

На правах рукописи



КУЗНЕЦОВА Анна Андреевна

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

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Абрамов Павел Александрович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Вацадзе Сергей Зурабович
ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва

кандидат химических наук, доцент
Кинжалов Михаил Андреевич
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
г. Санкт-Петербург

Ведущая организация

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «19» октября 2022г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovets>
http://www.niic.nsc.ru/phocadownload/dissertacionnyj_sovets

Автореферат разослан «23» августа 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Полиоксометаллаты (ПОМ) – это полиядерные оксо-/гидроксиокомплексы, характерные, как правило, для металлов в высших степенях окисления. Химия таких соединений наиболее изучена для металлов пятой (V, Nb, Ta) и шестой (Mo, W) групп. Интерес к химии ПОМ обусловлен, в первую очередь, их способностью катализировать широкий ряд окислительно-восстановительных и кислотно-основных превращений. Многие полиоксометаллаты проявляют фото- и редокс-активность, молекулярный магнетизм и обладают противоопухолевыми и противовирусными свойствами. Важным свойством полимолибдатов и поливольфраматов является способность к обратимому многоэлектронному восстановлению, что позволяет их рассматривать как молекулярные конденсаторы.

Широкие перспективы применения полиоксометаллатов давно привлекают внимание материаловедов, однако фундаментальные аспекты химии ПОМ по-прежнему актуальны. 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.

Полиоксометаллаты отличаются большим структурным разнообразием, как изо-, так и гетерополиядерных комплексов. Помимо основного компонента – переходного металла 5 или 6 группы, в состав ПОМ могут входить около 70 элементов. Хорошо изучены производные ПОМ, содержащие 3*d* и 4*f*-элементы, в то время как, например, комплексы с благородными металлами изучены в гораздо меньшей степени. Тем не менее, есть все основания полагать, что гибридные ПОМ, содержащие благородный металл, будут проявлять высокую каталитическую активность в различных реакциях. Так как комплексы благородных металлов, как правило, кинетически инертны, то в отличие от комплексов 3*d*-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, биологической активности при относительно невысокой стоимости металла. Учитывая большой потенциал

полиоксометаллатов в катализе окислительно-восстановительных реакций, получение гибридных ПОМ с рутением в структуре является весьма актуальной задачей. Изучение их свойств и поведения в растворе становится крайне важным для разработки новых методов получения функциональных материалов и их применения. Синтез новых рутенийсодержащих полиоксометаллатов может привести к новым высокоэффективным катализаторам различных реакций.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на то, что первое упоминание о полиоксометаллатах относится к 1826 году, химия ПОМ начала активно развиваться лишь в 50-х годах XX-го века после появления рентгеноструктурного анализа. До сих пор этот метод является самым информативным для характеристики полиоксометаллатов. В 1980-1990х 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. В последнее десятилетие направление исследований в химии ПОМ сменило свой курс на получение комплексов, потенциально имеющих прикладные свойства. Координация различных дополнительных ионов, металлоорганических и кластерных фрагментов к ПОМ дает возможность получать новые полиядерные соединения, обладающих заданными свойствами для конкретного применения. Существуют примеры успешного сочетания полиоксометаллатов с известными каталитическими системами, в результате чего достигается синергетический эффект.

В этой связи интерес к полиоксометаллатам, содержащим благородные металлы, в том числе рутений, устойчиво сохраняется. Однако их число (и особенно структурное разнообразие) на данный момент весьма ограничено, а синтетические методологии 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 самоорганизацией 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 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. В случае $X = As$ образуются α_1 - и α_2 -изомеры аниона Доусона $[As^V_2W_{17}\{Ru(NO)\}O_{61}]^{7-}$, в котором центральный пирамидальный фрагмент $\{As^{III}O_3\}$ переходит в тетраэдрический арсенат $\{As^VO_4\}$. В случае комплекса с сурьмой образуется $[Sb^{III}W_{17}\{Ru(NO)\}O_{59}]^{10-}$ со структурой, производной от структурного типа Доусона, где сохраняется пирамидальный фрагмент $\{Sb^{III}O_3\}$. Было исследовано поведение данных комплексов в водных растворах и в ацетонитриле, изучены их электрохимические свойства при растворении в CH_3CN .

Впервые показано, что в водном растворе полиоксонииобат $[VNb_{14}O_{42}(CO_3)_2]^{13-}$ может терять два фрагмента $\{Nb(CO_3)\}$ с образованием $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$, который благодаря высокому отрицательному заряду может выступать как мощный центр для координации катионными фрагментами. Показано, что при координации $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ образуются комплексы $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$ 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^+ , в которых упаковка анионов $[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2]^{6-}$ диктуется степенью протонирования. Показано, что при $pH \leq 7$ реализуются π - π взаимодействия между бензольными кольцами соседних

рутенийвольфраматных полианионов на рекордно коротких расстояниях, а при $\text{pH} > 7$ такие контакты исчезают. 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 каталитическая активность в процессе анодного окисления метанола.

