ + 4\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^-$. Эти же сигналы присутствуют в спектрах разделённых пиков, соответствующих полиоксоанионам, и были исключены из отнесения для упрощения интерпретации масс-спектров. Все основные сигналы спектров могут быть соотнесены с их значениями m/z . Первый пик хроматограммы имеет набор сигналов от трёх- и двухзарядных аддуктов, которые можно обобщить как: $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40} \text{ (6)} + xNa + yH + zTBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{3-}$ и $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40} \text{ (6)} + xNa + yH + zTBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{2-}$ ($x=1-2, y=1-3, z=0-2$). Самый интенсивный сигнал при m/z 960,4 принадлежит аддукту $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40} \text{ (6)} + Na + 2H + TBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{3-}$. Аналогичный набор аддуктов представлен и для второго пика: $[\{(C_6H_6)Ru\}_3VNb_{12}O_{40} \text{ (7)} + xNa + yH + zTBA + CH_3OH + nCH_3CN + H_2O]^{3-}$ и $[\{(C_6H_6)Ru\}_3VNb_{12}O_{40} \text{ (7)} + xNa + yH + zTBA + CH_3OH + nCH_3CN + H_2O]^{2-}$ ($x=1-2, y=2-5, z=0-4, n=1-2$). Основной сигнал (m/z 1593,9) представлен как $[\{(C_6H_6)Ru\}_3VNb_{12}O_{40} \text{ (7)} + Na + 3H + 3TBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{2-}$.

Зафиксировав определённое значение m/z в масс-спектрометре, можно провести «мониторинг выбранных ионов» и повысить степень разделения полиоксоанионов. В данном эксперименте были выбраны наиболее интенсивные сигналы для первого и второго соединения (m/z 960,4 и 1593,9 соответственно). Картина, полученная таким методом, согласуется с первоначальными данными, полученными методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС, и показывает более эффективное разделение смеси без перекрытия сигналов анионов (6) и (7) (Рисунок 49).

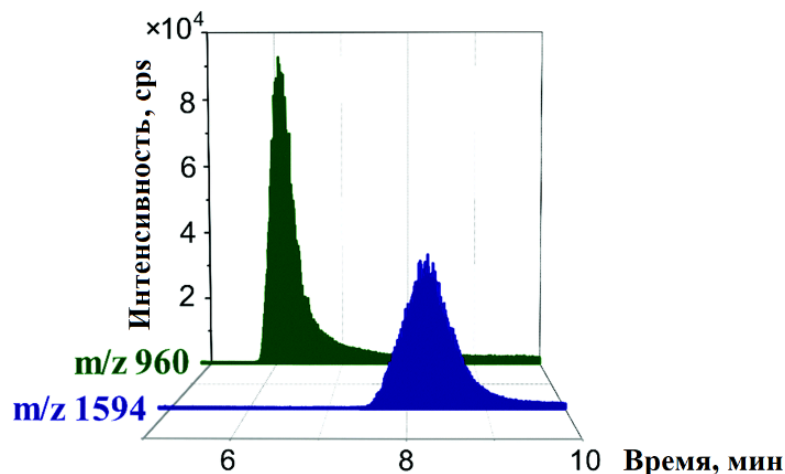


Рисунок 49. Режим мониторинга выбранных ионов методом ВЭЖХ-ЭСИ-МС.

3.1.7. Формирование продукта с пятью координированными металлоорганическими группами

При попытке разделения смеси комплексов с 3 и 4 металлоорганическими фрагментами с помощью колоночной хроматографии, с силикагелем в качестве неподвижной фазы происходит неожиданное превращение обеих частиц в продукт с пятью координированными металлоорганическими группами $\text{Na}_5[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_5\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**8**). Новый комплекс кристаллизуется в ходе диффузии изопропанола в коричневый раствор, собранный после хроматографии. При этом силикагель остаётся окрашенным в жёлтый цвет, а дальнейшее элюирование метанолом не даёт результата – окраска не ослабевают.

Оранжевые кристаллы, полученные из коричневой фракции, были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа. Полиоксоанион $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_5\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ (**8**) имеет плоскость симметрии, проходящую через центральный гетероатом ванадия и пересекающую одну группировку $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ (Рисунок 50). Аналогично комплексу (**6**) три металлоорганических фрагмента координируются к треугольным граням аниона. Остальные две связываются с прямоугольными гранями ПОМ. Комплекс (**8**) можно рассматривать как структуру (**6**), дополненную ещё одной металлоорганической «шапкой», которая повышает симметрию полиоксоаниона.

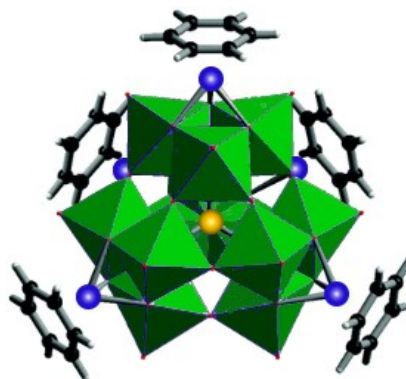


Рисунок 50. Структура аниона $[\{(C_6H_6)Ru\}_5VNb_{12}O_{40}]^{5-}$.

Причина образования такого комплекса может быть связана со специфическим взаимодействием смеси комплексов $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$ и $[\{(C_6H_6)Ru\}_3VNb_{12}O_{40}]^{9-}$ с силикагелем на колонке. Поскольку анион такого типа отсутствует в исходном растворе, можно предположить, что во время элюирования трёхшапочный комплекс теряет одну группировку $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$, образуя комплекс с высоким отрицательным зарядом, например $[\{(C_6H_6)Ru\}_2VNb_{12}O_{40}]^{11-}$, который прочно связывается с силикагелем и не хроматографируется дальше, на что указывает неизменная жёлтая окраска силикагеля. При этом декоординированная группа $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ координируется к четырёхшапочному комплексу, образуя продукт с пятью металлоорганическими фрагментами, повышая растворимость в метаноле.

С помощью 1H , ^{51}V ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения было изучено поведение комплекса **(8)** в водном растворе. Спектр ЯМР на ^{51}V даёт один сигнал при $-467,3$ м.д. В то же время спектр ПМР показывает 12 сигналов (Рисунок 51). По данным масс-спектрометрии (см. приложение 8) в растворе присутствуют анионы как с пятью (сигналы которых являются самыми интенсивными), так и с четырьмя металлоорганическими группами. Из этого можно сделать вывод, что самые интенсивные сигналы в ЯМР спектре на протонах (при 6,18, 5,92, 5,78 м.д.) можно отнести к полиоксоаниону $[\{(C_6H_6)Ru\}_5VNb_{12}O_{40}]^{5-}$ (согласно симметрии этого аниона, интенсивности сигналов ЯМР должны быть в соотношении 2:1:2, что мы и наблюдаем в спектре для основных сигналов). Остальные сигналы, по всей видимости, относятся к трём различным изомерам аниона с четырьмя

металлоорганическими фрагментами $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$, поскольку удаление одного фрагмента $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ из прямоугольной грани дает анион **(6)** с соотношением сигналов 1:1:2 в спектре 1H ЯМР. Видно, что имеется три набора таких сигналов. Как обсуждалось ранее, группировка $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ координируется только к трём оксолигандам прямоугольной грани ПОМ из возможных четырёх. Соответственно, металлоорганический фрагмент имеет возможность мигрировать между этими четырьмя оксолигандами, предположительно образуя 3 набора изомеров, наблюдаемых в ЯМР. Поскольку в растворе анионы теряют группу $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$, в спектре обнаруживаются низкоинтенсивные сигналы от свободного $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ (δ 3,47 и 3,45 м.д.). Наличие двух сигналов связано с образованием различных аквакомплексов в водном растворе, как это было показано и для исходного соединения $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ [83].

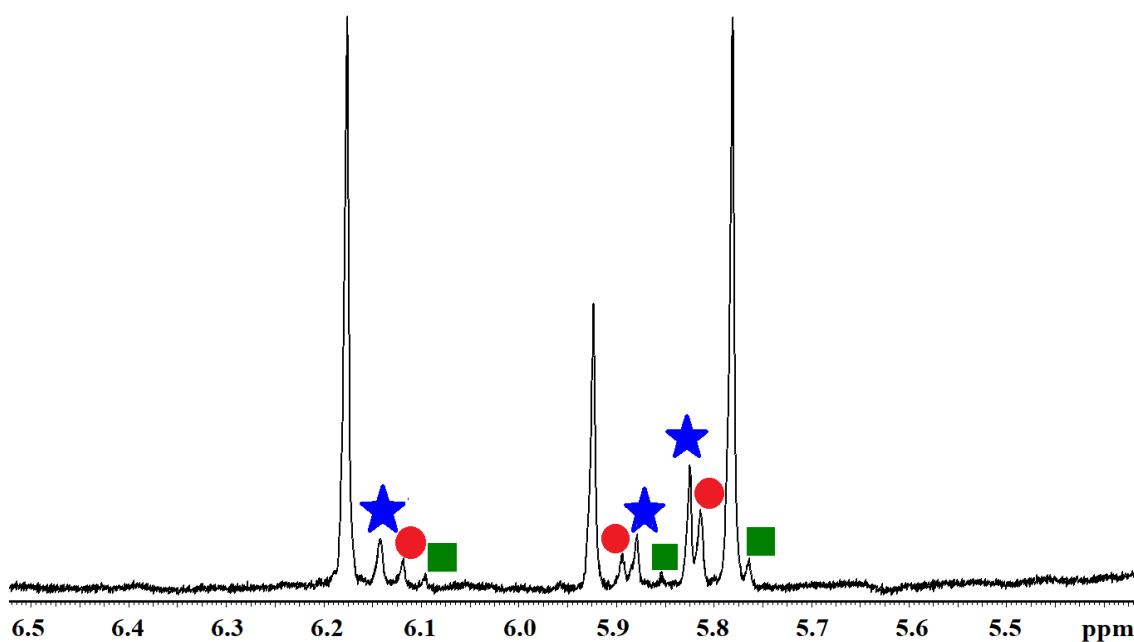


Рисунок 51. 1H ЯМР раствора комплекса **(8)** (самые интенсивные сигналы с соотношением 2:1:2 соответствуют $[\{(C_6H_6)Ru\}_5VNb_{12}O_{40}]^{5-}$, помеченные фигурами сигналы относятся к различным изомерам $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$).

3.1.8. Электрохимические исследования комплексов, содержащих металлоорганические группы $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$

Окислительно-восстановительные превращения полученных комплексов были изучены с помощью стандартной циклической вольтамперометрии в растворе. В водном растворе кристаллов комплекса **6** не было обнаружено электрохимической активности. В связи с этим $Na_5[\{(C_6H_6)Ru\}_5VNb_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$ был исследован циклической вольтамперометрией в составе пастового электрода в ацетонитриле с 0,10 М Vu_4NPF_6 в качестве электролита (Рисунок 52). В области отрицательных потенциалов наблюдаются необратимые процессы восстановления, относящиеся либо к рутению, либо к скелету ПОМ, поскольку окисление/восстановление ванадия в составе ПОМ (для полиоксовольфрамата) по литературным данным происходит в более положительной области ($\sim +0.25V$) [74]. В анодной области отсутствуют выраженные обратимые процессы, что говорит о сложном характере окисления комплекса (окисление рутения с потерей координированного бензола).

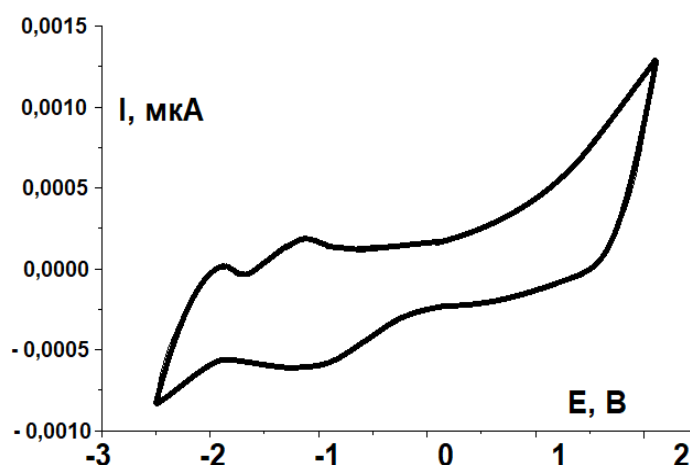


Рисунок 52. ЦВА пастового электрода с комплексом **6** в качестве электроактивного вещества. Потенциалы даны относительно хлорсеребряного электрода.

Таким образом, в данном исследовании было показано, что комплекс $Na_9H_4[VNb_{12}O_{40}\{NbO(CO_3)\}_2]$ можно использовать как источник аниона $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$, который образуется в результате удаления двух фрагментов

$\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}$ из структуры исходного ПОМ. При этом показана высокая координационная способность $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ по отношению к металлоорганическому фрагменту $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$. Полиоксоанион может координировать от 3 до 5 таких группировок, как к треугольным, так и к прямоугольным граням структуры. Комплексы такого вида должны быть особенно интересны научному обществу, поскольку арен имеет сродство к углеродной поверхности, что делает возможным нанесение на углеродные материалы. Кроме того, ионы рутения способны поглощать видимый свет, в отличие от «голового» полиоксоаниобата, что делает гибридный Ru/Nb полиоксометаллат привлекательным кандидатом для фотокаталитических исследований.

3.2. Получение рутенийсодержащих полиоксометаллатов в результате самосборки из простых исходных веществ

Стабильные полусэндвичевые-фрагменты $\{(\text{arene})\text{Ru}\}^{2+}$ (arene – бензол и его производные) довольно часто используются для координации к ПОМ. Во многих случаях оксокомплексы с координированными металлоорганическими фрагментами образуются в растворах в результате каскада реакций самосборки [90], [91]. Нужно отметить, что механизм образования полиоксометаллатов в процессе самосборки до сих пор остается неизученным. [6].

Полиоксоанион $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_2]^{6-}$ был синтезирован и охарактеризован китайскими учёными [92]. В результате наших попыток повторить синтез, представленный авторами, мы обнаружили, что кристаллы формировались медленным упариванием раствора в течение месяца, а продукт выделялся с довольно малым выходом (20%). Таким образом синтез был не оптимизирован как по времени, так и по выходу продукта.

Случайным образом, нами было выяснено, что присутствие SeO_2 в реакционном растворе значительно повышает выход продукта и ускоряет процесс кристаллизации до недели [93]. При этом в результате реакции не образуется селенсодержащих полиоксометаллатов, поэтому довольно сложно объяснить роль

оксида селена(IV) в образовании комплекса $\text{Na}_6[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (9) (Рисунок 53). В дополнение мы обнаружили, что кристаллизацию продукта можно ускорить ещё сильнее – с недели до суток, поместив реакционный раствор в пары ацетона. Также найденный метод исключает необходимость получения $\text{KNa}[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$, как это требуется согласно литературным данным, и даёт конечный комплекс с выходом 74%, исходя из $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$.

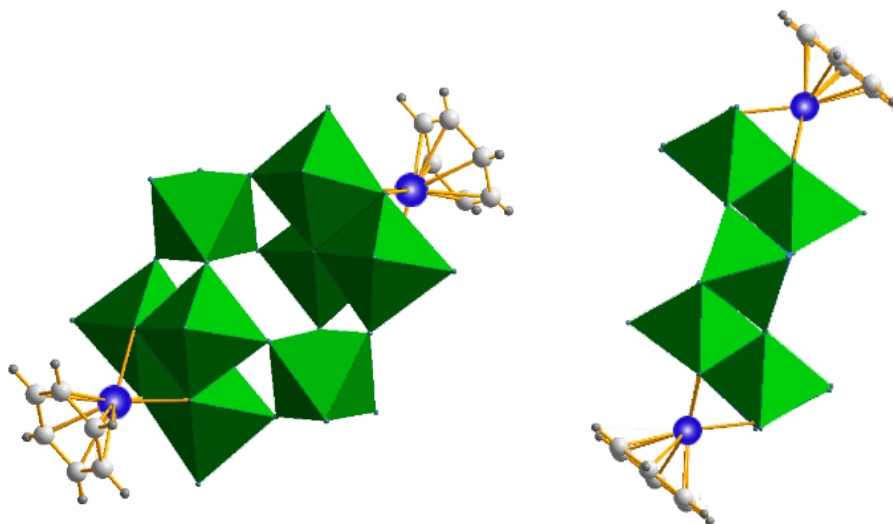


Рисунок 53. Вид полиоксоаниона $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_2]^{6-}$ в разных проекциях. Рутений координируется тремя оксолигандами ПОМ.

3.2.1. ЯМР-исследования раствора комплекса (9)

Поведение $\text{Na}_6[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (9) в водном растворе было изучено методом ^1H ЯМР. Кристаллический продукт растворили в небольшом количестве D_2O и разделили на 5 порций. Первая порция имела естественный после растворения комплекса рН 9,0. К остальным четырём порциям по каплям добавляли разбавленную 0,05М HNO_3 для изменения рН каждого образца до 8,0; 7,0; 6,0 и 5,0 соответственно. В ходе данного эксперимента было интересно пронаблюдать зависимость сигнала протонов бензольного кольца $\{\text{C}_6\text{H}_6\}$ от рН раствора. И действительно, наблюдался сдвиг синглета от эквивалентных протонов $\{\text{C}_6\text{H}_6\}$, как это показано на Рисунке 54. При этом чем значительнее было изменение рН, тем сильнее сдвигался сигнал от начального значения. Такая

картина, по-видимому, связана со ступенчатым протонированием полиоксоаниона. Таблица химических сдвигов в зависимости от pH приведена в Приложении 9.

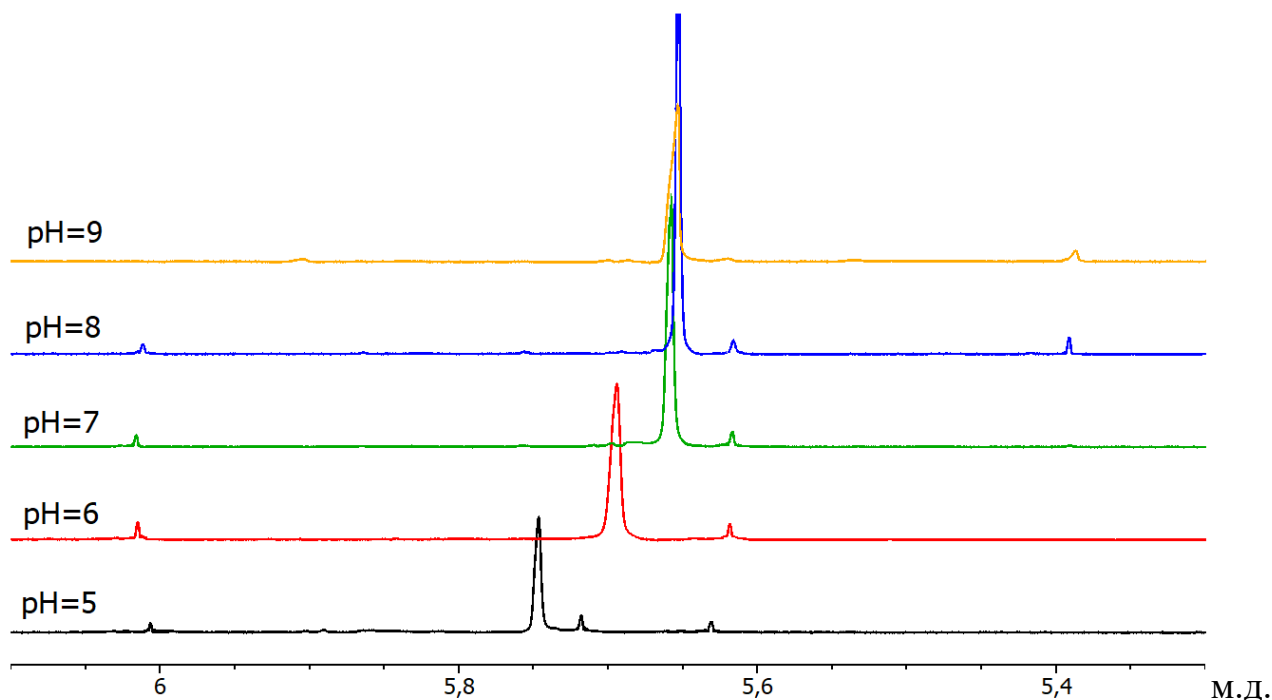


Рисунок 54. ¹H ЯМР растворов комплекса (9) при различных pH.

