

# Нанообъекты на основе оксидов металлов: реакционная способность, строительные блоки для полимерных структур и структурное многообразие<sup>†</sup>

**А.Мюллер, С.Рой**

*Билефельдский университет, Химический факультет  
D-33501 Билефельд, а/я 100 131, Германия, факс +49(521)106–6003*

Показано, что на основе оксидов молибдена, используя уникальную «библиотеку» строительных блоков, можно получить (в водном растворе в восстановительных условиях) огромное разнообразие нанообъектов. На примере хорошо известных кольцеобразных (типа  $\{Mo_{176}\}$ ) и сферических (типа  $\{Mo_{132}\}$ ) кластеров, а также их производных показаны достижения в новой областиnanoхимии — в проведении реакций по избранным реакционным центрам хорошо охарактеризованных нанообъектов. Обсуждена структура самого крупного из известных и надежно охарактеризованных кластеров, содержащего 368 атомов молибдена и имеющего лимонообразную форму.

Библиография — 71 ссылка.

## Оглавление

I. Введение	1107
II. Примеры проведения реакций по избранным реакционным центрам	1108
III. Нанообъекты как строительные блоки для синтеза полимерных структур	1110
IV. На пути к новым структурным множествам	1113
V. Заключение	1117

## I. Введение

Направленный синтез многофункциональных соединений и материалов из хорошо известных и легко генерируемых строительных блоков, доступных в базе химических данных (комбинаторной виртуальной «библиотеке»), является одной из наиболее важных задач, стоящих перед современной химией. В частности, предполагается, что путем сборки таких строительных блоков можно получать материалы с заданными электронными свойствами. Так, связыванием оксометаллатных строительных блоков, присутствующих в растворах оксоанионов ранних переходных элементов, можно сформировать огромное число различных соединений.<sup>1–9</sup> Варьируя условия проведения реакций сшивки, можно добиться получения широкого спектра наноразмерных объектов — от комплексов, отличающихся лишь эстетической привлекательностью, до новых функциональных материалов. Таким путем были синтезированы сферический

клusterный анион  $\{Mo_{72}^{VI}Mo_{60}^V O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}\}^{42-}$  (известный также как неорганический суперфуллерен или кеплерат<sup>‡</sup>) и кольцеобразный клusterный анион  $\{Mo_{126}^{VI}Mo_{28}^V O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}\}^{14-}$  (рис. 1); молекулярные магнетики; новые типы супрамолекулярных соединений; мезопористые сетчатые материалы<sup>3–7</sup> и гигантские клustersы, инкапсулированные в оболочку поверхности-активных веществ и растворимые в органических растворителях (такие клustersы могут быть использованы для получения монослоев и пленок Ленгмюра–Блоджетт<sup>10–14</sup>). В настоящем обзоре мы попытались на примере недавно полученных результатов проиллюстрировать достижения нового направления nanoхимии, выдвигая на первый план:

— возможность проведения реакций по избранным реакционным центрам хорошо охарактеризованных нанообъектов,

— возможность связывания нанообъектов в новые супрамолекулярные конструкции, включающие мезопористые сетки;

— возможность получения большого числа новых членов «наносообщества» гигантских клustersов.

Более ранние работы были рассмотрены в обзорах<sup>1–9</sup>.

<sup>†</sup> Посвящается профессору И.И.Моисееву.

<sup>‡</sup> По определению кеплераты — это соединения, имеющие одну центральную точку (барицентр, как занятый, так и незанятый атомом), вокруг которой располагаются одна или более сферических оболочек из атомов, входящих в состав соединения. Эти атомы являются вершинами платоновых тел или (в общем случае) архimedовых тел.