Показана возможность функционализации лиганда в координационной сфере рутения. Впервые получен $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$, который является удобным предшественником для получения различных производных фосфовольфрамата рутения путем замены лабильных нитрильных лигандов. Обнаружено необычно легкое [2+3] циклоприсоединение ацетонитрила к азиду в координационной сфере рутения, координированного с ПОМ, с образованием тетраэдратного комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{CCH}_3)\}]^{5-}$. Получен первый комплекс ПОМ, содержащий координированную молекулу диазота $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)\}]^{5-}$. Впервые получена гетерополикислота $[\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO})\}]$, устойчивая в водных и органических растворах.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработаны методы синтеза новых рутенийсодержащих ПОМ при использовании трех различных подходов. В результате был расширен ряд известных рутенийсодержащих ПОМ 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 поллюксоанионного 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 важно с точки зрения фундаментальной и прикладной химии.

Наличие или отсутствие π - π взаимодействий между бензольными кольцами $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_2]^{6-}$ в кристаллической упаковке в

зависимости от степени протонирования полиоксоаниона интересно в контексте целенаправленного дизайна структур для различных приложений, а способность полиоксовольфрамата $\text{Na}_6[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_2]$ 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 СНN-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 рутенийсодержащих полиоксометаллатов, 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 СНН-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: 55-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2017 (НГУ, Новосибирск, 2017); XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017); IV Школа-конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы (ИНХ СО РАН, ICFM-2017)»; X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ, Москва, 2020); XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, Москва, 2021); XII Международная конференция по химии для молодых учёных «MENDELEEV 2021» (СПбГУ, Санкт-Петербург, 2021); XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Туапсе, 2021); Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый 85-летию со дня рождения д.х.н., профессора Станислава Васильевича Ларионова (ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2021); 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 РФ №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.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приведено обоснование актуальности и обсуждена степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, описаны методология и методы исследования, а также изложены основные положения, выносимые на защиту, и научная новизна полученных результатов.

В **первом разделе** диссертации приводится краткий обзор имеющихся сведений о рутенийсодержащих полиоксокомплексах металлов 5 и 6 групп. Рассмотрены синтез, строение, свойства и каталитическая активность соединений этого класса. Основная часть примеров таких соединений относится к полиоксовольфраматам, которые представлены анионами типа Кеггина или Доусона, и их лакунарными производными. Рутенийсодержащие полиоксомолибдаты встречаются реже и также могут образовывать анион типа Кеггина, однако для них более характерно формирование $[\text{Mo}_4\text{O}_{16}]^{8-}$, который координирует металлоорганические фрагменты типа $\{\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})\}$. Полиоксотанталаты и полиоксоиниобаты, содержащие рутений, представлены исключительно анионами типа Линдквиста, а характерной особенностью большинства полиоксованадатов является смешанная степень окисления ванадия (+4 и/или +5) в составе комплекса. Опираясь на литературные данные, можно заключить, что рутенийсодержащие полиоксометаллаты, в основном, образуются при кипячении реакционных смесей или их выдерживании в гидротермальных условиях. Полученные комплексы обладают каталитической активностью в окислении воды, спиртов, алкенов, алканов, нитритов, сульфидов, ДМСО, могут катализировать процессы гидрогенолиза, гидроксилирования и восстановления CO_2 до CO .

Во **втором разделе** приведён перечень использованных реактивов и оборудования. Для выполнения работы было использовано следующее основное оборудование: монокристалльные дифрактометры Xcalibur (Agilent Technologies) и Bruker D8 Venture, порошковый дифрактометр Shimadzu XRD-7000S, ЯМР-спектрометр Bruker Avance III 500, хроматограф «Миллихром А-02» и атомно-эмиссионный спектрометр iCap 6500 Duo, масс-спектрометры Maxis 4G (Bruker) и Agilent 6130 Quadrupole MS, потенциостаты-гальваностаты П-30Ж «Элинс» и Computrace 797 VA, ИК-фурье-спектрометр «ФТ-801», ТГ-анализатор NETZSCH TG 209 F3, растровый электронный микроскоп JSM 6700F с приставкой EDS EX-23000 BU, CHN анализатор Evrovector 600, КР-спектрометр LabRAM Horiba.

Далее во втором разделе описаны методы получения новых рутенийсодержащих полиоксометаллатов.

Третий раздел посвящён обсуждению полученных результатов и состоит из трёх частей. В первом подразделе описано получение, характеристика и исследование свойств полиоксометаллатов, полученных в

результате перегруппировки заранее известного исходного полиоксоаниона в ходе взаимодействия с рутением. Второй подраздел описывает результаты самосборки сложных структур в растворе из простейших исходных реагентов при различном pH, а также обсуждает поведение в растворе и электрохимические свойства. Третий подраздел посвящён методу координации рутения без изменения структурного типа полиоксометаллата и трансформации лиганда, координированного к рутению.

ПОМ, образующиеся в ходе перегруппировки полиоксоанионных предшественников

Лакунарные полиоксометаллаты (комплексы, имеющие в своей структуре вакансии в положениях терминальных групп $\{WO\}^{4+}$) могут претерпевать структурные превращения в растворах при изменении pH или нагревании раствора, причем особенно лабильными оказываются трилакунарные производные структуры Кеггина и их ближайшие аналоги – анионы Турне. В данной работе 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 ($160^\circ C, 16$ часов).