После ЯМР-исследований виалы с растворами комплекса при разных pH были помещены в атмосферу ацетона для кристаллизации продуктов. Через три дня в каждом сосуде образовались жёлтые кристаллы соединений 9–13. Таким образом, был выделен набор солей комплекса $[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{30}(OH)_2]^{6-}$ с различным соотношением катионов Na^+/H^+ . Каждая соль была охарактеризована с помощью рентгеноструктурного анализа, а аналитический состав всех комплексов был установлен по данным атомно-эмиссионной спектроскопии. Таблица ИСП-АЭС представлена в синтетической части диссертации в подразделе 2.2.3.

3.2.2. Обсуждение кристаллических структур соединений (9)-(13)

Кристаллические структуры можно разделить на два типа: тип А, к которому относятся соединения 9 и 10; и тип Б – соединения 11–13. На рисунке 55 показано относительное положение слоёв для обоих типов кристаллической упаковки. И в том, и в другом случае полиоксоанионы расположены под определённым углом

(33–28°) к плоскости слоя, что на рисунке 55 обозначено стрелками (векторы $Ru \rightarrow Ru$), которые показывают направление продольных осей полиоксоанионов.

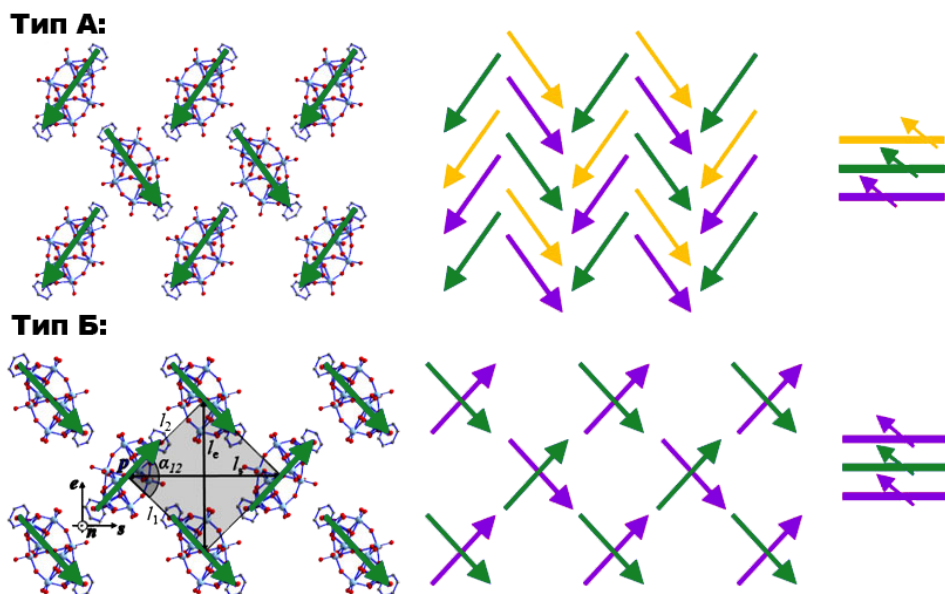


Рисунок 55. Организация слоёв в структурах типа А и Б, разными цветами обозначены слои структуры.

Схемы упаковки слоев в структурах А и Б принципиально различаются. В структурном типе А слои уложены друг на друга с небольшим смещением по плоскости, так что вектор межслойного переноса не перпендикулярен плоскости слоя (Рисунок 55, тип А, крайнее правое изображение). В типе Б вектор смещения полиоксоанионов двух соседних слоев перпендикулярен плоскости слоя (Рисунок 55, тип Б, крайнее правое изображение), но в другой проекции ориентация анионов в соседних слоях зеркально отличается (Рисунок 55, тип Б, изображение по середине).

Кроме того, в связи с особенностями упаковки в структурах типа А контакты $C_6H_6 \dots O$ реализуются только между анионами, лежащими в одном слое, а между соседними слоями имеются только контакты $O \dots O$. В то же время в структурном типе Б имеются контакты $C_6H_6 \dots O$ как между анионами в одном слое, так и между анионами в соседних слоях. Наиболее интересным является то, что в структуре Б обнаружены контакты $C_6H_6 \dots C_6H_6$ между анионами соседних слоёв (цепочки чередующихся фиолетовых и зелёных стрелок «голова к хвосту» на Рисунке 55

внизу по центру, и Рисунок 56, наглядно показывающий расположение соседних полиоксоанионов в структурах типа Б). Такие контакты можно отнести к π - π взаимодействиям. Согласно Кембриджской кристаллографической базе данных, в случае **13** расстояние между бензольными кольцами является самым коротким по сравнению со известными ранее структурами.

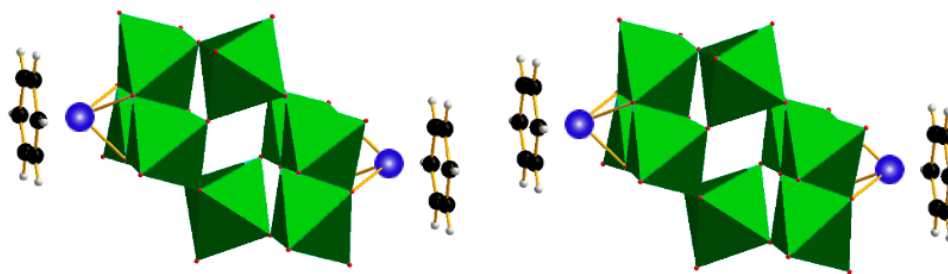


Рисунок 56. Наглядное представление π - π взаимодействий в соединениях **11–13**.

Однако за мотив упаковки полиоксоанионов ответственна не возможность образования π - π взаимодействий, а сложная система катион-анионных взаимодействий. Так в структурах типа А слои полиоксоанионов чередуются с катионно-водными «слоями», имеющими значительную разупорядоченность. А в структурах типа Б присутствуют координационные цепи катионов Na^+ в октаэдрическом или псевдооктаэдрическом координационном окружении, что позволяет анионам выстраиваться с образованием π - π взаимодействий.

В целом, процесс протонирования комплекса $[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{30}(OH)_2]^{6-}$ очень интересен, и расположение протонов в кристаллических структурах играет важную роль. Предварительные данные можно найти с помощью расчётов суммы валентных усилий, основанных на полученных структурных данных. Поскольку наши структуры сильно разупорядочены, эти данные можно использовать лишь в качестве предположения о местонахождении протонов: во всех случаях протоны локализуются в пределах 6 возможных позиций в структуре полиоксоаниона.

3.2.3. Электрохимическое поведение комплекса (9)

Электрохимическое поведение комплекса (9) изучали как в растворе, так и в составе пастового электрода. Для водного раствора соединения в области

отрицательных потенциалов ниже -1000 мВ наблюдалось интенсивное увеличение катодного тока, соответствующее восстановлению водорода из воды (Рисунок 57а). При невысоких отрицательных потенциалах для комплекса обнаружены два низкоинтенсивных квазиобратимых процесса: 1) -320 мВ (анодный ток) и $-480\dots-500$ мВ (соответствующий катодный ток); 2) -45 (анодный) и $-180\dots-190$ мВ (катодный). Эти процессы, как правило, относятся к восстановлению вольфрама в структуре ПОМ. В положительной области появляется широкий низкоинтенсивный пик необратимого окисления при 590 мВ, а также необратимые анодные пики при 1380 (400 мкА) и 1500 мВ (470 мкА), которые численно похожи на окислительно-восстановительные процессы, принадлежащие парам $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ и $\text{Ru}^{\text{V}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ соответственно [31], [45]. Выше 1600 мВ начинается рост тока, соответствующий окислению воды (Рисунок 57б).

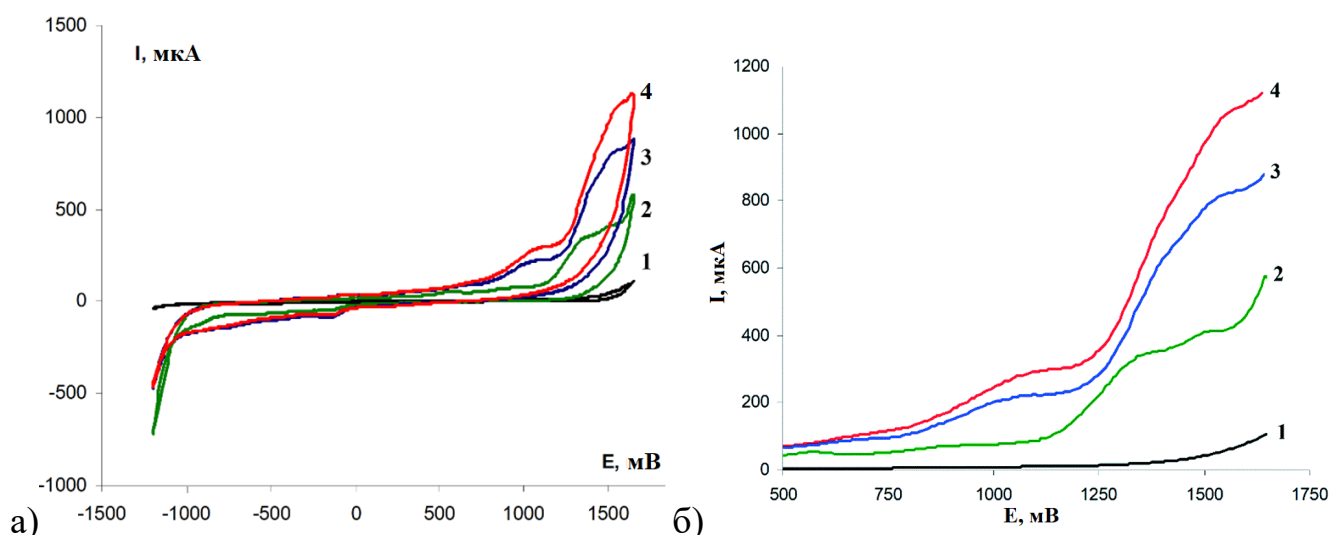


Рисунок 57. а,б) Циклические вольтамперограммы растворов: чёрный – фонового электролита $0,5\text{M Li}_2\text{SO}_4$; зелёный – комплекса (9); синий – после добавления к комплексу (9) порции метанола (100 мкл); красный – после добавления ещё одной порции метанола (100 мкл). Потенциалы даны относительно насыщенного электрода сравнения Ag/AgCl .

Картина существенно меняется после добавления метанола. При его добавлении к 5 мл раствора появляется необратимый катодный пик при -750 мВ (Рисунок 58) и сохраняются два малоинтенсивных квазиобратимых процесса, которые усиливаются при записи нескольких циклов вольтамперограммы: 1) -300

(анодный) и -480 мВ (катодный); 2) -50 (анодное) и -150 мВ (катодное) (Рисунок 58). В положительных потенциалах обнаруживается необратимый низкоинтенсивный анодный пик при 660 мВ, а выше 750 мВ ток заметно усиливается с максимумом при 1080 мВ (Рисунок 57б, синий и красный графики). Также добавление метанола значительно увеличивает анодные пики при 1400 и 1580 мВ. Кроме того, наблюдается практически линейная зависимость интенсивности тока (в диапазоне 500 – 1600 мВ) от количества добавляемого метанола. Профили пиков при 1080 и 1580 мВ наиболее показательны в этом отношении (Рисунок 57б). Увеличение интенсивности тока от добавления небольших порций метанола может быть полезным свойством для аналитического обнаружения CH_3OH в водных растворах. При этом комплекс (9) выступает в качестве катализатора электроокисления.

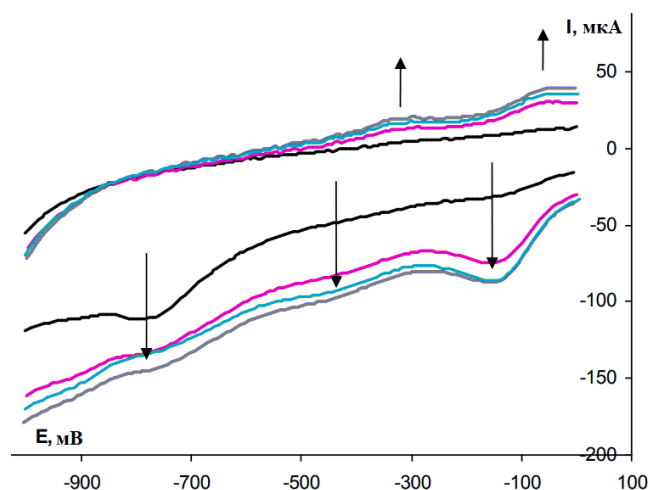


Рисунок 58. Область отрицательных потенциалов после добавления метанола к комплексу (9). Показано несколько циклов развёртки. Потенциалы даны относительно насыщенного электрода сравнения Ag/AgCl .

Помимо водного раствора электрохимическое поведение (9) было изучено в качестве компонента твёрдого электрода. Такой электрод готовится по особой методике путем растирания угольного порошка (101 мг), твёрдого комплекса (9) ($15,5$ мг) и 10% водной дисперсии нафiona (6 мг). Затем конец рабочего электрода заполняется полученной пастой. Электрод состоит из тефлоновой трубки, в которую вставлен углеродный стержень, плотно подогнанный по диаметру трубки.

Паста на конце электрода наносится на глубину около 1,0 мм и утрамбовывается по поверхности. Затем электрод-паста с диаметром 10 мм был вставляется со стороны пасты в тefлоновую трубку того же диаметра, в которую был вставлен электрод сравнения с двойным спаем. В образовавшуюся ёмкость осторожно заливают раствор 0,10 М Ru_4NPF_6 в ацетонитриле.

Измерения были проведены при комнатной температуре в свежеперегнанном метаноле, содержащем Ru_4NPF_6 в качестве фонового электролита. На первом цикле развёртки происходит необратимый процесс при $E = 620$ мВ и $I = 730$ мкА, который связан с необратимым окислением рутения, и вероятнее всего, происходящий с отщеплением бензольного лиганда. На втором цикле этот процесс окисления смещается ближе к 1000 мВ (Рисунок 59).

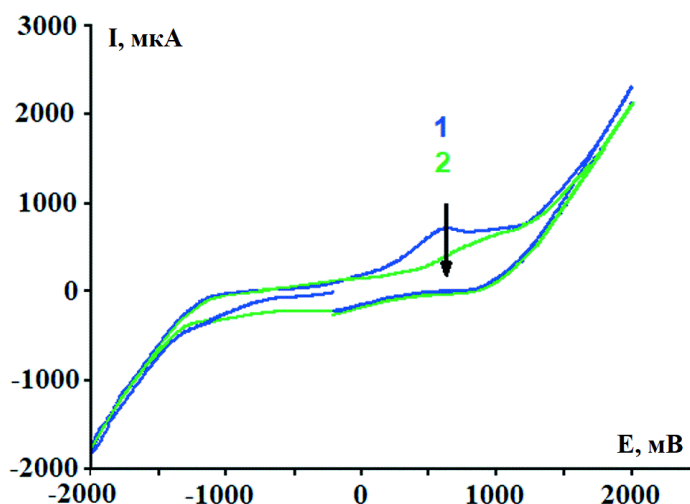


Рисунок 59. Циклическая вольтамперограмма, полученная для пастового электрода, содержащего комплекс (9). Потенциалы даны относительно насыщенного электрода сравнения Ag/AgCl .

Окисление метанола в этом эксперименте практически подавлено. Причиной этого может быть различная кинетика окисления метанола при использовании комплекса в твердом состоянии и в растворе. В последнем случае рутений, вполне вероятно, может потерять свой бензольный лиганд и координировать молекулы H_2O или метанола с окислением металла. В случае пастового электрода приближение метанола к центрам рутения ограничено, и окисление металла происходит в виде отдельной необратимой стадии. Освободившиеся

координационные центры заполняются кислородными лигандами из соседнего вольфрамата, препятствуя эффективному переносу электронов от метанола к рутению.

Данный раздел работы показывает возможность самосборки полиоксометаллатов, содержащих рутений, с формированием π - π -взаимодействий между полиоксоанионами. Похоже, что при $\text{pH}=7$ существует порог, выше которого структура исключает такие взаимодействия. Причиной этого может быть размещение дополнительных катионов натрия взамен протонов. Однако эти π - π -взаимодействия носят вторичный характер. Структурное расположение полиоксоанионов, как правило, обусловлено катион-анионными взаимодействиями, которые вносят гораздо более сильный вклад. Электрохимическое поведение (9) открывает возможность аналитического обнаружения метанола в водных растворах с использованием комплекса в качестве катализатора электроокисления. Кроме того, интересна возможность использования возникающих π - π взаимодействий для предорганизации органических субстратов с ароматическими группами и бензольными лигандами, что создаст более предпочтительные системы для дальнейшей координации субстратов к рутению.

3.3. Включение рутения в лауну полиоксометаллата и функционализация координированного лиганда

В 2013 году профессором Соколовым и Адониным (ИНХ СО РАН) было осуществлено внедрение группировки $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$ в монолаунарный полиоксометаллат $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ в условиях гидротермального синтеза [29]. Продолжая данную работу, мы изучили реакционную способность полученного $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$ в органических растворителях [94].

3.3.1. Реакционная способность $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$

Координированный нитрозильный лиганд может быть удалён в результате химических или фотохимических реакций с образованием вакантного координационного места, что может открыть путь для активации субстратов в каталитических приложениях. Однако NO довольно прочно связан с Ru(II), поэтому не вступает напрямую в реакции обмена. Тем не менее, облучение светом ртутной лампы раствора комплекса в CH_3CN позволяет удалить NO из координационной сферы рутения с образованием соответствующего комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$. Реакцию можно рассматривать как диссоциацию исходного комплекса с образованием нейтральной молекулы NO и координационно-ненасыщенных частиц $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}]^{4-}$, которые быстро сольватируются CH_3CN с высоким выходом конечного продукта. Комплекс $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$ может быть выделен в виде Bu_4N^+ -соли (**14**) в результате диффузии паров диэтилового эфира в раствор (кристаллический продукт) или осаждения продукта избытком Et_2O (аморфный осадок).

Процесс контролировался с помощью ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и циклической вольтамперометрии. NO-лиганд, координированный к рутению, имеет интенсивное поглощение при 1846 см^{-1} в ИК-спектрах. Исчезновение этого сигнала говорит о замещении NO на молекулу ацетонитрила. Масс-спектры показывают три сигнала, соответствующие только аддуктам комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$ с одним или двумя катионами Bu_4N^+ , а также аддукту $2\text{Bu}_4\text{N}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-} + \text{H}_2\text{O}$ (Приложение 10). Кроме того, выход продукта оказывается почти количественным (92 %), что говорит о хорошей селективности процесса.