**А.Мюллер.** Профессор, доктор, заведующий кафедрой неорганической химии Билефельдского университета.

Телефон: +49(521)106–6153, e-mail: a.mueller@uni-bielefeld.de

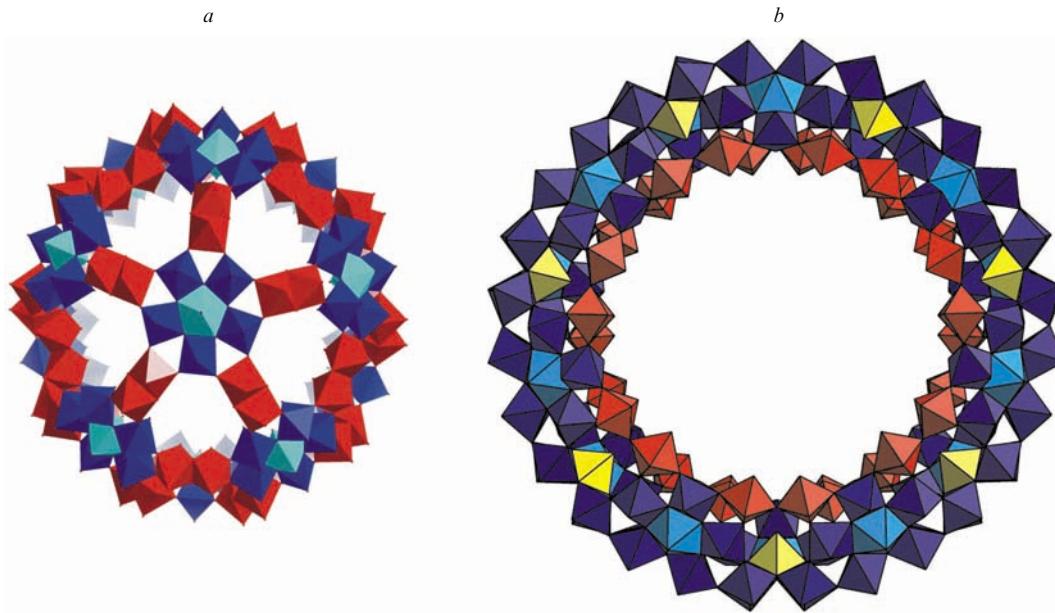
Область научных интересов: химия переходных металлов, супрамолекулярная неорганическая химия, структурная неорганическая химия, бионеорганическая химия.

**С.Рой.** Научный сотрудник той же кафедры.

E-mail: soumyajit.roy@uni-bielefeld.de

Область научных интересов: структурная неорганическая химия.

Дата поступления 12 июля 2002 г.



**Рис. 1.** Сферический  $\{Mo_{132}\}$  (а) и кольцеобразный  $\{Mo_{154}\}$  (б) кластеры в полиэдрическом представлении. В структуре сферического кластера синим цветом обозначены пентагональные фрагменты, а красным — линкеры.

## II. Примеры проведения реакций по избранным реакционным центрам

### 1. Синтез и структура

Возможность осуществления разных химических реакций с участием выбранного реакционного центра одного и того же достоверно охарактеризованного нанообъекта, например металлокластера, открывает важные перспективы для химика, особенно если свойства образующихся в результате реакции соединений отличаются от свойств исходных строительных блоков или у них появляются новые функциональные возможности.<sup>1–17</sup> В качестве примера можно привести простой синтез гигантских сферических  $\{Mo_{132}\}$ <sup>18</sup> (рис. 1,а) и кольцеобразных  $\{Mo_{154}\}$ <sup>19,20</sup> (рис. 1,б) оксомолибдатных кластеров, который открывает перспективы для полученияnanoструктурных объектов, содержащих наноразмерные полости и множество различных функциональных групп. В частности, оказалось возможным внедрить парамагнитные металлоцентры, а именно ионы  $Cu^{2+}$ , в тетраэдрические полости кольцеобразного гигантского кластера типа  $\{Mo_{154}\}$ , сформированные четырьмя атомами кислорода и обладающие соответствующими размерами. Существенно, что данный подход позволяет не только проводить направленный синтез широкого круга соединений внедрения путем изменения граничных условий, таких как pH и температура, и введения субстратов, имеющих средство различным фрагментам, но и дает ключ к пониманию основ процессов самоорганизации, используемых при получении разнообразных полифункциональных материалов. (Интересные процессы самоорганизации описаны в работе Ж.-М.Лена.<sup>21</sup>)

Рассмотрим более подробно синтез гигантского кластера, содержащего ионы меди(II) и полиоксомолибдатные(V/VI) фрагменты.<sup>15</sup> При восстановлении подкисленного водного раствора полиоксомолибдата аммония  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  порошкообразной металлической медью получено черное кристаллическое соединение 1.