По данным высокоэффективной жидкостной хроматографии, комбинированной с атомно-эмиссионной спектроскопией (ВЭЖХ-ИСП-АЭС) реакция комплекса $Na_9[AsW_9O_{33}]$ с $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ приводит к образованию трёх полиоксоанионов со структурой Доусона. Одна из обнаруженных в растворе форм не содержит рутений ($As:W:Ru=2:18:0$), а две других имеют одинаковое соотношение $As:W:Ru=2:17:1$. После добавления к раствору $Me_2NH \cdot HCl$ выпадает бесцветный кристаллический осадок, при этом на хроматограмме ВЭЖХ-ИСП-АЭС наблюдается исчезновение сигнала от комплекса, не содержащего рутений, что говорит о быстром выделении $(Me_2NH_2)_6[As_2W_{18}O_{62}]$ (согласно данным элементного C,H,N-анализа и ИК-спектроскопии). Далее из реакционного раствора при $5^\circ C$ формируются два типа кристаллов. В соответствие с данными PCA, это монозамещённые производные аниона типа Доусона $(Me_2NH_2)_7[As^V_2W_{17}\{Ru(NO)\}_6O_{61}] \cdot 4,5H_2O$ (Рисунок 1а). В обоих случаях атом рутения полностью разупорядочен по 18 позициям металла, что может говорить об одновременном наличии в кристалле α_1 и α_2 изомеров без какого-либо предпочтения.

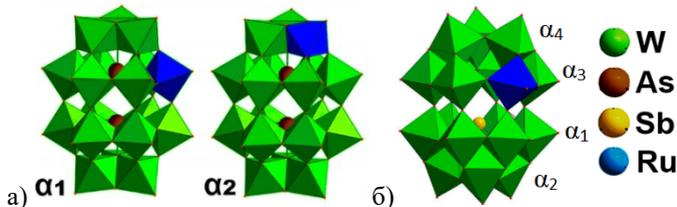


Рисунок 1. Строение изомеров а) α_1 и α_2 – изомеры аниона $[As_2W_{17}\{Ru(NO)\}_6O_{61}]^{7-}$; б) α_3 – изомер аниона $[SbW_{17}\{Ru(NO)\}_5O_{59}]^{10-}$.

В результате реакции $\text{Na}_9[\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]$ с комплексом $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ по данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС образуются три типа полиоксоанионов. Один из них не содержит рутений и имеет соотношение тяжёлых элементов $\text{Sb}:\text{W}=1:18$. Вторая форма является монозамещённым продуктом $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$, а третья – тризамещённым (с соотношением $\text{Sb}:\text{W}:\text{Ru}=1:15:3$). Добавление $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ к реакционному раствору приводит к кристаллизации комплекса красного цвета $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{10}[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ с примесью бесцветных кристаллов, представляющих собой Me_2NH_2^+ соль комплекса $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$. Чистый рутенийсодержащий продукт удаётся получить при разделении кристаллов вручную или после нескольких процедур перекристаллизации. Добавив в реакционный раствор Cs_2SO_4 , можно получить цезиевую соль $\text{Cs}_6\text{KNa}_3[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, не загрязнённую $[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$. По данным РСА цезиевая соль является α_3 изомером (Рисунок 16). О её чистоте свидетельствует метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС: наблюдается лишь один сигнал от продукта с соотношением $\text{Sb}:\text{W}:\text{Ru}=1:17:1$. Также чистоту подтверждают методы РФА и масс-спектрометрия высокого разрешения. Тризамещённый продукт реакции с предположительным составом $[\text{SbW}_{15}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{12-}$ выделить не удаётся.

Существенным отличием $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$ от $[\text{As}^{\text{V}}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$ является отсутствие в структуре комплекса сурьмы второго фрагмента $\{\text{SbO}_3\}$ (Рисунок 1а и 1б). Этот факт объясняется тем, что в ходе реакции сурьма сохраняет свою исходную степень окисления +3 и стереохимически активную неподелённую пару, направленную в центр структуры $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$. Такая геометрия исключает встраивание ещё одного фрагмента $\{\text{SbO}_3\}$, в отличие от комплекса $[\text{As}^{\text{V}}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$, в котором неподелённой пары на As^{V} нет.

Важной задачей при исследовании полиоксометаллатов является изучение их поведения в органических растворителях, поскольку часто ПОМ используются в гомогенном катализе различных органических реакций. Из водного реакционного раствора нами были высажены тетрабутиламмонийные соли $[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$ и $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$, растворимые в ряде органических растворителей. Очистка продуктов от комплексов, не содержащих рутений, была осуществлена с помощью колоночной хроматографии, где в качестве неподвижной фазы использовался силикагель, а элюентом выступал ацетонитрил. Собранная тёмно-красная фракция содержит только $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{H}_3[\alpha_2\text{-As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]$, который был выделен с выходом 60%. ^{183}W ЯМР-спектры раствора данного комплекса показывают наличие 8 сигналов с химическими сдвигами 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. Их количество обусловлено симметрией комплекса. Восемь пар эквивалентных