Исходный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$ по данным ЦВА обратимо окисляется при 1,29 В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения), что соответствует паре $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ [29]. Для ацетонитрильного комплекса (**14**) были изучены электрохимические свойства в области потенциалов от $-2,00$ до $1,50$ В. Были обнаружены три окислительно-восстановительных процесса при $E_{1/2} = 0,92$, –

0,33 и $-1,64$ В (Рисунок 63). Разница между потенциалами анодного и катодного пиков (ΔE) для каждого сигнала не превышает 80 мВ, а пики анодного (I_a) и катодного тока (I_c) имеют соотношение (I_a/I_c), близкое к единице, что говорит об их обратимости. Сигнал при 0,92 В относится к паре Ru^{III}/Ru^{II} и по сравнению с нитрозильным полиоксокомплексом сдвинут в сторону отрицательных потенциалов на 0,37 В. Два одноэлектронных процесса в катодной области относятся к ступенчатому восстановлению-окислению вольфрама в структуре комплекса.

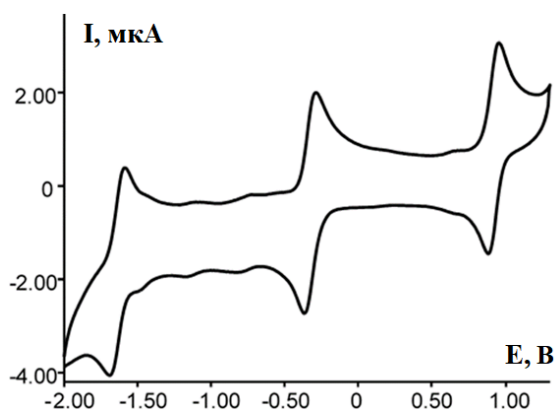


Рисунок 63. ЦВА комплекса (14) в CH_3CN . Потенциалы даны относительно насыщенного электрода сравнения $Ag/AgCl$.

Комплекс (14) был получен для изучения реакционной способности рутения в структуре ПОМ. Была предпринята попытка заменить молекулу ацетонитрила в комплексе (14) на азид-анион и выделить комплекс $[PW_{11}O_{39}Ru^{III}(N_3)]^{5-}$. Нам была интересна его стабильность, поскольку зачастую азидные комплексы имеют тенденцию к высвобождению диазота в мягких условиях, а также интересовала его реакционная способность и возможность функционализации.

Реакцию контролировали методом ЦВА. Нагревание раствора комплекса (14) с одним эквивалентом NaN_3 приводит к заметному сдвигу потенциала Ru^{III}/Ru^{II} в катодную область, от 0,92 В (красный график на рисунке 64а) до 0,57 В (черный график на рисунке 64а). Этот сигнал говорит об обратимости процесса. Однако на вольтамперограммах дополнительно присутствуют два необратимых плеча с низкой интенсивностью, одно из которых практически соответствует исходному ацетонитрильному комплексу. Из этого можно сделать вывод, что нам не удалось

добиться полного замещения ацетонитрила азидом. Поэтому возникла идея увеличить загрузку азидов натрия, однако картина не менялась и при добавлении 5 эквивалентов лиганда. Тем не менее, при использовании большого избытка NaN_3 (10 эквивалентов) циклическая вольтамперограмма показала три выраженные обратимые волны в положительной области потенциалов (Рисунок 64б). Средний сигнал ($E_{1/2} = 0,92 \text{ В}$) по-прежнему отвечает паре $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ исходного ацетонитрильного комплекса. Две других волны связаны с образованием новых комплексов. Предположительно, картина, наблюдавшаяся в эксперименте с одним эквивалентом азидов натрия ($E_{1/2} = 0,57 \text{ В}$), принадлежит целевому азидному комплексу, поэтому первая волна соответствует образованию $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_3)\}]^{5-}$. Интерпретация третьего сигнала потребовала дополнительных экспериментов.

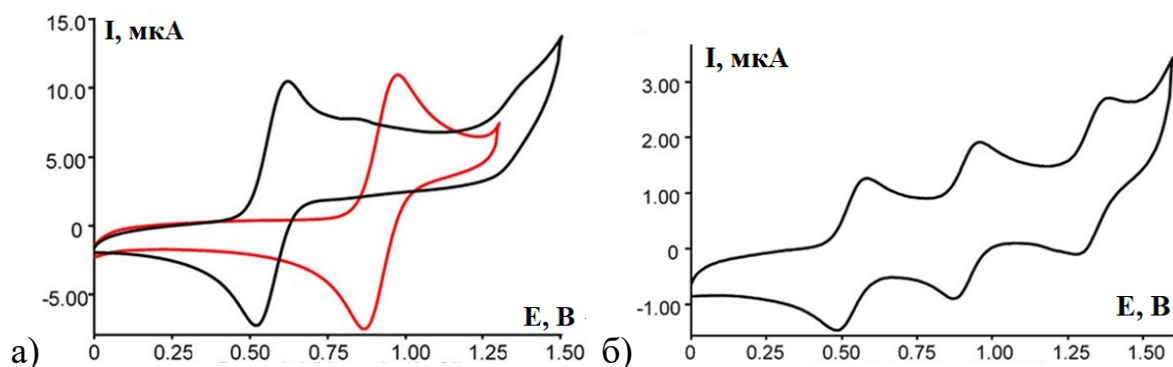


Рисунок 64. а) вольтамперограмма до и после реакции комплекса (14) с одним эквивалентом азидов натрия (красный и чёрный график соответственно); б) вольтамперограмма после реакции (14) с избытком азидов натрия $E_{1/2} = 0,57 \text{ В}$; $0,92 \text{ В}$ и $1,34 \text{ В}$. Потенциалы даны относительно насыщенного электрода сравнения Ag/AgCl .

Чтобы разобраться с составом образующихся продуктов, был использован метод масс-спектрометрии высокого разрешения. Продукты выделяли в виде смесей Bu_4N^+ солей путём осаждения диэтиловым эфиром, затем повторно растворяли в CH_3CN для анализа. Исследование показало присутствие как ожидаемого азидного комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_3)\}]^{5-}$ (15), так и исходного. Однако в спектре преобладают сигналы, принадлежащие комбинации

$\{[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_3)\}]^{4-} + \text{CH}_3\text{CN}\}$ (7 сигналов из 9) (Рисунок 65, расшифровка всех сигналов масс-спектра приведена в Приложении 11).

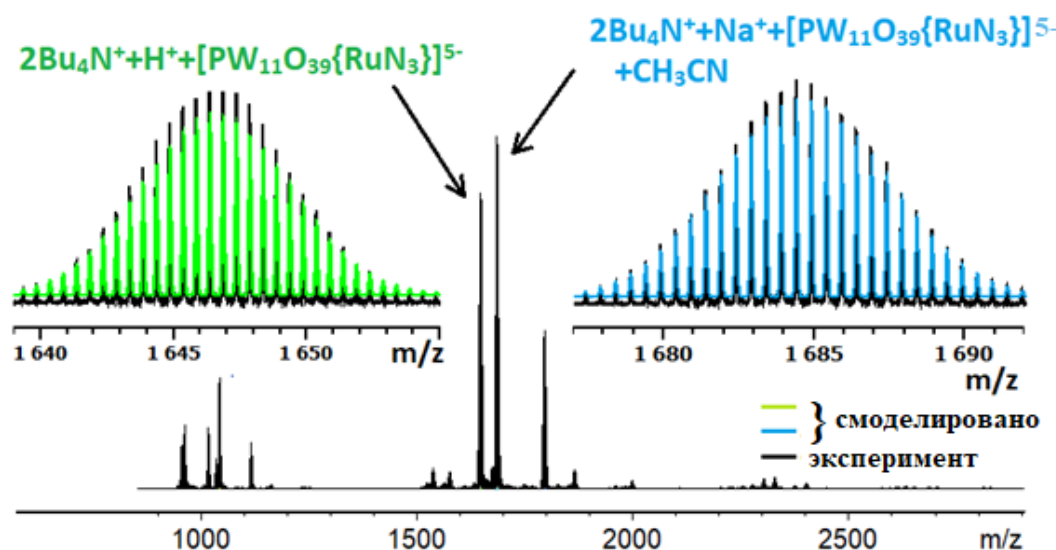


Рисунок 65. Масс-спектр реакции $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$ с избытком азидата натрия в ацетонитриле.

Эти сигналы можно было бы отнести к простым аддуктам, содержащим ацетонитрил и образующимся в процессе масс-спектрометрического исследования, что не является артефактом для этого метода. Однако в таком случае затруднительно объяснить возникновение третьего сигнала в циклических вольтамперограммах. Поэтому мы полагаем, что сигналы в масс-спектрах можно отнести к образованию метилтетразолата в координационной сфере рутения, которые образуются в растворе в результате [2+3] циклоприсоединения. Мы предполагаем, что может существовать 2 пути образования такого гетероцикла, которые схематично показаны на Рисунке 66. Первый путь предполагает замещение молекулы ацетонитрила с образованием азидного комплекса. Последующее [3+2] циклоприсоединение ацетонитрила к азиду приводит к формированию метилтетразолатного производного $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{C}-\text{CH}_3)\}]^{5-}$ (**16**) (схема I на Рисунке 66). В альтернативном пути азид атакует ацетонитрильный лиганд, координированный к комплексу, с образованием гетероцикла (схема II на Рисунке 66).

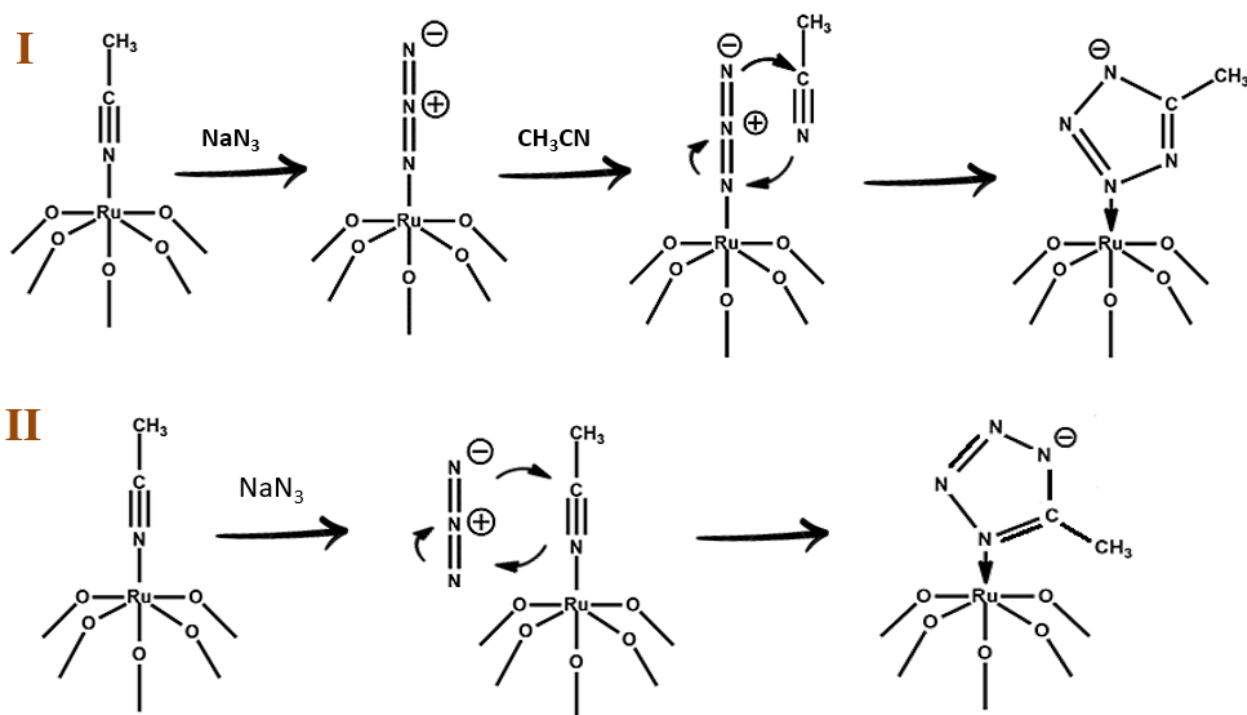


Рисунок 66. Схема образования тетразолат-аниона или тетразола в ацетонитриле.

Образование гетероцикла по I пути можно связать с большим избытком CH₃CN, который присутствует в системе как растворитель. Поэтому было принято решение заменить растворитель на слабокоординирующий CH₃NO₂ и снова провести реакцию. Однако и в этом случае не удалось добиться желаемой селективности в образовании азидного комплекса. Реакция привела к ещё более сложному результату. Помимо наблюдавшихся ранее продуктов (15) и (16) анализ данных масс-спектрометрии высокого разрешения выявил еще один продукт в реакционной смеси, и отсутствие исходного ацетонитрильного комплекса (Рисунок 67). Согласно расчётам, к фрагменту {PW₁₁Ru} координирован лиганд с молекулярной массой 28, который может быть либо CO, либо N₂. Однако нитрометан не может быть источником CO в условиях реакции, и, кроме того, его участие в реакции сомнительно. Поэтому мы предположили, что этот лиганд происходит от азиды, координированного к рутению, и не может быть ничем иным, как N₂, координированным Ru^{II}.

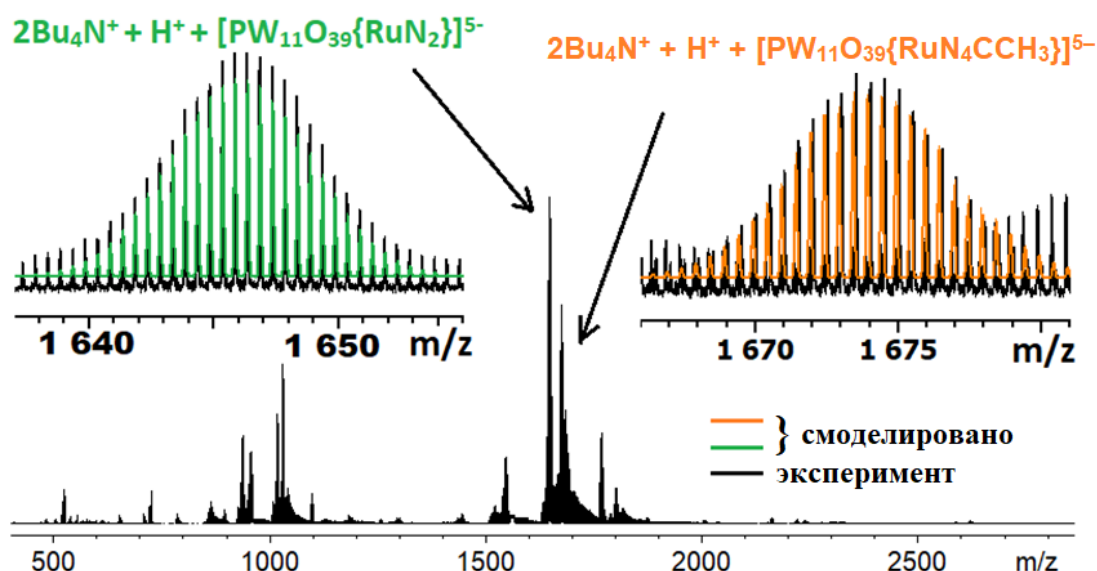


Рисунок 67. Масс-спектр реакции $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$ с избытком азид-иона натрия в нитрометане.

Для подтверждения наличия такого комплекса твёрдая смесь была изучена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. В результате исследований была обнаружена полоса колебания при 2135 см^{-1} (Приложение 13), положение которой хорошо соотносится с данными, полученными для $[\text{RuN}_3(\text{N}_2)(\text{en})_2]\text{PF}_6$ [95] и $[\text{Ru}_2\text{H}_6\text{N}_2(\text{PPh}_3)_4]$ [96], где азот координирован по η^1 типу. Известное предпочтение N_2 координироваться к Ru^{II} , а не Ru^{III} , привело нас к окончательному варианту формулы соединения $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)]^{5-}$ (17), согласующейся с данными КР и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Исследования методом циклической вольтамперометрии смеси комплексов (15), (16) и (17) показывают наличие окислительно-восстановительных пар $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, согласующихся со значениями для азидного и тетразолатного комплексов ($E_{1/2} = 0,55\text{ В}$ и $1,36\text{ В}$), исследованных выше (Рисунок 68). Выраженного сигнала при $E_{1/2} = 0,92\text{ В}$ для исходного ацетонитрильного комплекса в вольтамперограммах не наблюдается. Однако область диапазона $0,6\text{--}1,1\text{ В}$ довольно широкая и имеет низкоинтенсивные плечи как в катодном токе, так и в анодном, что намекает на присутствие ещё одного процесса. По всей видимости, это окислительно-восстановительный процесс пары $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ для комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)]^{5-}$ (17) с приблизительным потенциалом полуволны $E_{1/2} = 0,76\text{ В}$.

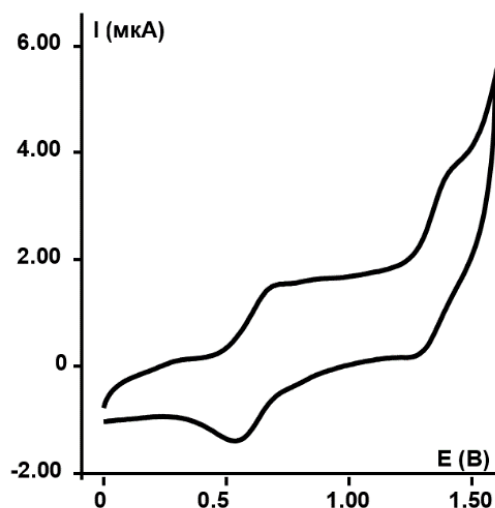


Рисунок 68. ЦВА раствора комплекса (17). Потенциалы даны относительно насыщенного электрода сравнения Ag/AgCl.

Таким образом, мы показали, что растворитель не влияет на образование гетероцикла, однако влияет на состав конечных продуктов. В связи с этим, наиболее логичным является предположение о том, что образование метилтетразолата происходит по II пути, либо одновременно по двум конкурирующим реакциям.

3.3.2. ЯМР исследования комплексов (14)-(17)

Исследование методом ЯМР комплексов рутения(III) вызывает затруднения, в виду их парамагнитности, что, как правило, приводит к уширению линий ЯМР-сигналов и их существенному сдвигу в нетипичные области [97]. Сдвиг таких сигналов составляет сотни м.д. для протонов и тысячи м.д. для ^{13}C или ^{31}P [98]. Эти два фактора — значительное смещение резонанса и уширение линий — сильно затрудняют наблюдение и интерпретацию спектров ЯМР парамагнитных соединений.

В данной работе нам удалось обнаружить сигналы в ^{31}P ЯМР-спектрах парамагнитных комплексов рутения(III) (Рисунок 69).