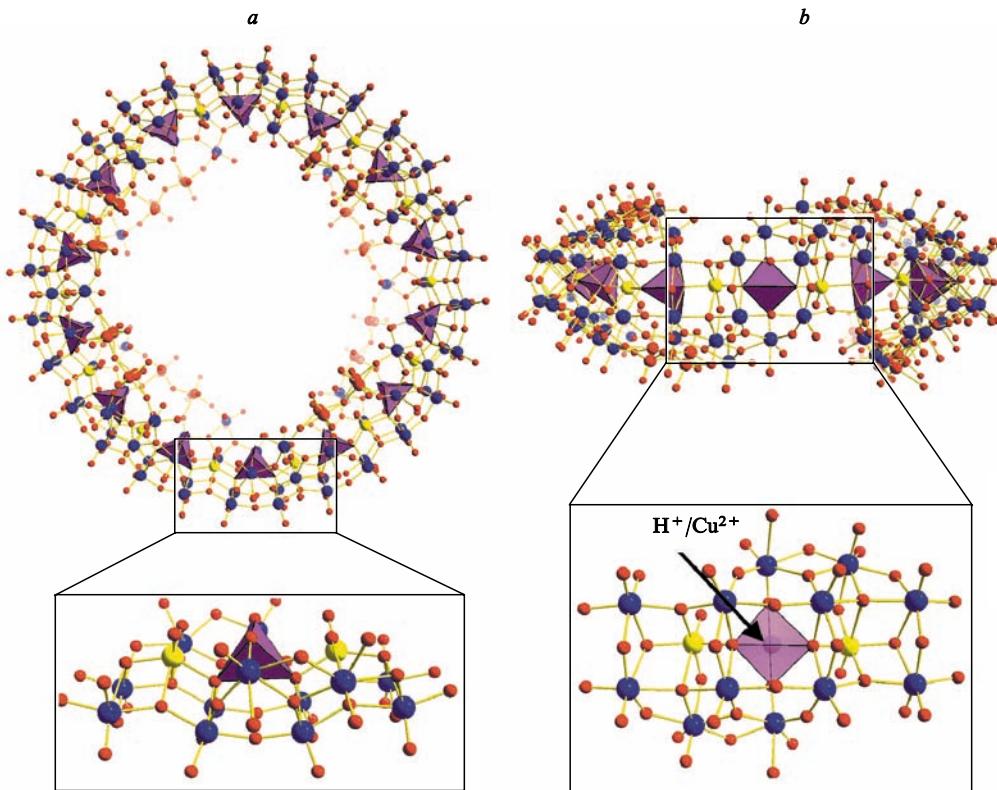
1

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, соединение 1 содержит кластерные анионы  $[\{Mo_8^{V/VI}O_{26}(\mu_3-O)_2X_i\} \cdot (H_2O)_3Mo^{V/VI}]_{14} [Mo_2^{VI}O_5(H_2O)_2]_8]^{26-} (\Sigma X_i = 4H + 5 Cu)$  (**1a**). Анион **1a** является производным упомянутого выше циклического кластерного аниона  $\{Mo_{154}\}$  (**2**), который состоит из четырнадцати звеньев, построенных из восьми-, двух- и моноядерных полизидров ( $\{Mo_{154}\} \equiv \{Mo_8\}_{14} \{Mo_1\}_{14} \{Mo_2\}_{14}$ ).<sup>4–7</sup> Кластерный анион **1a** по сравнению с родственным анионом  $\{Mo_{154}\}$  содержит на шесть строительных блоков  $\{Mo_2\}$  меньше, в результате чего в его полости возникают дефектные области, что приводит к появлению новых интересных свойств.

Соединение 1 содержит пять центров  $Cu^{2+}$  в тетраэдрических полостях пяти из 14 строительных блоков  $\{Mo_8\}$ , образованных четырьмя атомами кислорода (двумя мостиковыми  $\mu_3$ -типа и двумя концевыми). Эти центры распределены по 14 блокам неравномерно; наибольший фактор заселенности — 0.73. Таким образом, пять из 14 протонов во фрагментах  $\{Mo_8\}_{14}$  родственного кластера **2**, связанных с одним из двух  $\mu_3$ -атомов кислорода, формирующих полости, замещаются в анионе **1a** на катионы  $Cu^{2+}$  (рис. 2). При высоких концентрациях ионов  $H^+$  достигается максимальное протонирование, при котором все 14 полостей кластера **1a** заполняются протонами, связанными с  $\mu_3$ -мостиковым атомом кислорода.<sup>5</sup> В присутствии  $HCOONH_4$  из-за более высокого значения pH степень протонирования кластера **1a** ниже. В этом случае происходит внедрение ионов  $Cu^{2+}$  в депротонированные полости блоков  $\{Mo_8\}$  и их локализация при депротонированных  $\mu_3$ -атомах кислорода.

### 2. Электронные спектры и магнитные свойства

Спектры КР ( $\lambda_{ex} = 1064$  нм) и ИК-спектры соединения **1a** практически идентичны спектрам родственного кластера **2**, только в электронном спектре первого из-за наличия центров  $Cu^{2+}$  наблюдаются дополнительная полоса в области  $\sim 520$  нм и голубое смещение высокочастотного перехода межвалентного переноса заряда, локализованного на фрагментах типа  $\{Mo_5^{V/VI}O_6\}$ ,<sup>5</sup> каждый из которых содержит два делокализованных 4d-электрона. Изменение в переносе заряда вызвано координацией  $\mu_3$ -атомов кислорода, принадлежащих фрагментам  $\{Mo_5O_6\}$ , ионами  $Cu^{2+}$ , в результате



**Рис. 2.** Молекулярная структура кластерного аниона **1a** (*a* — вид сверху, *b* — вид сбоку) в кристаллах в атомном представлении. Тетраэдры  $\{O_4(Cu)\}$  даны в полиздрическом представлении. (Рисунок взят из работы <sup>15</sup>.)