атомов W и 1 неэквивалентный W порождаются за счёт наличия в структуре плоскости симметрии, которая проходит через атомы Ru и W, расположенные в противоположных «полярных» поясах α_2 -изомера (Рисунок 2). Таким образом, в ^{183}W ЯМР-спектре должно присутствовать 9 сигналов с соотношением 2:2:2:2:2:2:2:1. Однако в нашем случае два сигнала перекрываются и образуют один сигнал с удвоенной интенсивностью, что уже наблюдалось ранее для аналогичных систем. Другой изомер, по всей видимости, элюируется вместе с $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, поскольку, по данным масс-спектрометрии, вторая фракция содержит смесь комплексов $[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]^{7-}$ и $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

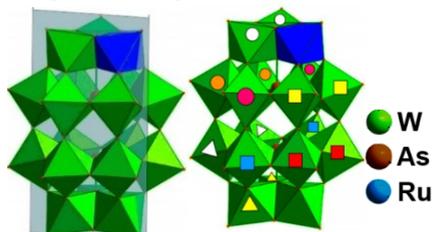


Рисунок 2. Расположение плоскости симметрии в $[\alpha_2\text{-As}_2\text{W}_{17}\text{Ru}(\text{NO})\text{O}_{61}]^{7-}$ и эквивалентные атомы вольфрама в структуре α_2 -изомера.

С помощью колоночной хроматографии (неподвижная фаза – силикагель, подвижная – ацетонитрил) была проведена очистка тетрабутиламмонийной соли $[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]^{10-}$. В данном случае чистый комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_5\text{H}_5[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]$ удалось собрать лишь с весьма низким выходом (5%) (чистота подтверждена масс-спектрами и элементным C,H,N-анализом).

Для комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{H}_3[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_5\text{H}_5[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]$ были изучены электрохимические свойства методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). В случае $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{H}_3[\alpha_2\text{-As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]$ наблюдается обратимый процесс окисления-восстановления пары $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ при $E_{1/2} = 1.36$ В (Рисунок 3а). Для комплекса с сурьмой в анодной области обнаруживается необратимый процесс окисления рутения(II) (Рисунок 3б), 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 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 полуволны ($E_{1/2}$) разделения сигналов недостаточно.

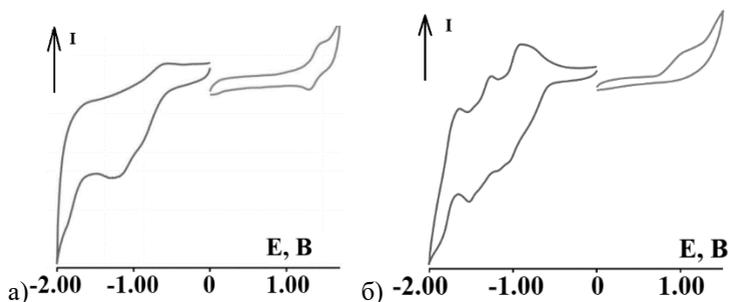


Рисунок 3. ЦВА в ацетонитриле: а) для $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{H}_3[\text{As}_2\text{W}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{61}]$; б) для $(\text{Bu}_4\text{N})_5\text{H}_5[\text{SbW}_{17}\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{O}_{59}]$. Потенциалы даны отн. хлорсеребряного электрода.

Структурная перестройка ПОМ может происходить не только с присоединением структурных единиц, 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 4а) с $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ сопровождается удалением двух ниобиевых группировок с образованием *in situ* аниона $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$, имеющего структуру типа α -Кеггина, с последующей координацией от 3 до 5 металлоорганических фрагментов $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$.

Первоначальным результатом взаимодействия с $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ является смесь коричневого аморфного вещества и оранжево-жёлтых кристаллов $\text{Na}_6\text{H}[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 41,25\text{H}_2\text{O}$, которые были изучены методом рентгеноструктурного анализа. В кристаллической структуре присутствуют четыре группировки $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$, из которых три координируются к «треугольным граням» аниона, а четвертая связывается с «прямоугольной гранью» (Рисунок 4б). При этом четвёртая $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ координируется только к трём из четырёх атомов кислорода прямоугольной грани, что оставляет возможность миграции этой группировки между четырьмя доступными кислородами внутри грани.

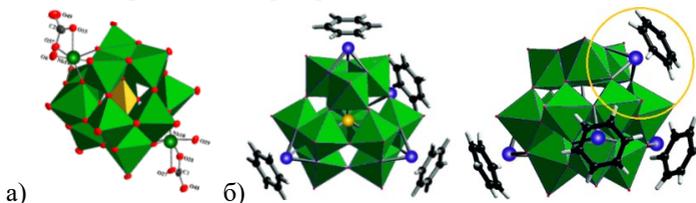


Рисунок 4. а) Строение $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{CO}_3)_2]^{13-}$, б) строение $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$, жёлтым выделена «прямоугольная грань» с координированным $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$.

По данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС реакционная смесь содержит два типа ПОМ с 3 и 4 атомами рутения (соотношения элементов для двух пиков хроматограммы $\text{V:Nb:Ru}=1:12:3$ и $\text{V:Nb:Ru}=1:12:4$). Состав был подтверждён методом высокоэффективной жидкостной хроматографии,

комбинированной с масс-спектрометром (ВЭЖХ-ЭСИ-МС). Первый пик хроматограммы имеет самый интенсивный сигнал при m/z 960,4 и принадлежит аддукту $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40} + Na + 2H + TBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{3-}$. Для второго пика основной сигнал (m/z 1593,9) представлен ассоциатом $[\{(C_6H_6)Ru\}_5VNb_{12}O_{40} + Na + 3H + 3TBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{2-}$.

При попытке разделения смеси комплексов с 3 и 4 металлоорганическими фрагментами с помощью колоночной хроматографии, с силикагелем в качестве неподвижной фазы и метанолом в качестве элюента, происходит неожиданное превращение обоих комплексов в продукт с *пятью* координированными металлоорганическими группами $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$, который был выделен в виде $Na_5[\{(C_6H_6)Ru\}_5VNb_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$ (Рисунок 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. Можно предположить, что во время элюирования трёхшпачный 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 четырёхшпачному комплексу, образуя продукт с пятью металлоорганическими фрагментами, повышая растворимость в метаноле.

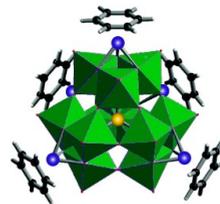


Рисунок 5. Строение $[\{(C_6H_6)Ru\}_5VNb_{12}O_{40}]^{5-}$ по данным РСА.

С помощью 1H , ^{51}V ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения было изучено поведение комплекса $Na_5[\{(C_6H_6)Ru\}_5VNb_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$ в водном растворе. Спектр ^{51}V ЯМР даёт один сигнал при $-467,3$ м.д. В то же время спектр ПМР показывает 12 сигналов. По данным масс-спектрометрии 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 низкоинтенсивные сигналы ПМР, по всей видимости, относятся к различным изомерам аниона с четырьмя фрагментами $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$. Имеется три набора таких сигналов с соотношением сигналов 1:1:2 в спектре 1H ЯМР (6,14(1), 5,88(1), 5,83(2) м.д.; 6,12(1), 5,89(1), 5,81(2) м.д. и 6,10(1), 5,85(1), 5,76(2) м.д.). Поскольку (Рисунок 4б) одна группировка $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ координируется только к трём

оксолигандам прямоугольной грани ПОМ из четырёх возможных, металлоорганический фрагмент имеет возможность мигрировать между этими четырьмя оксолигандами, образуя тем самым 3 набора изомеров, наблюдаемых в спектре ПМР. Так как в растворе анионы теряют группу $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$, обнаруживаются также 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.

$Na_5[\{(C_6H_6)Ru\}_5VNb_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$ был исследован методом ЦВА в составе пастового электрода (в ацетонитриле с 0,10 М Bu_4NPF_6 в качестве электролита). В области отрицательных потенциалов наблюдаются необратимые процессы восстановления, относящиеся либо к рутению, либо к скелету ПОМ (Рисунок 6). В анодной области отсутствуют выраженные обратимые процессы, что говорит о сложном характере окисления комплекса (окисление рутения с потерей координированного бензола).

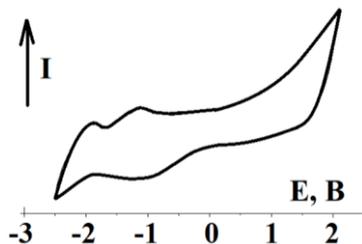


Рисунок 6. ЦВА пастового электрода с $Na_5[\{(C_6H_6)Ru\}_5VNb_{12}O_{40}]$ в качестве электроактивного вещества. Потенциалы даны отн. хлорсеребряного электрода.

Получение рутенийсодержащих полиоксометаллатов в результате самосборки

Полиоксокомплексы с координированным рутением можно получить в результате каскада реакций самосборки в растворе. Из вольфрамата натрия и $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ при различных pH был получен набор солей полиоксоаниона $[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{30}(OH)_2]^{6-}$ (Рисунок 7) с различным соотношением катионов Na^+/H^+ (Таблица 1).

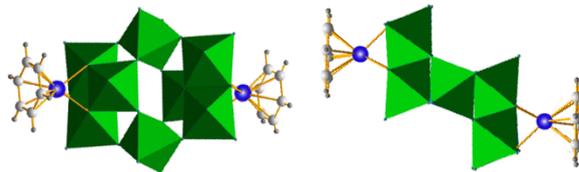


Рисунок 7. Вид полиоксоаниона $[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{30}(OH)_2]^{6-}$ в разных проекциях. Рутений координируется тремя оксолигандами ПОМ.

Комплекс $Na_6[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2]$ был изучен методом 1H ЯМР. Наблюдается синглет от эквивалентных протонов бензольного кольца. При

подкислении его раствора до pH 8,0, 7,0, 6,0, 5,0 соответственно происходит химический сдвиг синглета (Таблица 1), при этом чем значительнее изменение pH, тем сильнее сдвиг. Такая картина объясняется ступенчатым протонированием полиоксоаниона.