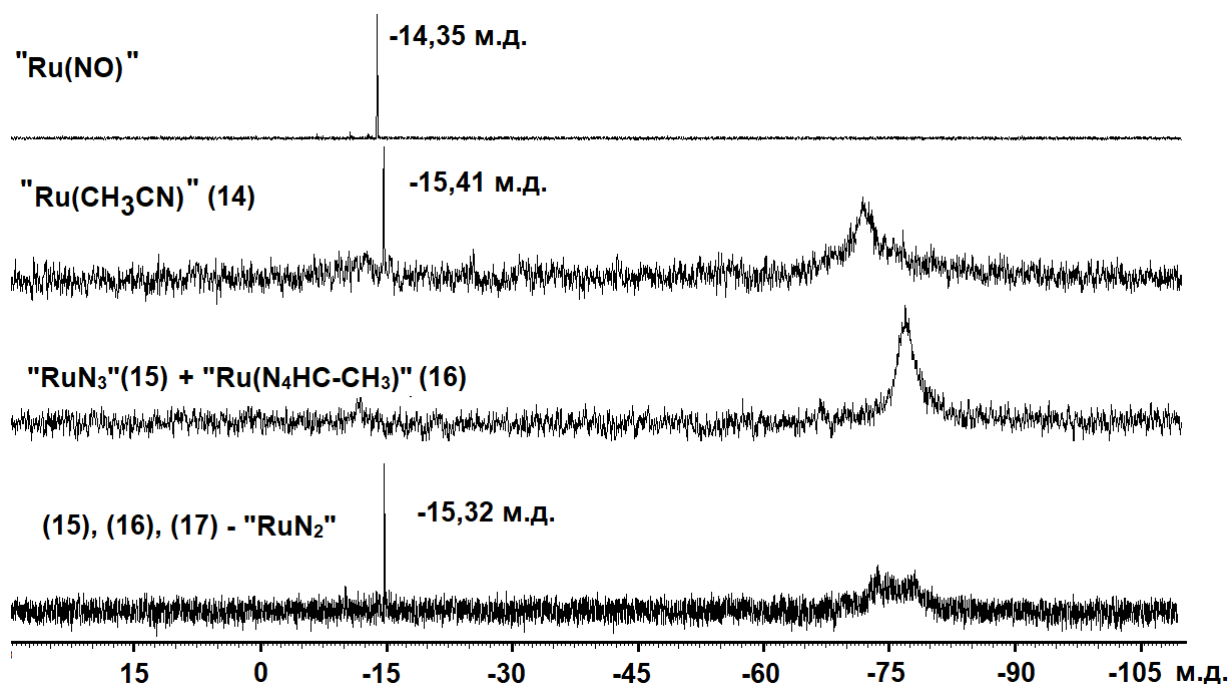


Рисунок 69. ЯМР-исследование растворов $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})\}]$, и смесей продуктов (15), (16) и (15), (16), (17).

Исходный диамагнитный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$ имеет узкий синглетный сигнал при $-14,35$ м.д., который отлично согласуется с литературными данными [29]. Для продукта фотолиза $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})\}]$ (14) выявляется два сигнала в спектре ^{31}P ЯМР (Рисунок 69, второй спектр сверху). Узкий сигнал сдвигается в более сильное поле по сравнению с исходным ПОМ (до значения $-15,41$ м.д.). Помимо него в спектре присутствует широкий парамагнитный сигнал с максимумом при $-72,18$ м.д. Поскольку для первого сигнала не наблюдается парамагнитный сдвиг и уширение, можно полагать, что в растворе присутствует диамагнитная форма $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^{5-}$, поскольку ПОМ другого состава не наблюдаются в масс-спектрах. Широкий же сигнал принадлежит парамагнитному комплексу.

После реакции ацетонитрильного комплекса с азидом натрия в CH_3CN наблюдается широкий «парамагнитный» сигнал в диапазоне $-70\dots-85$ м.д., который, по всей видимости, является типичным для всех парамагнитных комплексов смеси (14), (15), (16).

Реакция ацетонитрильного комплекса с азидом натрия в CH_3NO_2 помимо парамагнитных комплексов даёт диамагнитный комплекс $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)\}]^{5-}$ с координированным диазотом, что проявляется в виде узкого сигнала при $-15,32$ м.д. «Парамагнитный» сигнал в области $-70\dots-82$ м.д. в этом случае разделяется на два, по всей видимости, принадлежащих азидному и гетероциклическому комплексам (15) и (16).

Таким образом, была показана возможность различных превращений лигандов в координационной сфере рутения, координированного к ПОМ, без изменения полиоксоанионного остова. Функционализация полиоксометаллатов является важным аспектом для дальнейших прикладных задач, в первую очередь для катализа. В этом исследовании мы обнаружили два пути взаимодействия полиоксометаллата с NaN_3 . Один из них приводит к клик-реакции «азид-ацетонитрил», другой – ещё и к разложению азида. В первом случае образуется координированный метилтетразол, а во втором – комплекс с координированной молекулой N_2 . Такая реакционная способность важна для трансформации органического субстрата и активации N_2 .

3.3.3. Получение кислоты $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (18)

Получение гетерополикислот является важной задачей для каталитических приложений. Из таких соединений гораздо проще получить полиоксометаллаты с любым другим необходимым катионом. Это может понадобиться для достижения таких важных свойств как, например, растворимость или нерастворимость в воде/органических растворителях, или для исследований, в которых принципиален солевой фон раствора.

Как правило, гетерополикислоты можно получить «эфиратным» методом (экстракция эфиратов [1], [99]) из предшественников, имеющих катионы, а также при помощи ионообменной хроматографии (использование колонок в Н-форме [100]). В данной работе мы успешно использовали эфиратный метод, который предполагает экстракцию полиоксоаниона из водного слоя в органический (диэтиловый эфир) в сильноокислой среде, например, созданной

концентрированной азотной кислотой. При этом катионы в органический слой не переносятся, а связываются с кислотным остатком. После суток активного перемешивания двух фаз водный слой $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{4-}$ заметно потерял в окраске. Тёмно-коричневый органический слой был отделён и перенесён в выпарительную чашу. Полное упаривание маслянистой жидкости даёт твёрдый сухой продукт $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$ (**18**).

Исследование полученного соединения с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии показало полное отсутствие катионов калия или натрия, присутствовавших в реакционном растворе. Кроме того, комбинированный метод ВЭЖХ и атомно-эмиссионной спектроскопии подтвердил присутствие только одного полиоксоаниона $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{4-}$ при растворении кислоты в воде (Рисунок 70).

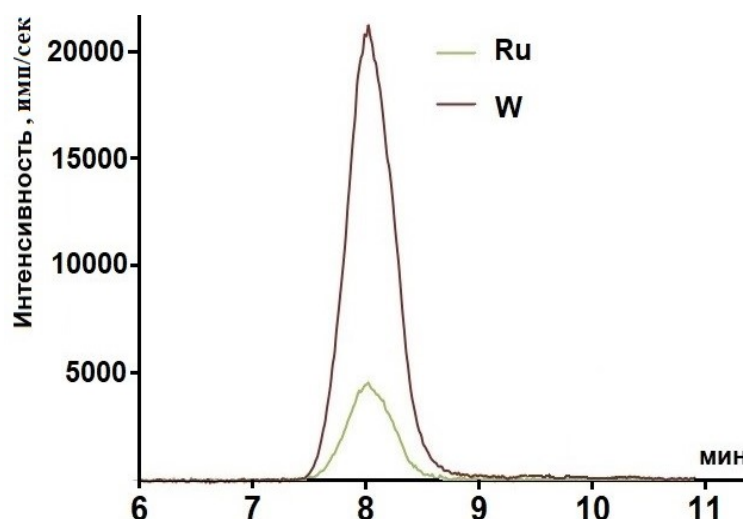


Рисунок 70. ВЭЖХ-ИСП-АЭС раствора гетерополикислоты (**18**)

Изучение водного раствора методом ^{31}P ЯМР показало наличие одного сигнала в спектре, соответствующего полученному соединению. Причём при сравнении положения сигнала для полученной кислоты (**18**) с сигналом реакционного раствора (после завершения реакции в автоклаве) наблюдается заметный сдвиг сигнала в сильное поле от $-13,87$ м.д. к $-14,42$ м.д. (Рисунок 71). В данной работе мы уже наблюдали, что протонирование полиоксокомплекса приводит к химическому сдвигу в ЯМР на протонах (подраздел 3.2.1). Аналогично

этому мы обнаружили, что полное протонирование ПОМ, по всей видимости, влияет и на положение сигналов фосфора, кроме того, различен рН их растворов.

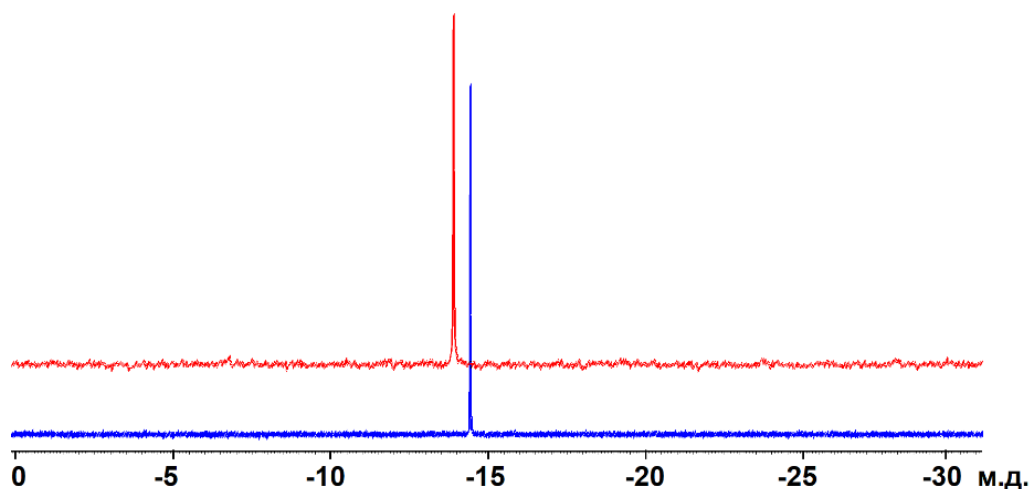


Рисунок 71. ^{31}P ЯМР реакционного раствора после реакции в автоклаве (красный) и водного раствора кислоты **(18)** (синий).

Полученная гетерополиоксидная кислота $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**18**) растворима в диметилформамиде, в котором были изучены её электрохимические свойства. В положительной области потенциалов на циклической вольтамперограмме наблюдается необратимая волна, связанная с окислительно-восстановительной парой $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ (Рисунок 72, слева). Анодный пик этого процесса обнаруживается при потенциале около 1,40 В. Выше обсуждалось, что комплекс $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{NO})]^{4-}$ обратимо окисляется при потенциале полувольты 1.29 В [29]. Необратимость процесса окисления в данном случае может быть связана с нестабильностью окисленных форм, например, в связи с потерей координированной группы NO. В отрицательной области потенциалов (Рисунок 72, справа) на вольтамперограмме наблюдается большое количество волн, перекрывающихся друг с другом, что говорит о сложных многоэлектронных процессах окисления/восстановления полиоксометаллатного скелета. Из-за характера окислительно-восстановительных волн точно определить положения потенциалов полувольты ($E_{1/2}$) затруднительно, поскольку разделение сигналов является недостаточным.

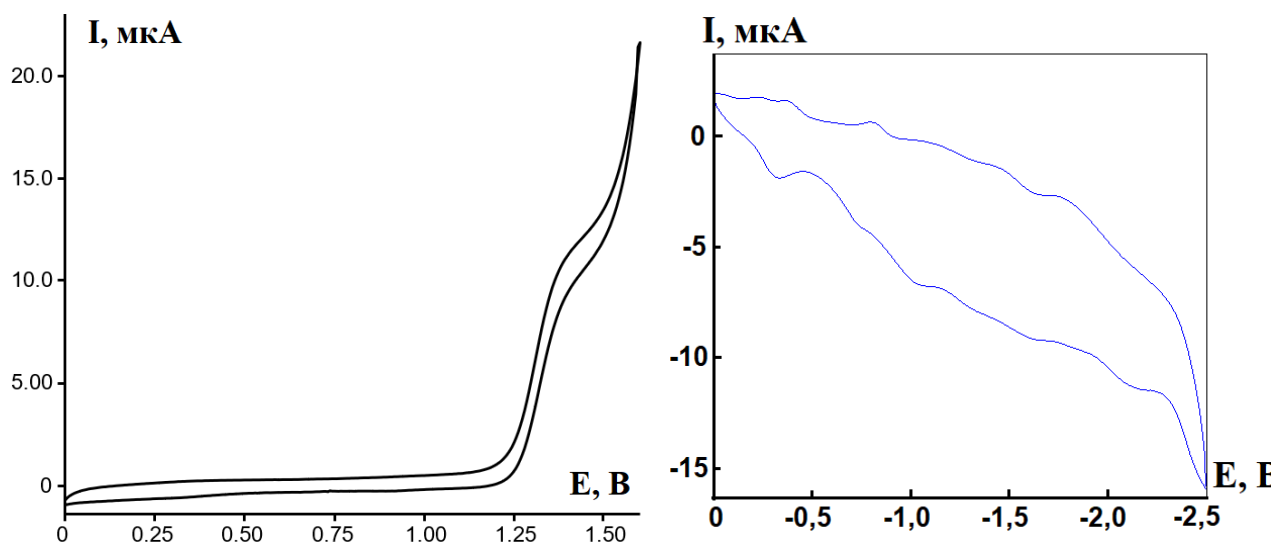


Рисунок 72. ЦВА раствора кислоты (18) в ДМФА.

Данный раздел диссертационной работы показывает возможность получения рутенийсодержащих полиоксометаллатов из монолакунарного предшественника с различным катионным составом. При этом полиоксометаллатный остов $[PW_{11}O_{39}\{RuL\}]^{n-}$ оказывается устойчивым в реакциях трансформации лиганда на атоме рутения, при замене катионов на протоны, а также является стабильным в растворах, как в водных, так и органических.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе внимание было сфокусировано на разработке синтетических подходов для расширения числа известных рутенийсодержащих полиоксометаллатов и их тщательном исследовании. Нам удалось существенно обогатить знания в данной области химии ПОМ не только за счет получения новых классов рутенийсодержащих ПОМ, но и в результате исследования их стабильности и поведения в растворах. Поведение соединений в водных и органических растворах было тщательно изучено различными физико-химическими методами, в том числе комбинированными, не использовавшимися ранее нашими коллегами в изучении полиоксометаллатных систем. Этот аспект работы крайне важен для изучения новых ПОМ на современном этапе.

Немаловажным являются обнаруженные нами пути модификации координационной сферы рутения в составе ПОМ. Эта область до сих пор мало изучена в отношении не только рутения, но и почти всех остальных гетерометаллов.

Поскольку такие соединения должны быть высокоэффективными катализаторами, логичным следующим шагом должно быть изучение каталитической активности комплексов рутения с ПОМ в различных реакциях, например, окислении/восстановлении воды, окислении спиртов, ДМСО, алканов и алкенов, электроокислении нитритов, восстановлении CO_2 , дожигании СО и т.д.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза рутенийсодержащих полиоксометаллатов с использованием трёх подходов: 1) перегруппировка заранее известного стартового полиоксоаниона в присутствии рутения; 2) координация рутения без изменения структурного типа ПОМ; 3) ассоциация сложных структур в растворе из простых строительных блоков. Синтезировано 18 новых представителей этого семейства.
2. Впервые показано, что взаимодействие натриевой соли аниона Турне $[\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ с $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ приводит к структурной перестройке ПОМ с образованием монозамещённого аниона типа Доусона $[\text{As}^{\text{V}}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$, где центральный гетероатом As^{III} в результате реакции окисляется в As^{V} . При этом образуется смесь α_1 и α_2 изомеров. Чистый α_2 изомер был получен в виде тетрабутиламмонийной соли.
3. Реакция натриевой соли аниона Турне $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ с $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ сопровождается структурной перестройкой ПОМ и образованием нового комплекса $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$ со структурой, производной от структуры Доусона, в котором центральный гетероатом сохраняет свою степень окисления. Фрагмент $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$ локализуется в экваториальном поясе, не содержащем атома сурьмы (α_3 -изомер).
4. Обнаружено, что комплекс $\text{Na}_9\text{H}_4[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}_2]$ можно использовать как источник аниона Кеггина $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$, который образуется в результате удаления двух фрагментов $\{\text{NbO}(\text{CO}_3)\}$. За счет высокого заряда полиоксоанион может координировать от 3 до 5 металлоорганических группировок $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ с образованием комплексов $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{9-}$, $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ и $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_5\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$.
5. В результате самосборки из моноядерных предшественников в растворе образуется полиоксоанион $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_2]^{6-}$. Показано, что изменение pH его раствора приводит к ступенчатому протонированию, а степень

протонирования влияет на кристаллическую упаковку образующихся продуктов. При $\text{pH} < 7$ наблюдаются π - π взаимодействия бензольных колец в структуре, которые отсутствуют при более основных pH . Электрохимическое поведение комплекса $\text{Na}_6[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_2]$ в водных растворах демонстрирует существенный отклик на присутствие метанола, что может быть использовано для его обнаружения в водных растворах.

6. Показано, что фотолиз $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$ в ацетонитриле приводит к замене нитрозильного лиганда на молекулу ацетонитрила. Её замещение в координационной сфере рутения на N_3^- протекает по двум направлениям: в ацетонитриле образуется азидный $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_3)\}]^{4-}$ и тетразолатный комплекс $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{C}-\text{CH}_3)\}]^{5-}$, в нитрометане образуется $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)]^{5-}$.
7. Экстракция продукта реакции монолакунарного фосфовольфрамата и $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ в диэтиловый эфир приводит к выделению первого примера рутенийсодержащей гетерополикислоты $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$. По данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ^{31}P ЯМР данное соединение устойчиво в водных и органических растворах, что открывает перспективы для каталитических приложений.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПОМ – полиоксометаллат

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ЭА – элементный анализ

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

КР – комбинационное рассеяние

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

МС – масс-спектрометрия

ВЭЖХ-ИСП-АЭС – высокоэффективная жидкостная хроматография, объединённая с атомно-эмиссионным спектрометром

ВЭЖХ-ЭСИ-МС – высокоэффективная жидкостная хроматография, объединённая с масс-спектрометром, ионизирующим пробу распылением в электрическом поле

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ТГА – термогравиметрический анализ

ДТА – дифференциально-термический анализ

Ср* – пентаметилциклопентадиенид

TON – от англ. turnover number «число оборотов» – число актов каталитического превращения на одном активном центре катализатора за время проведения каталитической реакции

TOF – от англ. turnover frequency «частота оборотов» – число актов каталитического превращения на одном активном центре катализатора за единицу времени

XANES – от англ. X-ray absorption near edge structure – тонкая структура ближнего поглощения рентгеновских лучей

EXAFS – от англ. extended X-ray absorption fine structure — протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения

DMSO/ДМСО – диметилсульфоксид

Асас – ацетилацетонат

DFT – от англ. Density functional theory – теория функционала плотности

УФ-спектроскопия – ультрафиолетовая (электронная) спектроскопия

ДМФА – диметилформамид

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Поп, М. С. Гетерополи - и изополиоксометаллаты / М.С.Поп; пер. с англ. Я.А. Мороз, Г.М. Розанцев, под ред. Э. Н. Юрченко. – Новосибирск: «Наука», 1990. – 232 с.
- 2 Kholdeeva O. A. Polyoxometalate-based heterogeneous catalysts for liquid phase selective oxidations: Comparison of different strategies / O. A. Kholdeeva, N. V. Maksimchuk, G. M. Maksimov // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 157. – N 1. – P. 107-113.
- 3 Streb C. Polyoxometalates in photocatalysis / C. Streb, K. Kastner, J. Tucher // *Physical Sciences Reviews*. – 2019. – Vol. 4. – N 6. – P. 20170177.
- 4 Shi L. Two novel Dawson-like tungstoantimonates with difunctional photocatalytic and magnetic properties / L. Shi [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47. – N 4. – P. 1347-1354.
- 5 Mizuno N. Catalysis by heteropoly compounds. VIII. Reduction-oxidation and catalytic properties of 12-molybdophosphoric acid and its alkali salts. The role of redox carriers in the bulk / N. Mizuno, T. Watanabe, M. Misono // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1985. – Vol. 89. – N 1. – P. 80-85.
- 6 Miras H. N. Unveiling the Transient Template in the Self-Assembly of a Molecular Oxide Nanowheel / H. N. Miras [et al.] // *Science*. – 2010. – Vol. 327. – N 5961. – P. 72-74.
- 7 Sartorel A. Polyoxometalate Embedding of a Tetraruthenium(IV)-oxo-core by Template-Directed Metalation of $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$: A Totally Inorganic Oxygen-Evolving Catalyst / A. Sartorel [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – N 15. – P. 5006-5007.
- 8 Bi L.-H. Organo-Ruthenium Supported Heteropolytungstates: Synthesis, Structure, Electrochemistry, and Oxidation Catalysis / L.-H. Bi [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – Vol. 48. – N 21. – P. 10068-10077.