которой происходит перераспределение электронной плотности в этом фрагменте.

Спектр ЭПР соединения **1**, измеренный при комнатной температуре, аналогичен спектрам тетраэдрических комплексов меди, содержащих группы  $\{CuX_4\}$ , в частности группы  $\{CuO_4\}$ , что и указывает на наличие центров  $Cu^{2+}(d^9)$  с характерными значениями  $g_x = 2.07$ ,  $g_y = 2.15$  и  $g_z = 2.37$  и константой сверхтонкого взаимодействия  $A_z = 125$  Гц (благодаря ядерному спину  $^{63/65}Cu I = 3/2$ ). Эти значения свидетельствуют о пренебрежимо малых магнитных взаимодействиях  $Cu^{2+} - Cu^{2+}$  (расстояние  $Cu - Cu$  составляет  $\sim 6.2 \text{ \AA}$ ).

Данное наблюдение подтверждается также измерениями магнитной восприимчивости. Найдено, что при высоких температурах кривая  $\chi_{\text{мол}}T$  выходит на плато, где величина  $\chi_{\text{мол}}T$  принимает постоянное значение  $\sim 2.86 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что соответствует примерно шести центрам  $Cu^{2+}$  ( $g = 2.2$ ) на каждую формульную единицу (ошибка в измерении числа атомов Cu может составлять  $\pm 1$ , кроме того, один дополнительный ион  $Cu^{2+}$  может появиться в результате замещения двух  $NH_4^+$ -ионов). Поскольку наблюдаются внутри- и межмолекулярные антиферромагнитные связывающие взаимодействия  $Cu^{2+} - Cu^{2+}$  очень слабы, величина  $\chi_{\text{мол}}T$  начинает уменьшаться только при температурах ниже  $\sim 20$  К. Температурную зависимость магнитной восприимчивости можно описать с помощью уравнения Кюри – Вейсса с очень низкой температурой Вейсса ( $\theta \approx -0.5$  К)<sup>15</sup>

$$\chi = \frac{c}{T - \theta},$$

где  $c$  и  $\theta$  — константы вещества.

### 3. Общие замечания

Модификация исходных гигантских кольцеобразных кластерных систем **2** путем введения парамагнитных ионов  $Cu^{2+}$  при выбранных условиях самоорганизации стала возможной благодаря наличию у этих кластеров подходящих по размеру полостей  $O_4$ -типа, обеспечивающих характерные расстояния  $Cu - O$  ( $2.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ). Сборка таких кластеров из простых моноядерных фрагментов  $\{MO_n\}$ -типа начинается с образования промежуточных строительных блоков (доступных в виртуальной «библиотеке»), из которых через процесс молекулярного распознавания центров  $Cu^{2+}$  (на поверхности или в пространстве между этими строительными блоками) и их отбор (или внедрение) формируются мезоскопические сложно организованные кольцеобразные структуры, содержащие большое число функциональных групп.

Родоначальник ряда — высокосимметричный мезоскопический кластер типа  $\{Mo_{154}\}$  (см. рис. 1), являющийся в данном случае первичной целью процесса самоорганизации, может претерпевать различные превращения при варьировании граничных условий, например, под влиянием среды (в том числе под влиянием ионов  $Cu^{2+}$ ).

Важно понимать, что процессы самоорганизации простых строительных блоков приводят, как правило, к образованию высокосимметричных объектов,<sup>§</sup> таких как кольца.<sup>4,5</sup>

§ Дело в том, что к описанию процесса самоорганизации молекулярных (микроскопических) интермедиатов можно формально(!) применить принцип общей симметрии или принцип симметричного развития квазизолированной системы,<sup>22</sup> однако этот принцип не применим к макроскопическим системам, для которых процесс структурообразования сопровождается разрывом симметрии.<sup>23</sup> Важным аспектом является то, что предпочтительное образование высокосимметричных частиц зачастую обусловлено их кинетической инертностью.

Это согласуется со многими наблюдениями из химии кластеров (см., например, работу<sup>24</sup>).