Таблица 1. Значения сдвигов в ^1H ЯМР спектрах.

pH	Соединение	Химический сдвиг, м.д.
pH=9,0	$\text{Na}_6[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$	5,65
pH=8,0	$\text{Na}_{5.5}[\text{H}_{0.5}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$	5,65
pH=7,0	$\text{Na}_5[\text{H}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$	5,67
pH=6,0	$\text{Na}_3[\text{H}_3\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$	5,70
pH=5,0	$\text{Na}[\text{H}_5\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$	5,75

Из каждого из пяти изученных растворов (Таблица 1) были получены кристаллы, структуры которых можно разделить на два типа: тип А (соединения « $\text{Na}_6\text{Ru}_2\text{W}_8$ » и « $\text{Na}_{5.5}\text{H}_{0.5}\text{Ru}_2\text{W}_8$ ») и тип Б – « $\text{Na}_5\text{HRu}_2\text{W}_8$ », « $\text{Na}_3\text{H}_3\text{Ru}_2\text{W}_8$ », « $\text{NaH}_5\text{Ru}_2\text{W}_8$ ». Мотивы 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. В типе Б вектор смещения полиоксоанионов двух соседних слоев перпендикулярен плоскости слоя, но в другой проекции ориентация анионов в соседних слоях зеркально отличается. В связи с особенностями упаковки в структурах типа Б обнаруживаются контакты $\text{C}_6\text{H}_6\dots\text{C}_6\text{H}_6$ между анионами соседних слоёв. Такие контакты можно отнести к π - π взаимодействиям. Согласно Кембриджской кристаллографической базе данных, в случае $\text{Na}[\text{H}_5\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$ расстояние между бензольными кольцами является самым коротким по сравнению с известными ранее структурами.

Электрохимическое поведение комплекса $\text{Na}_6[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$ изучено как в растворе, так и в составе пастового электрода. Для водного раствора соединения при потенциалах ниже -1000 мВ наблюдалось интенсивное увеличение катодного тока, соответствующее восстановлению водорода из воды (Рисунок 8а). 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. Выше 1600 мВ начинается рост тока, соответствующий окислению воды. При добавлении метанола к раствору в положительных потенциалах обнаруживается необратимый пик при 1080 мВ (Рисунок 8б, синий и красный графики). Также добавление метанола значительно увеличивает анодные

пики при 1400 и 1580 мВ. Увеличение интенсивности тока от добавления небольших порций метанола может быть полезным свойством для обнаружения CH_3OH в водных растворах. При этом рутенийсодержащий полиоксометаллат выступает в качестве катализатора электроокисления.

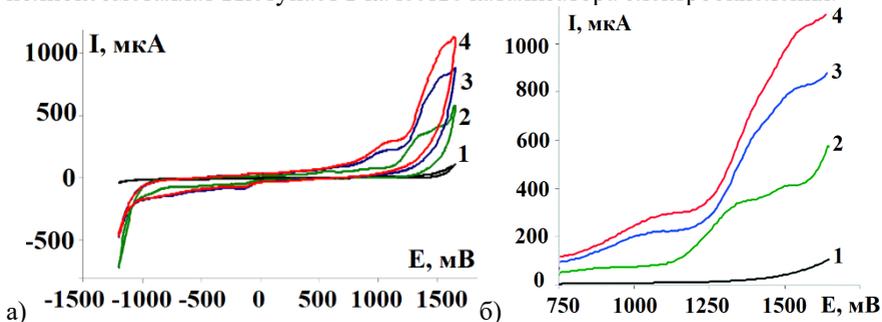


Рисунок 8. а,б) ЦВА растворов: чёрный – фонового электролита; зелёный – комплекса ПОМ; синий – после добавления метанола (100 мкл); красный – после добавления 200 мкл метанола. Потенциалы даны отн. хлорсеребряного электрода.

Помимо водного раствора электрохимическое поведение $\text{Na}_6[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$ было изучено в качестве компонента твёрдого электрода. На первом цикле развёртки происходит процесс при $E = 620$ мВ, 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. 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 доступ метанола к рутению ограничен, 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.

Включение рутения в лакуну полиоксометаллата и функционализация координированного лиганда

Координация рутения может быть осуществлена без изменения структурного типа полиоксометаллата. Реакция монолакунарного аниона Кеггина $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ с $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ в гидротермальных условиях приводит к образованию комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^4-$, который можно выделить в виде гетерополикислоты или в виде тетрабутиламмонийной соли.

Гетерополикислота $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$ была получена экстракцией комплекса в эфир в сильноокислой среде. Атомно-эмиссионная спектроскопия показала полное отсутствие K^+ и Na^+ , присутствовавших изначально в реакционном растворе, а ВЭЖХ-ИСП-АЭС подтвердил наличие только одного полиоксоаниона $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{4-}$ при растворении кислоты в воде (соотношение $\text{Ru}:\text{W}=1:11$). ^{31}P ЯМР исследования водного раствора показали один сигнал в спектре (при $-14,42$ м.д.), который хорошо соответствует монозамещённому полиоксоаниону типа Кеггина. Кроме того, кислота устойчива в диметилформамиде, на что указывает одиночный сигнал при $-13,82$ м.д. в ^{31}P ЯМР спектрах, а также в ацетонитриле по данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС (один пик на хроматограмме с соотношением $\text{Ru}:\text{W}=1:11$).