- 9 Meng R.-Q. Organo-Ru supported sandwich-type tungstoarsenates: synthesis, structure and catalytic properties / Meng R.-Q. [et al.] // *CrystEngComm*. – 2013. – Vol. 15. – N 29. – P. 5867-5876.
- 10 Laurencin D. Relationship between structure, fluxionality and racemization activity in organometallic derivatives of polyoxometalates / D. Laurencin [et al.] // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2007. – Vol. 18. – N 3. – P. 367-371.
- 11 Xinrong L. Studies on styrene oxidation reaction catalyzed by ruthenium substituted polyoxotungstates: kinetics and phase transfer effect / L. Xinrong [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2000. – Vol. 161. – N 1. – P. 163-169.
- 12 Tfouni E. Biological activity of ruthenium nitrosyl complexes / E. Tfouni [et al.] // *Nitric Oxide*. – 2012. – Vol. 26. – N 1. – P. 38-53.
- 13 Berzelius J. The preparation of the phosphomolybdate ion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ / J. Berzelius // *Pogg. Ann.* – 1826. – Vol. 6. – P. 369-371.
- 14 Müller A. Molecular growth from a Mo₁₇₆ to a Mo₂₄₈ cluster / A. Müller [et al.] // *Nature*. – 1999. – Vol. 397. – N 6714. – P. 48-50.
- 15 Finke R. G. Polyoxoanions as soluble metal oxide analogs. 5. Synthesis and characterization of polyoxoanion-supported, atomically dispersed iridium(I), (1,5-COD)Ir-P₂W₁₅Nb₃O₆₂⁸⁻ / R. G. Finke [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 1990. – Vol. 29. – N 10. – P. 1784-1787.
- 16 Hervé G. General Principles of The Synthesis of Polyoxometalates in Aqueous Solution / G. Hervé, A. Tézé, R. Contant // *Polyoxometalate Molecular Science*. – 2003. – Vol. 89. – P. 33-54.
- 17 Liu C. Synergistic effect of polyoxometalate solution and TiO₂ under UV irradiation to catalyze formic acid degradation and their application in the fuel cell and hydrogen evolution / C. Liu [et al.] // *Green Energy & Environment*. – 2017. – Vol. 2. – N 4. – P. 436-441.
- 18 Cai X. Synergistic Catalysis of Ruthenium Nanoparticles and Polyoxometalate Integrated Within Single UiO-66 Microcrystals for Boosting the Efficiency of Methyl Levulinate to γ -Valerolactone / X. Cai [et al.] // *Front Chem*. – 2019. – Vol. 7. – P. 42.

- 19 Song J. A Multiunit Catalyst with Synergistic Stability and Reactivity: A Polyoxometalate–Metal Organic Framework for Aerobic Decontamination / J. Song [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – N 42. – P. 16839-16846.
- 20 Geletii Y. V. Homogeneous Light-Driven Water Oxidation Catalyzed by a Tetraruthenium Complex with All Inorganic Ligands / Y. V. Geletii [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – N 22. – P. 7522-7523.
- 21 Li H. Regulating the catalytic activity of multi-Ru-bridged polyoxometalates based on differential active site environments with six-coordinate geometry and five-coordinate geometry transitions / H. Li [et al.] // *Nanoscale*. – 2021. – Vol. 13. – N 17. – P. 8077-8086.
- 22 Neumann R., Abu-Gnim C. A ruthenium heteropolyanion as catalyst for alkane and alkene oxidation / R. Neumann, C. Abu-Gnim // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1989. – N 18. – P. 1324-1325.
- 23 Sadakane M. Structural characterization of mono-ruthenium substituted Keggin-type silicotungstates / M. Sadakane [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2006. – N 35. – P. 4271-4276.
- 24 Murakami M. Catalytic Mechanism of Water Oxidation with Single-Site Ruthenium–Heteropolytungstate Complexes / M. Murakami [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – N 30. – P. 11605-11613.
- 25 Lang Z.-L. DFT characterization on the mechanism of water splitting catalyzed by single-Ru-substituted polyoxometalates / Z.-L. Lang [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42. – N 29. – P. 10617-10625.
- 26 Khenkin A. M. Photochemical Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by a Ruthenium-Substituted Polyoxometalate / A. M. Khenkin [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2010. – Vol. 16. – N 4. – P. 1356-1364.
- 27 Sadakane M. Preparation and Structural Characterization of RuII-DMSO and RuIII-DMSO-substituted α -Keggin-type Phosphotungstates, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}\text{DMSO}]^{5-}$ and $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}\text{DMSO}]^{4-}$, and Catalytic Activity for Water Oxidation / M. Sadakane [et

- al.] // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2011. – Vol. 637. – N 11. – P. 1467-1474.
- 28 Lahootun V. Synthesis and Characterization of the Keggin-Type Ruthenium-Nitrido Derivative $[PW_{11}O_{39}\{RuN\}]^{4-}$ and Evidence of Its Electrophilic Reactivity / V. Lahootun [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Vol. 129. – N 22. – P. 7127-7135.
- 29 Sokolov M. N. New $\{RuNO\}$ Polyoxometalate $[PW_{11}O_{39}Ru^{II}(NO)]^{4-}$: Synthesis and Reactivity / M. N. Sokolov [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 52. – N 16. – P. 9675-9682.
- 30 Patel A., Patel K. Polyoxometalate based hybrid chiral material: Synthesis, characterizations and aerobic asymmetric oxidation reaction / Patel A., Patel K. // Journal of Coordination Chemistry. – 2019. – Vol. 72. – N 19-21. – P. 3417-3429.
- 31 Ogo S. Preparation and Redox Studies of $\alpha 1$ - and $\alpha 2$ -Isomers of Mono-Ru-Substituted Dawson-type Phosphotungstates with a DMSO Ligand: $[\alpha 1/\alpha 2-P_2W_{17}O_{61}Ru^{II}(DMSO)]^{8-}$ / S. Ogo [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 53. – N 7. – P. 3526-3539.
- 32 Ogo S. Determination of α -Keggin structure of $[GeW_{11}O_{39}Ru^{III}(H_2O)]^{5-}$. Reaction of $[GeW_{11}O_{39}Ru^{III}(H_2O)]^{5-}$ with dimethyl sulfoxide to form $[GeW_{11}O_{39}Ru^{III}(dmsO)]^{5-}$ and their structural characterization / S. Ogo [et al.] // Dalton Transactions. – 2013. – Vol. 42. – N 7. – P. 2540-2545.
- 33 Nishiki K. Preparation of $\alpha 1$ - and $\alpha 2$ -isomers of mono-Ru-substituted Dawson-type phosphotungstates with an aqua ligand and comparison of their redox potentials, catalytic activities, and thermal stabilities with Keggin-type derivatives / K. Nishiki [et al.] // Dalton Transactions. – 2016. – Vol. 45. – N 9. – P. 3715-3726.
- 34 Sadakane M. Stabilization of high-valence ruthenium with silicotungstate ligands: preparation, structural characterization, and redox studies of ruthenium(III)-substituted α -Keggin-type silicotungstates with pyridine ligands, $[SiW_{11}O_{39}Ru^{III}(Py)]^{5-}$ / M. Sadakane [et al.] // Chem Asian J. – 2012. – Vol. 7. – N 6. – P. 1331-9.

- 35 Rong C., Pope M. T. Lacunary polyoxometalate anions are pi-acceptor ligands. Characterization of some tungstoruthenate(II,III,IV,V) heteropolyanions and their atom-transfer reactivity / C. Rong, M. T. Pope // Journal of the American Chemical Society. – 1992. – Vol. 114. – N 8. – P. 2932-2938.
- 36 Liu B. Redox chemistry of ruthenium ions in mono-substituted Keggin tungstophosphate: a new synthetic extension for ruthenium derivatives based on $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{VI}}\text{N}]^{4-}$ / B. Liu [et al.] // Dalton Transactions. – 2015. – Vol. 44. – N 38. – P. 16882-16887.
- 37 Sadakane M. Carbonyl-ruthenium substituted α -Keggin-tungstosilicate, $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})]^{6-}$: synthesis, structure, redox studies and reactivity / M. Sadakane [et al.] // Dalton Transactions. – 2008. – N 47. – P. 6692-6698.
- 38 Nomiya K. Synthesis and characterization of a monoruthenium(III)-substituted Dawson polyoxotungstate derived by Br_2 oxidation of the 1:2 complex of ruthenium(II) and $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$. The reactivity of $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ as a ruthenium source / K. Nomiya [et al.] // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 2001. – N 9. – P. 1506-1512.
- 39 Modvig A. Ru-Doped Wells-Dawson Polyoxometalate as Efficient Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis to Propanediols / A. Modvig [et al.] // Materials. – 2019. – Vol. 12. – N 13. – P. 2175.
- 40 Besson C. Vicinal Dinitridoruthenium-Substituted Polyoxometalates $\gamma\text{-}[\text{XW}_{10}\text{O}_{38}\{\text{RuN}\}_2]^{6-}$ (X=Si or Ge) / C. Besson [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2009. – Vol. 15. – N 39. – P. 10233-10243.
- 41 White H. S., Becker W. G., Bard A. J. Photochemistry of the tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-peroxydisulfate system in aqueous and mixed acetonitrile-water solutions. Evidence for a long-lived photoexcited ion pair / H. S. White, W. G. Becker, A. J. Bard // The Journal of Physical Chemistry. – 1984. – Vol. 88. – N 9. – P. 1840-1846.
- 42 Henbest K. Persulphate quenching of the excited state of ruthenium(II) tris-bipyridyl dication: thermal reactions / K. Henbest [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1994. – Vol. 80. – N 1. – P. 299-305.

- 43 Besson C. $\text{Cs}_9[(\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2\text{Ru}_4\text{O}_5(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]$, a new all-inorganic, soluble catalyst for the efficient visible-light-driven oxidation of water / C. Besson [et al.] // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46. – N 16. – P. 2784-2786.
- 44 Toma F. M. Efficient water oxidation at carbon nanotube–polyoxometalate electrocatalytic interfaces / F. M. Toma [et al.] // *Nature Chemistry*. – 2010. – Vol. 2. – N 10. – P. 826-831.
- 45 Wan R. Preparation, characterization and electrocatalysis performance of a trimeric ruthenium-substituted isopolytungstate / R. Wan [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2019. – Vol. 48. – N 27. – P. 10327-10336.
- 46 Car P.-E. Synthesis and characterization of open and sandwich-type polyoxometalates reveals visible-light-driven water oxidation via POM-photosensitizer complexes / P.-E. Car [et al.] // *Green Chemistry*. – 2012. – Vol. 14. – N 6. – P. 1680-1688.
- 47 Neumann R., Khenkin A. M. Noble Metal (RuIII, PdII, PtII) Substituted "Sandwich" Type Polyoxometalates: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity in Oxidations of Alkanes and Alkenes by Peroxides / R. Neumann, A. M. Khenkin // *Inorganic Chemistry*. – 1995. – Vol. 34. – N 23. – P. 5753-5760.
- 48 Howells A. R., Sankarraj A., Shannon C. A Diruthenium-Substituted Polyoxometalate as an Electrocatalyst for Oxygen Generation / A. R. Howells, A. Sankarraj, C. A. Shannon // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – N 39. – P. 12258-12259.
- 49 Han M. Crown-Shaped Ru-Substituted Arsenotungstate for Selective Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide / M. Han [et al.] // *Chemistry*. – 2018. – Vol. 24. – N 43. – P. 11059-11066.
- 50 Zou Y. Ru(III) -based polyoxometalate tetramers as highly efficient heterogeneous catalysts for alcohol oxidation reactions at room temperature / Y. Zou [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2021. – Vol. 50. – N 36. – P. 12664-12673.
- 51 Crabtree R. H. Rhodium and Iridium in Organometallic Catalysis / R. H. Crabtree // *Platinum Metals Review*. – 2006. – Vol. 50. – N 4. – P. 171-176.

- 52 Hartinger C. G., Metzler-Nolte N., Dyson P. J. Challenges and Opportunities in the Development of Organometallic Anticancer Drugs / C. G. Hartinger, N. Metzler-Nolte, P. J. Dyson // *Organometallics*. – 2012. – Vol. 31. – N 16. – P. 5677-5685.
- 53 Bi L.-H. Trilacunary Heteropolytungstates Functionalized by Organometallic Ruthenium(II), $[(\text{RuC}_6\text{H}_6)_2\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{6-}$ (X = Si, Ge) / L.-H. Bi [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2005. – Vol. 44. – N 21. – P. 7485-7493.
- 54 Bi L.-H. Dilacunary Decatungstates Functionalized by Organometallic Ruthenium(II), $[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\}(\gamma\text{-XW}_{10}\text{O}_{36})]^{4-}$ (X = Si, Ge) / L.-H. Bi [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2006. – Vol. 45. – N 21. – P. 8575-8583.
- 55 Zheng D.-M. A new organo-ruthenium substituted tungstotellurate: synthesis, structural characterization and catalytic properties / D.-M. Zheng [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2016. – Vol. 40. – N 10. – P. 8829-8836.
- 56 Wang R.-Q. A heterogeneous catalyst containing tetra ruthenium (IV)-substituted silicotungstate: Preparation, characterization and catalytic performance toward oxidation of n-tetradecane with air / R.-Q. Wang [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2016. – Vol. 443. – P. 218-223.
- 57 Bi L.-H. Synthesis and crystal structure of pseudo-sandwich-type heteropolytungstates functionalized by organometallic ruthenium(ii) / L.-H. Bi [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2009. – N 32. – P. 6345-6353.
- 58 Neumann R., Dahan M. Transition metal substituted Keggin type polyoxomolybdates as bifunctional catalysts for the epoxidation of alkenes by molecular oxygen / R. Neumann, M. Dahan // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1995. – № 2. – P. 171-172.
- 59 Neumann R., Dahan M. Ruthenium substituted Keggin type polyoxomolybdates: synthesis, characterization and use as bifunctional catalysts for the epoxidation of alkenes by molecular oxygen / R. Neumann, M. Dahan // *Polyhedron*. – 1998. – Vol. 17. – N 20. – P. 3557-3564.
- 60 Laurencin D. Framework Fluxionality of Organometallic Oxides: Synthesis, Crystal Structure, EXAFS, and DFT Studies on $[\{\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})\}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ Complexes / D. Laurencin // *Chemistry – A European Journal*. – 2004. – Vol. 10. – N 1. – P. 208-217.

- 61 Artero V. (η^6 -Arene)ruthenium oxomolybdenum and oxotungsten clusters. Stereochemical non-rigidity of [$\{\text{Ru}(\eta^6\text{-p-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)\}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}$] and crystal structure of [$\{\text{Ru}(\eta^6\text{-p-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)\}_4\text{W}_2\text{O}_{10}$] / V. Artero [et al.] // *Chemical Communications*. – 2000. – N 10. – P. 883-884.
- 62 Artero V. Interplay of Cubic Building Blocks in (η^6 -arene)Ruthenium-Containing Tungsten and Molybdenum Oxides / V. Artero [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2001. – Vol. 7. – N 18. – P. 3901-3910.
- 63 Süss-Fink G. Amphiphilic organorutheniumoxomolybdenumoxovanadium clusters / Dedicated to The Lord Lewis of Newnham—mentor, inspirer and friend / G. Süss-Fink [et al.] // *Polyhedron*. – 1998. – Vol. 17. – N 17. – P. 2817-2827.
- 64 Laurencin D. Experimental and Computational Study of the Framework Fluxionality of Organometallic Derivatives of Polyoxometalates: Analysis of the Effect of the Metal and of the Solvent / D. Laurencin [et al.] // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28. – N 11. – P. 3140-3151.
- 65 Plasseraud L., Stoeckli-Evans H., Süss-Fink G. [$(\eta^6\text{-p-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ru}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_4$]: a new tetranuclear mixed-metal oxo cluster presenting a cube-based chair structure / L. Plasseraud, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink // *Inorganic Chemistry Communications*. – 1999. – Vol. 2. – N 8. – P. 344-346.
- 66 Bonchio M. Adamantane Selective Hydroxylation by 2,6-Dichloropyridine N-Oxide and Organoruthenium(II) Polyoxometalates as Catalyst Precursors / M. Bonchio [et al.] // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2002. – Vol. 344. – N 8. – P. 841-844.
- 67 Khenkin A. M., Shimon L. J. W., Neumann R. Preparation and Characterization of New Ruthenium and Osmium Containing Polyoxometalates, $[\text{M}(\text{DMSO})_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$ (M = Ru(II), Os(II)), and Their Use as Catalysts for the Aerobic Oxidation of Alcohols / A. M. Khenkin, L. J. W. Shimon, R. Neumann // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – Vol. 42. – N 10. – P. 3331-3339.
- 68 Wan R. A Novel Ruthenium-Decorating Polyoxomolybdate $\text{Cs}_3\text{Na}_6\text{H}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{Ru}^{\text{IV}}_2\text{O}_{50}(\text{OH})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: An Active Heterogeneous Oxidation Catalyst for Alcohols / R. Wan [et al.] // *Materials*. – 2018. – Vol. 11. – N 2. – P. 178.