Следует отметить, что мезоскопические (т.е. гигантские) системы, несмотря на высокую общую симметрию, могут проявлять множественную и высокую реакционную способность благодаря наличию большого числа субструктур с реакционноспособными функциональными группами. Такое представление заслуживает особого внимания, поскольку до недавнего времени было принято считать, что повышение симметрии приводит к понижению числа структурных деталей и реакционной способности. Данное правило действительно справедливо для небольших дискретных объектов и кристаллических систем, обладающих макроскопической гомогенностью и трансляционной независимостью, но не для мезоскопических дискретных молекулярных объектов (в качестве примера можно привести ситуацию со сферическими вирусами, упоминаемую в большинстве книг по биохимии).

Из сказанного выше следует, что оксомолибдатные кольцеобразные кластеры можно рассматривать какnanoструктурные образования, содержащие функциональные группы в точно определенных положениях.<sup>4–7, 20</sup> Это позволяет проводить различные реакции (в том числе каталитические) по точно определенным позициям. К таким реакциям относятся: 1) создание необычных поверхностей внутри полостей за счет введения активируемых лигандов, в том числе амифильных и мультифильных (например, дипротонированных цистeinовых лигандов<sup>¶</sup>);<sup>25</sup> 2) создание различных дефектов внутри полости (например, за счет относительно высоких значений pH) и 3) внедрение металлоцентров (или других фрагментов) в соответствующие полости.

Другой вывод заключается в том, что реакционную способность нанообъектов и распределение электронной плотности в них можно варьировать как путем создания дефектов, так и путем внедрения атомов гетерометаллов с открытыми электронными оболочками. В данном случае о влиянии металлоцентров Cu<sup>2+</sup> на распределение делокализованных электронов внутри фрагментов свидетельствует сдвиг полосы межвалентного переноса заряда от ~750 нм (в спектре родственного аниона {Mo<sub>154</sub>})<sup>5</sup> до ~680 нм (в спектре аниона 1a).<sup>15</sup> Таким образом, изменяя распределение электронной плотности, можно направленно изменять реакционную способность, в том числе каталитическую активность нанообъектов, которые могут выступать в роли селективных окислителей.<sup>26</sup>

### III. Нанообъекты как строительные блоки для синтеза полимерных структур

#### 1. Синтез и структура

Поиск протяженных (полимерных) структур, построенных из связанных между собой наноразмерных стабильных строительных блоков и обладающих заданными электронными и магнитными свойствами, — чрезвычайно важная задача, поскольку на основе таких соединений можно создавать новые типы функционализированных материалов.<sup>27</sup> В связи с этим мы попытались синтезировать максимально большие, хорошо охарактеризованные оксометаллатные наночастицы с уникальными свойствами «хозяев», чтобы в дальнейшем использовать их в качестве строительных блоков. Связывая такие блоки по типу M—O—M или M—O—M', можно

<sup>¶</sup> Следует отметить интересный факт, что мультифильные цистeinовые лиганды, содержащие различные функциональные группы (–NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, –CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, –S—S—), прикрепляются к инертной стенке полости.

получить широкий спектр соединений с различной архитектурой.

Наш подход к синтезу уникальных полимерных композитов основывался на использовании сферических оксометаллатных кластеров кеплератного типа с икосаэдрической симметрией.<sup>4, 5</sup> (Диаметр внутренних полостей в таких кеплератных структурах достаточен для внедрения кластеров типа Кеггин-иона. Соответствующие композиты были получены в ходе простого синтеза.<sup>28</sup>) Связывание больших сферических объектов кеплератного типа ведет к образованию цепочекной структуры. (Аналогичные цепочкиные структуры были получены при связывании фуллеренов.<sup>29–31</sup>)

В качестве примера рассмотрим синтез и строение необычного смешанно-валентного соединения 3, содержащего дискретные кеплератные кластеры типа {Mo<sup>VI</sup>(Mo<sup>VI</sup>)<sub>5</sub>}<sub>12</sub>·{Mo<sub>6</sub><sup>V</sup>Fe<sub>24</sub><sup>III</sup>} (3a).



3

Соединение 3 образуется при добавлении хлорида железа(II) к сильно подкисленному раствору молибдата натрия в концентрированной уксусной кислоте на воздухе. Оно представляет собой черное кристаллическое вещество. При его высушивании на воздухе при комнатной температуре в ходе твердотельной реакции образуется полимерное соединение 4 цепочечного строения.<sup>16</sup>