Для $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в диметилформамиде были изучены электрохимические свойства. В положительной области потенциалов на циклической вольтамперограмме наблюдается необратимая волна, связанная с окислительно-восстановительной парой $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ при $1,40$ В. В отрицательной области потенциалов наблюдается большое количество волн, перекрывающихся друг с другом, что говорит о сложных многоэлектронных процессах окисления/восстановления полиоксометаллатного скелета.

$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$ соль была получена для изучения реакционной способности комплекса в органических растворителях. Координированный нитрозильный лиганд был удалён облучением светом ртутной лампы в растворе CH_3CN с образованием соответствующего комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]$, который может быть выделен в результате диффузии паров диэтилового эфира в раствор. Для него были изучены электрохимические свойства методом циклической вольтамперометрии и обнаружены три обратимых окислительно-восстановительных процесса при $E_{1/2} = 0,92, -0,33$ и $-1,64$ В. Первый относится к паре $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, два других – к восстановлению-окислению полиоксоаниона.

Была предпринята попытка заменить молекулу ацетонитрила в комплексе на азид-анион и выделить комплекс $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_3)]^{5-}$. Реакцию контролировали методом ЦВА. Нагревание раствора комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]$ в присутствии азидата натрия приводит к появлению трёх выраженных обратимых волн в положительной области потенциалов (Рисунок 9). Средний сигнал ($E_{1/2} = 0,92$ В) отвечает паре $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ исходного ацетонитрильного комплекса. Две других волны связаны с образованием новых комплексов. Интерпретация сигналов потребовала экспериментов с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения.

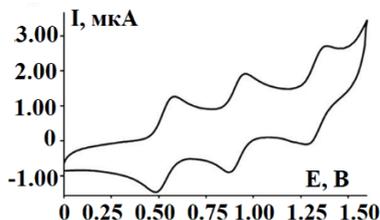


Рисунок 9. Вольтамперограмма реакции с избытком азидов натрия $E_{1/2} = 0,57$ В; 0,92 В и 1.34 В. Потенциалы даны отн. насыщенного электрода сравнения Ag/AgCl.

Исследование показало присутствие как ожидаемого азидного комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_3)\}]^{5-}$, так и исходного ацетонитрильного $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$. Однако в спектре преобладали сигналы, принадлежащие комбинации $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RuN}_3\} + \text{CH}_3\text{CN}]^{5-}$. Эти сигналы можно было бы отнести к простым аддуктам, содержащим ацетонитрил и образующимся в процессе масс-спектрометрического эксперимента. Однако в таком случае затруднительно объяснить возникновение третьего сигнала в ЦВА. Более вероятно, что и сигнал в масс-спектре, и сигнал в ЦВА отвечают образованию метилтетразолата в координационной сфере рутения в виде комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{C}-\text{CH}_3)\}]^{5-}$. Есть два пути образования такого гетероцикла: либо замещение молекулы ацетонитрила с образованием азидного комплекса и последующим [3+2] циклоприсоединением свободного ацетонитрила к азиду, либо атака азидом ацетонитрильного лиганда в сфере рутения.

Образование гетероцикла по 1 пути можно связать с большим избытком CH_3CN , который присутствует в системе как растворитель. Поэтому была проведена аналогичная реакция в CH_3NO_2 . В этом случае, помимо наблюдавшихся ранее продуктов $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_3)\}]^{5-}$ и $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{C}-\text{CH}_3)\}]^{5-}$, масс-спектрометрия выявила ещё один продукт в реакционной смеси, сформулированный как диазотный комплекс $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)]^{5-}$, что подтверждается методом КР-спектроскопии (полоса 2135 см^{-1} для N_2 , координированного по η^1 типу) и ^{31}P ЯМР (узкий сигнал без парамагнитного сдвига при $-15,32$ м.д.). В связи с этим, наиболее логичным является предположение о том, что образование метилтетразолата происходит по 2 пути, либо одновременно по двум конкурирующим реакциям.

Исследования методом циклической вольтамперометрии в этом случае (Рисунок 10) показали наличие окислительно-восстановительных пар $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, согласующихся со значениями для азидного и тетразолатного комплексов ($E_{1/2} = 0,55$ В и 1.36 В), исследованных выше. Область 0,6–1,1 В довольно широкая и имеет низкоинтенсивные «плечи» в катодном и анодном токах, что намекает на ещё один процесс. По всей видимости, это

окислительно-восстановительная пара $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ для комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)]^{5-}$ с приблизительным потенциалом полувольты $E_{1/2} = 0,76 \text{ В}$.

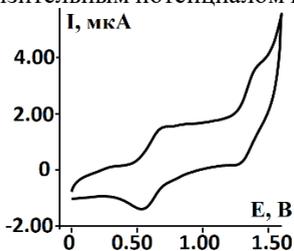


Рисунок 10. ЦВА продуктов реакции, проведённой в CH_3NO_2 . Потенциалы даны относительно насыщенного электрода сравнения Ag/AgCl .