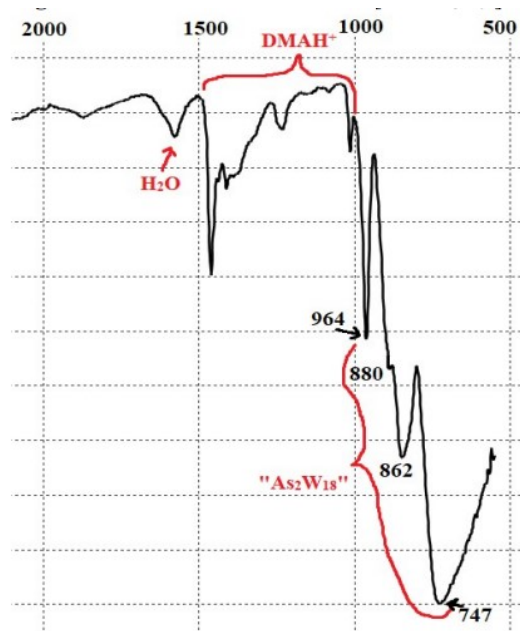
- 69 Laurencin D. Synthesis and reactivity of $\{\text{Ru}(\text{p-cymene})\}^{2+}$ derivatives of $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$: a rational approach towards fluxional organometallic derivatives of polyoxometalates / D. Laurencin [et al.] // Dalton Transactions. – 2007. – N 13. – P. 1334-1345.
- 70 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 / P. A. Abramov, T. P. Zemerova, M. N. Sokolov // Journal of Cluster Science. – 2017. – Vol. 28. – N 2. – P. 725-734.
- 71 Abramov P. A. 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 $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}\}_2(\mu\text{-O})]^{10-}$ / P. A. Abramov [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 53. – N 24. – P. 12791-12798.
- 72 Abramov P. A. Unique solubility of polyoxoniobate salts in methanol: coordination to cations and POM methylation / P. A. Abramov [et al.] // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – N 24. – P. 20240-20246.
- 73 Bi L.-H. Mixed-Valence 24-Vanadophosphate Decorated with Six $\text{RuII}(\text{dmsO})_3$ Groups: $[\{\text{Ru}^{\text{II}}_3(\text{dmsO})_9\text{PV}^{\text{V}}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}_{37}(\text{OH})_3\}_2]^{8-}$ / L.-H. Bi [et al.] // Journal of Cluster Science. – 2008. – Vol. 19. – N 1. – P. 259-273.
- 74 Bi L.-H. A novel heptatungstovanadate fragment stabilized by organo-ruthenium group: $[\text{HVW}_7\text{O}_{28}\text{Ru}(\text{dmsO})_3]$ / L.-H. Bi [et al.] // CrystEngComm. – 2010. – Vol. 12. – N 11. – P. 3511-3514.
- 75 Shi H.-Y. Ruthenium(ii)-supported phosphovanadomolybdates $[\text{Ru}(\text{dmsO})_3\text{PMo}_6\text{V}_3\text{O}_{32}]^{6-}$ and $[\text{Ru}(\text{PMo}_6\text{V}_3\text{O}_{32})_2]^{14-}$, and their use as heterogeneous catalysts for oxidation of alcohols / H.-Y. Shi [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 45. – N 3. – P. 1551-1555.
- 76 Liu C.-M. A novel two-dimensional mixed molybdenum–vanadium polyoxometalate with two types of cobalt(ii) complex fragments as bridges / C.-M. Liu [et al.] // Chemical Communications. – 2002. – N 13. – P. 1416-1417.
- 77 Li F. A new polyoxometalate-based complex with alternate ionic layer structures: hydrothermal synthesis, crystal structure and magnetic property / F. Li [et al.] // Inorganic Chemistry Communications. – 2005. – Vol. 8. – N 3. – P. 263-266.

- 78 Nomiya K. Synthesis, isolation and spectroscopic characterization of Dawson polyoxotungstate-supported, organometallic complex, $[\{(C_6H_6)Ru\}P_2W_{15}V_3O_{62}]^{7-}$: The two positional isomers / K. Nomiya [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2007. – Vol. 360. – N 7. – P. 2313-2320.
- 79 Edlund D. J. Trisubstituted heteropolytungstates as soluble metal oxide analogues. 4. The synthesis and characterization of organic solvent-soluble $(Bu_4N)_{12}H_4P_4W_{30}Nb_6O_{123}$ and $(Bu_4N)_9P_2W_{15}Nb_3O_{62}$ and solution spectroscopic and other evidence for the supported organometallic derivatives $(Bu_4N)_7[(C_5Me_5)Rh-P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$ and $(Bu_4N)_7[(C_6H_6)Ru-P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$ / D. J. Edlund [et al.] // *Organometallics*. – 1988. – Vol. 7. – N 8. – P. 1692-1704.
- 80 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 $[(n-C_4H_9)_4N]_5Na_3[(1,5-COD)Ir \cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$, $[(n-C_4H_9)_4N]_5Na_3[(1,5-COD)Rh \cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$, and $[(n-C_4H_9)_4N]_{4.5}Na_{2.5}[(C_6H_6)Ru \cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$ / N. Mizuno, D. K. Lyon, R. G. Finke // *Journal of Catalysis*. – 1991. – Vol. 128. – N 1. – P. 84-91.
- 81 Emel'yanov V. A., Khramenko S. P., Belyaev A. V. Nitrosation of ruthenium chloro complexes / V. A. Emel'yanov, S. P. Khramenko, A. V. Belyaev // *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*. – 2001. – Vol. 46. – N 3. – P. 404-410.
- 82 Zelonka R. A., Baird M. C. Benzene Complexes of Ruthenium(II) / R. A. Zelonka, M. C. Baird // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1972. – Vol. 50. – N 18. – P. 3063-3072.
- 83 Kim K.-C., Gaunt A., Pope M. T. New Heteropolytungstates Incorporating Dioxouranium(VI). Derivatives of α - $[SiW_9O_{34}]^{10-}$, α - $[AsW_9O_{33}]^{9-}$, γ - $[SiW_{10}O_{36}]^{8-}$, and $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ / K.-C. Kim, A. Gaunt, M. T. Pope // *Journal of Cluster Science*. – 2002. – Vol. 13. – N 3. – P. 423-436.
- 84 Bösing M. New Strategies for the Generation of Large Heteropolymetalate Clusters: The β -B-SbW₉ Fragment as a Multifunctional Unit / M. Bösing [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 1997. – Vol. 3. – N 8. – P. 1232-1237.
- 85 Contant R. Relations entre les tungstophosphates apparentés à l'anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$. Synthèse et propriétés d'un nouveau polyoxotungstophosphate lacunaire

- $K_{10}P_2W_{20}O_{70} \cdot 24H_2O$ / R. Contant // Canadian Journal of Chemistry. – 1987. – Vol. 65. – N 3. – P. 568-573.
- 86 Flynn C. M., Stucky G. D. Sodium 6-niobo(ethylenediamine)cobaltate(III) and its chromate(III) analog / C. M. Flynn, G. D. Stucky // Inorganic Chemistry. – 1969. – Vol. 8. – N 1. – P. 178-180.
- 87 Mukhacheva A. A. Reactions of $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$ with pseudotrilocular $\{XW_9O_{33}\}^{9-}$ ($X = As^{III}, Sb^{III}$) anions / A. A. Mukhacheva [et al.] // Dalton Transactions. – 2019. – Vol. 48. – N 42. – P. 15989-15999.
- 88 Bartis J., ChemInform Abstract: Preparation and Tungsten-183 NMR Characterization of $(\alpha-1-P_2W_{17}O_{61})^{10-}$, $(\alpha-1-Zn(H_2O)P_2W_{17}O_{61})^{8-}$, and $(\alpha-2-Zn(H_2O)P_2W_{17}O_{61})^{8-}$ / J. Bartis [et al.] // ChemInform. – 1996. – Vol. 27. – N 26.
- 89 Mukhacheva A. A. Coordination capacity of Keggin anions as polytopic ligands: case study of $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$ / A. A. Mukhacheva [et al.] // Dalton Transactions. – 2021. – Vol. 50. – N 20. – P. 7078-7084.
- 90 Gouzerh P., Proust A. Main-Group Element, Organic, and Organometallic Derivatives of Polyoxometalates / P. Gouzerh, A. Proust // Chemical Reviews. – 1998. – Vol. 98. – N 1. – P. 77-112.
- 91 Izarova N. V., Pope M. T., Kortz U. Noble Metals in Polyoxometalates / N. V. Izarova, M. T. Pope, U. Kortz // Angewandte Chemie International Edition. – 2012. – Vol. 51. – N 38. – P. 9492-9510.
- 92 Meng R.-Q. Organoruthenium-Supported Polyoxotungstate – Synthesis, Structure and Oxidation of n-Hexadecane with Air / R.-Q. Meng [et al.] // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 2013. – N 10-11. – P. 1935-1942.
- 93 Mukhacheva A. A. Unusual $\pi-\pi$ interactions directed by the $\{[(C_6H_6)Ru]_2W_8O_{30}(OH)_2\}^{6-}$ hybrid anion / A. A. Mukhacheva [et al.] // CrystEngComm. – 2021. – Vol. 23. – N 23. – P. 4125-4135.
- 94 Mukhacheva A. A. Easy Ligand Activation in the Coordination Sphere of Ru inside the $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ Backbone / A. A. Mukhacheva [et al.] // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – N 8. – P. 1859.

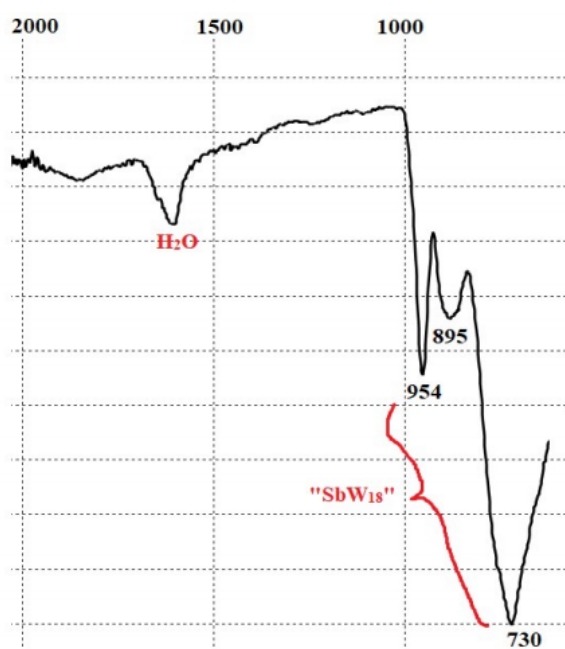
- 95 Ibers J. A., Davids B. R. Bonding of molecular nitrogen. II. Crystal and molecular structure of azidodinitrogenbis(ethylenediamine)ruthenium(II) hexafluorophosphate / J. A. Ibers, B. R. Davids // *Inorganic Chemistry*. – 1970. – Vol. 9. – N 12. – P. 2768-2774.
- 96 Chaudret B., Devillers J., Poilblanc R. Preparation, characterization and X-ray crystal structure of $\text{Ru}_2\text{H}_6\text{N}_2(\text{PPh}_3)_4$, a compound containing four bridging hydrides and a ruthenium–ruthenium double bond / B. Chaudret, J. Devillers, R. Poilblanc // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1983. – N 11. – P. 641-643.
- 97 Novotný J. Interpreting the Paramagnetic NMR Spectra of Potential Ru(III) Metallodrugs: Synergy between Experiment and Relativistic DFT Calculations / J. Novotný [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – N 27. – P. 8432-8445.
- 98 Jesson J. P. NMR of Paramagnetic Molecules / J. P. Jesson, eds G. N. La Mar, R. H. Holm, W. Dew. Horrocks. – Academic Press, 1973. – P. 1-52.
- 99 Drechsel E. Einfache Methode zur Darstellung einiger complexer anorganischer Säuren / E. Drechsel // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1887. – Vol. 20. – N 1. – P. 1452-1455.
- 100 Baker L. C. W., Loev B., McCutcheon T. P. Hydrogen Cycle Cation Exchange for Heteropoly Acids and Salts / L. C. W. Baker, B. Loev, T. P. McCutcheon // *Journal of the American Chemical Society*. – 1950. – Vol. 72. – N 6. – P. 2374-2377.
- 101 Wang J., Wang W., Niu J. Hydrothermal syntheses, characterizations and crystal structures of 1-D and 2-D arsenotungstates based on Dawson-type units / J. Wang, W. Wang, J. Niu // *Journal of Molecular Structure*. – 2008. – Vol. 875. – N 1. – P. 68-74.
- 102 Zhang W. The first 3D framework based on Dawson-like $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$ polyoxoanions / W. Zhang [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2010. – Vol. 968. – N 1. – P. 76-80.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. ИК-спектр для $(Me_2NH_2)_6[As_2W_{18}O_{62}]$.

Эксперимент: ИК (ATR, cm^{-1}): 964 (с), 880 (с), 862 (ос), 747 (ос).

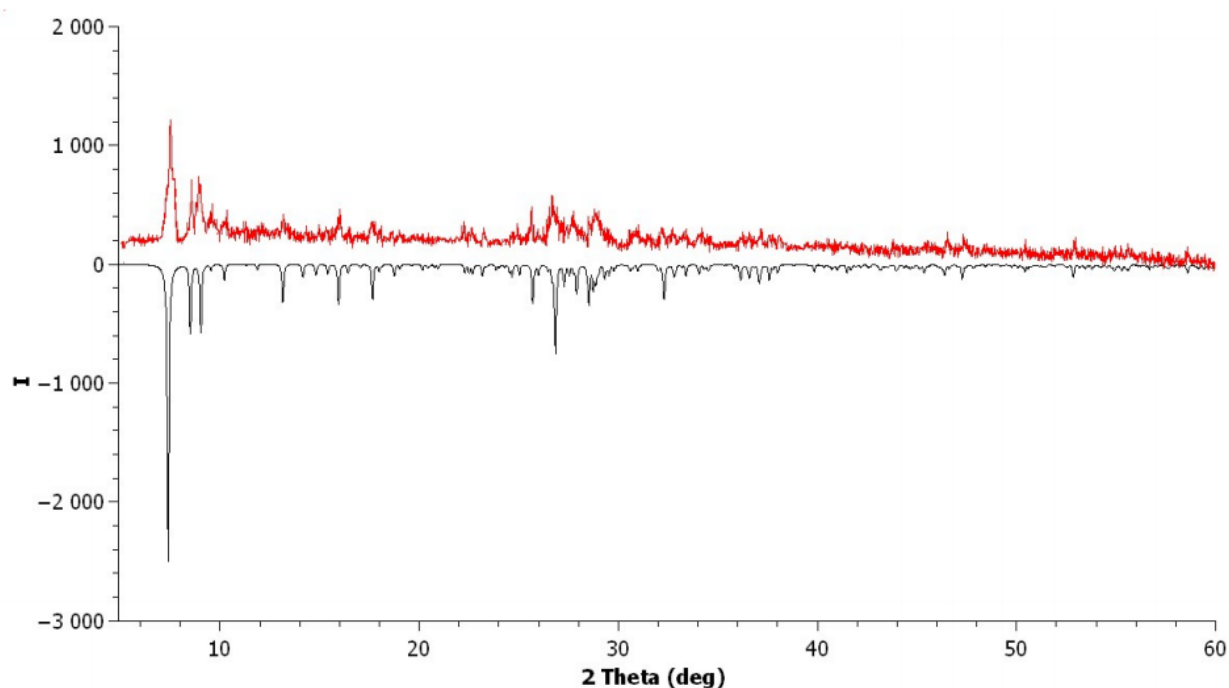
Литературные данные [101]: 970, 872, 865, 767 cm^{-1} .

ИК-спектр Cs^+ соли $[SbW_{18}O_{60}]^{9-}$.

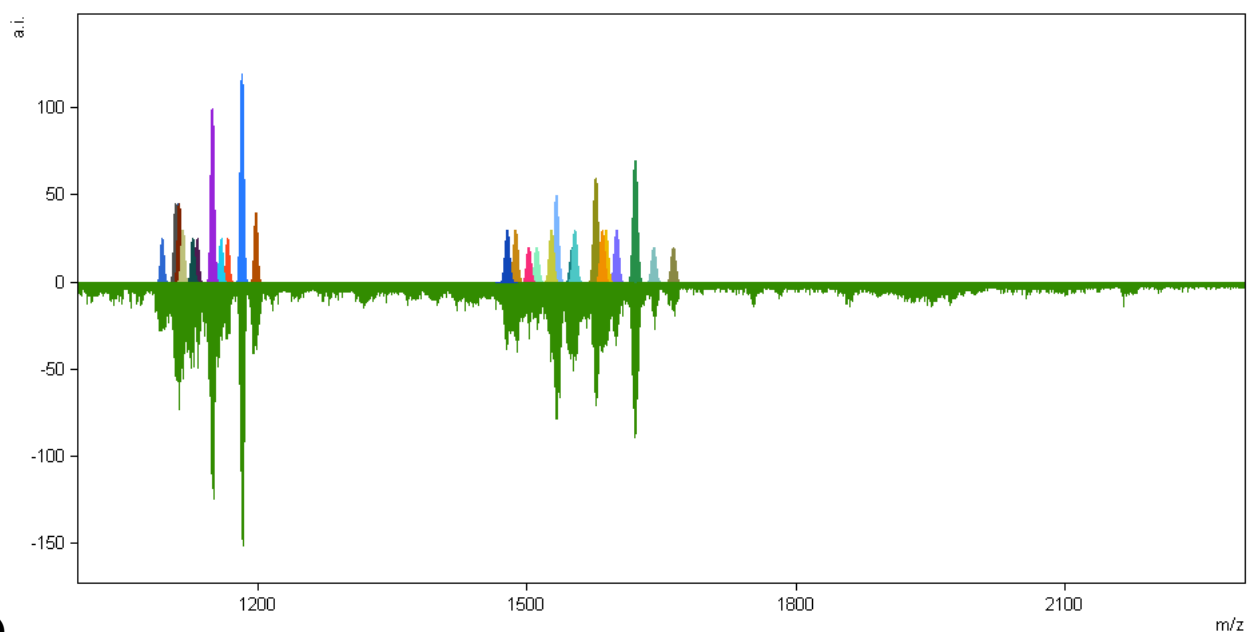
ИК (ATR, cm^{-1}): 1607 (сл), 954 (с), 895 (ср), 730 (ос)

Литературные данные [102]: 961, 892, 747 cm^{-1} .

Приложение 2. РФА комплекса (5).



Приложение 3. Масс-спектр высокого разрешения водного раствора комплекса



(5)

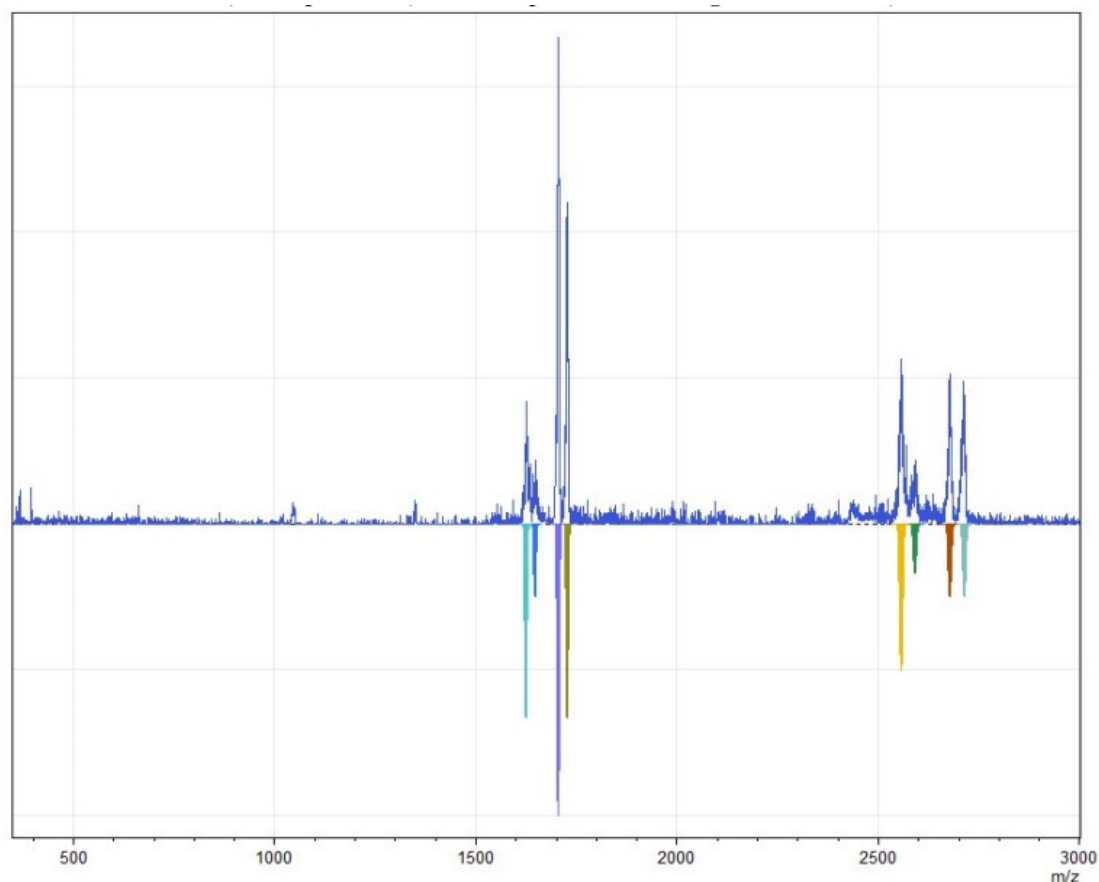
Соответствие сигналов масс-спектра для комплекса (5).