4

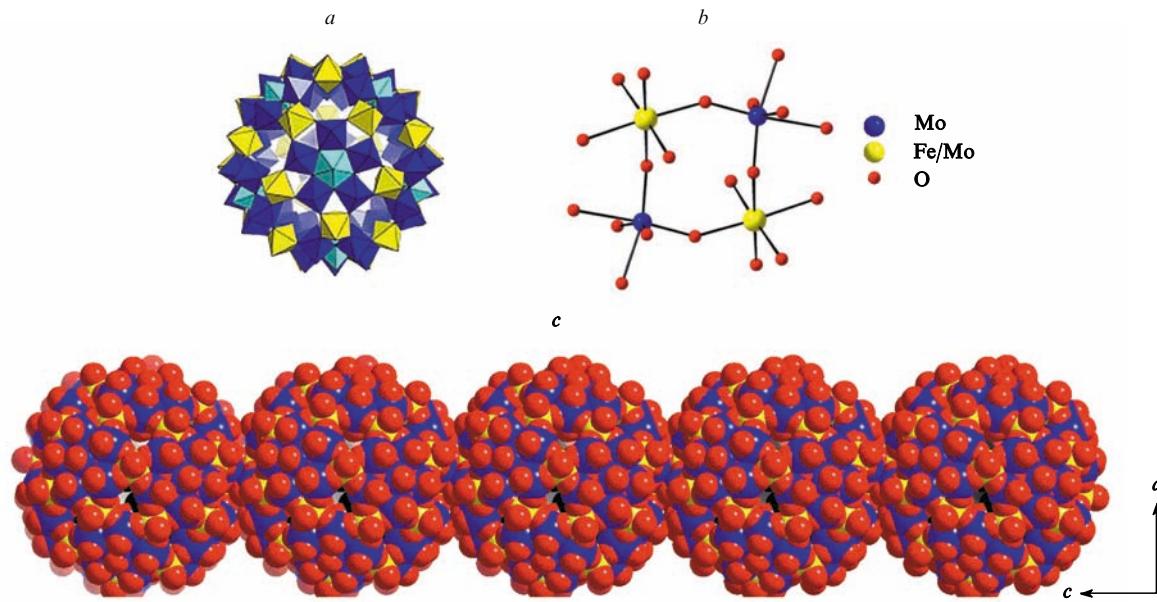
(Смешанно-валентные соединения этого типа обладают замечательными электронными свойствами.<sup>32</sup>)

В ходе формирования кластера 3 происходит окисление ионов Fe<sup>II</sup> до Fe<sup>III</sup>, причем только незначительная часть ионов Fe<sup>II</sup> окисляется в результате восстановления центров Mo<sup>VI</sup>, в то время как большая часть окисляется кислородом воздуха. Однако присутствие ионов Fe<sup>II</sup> необходимо, поскольку проведение синтеза с использованием Fe<sup>III</sup> в качестве исходного реагента в присутствии восстановителя немедленно приводит к образованию некристаллического осадка.

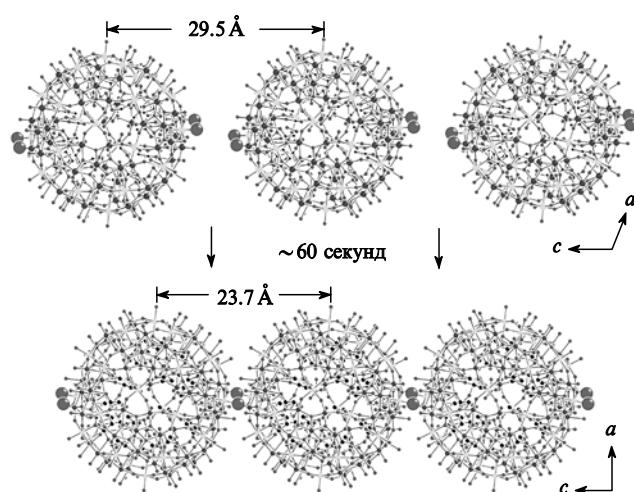
Как сам сферический анионный кластер [{Mo<sup>VI</sup>(Mo<sup>VI</sup>)<sub>5</sub>}<sub>12</sub>{Mo<sub>6</sub><sup>V</sup>Fe<sub>24</sub><sup>III</sup>}](CH<sub>3</sub>COO)<sub>20</sub>O<sub>258</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>84</sub><sup>2-</sup> (3a) (следует отметить, что заряд аниона определяется с некоторой погрешностью), так и построенные на его основе цепи состоят из 12 пентагональных фрагментов типа {Mo<sup>VI</sup>(Mo<sup>VI</sup><sub>5</sub>O<sub>21</sub>)}, содержащих центральную пентагональную бипирамиду {MoO<sub>7</sub>}, связанную через общие ребра с пятью октаэдрами {MoO<sub>6</sub>}. Эти пентагональные фрагменты, объединенные с помощью 24 фрагментов {Fe<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sup>3+</sup> и 6 фрагментов {Mo<sup>VO(H\_2O)</sup>}<sup>3+</sup>, статистически распределены по 30 вершинам икосододекаэдра.<sup>†</sup> Шесть 4d-электронов атомов Mo частично делокализованы по позициям пентагональных строительных групп {Mo(Mo<sub>5</sub>)}. Бидентатные ацетатные лиганды располагаются внутри сферы и координируются одновременно двумя атомами металла — Fe и Mo. Таким образом, они выполняют роль мостиков между центрами Fe и Mo.