Представленная работа была сфокусирована на разработке методов синтеза новых рутенийсодержащих ПОМ и их тщательной характеристики. Исследование обогатило знания данной области химии не только за счет получения новых ПОМ, но и благодаря исследованию их поведения в водных и органических растворах различными физико-химическими методами, в том числе комбинированными, не использовавшимися ранее в изучении полиоксометаллатных систем. Данный аспект крайне важен для изучения новых ПОМ на современном этапе.

ОСНОВНЫЕ 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 мономещённого 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 $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_5\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$.
- 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.
 - Показано, что фотолит $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]$ 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 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_3)\}]^{5-}$ 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 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)]^{5-}$.
 - 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus:

- Mukhacheva, A. A. Reactions of $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ with pseudotrilacunary $\{\text{XW}_9\text{O}_{33}\}^{9-}$ (X = AsIII, SbIII) anions / A. A. Mukhacheva [et al.] // Dalton Transactions. – 2019. – Vol. 48. – N 42. – P. 15989-15999.
- Mukhacheva, A. A. Coordination capacity of Keggin anions as polytopic ligands: case study of $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ / A. A. Mukhacheva [et al.] // Dalton Transactions. – 2021. – Vol. 50. – N 20. – P. 7078-7084.
- Mukhacheva, A. A. Unusual π - π interactions directed by the $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{W}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_2]^{6-}$ hybrid anion / A. A. Mukhacheva [et al.] // CrystEngComm. – 2021. – Vol. 23. – N 23. – P. 4125-4135.
- Mukhacheva, A. A. Easy Ligand Activation in the Coordination Sphere of Ru inside the $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ Backbone / A. A. Mukhacheva [et al.] // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – N 8. – P. 1859.

Публикации в других научных изданиях:

1. Мухачева, А.А. Синтез и функционализация полиоксокомплексов, содержащих рутений и осмий / А.А. Мухачева // 55-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2017. 17–20 апреля 2017 года. – Новосибирск, 2017. С.106.
2. Mukhacheva, A.A. Synthesis and Functionalization of Ruthenium and Osmium Containing Polyoxometalates / A.A. Mukhacheva // 27th International Chugaev Conference On Coordination Chemistry 4th Conference-School For Young Researchers “Physicochemical Methods In Coordination Chemistry”. 02-06 October 2017. – Nizhny Novgorod, 2017. P.102.
3. Мухачева, А.А. Синтез и функционализация полиоксокомплексов, содержащих рутений и осмий / А.А. Мухачева // IV Школа-конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2017)». 21-26 мая 2017 г. – Новосибирск, 2017. С. 72.
4. Мухачева, А.А. Взаимодействие $[XW_9O_{33}]^{9-}$ (X=Sb(III), As(III)) с Ir(IV), Pt(IV) и $\{Ru(NO)\}^{3+}$ / А.А. Мухачева // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. 07-10 апреля 2020. – Москва, 2020. С. 207.
5. Мухачева, А.А. Новый взгляд на химию рутения в составе полиоксометаллатов / А.А. Мухачева // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. 06–09 апреля 2021 года. – Москва, 2021, С. 47.
6. Mukhacheva, A.A. New stories about polyoxometalates containing ruthenium / A.A. Mukhacheva // XII international conference on chemistry for young scientists “MENDELEEV 2021”. 06-10 September 2021. – Saint-Petersburg, 2021, P. 290.
7. Мухачева, А.А. Новые аспекты химии полиоксометаллатов, содержащих рутений / А.А. Мухачева // XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии. 03-08 октября 2021. – Пос. Ольгинка, 2021, С. 194.
8. Мухачева, А.А. Новые аспекты химии рутенийсодержащих полиоксометаллатов / А.А. Мухачева // Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый 85-летию со дня рождения д.х.н., профессора С. В. Ларионова. 22 декабря 2021 г. – Новосибирск, 2021, С. 16.
9. Мухачева, А.А. Получение гибридных полиоксометаллатов, содержащих металлоорганические фрагменты на основе рутения / А.А. Мухачева // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. 05-08 апреля 2022. – Москва, 2022, С. 45.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает особую благодарность научному руководителю д.х.н. Абрамову Павлу Александровичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов. Автор благодарен Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН, коллегам из ИНХ СО РАН: Б.А. Колесову за проведение исследований комплексов методом КР-спектроскопии, Н.Б. Компанькову за проведение ЯМР-исследований, д.х.н. А.Л. Гушину и к.х.н. В.В. Коковкину за изучение электрохимических свойств, к.х.н. В.В. Волчек за проведение исследований методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС, к.ф.-м.н. Д.Г. Шевеню за проведение ВЭЖХ-ЭСИ-МС, а также к.ф.-м.н. Яньшолу Вадиму Владимировичу (МТЦ СО РАН) за проведение масс-спектрометрических исследований.

Отдельная благодарность выражается коллегам лаборатории синтеза комплексных соединений за всестороннюю помощь и поддержку на всех этапах выполнения работы.

КУЗНЕЦОВА Анна Андреевна

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 22.06.2022.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 116
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН Просп. Акад.
Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090