Анион	Расчитанное значение m/z	Наблюдаемое значение m/z
$\{\text{Na}_2\text{H}_4\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{4-}$	1092,9	1092,9
$\{\text{KNa}_3\text{H}_2\text{SbW}_{17}\text{RuNO}\text{O}_{59}\}^{4-}$	1107,9	1107,9
$\{\text{K}_3\text{H}_3\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{4-}$	1110,6	1110,6

$\{\text{K}_2\text{Na}_2\text{H}_2\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{4-}$	1112,1	1112,1
$\{\text{K}_3\text{NaH}_2\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{4-}$	1116,1	1116,1
$\{\text{K}_3\text{Na}_3\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{4-}$	1127,1	1127,1
$\{\text{K}_2\text{Na}_4\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{4-}$	1132,1	1132,1
$\{\text{CsK}_3\text{NaHSbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{4-}$	1149,1	1149,1
$\{\text{CsK}_4\text{NaSbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{4-}$	1158,6	1158,6
$\{\text{Cs}_2\text{H}_4\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}(\text{H}_2\text{O})_4\}^{4-}$	1165,9	1165,8
$\{\text{Cs}_2\text{NaK}_3\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{4-}$	1182,1	1182,1
$\{\text{Cs}_3\text{Na}_3\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{4-}$	1197,3	1197,3
$\{\text{KNa}_3\text{H}_3\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1477,5	1477,5
$\{\text{CsH}_6\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1486,9	1486,9
$\{\text{CsNa}_2\text{H}_4\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1501,5	1501,5
$\{\text{K}_3\text{Na}_4\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1510,5	1510,5
$\{\text{CsK}_2\text{Na}_2\text{H}_2\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1527,2	1527,2
$\{\text{CsK}_3\text{NaH}_2\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1532,5	1532,5
$\{\text{CsK}_5\text{HSbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1550,1	1550,1
$\{\text{Cs}_2\text{Na}_3\text{H}_2\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1552,8	1552,8
$\{\text{Cs}_2\text{NaK}_3\text{HSbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1576,5	1576,5
$\{\text{Cs}_2\text{K}_3\text{Na}_2\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1583,8	1583,8
$\{\text{Cs}_3\text{KH}_3\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1587,5	1587,5
$\{\text{Cs}_3\text{KH}_3\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{3-}$	1599,5	1599,4
$\{\text{Cs}_3\text{K}_3\text{NaSbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1620,4	1620,4
$\{\text{Cs}_4\text{Na}_3\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1640,8	1640,9
$\{\text{Cs}_5\text{H}_2\text{SbW}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{59}\}^{3-}$	1662,7	1662,7

Приложение 4. Масс-спектр оранжевой фракции в системе

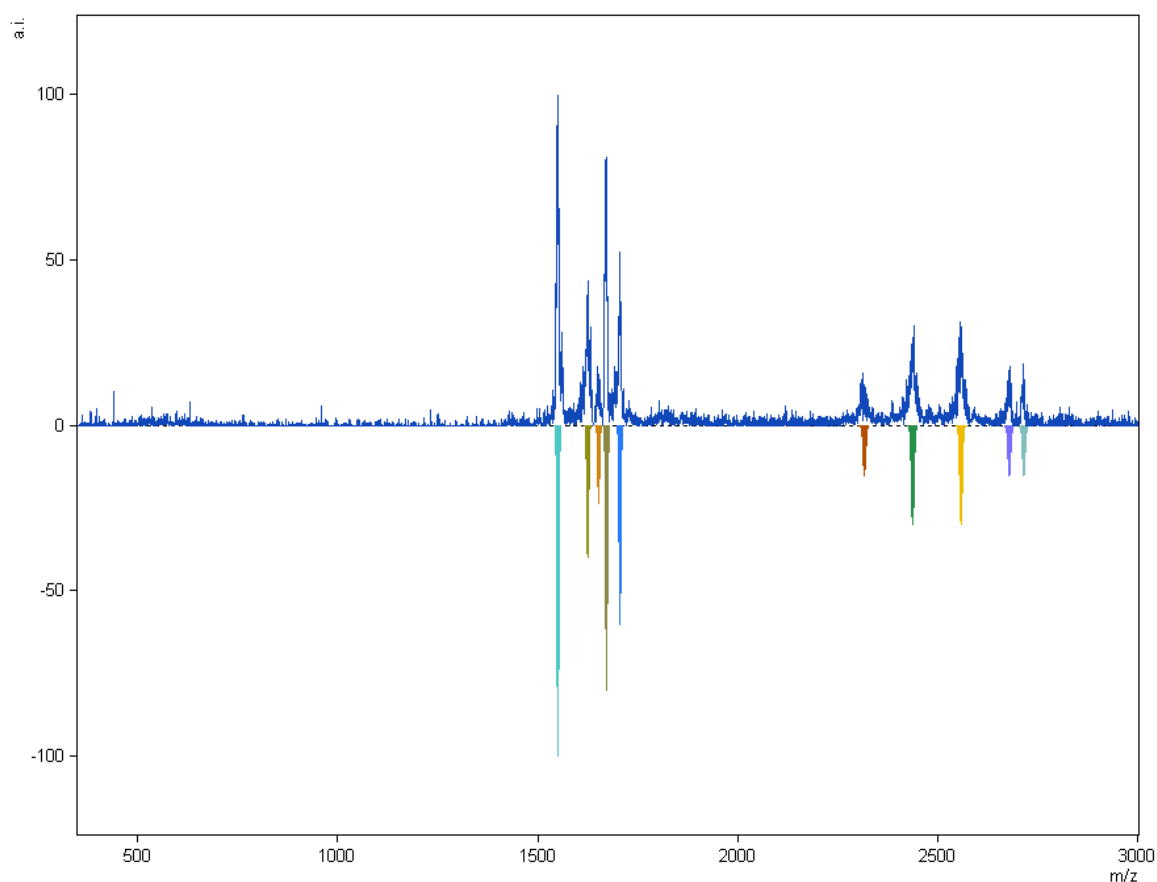
$[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$ и $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.



Соответствие сигналов масс-спектра в системе $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$ и $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ в CH_3CN :

Анион	Рассчитанное значение m/z	Наблюдаемое значение m/z
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{H}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}^{3-}$	1623,1	1623,2
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{HAS}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\}^{3-}$	1645,6	1645,6
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{HRu}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}^{3-}$	1703,5	1703,6
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\}^{3-}$	1726,1	1726,0
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{H}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}^{2-}$	2555,7	2555,8
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{HAS}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\}^{2-}$	2589,7	2589,7
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{HRu}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}^{2-}$	2676,4	2676,5
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{HRu}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{H}_2\text{O})_4\}^{2-}$	2712,5	2712,4

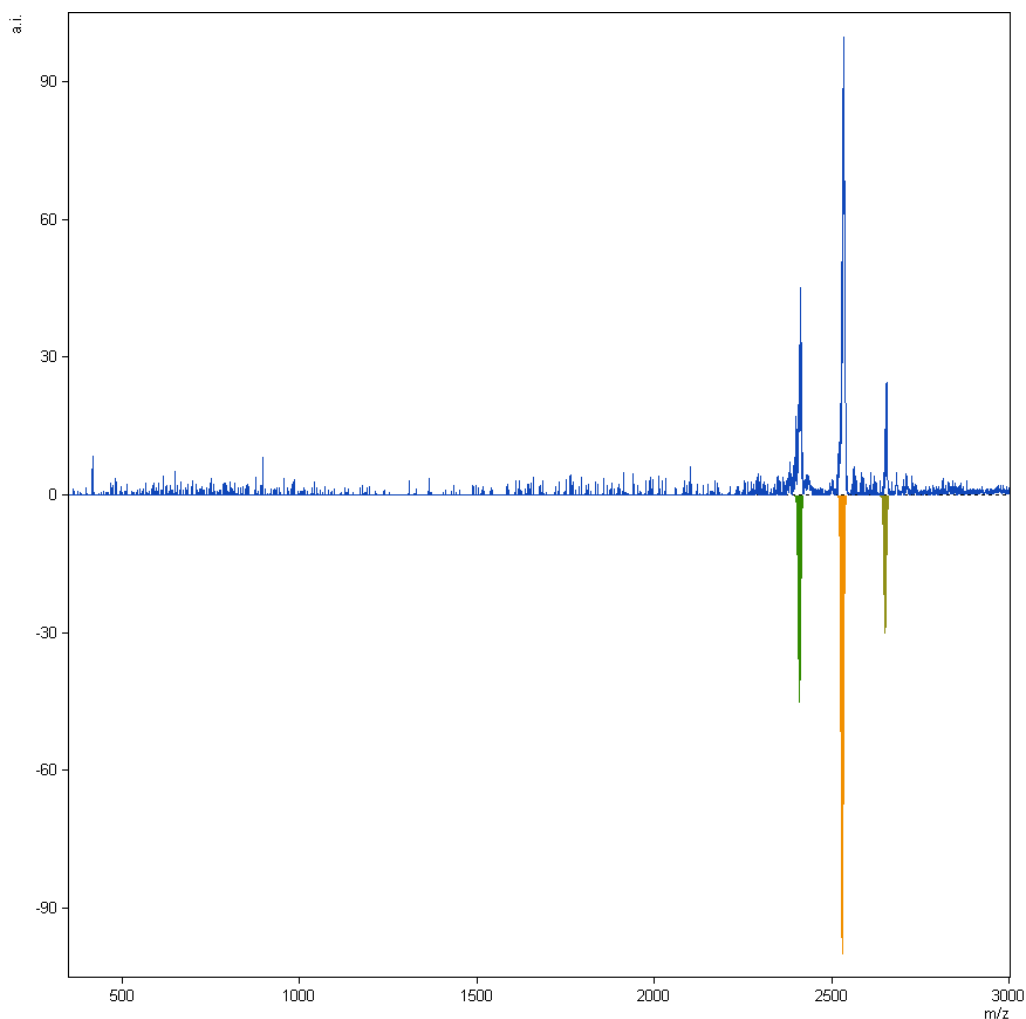
Приложение 5. Масс-спектр $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$ в CH_3CN .



Соответствие сигналов масс-спектра $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$ в CH_3CN :

Анион	Расчитанное значение m/z	Наблюдаемое значение m/z
$\{(\text{Bu}_4\text{N})\text{H}_3\text{Ru}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{H}_2\text{O})\}^{3-}$	1548,6	1548,6
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{H}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}^{3-}$	1623,1	1623,1
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{H}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}^{3-}$	1650,4	1650,4
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{H}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})\}^{3-}$	1670,1	1670,1
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{HRu}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}^{3-}$	1703,5	1703,6
$\{(\text{Bu}_4\text{N})\text{H}_4\text{Ru}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}^{2-}$	2314,5	2314,4
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{H}_3\text{Ru}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}^{2-}$	2435,1	2435,1
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{H}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}^{2-}$	2555,7	2555,7
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{HRu}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}^{2-}$	2676,4	2676,5
$\{(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{HRu}(\text{NO})\text{As}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{H}_2\text{O})_4\}^{2-}$	2712,4	2712,4

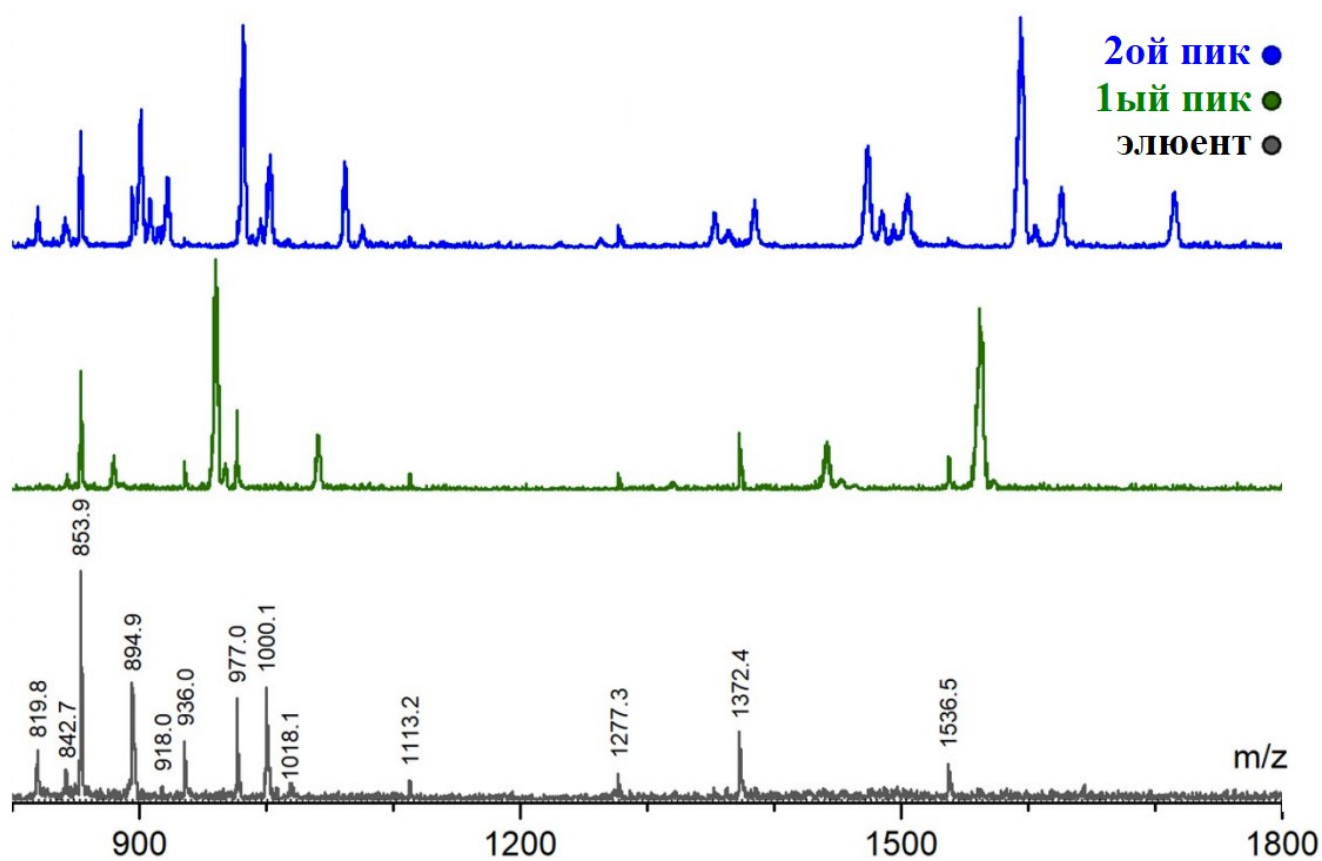
Приложение 6. Масс-спектр ТВА⁺ соли [SbW₁₇{Ru(NO)}O₅₉]¹⁰⁻ в CH₃CN.



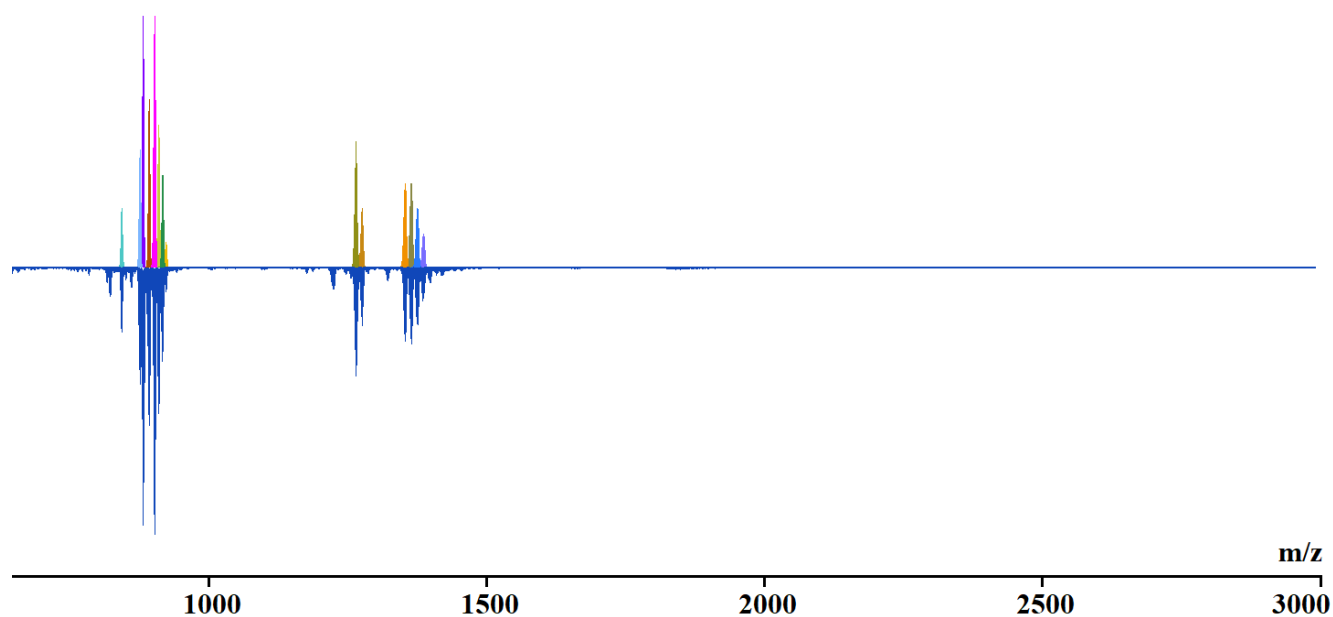
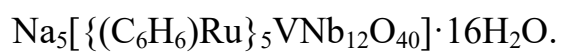
Соответствие сигналов масс-спектра:

Анион	Рассчитанное значение m/z	Наблюдаемое значение m/z
$\{(Bu_4N)_2H_6RuNOSbW_{17}O_{59}\}^{2-}$	2406,6	2406,6
$\{(Bu_4N)_3H_5RuNOSbW_{17}O_{59}\}^{2-}$	2527,3	2527,4
$\{(Bu_4N)_4H_4RuNOSbW_{17}O_{59}\}^{2-}$	2647,9	2647,9

Приложение 7. Спектры ВЭЖХ-ЭСИ-МС.