В кристаллах 4 икосаэдрические сферические строительные блоки {Mo(Mo)<sub>5</sub>}<sub>12</sub>{Mo<sub>6</sub>Fe<sub>24</sub>} (рис. 3, a) связываются в цепи (рис. 3, 4, схема 1) через группы Mo<sub>A</sub>—O—Fe<sub>B</sub> и

<sup>†</sup> Присутствие октаэдрических групп Fe<sup>III</sup>O<sub>6</sub> было доказано с помощью мессбауэровской спектроскопии. Из-за высокой погрешности аналитических методов, использованных при определении элементного состава, нельзя исключить присутствие фрагментов-связки {Mo<sup>VI</sup>O}<sup>4+</sup> вместо {Mo<sup>VO</sup>}<sup>3+</sup>. Такая замена повлечет за собой изменение числа атомов натрия.



**Рис. 3.** Структура дискретного аниона **3а** в кристалле **3** (*a* — полиэдрическое представление), структура анионной цепи **4а** в кристалле **4** (*c* — объемное атомное представление; красными шариками обозначены позиции атомов Mo), а также область связывания соседних сфер в цепи **4а** (*b* — атомное представление). (Рисунок взят из работы<sup>16</sup>). Длины связей (Å) и валентные углы (град) в области связывания: Mo—O, 1.72–1.78; Fe—O, 1.96–1.98; Mo—O—Fe, 147.0–149.9; O—Mo—O, 101.5; O—Fe—O, 93.2.



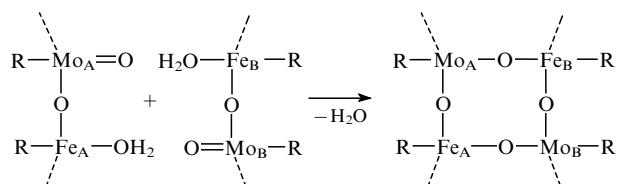
**Рис. 4.** Схема твердофазельной реакции с участием анионных сфер **3а**, протекающей при комнатной температуре и ведущей к образованию цепи **4**. (Рисунок взят из работы<sup>16</sup>).

$\text{Fe}_A-\text{O}-\text{Mo}_B$  (A и B — две соседние сферы). В результате такого связывания образуется практически квадратный фрагмент  $\{\text{Fe}_2\text{Mo}_2\}$  (рис. 3,*b*), в центре которого находится кристаллографический центр инверсии. Интересно, что геометрические параметры цепочек  $\text{Fe}_A-\text{O}-\text{Mo}_A$  (внутри сферы),  $\text{Fe}_A-\text{O}-\text{Mo}_B$  и  $\text{Fe}_B-\text{O}-\text{Mo}_A$  отличаются незначительно ( $\text{Mo}\cdots\text{Fe} \sim 3.6 \text{ \AA}$ ). Как будет показано ниже, это имеет важное значение для магнитных свойств соединения **4**.

Квадратный фрагмент  $\{\text{Fe}_2\text{Mo}_2\}$  в соединении **4** является топологическим эквивалентом циклобутанового фрагмента, образующегося при связывании двух молекул фуллерена  $\{\text{C}_{60}\}_2$ . Последний также содержит две внутренние и две междусферные связи C—C.<sup>29</sup>

При потере кристаллизационной воды соединением **3** происходит сближение анионных сферических кластеров **3а** и их последующая конденсация, сопровождающаяся образованием бесконечных цепей. Связывание осуществляется в результате замещения лигандов  $\text{H}_2\text{O}$  фрагментов  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{3+}$ , принадлежащих сфере А, терминальными группами  $\text{Mo}=\text{O}$  фрагментов  $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}$ , принадлежащих соседней сфере В. Таким образом, группа  $\text{Mo}=\text{O}$  формально выступает в качестве лиганда в соответствии со следующей схемой:

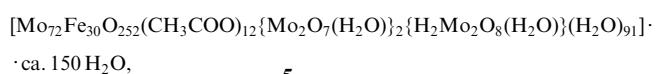
Схема 1



R =  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CH}_3\text{COO}$ .

Движущей силой этой реакции является повышение энтропии за счет удаления молекулы воды.