Приложение 8. Масс-спектры высокого разрешения для кристаллов



Соответствие сигналов масс-спектра:

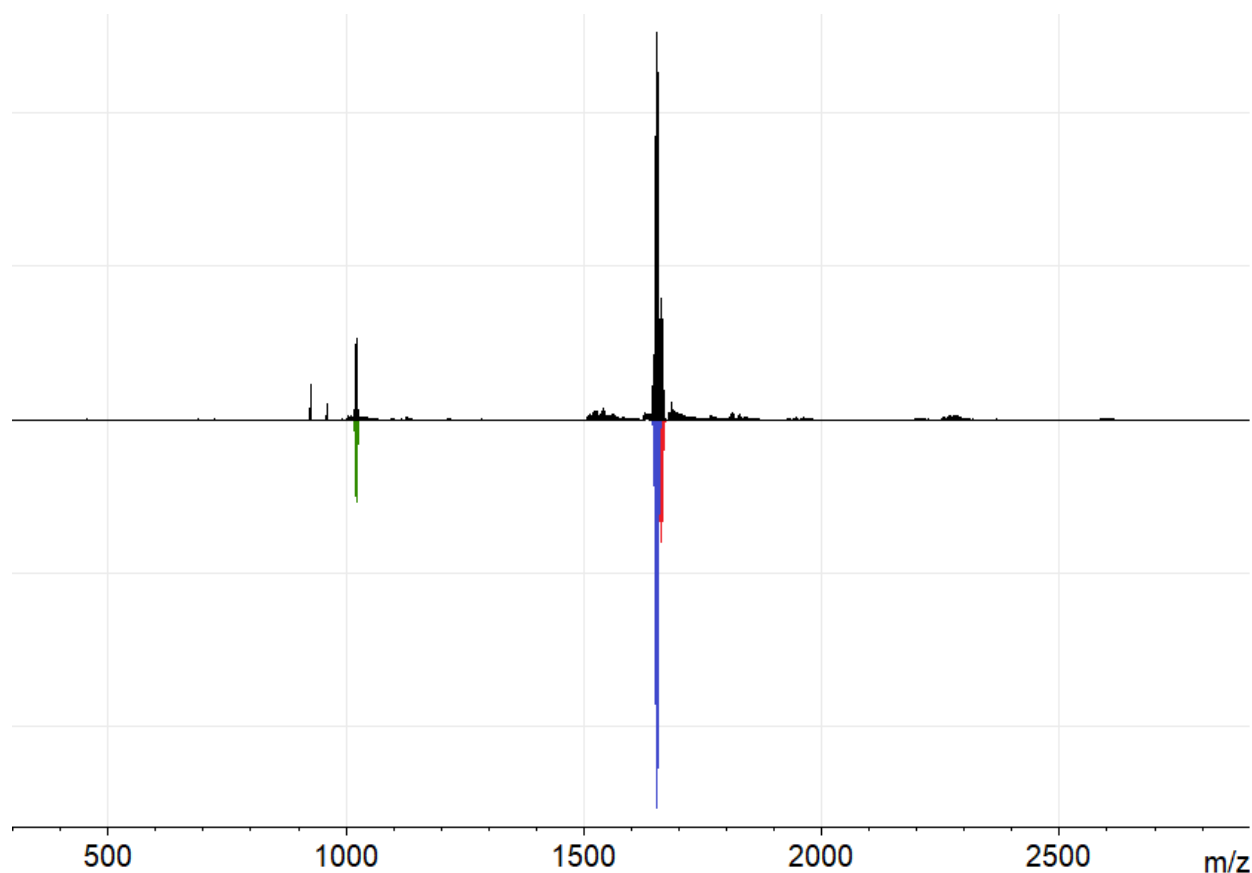
Анион	Наблюдаемое значение m/z	Рассчитанное значение m/z
$\{H_4VNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_4\}^{3-}$	842,19	842,18
$\{Na_3HVNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_4(CH_3OH)\}^{3-}$	874,82	874,84
$\{Na_3HVNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_4(CH_3OH)(H_2O)\}^{3-}$	880,49	880,51
$\{Na_4VNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_4(i-PrOH)\}^{3-}$	891,50	891,52
$\{H_2VNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_5\}^{3-}$	901,24	901,23
$\{NaHVNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_5\}^{3-}$	908,55	908,56
$\{Na_2VNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_5\}^{3-}$	915,86	915,89
$\{Na_2VNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_5(H_2O)\}^{3-}$	921,90	921,89
$\{H_5VNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_4\}^{2-}$	1263,78	1263,77
$\{NaH_4VNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_4\}^{2-}$	1274,77	1274,76
$\{H_3VNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_5\}^{2-}$	1352,37	1352,35
$\{NaH_2VNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_5\}^{2-}$	1363,35	1363,34
$\{Na_2HVNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_5\}^{2-}$	1374,35	1374,33
$\{Na_3VNb_{12}O_{40}(RuC_6H_6)_5\}^{2-}$	1385,34	1385,32

Приложение 9. Химические сдвиги 1H ЯМР комплекса

$[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2]^{6-}$ при различных pH.

pH	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0
Хим. сдвиг, м.д.	5,65	5,65	5,67	5,70	5,75

Приложение 10. Масс-спектр раствора комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$ в ацетонитриле и таблица соответствия сигналов



Анион	Наблюдаемое значение m/z	Рассчитанное значение m/z
$\text{Bu}_4\text{N}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$	1020,60	1020,60
$2\text{Bu}_4\text{N}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$	1652,12	1652,13
$2\text{Bu}_4\text{N}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	1661,12	1661,14

Приложение 11. Таблица соответствия сигналов масс-спектра для реакции комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$ с избытком азида натрия в ацетонитриле.

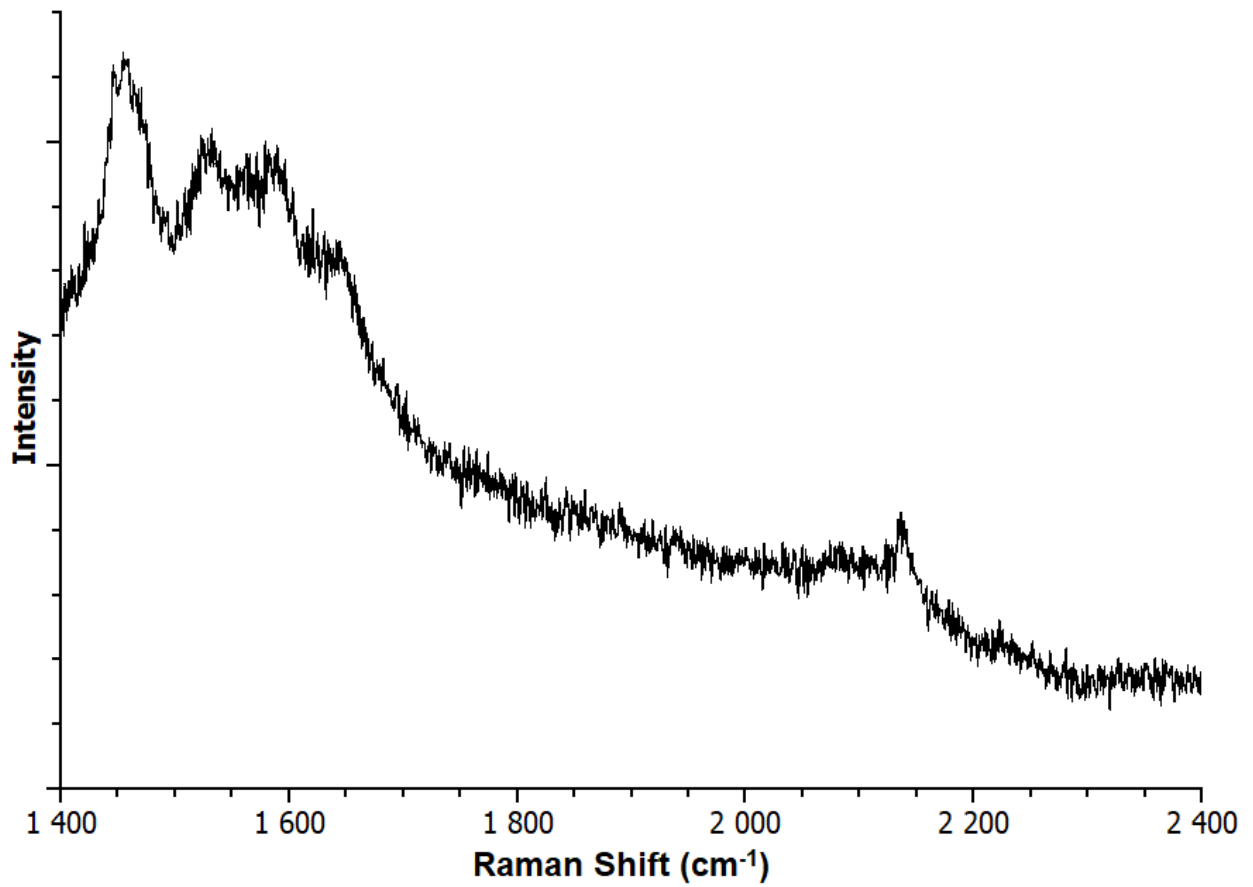
Анион	Наблюдаемое значение m/z	Рассчитанное значение m/z
$2\text{H}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_3\}]^{5-} + \text{CH}_3\text{CN}$	954,45	954,45
$\text{Na}^+ + \text{H}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_3\}]^{5-} + \text{CH}_3\text{CN}$	961,80	961,78

$\text{Bu}_4\text{N}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$	1020,61	1020,60
$\text{Bu}_4\text{N}^+ + \text{H}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_3\}]^{5-} + \text{CH}_3\text{CN}$	1034,93	1034,94
$\text{Bu}_4\text{N}^+ + \text{Na}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_3\}]^{5-} + \text{CH}_3\text{CN}$	1042,30	1042,27
$2\text{Bu}_4\text{N}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_3\}]^{5-} + \text{CH}_3\text{CN}$	1115,43	1115,43
$2\text{Bu}_4\text{N}^+ + \text{H}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_3\}]^{5-}$	1653,12	1653,12
$2\text{Bu}_4\text{N}^+ + \text{Na}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_3\}]^{5-} + \text{CH}_3\text{CN}$	1684,62	1684,63
$3\text{Bu}_4\text{N}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_3\}]^{5-} + \text{CH}_3\text{CN}$	1794,38	1794,37

Приложение 12. Таблица соответствия сигналов масс-спектра для реакции комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$ с избытком азида натрия в нитрометане.

Анион	Наблюдаемое значение m/z	Рассчитанное значение m/z
$2\text{H}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_2\}]^{5-}$	936,10	936,10
$2\text{Na}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_3\}]^{5-}$	955,42	955,43
$\text{Bu}_4\text{N}^+ + \text{H}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_2\}]^{5-}$	1016,54	1016,55
$\text{Bu}_4\text{N}^+ + \text{Na}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_3\}]^{5-}$	1028,60	1028,58
$\text{Bu}_4\text{N}^+ + \text{Na}^+ + \text{H}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_3\}]^{5-}$	1543,41	1543,38
$2\text{Bu}_4\text{N}^+ + \text{H}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_2\}]^{5-}$	1646,15	1646,11
$2\text{Bu}_4\text{N}^+ + \text{H}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_4\text{CCH}_3\}]^{5-}$	1673,62	1673,64
$2\text{Bu}_4\text{N}^+ + \text{H}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_4\text{CCH}_3\}]^{5-} + \text{H}_2\text{O}$	1682,63	1682,65
$3\text{Bu}_4\text{N}^+ + [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_2\}]^{5-}$	1766,81	1766,84

Приложение 13. Спектроскопия комбинационного рассеяния для смеси комплексов (15), (16), (17).



Приложение 14. Кристаллографические данные для соединений, полученных в данной работе.

Кристаллические структуры, соединений **(1)**, **(3)**, **(5)** (обсуждение приведено в подразделе 3.1.1.)

	(1)	(3)	(5)
Брутто-формула	$C_{10.40}H_{40.80}As_2N_{5.20}$ $O_{66}Ru_0W_{18}$	$C_8H_{24}N_4O_{62}Ru_{1.02}Sb$ $W_{16.98}$	$Cs_{5.37}O_{65.60}RuSbW_{17}$
M_r	4754.02	4514.94	5111.88
Сингония, ПГС	Моноклинная, $P2_1/n$	Тригональная, $R\bar{3}m$	Ромбическая, $Pn\bar{m}$
a, b, c (Å)	22.9019 (4), 13.94647 (19), 24.2943 (4)	21.1706 (14), 21.1706 (14), 15.680 (2)	12.5497 (4), 18.5385 (7), 15.6808 (5)
α, β, γ (°)	90, 113.566 (2), 90	90, 90, 120	90, 90, 90
V (Å ³)	7112.4 (2)	6086.0 (11)	3648.2 (2)
Z	4	3	2
μ (мм ⁻¹)	30.01	24.56	29.98
Размер кристалла (мм)	0.22 × 0.15 × 0.07	0.27 × 0.23 × 0.16	0.33 × 0.13 × 0.10
T_{\min}, T_{\max}	0.966, 0.988	0.965, 0.974	0.955, 0.986
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$	39135, 13888, 10986	5031, 1353, 1079	13707, 3553, 2920
R_{int}	0.043	0.032	0.047
θ значений (°)	$\theta_{\max} = 26.0, \theta_{\min} =$ 1.9	$\theta_{\max} = 25.7, \theta_{\min} = 2.6$	$\theta_{\max} = 25.7, \theta_{\min} = 2.0$

$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (\AA^{-1})	0.617	0.609	0.610
Интервалы индексов отражения	$-18 \leq h \leq 28, -16 \leq k \leq 17, -29 \leq l \leq 24$	$-12 \leq h \leq 25, -22 \leq k \leq 21, -19 \leq l \leq 15$	$-12 \leq h \leq 15, -22 \leq k \leq 17, -17 \leq l \leq 19$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.042, 0.100, 1.05	0.042, 0.110, 1.10	0.055, 0.164, 1.07
Количество отражений, параметры, ограничения	13888, 829,19	1353, 92, 0	3553, 233,6
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e \text{\AA}^{-3}$) ³⁾	3.79, -3.27	1.68, -2.41	4.45, -2.61

Кристаллические структуры, соединений **(6)**, **(8)** (обсуждение приведено в подразделе 3.1.6.)

	(6)	(8)
Брутто-формула	$C_{24}H_{107.50}Na_6Nb_{12}O_{81.25}Ru_4V$	$C_{30}H_{30}Na_{4.45}Nb_{12}O_{72.30}Ru_5V$
M_r	3404.67	3320.85
Температура (К)	130	140
a, b, c (\AA)	19.0882 (3), 23.0497 (4), 25.0491 (6)	14.1141 (7), 16.3111 (10), 22.4722 (9)
α, β, γ ($^\circ$)	114.402 (2), 100.742 (2), 101.388 (2)	92.167 (4), 93.075 (4), 114.998 (5)
V (\AA^3)	9385.2 (4)	4671.6 (4)
Z	4	2
μ (мм^{-1})	2.27	2.41
Размер кристалла (мм)	$0.18 \times 0.08 \times 0.06$	$0.18 \times 0.10 \times 0.08$
T_{\min}, T_{\max}	0.926, 1.000	0.935, 1.000

Количество измеренных, независимых и наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$	76547, 35563, 23402	41585, 20736, 10173
R_{int}	0.053	0.086
θ значений ($^\circ$)	$\theta_{\text{max}} = 25.7, \theta_{\text{min}} = 3.3$	$\theta_{\text{max}} = 29.1, \theta_{\text{min}} = 1.8$
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.610	0.684
Интервалы индексов отражения	$-23 \leq h \leq 23, -28 \leq k \leq 23, -30 \leq l \leq 30$	$-18 \leq h \leq 19, -21 \leq k \leq 19, -30 \leq l \leq 29$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.053, 0.120, 1.03	0.082, 0.194, 0.97
Количество отражений, параметры, ограничения	35563, 2064, 18	20736, 836, 180
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0246P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0693P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	1.74, -1.18	1.66, -1.35

Кристаллические структуры, соединений **(10)**-**(13)** (обсуждение приведено в подразделе 3.2.2.)

	(10)	(11)	(12)	(13)
Брутто-формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Na}_{3.80}\text{O}_{45}$ Ru_2W_8	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Na}_6\text{O}_{52}\text{R}$ u_2W_8	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Na}_{4.20}\text{O}_{55}$ $4.40\text{Ru}_2\text{W}_8$	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Na}_{0.50}\text{O}$ $38.70\text{Ru}_2\text{W}_8$
M_r	2636.52	2799.10	2796.11	2459.85
Сингония, ПГС	Моноклинная, $P2_1/n$	Моноклинная, $C2/c$	Моноклинная, $C2/c$	Моноклинная, $C2/c$
a, b, c (\AA)	10.3129 (4), 16.4452 (6), 14.8941 (5)	25.8211 (11), 16.9966 (7), 17.3342 (7)	25.5718 (4), 17.0393 (3), 17.3183 (3)	24.1881 (7), 18.2571 (6), 16.5476 (6)
β ($^\circ$)	103.446 (2)	127.743 (1)	127.656 (1)	125.354 (1)

$V (\text{\AA}^3)$	2456.77 (16)	6015.7 (4)	5974.13 (19)	5959.9 (3)
Z	2	4	4	4
$\mu (\text{mm}^{-1})$	19.39	15.87	15.97	15.94
Размер кристалла (мм)	$0.46 \times 0.09 \times$ 0.02	$0.20 \times 0.07 \times$ 0.04	$0.11 \times 0.08 \times$ 0.08	$0.11 \times 0.08 \times$ 0.08
T_{\min}, T_{\max}	0.619, 0.746	0.615, 0.746	0.537, 0.747	0.495, 0.745
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$	83359, 8082, 5083	59528, 10009, 8603	43675, 11281, 8655	29760, 6095, 4039
R_{int}	0.201	0.044	0.062	0.088
θ значений ($^\circ$)	$\theta_{\max} = 31.5, \theta_{\min}$ $= 1.9$	$\theta_{\max} = 31.5,$ $\theta_{\min} = 2.0$	$\theta_{\max} = 33.1,$ $\theta_{\min} = 2.0$	$\theta_{\max} = 26.4,$ $\theta_{\min} = 2.1$
$(\sin \theta/\lambda)_{\max} (\text{\AA}^{-1})$	0.736	0.736	0.769	0.625
Интервалы индексов отражения	$-15 \leq h \leq 15,$ $-24 \leq k \leq 24,$ $-21 \leq l \leq 21$	$-37 \leq h \leq 37,$ $-24 \leq k \leq 24,$ $-25 \leq l \leq 25$	$-39 \leq h \leq 38,$ $-26 \leq k \leq 26,$ $-25 \leq l \leq 26$	$-30 \leq h \leq 30,$ $-22 \leq k \leq 21,$ $20 \leq l \leq 20$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)],$ $wR(F^2), S$	0.051, 0.129, 0.94	0.032, 0.081, 1.03	0.040, 0.089, 1.07	0.053, 0.152, 1.05
Количество отражений, параметры, ограничения	8082, 330, 0	10009, 363, 0	11281, 366, 36	6095, 289, 36
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2)$ $+ (0.0491P)^2]$ where $P = (F_o^2$ $+ 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma$ $^2(F_o^2) +$ $(0.0352P)^2 +$ $125.0742P]$	$w = 1/[\sigma$ $^2(F_o^2) +$ $(0.0335P)^2]$	$w = 1/[\sigma$ $^2(F_o^2) +$ $(0.0765P)^2]$

		where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	2.38, -2.98	2.94, -1.97	4.38, -2.78	2.02, -1.35