Твердофазная реакция конденсации  $\text{S}_{\text{N}}$ -типа, протекающая с участием соединения **3**, не идет в случае желтого комплекса **5**



содержащего нейтральный фрагмент типа  $\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}_5^{\text{VI}})\}_{12}\cdot\{\text{Fe}_{30}^{\text{III}}\}^{33,34}$ . Дело в том, что кластер **3** вступает в реакцию  $\text{S}_{\text{N}}$ -типа, инициируемую группой  $\text{Mo}=\text{O}$ , благодаря наличию повышенной электронной плотности на терминальных атомах кислорода этих групп, которая обусловлена присутствием шести частично делокализованных  $4d$ -электронов.

В ходе твердофазной реакции **3** → **4** сохраняется не только кристалличность, но и пространственная группа симметрии  $P2_1/n$ . Сравнение упаковок сферических кластеров **3a** в кристаллических решетках соединений **3** и **4** показало, что расстояния между сферическими фрагментами типа  $\{\text{Mo}(\text{Mo})_5\}_{12}\{\text{Mo}_6\text{Fe}_{24}\}$  в соединении **4** значительно сокращены в направлении кристаллографической оси *c* (см. рис. 4) по сравнению с аналогичными расстояниями в соединении **3**, в результате чего значение параметра *c* решетки в кристалле **4** на 5.7 Å меньше, чем в кристалле **3**.

## 2. Интересный мезоскопический магнетизм

Для объяснения магнетизма у соединения **4** удобно сравнить его с близким по строению соединением **5** (см.<sup>33, 34</sup>) — молекулярным парамагнетиком, имеющим наибольший спин в расчете на 1 молекулу ( $S = 150/2$ ).<sup>35</sup> В обеих системах антиферромагнитные обменные взаимодействия между атомами Fe(III) с  $S = 5/2$ , находящимися в практически неискаженном октаэдрическом окружении, передают группы O—Mo—O.

В случае соединения **5** значение  $\chi_{\text{мол}}T$  возрастает при повышении температуры от 20 до 300 K (рис. 5), и при комнатной температуре приближается к значению, ожидаемому для 30 невзаимодействующих центров с  $S = 5/2$ , а именно к  $131.25 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  (чисто спиновая составляющая при  $g = 2.0$ ). В то же время измеренное при комнатной температуре значение  $\chi_{\text{мол}}T$  для соединения **4** равно  $104.0 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что очень близко к ожидаемому значению для 24 невзаимодействующих центров Fe(III) с  $S = 5/2$ , а именно к  $105.0 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Поскольку в соединении **4**, как и в восстановленном кеплерате типа  $\{\text{Mo}_{102}\}$ ,<sup>36</sup> частично делокализованные  $4d$ -электроны атомов Mo сильно спарены, они не вносят заметного вклада в общий магнитный момент. Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что из 30 позиций, занимаемых в кластере **5** магнитными центрами Fe(III), шесть позиций в соединении **4** заняты (эффективно) немагнитными центрами. Измеренные в диапазоне 20–300 K значения магнитной восприимчивости находятся в хорошем соответствии с рассчитанными по уравнению Кюри–Вейсса вплоть до самых низких температур, однако вычисленные для соединений **4** и **5** температуры Вейсса значительно различаются:  $\theta(\mathbf{4}) = -13 \text{ K}$ ,  $\theta(\mathbf{5}) = -21.6 \text{ K}$ .

Такие значения  $\theta(\mathbf{4})$  и  $\theta(\mathbf{5})$  можно объяснить, принимая во внимание следующую простую модель. Поскольку геометрические параметры соответствующих групп Fe—O—Mo—O—Fe в соединениях **4** и **5**, включая мостиковые фрагменты между сферами, практически идентичны, то взаимодействия между ближайшими соседями Fe…Fe описываются одной и той же обменной константой Гейзенберга  $J$  (см.<sup>37</sup>). Из этого следует, что значение  $\theta$  пропорционально абсолютному числу контактов Fe…Fe между ближайшими соседями в каждой сфере.<sup>‡</sup> Для соединения **4** это значение должно быть ниже, чем для **5**, из-за наличия шести центров, которые не вносят эффективного вклада в парамагнетизм, т.е. являются эффективно немагнитными. Имеющиеся 24 атома Fe, статистически распределенные по 30 вершинам икосододекаэдра, образуют всего 38 контактов Fe…Fe в отличие от 62 контактов в соединении **5** (60 ребер икосододекаэдра и два мостика между соседними сферами цепи). Таким образом, исходя из значения  $\theta(\mathbf{5}) = -21.6 \text{ K}$ , получаем  $\theta(\mathbf{4}) = (38/62)\theta(\mathbf{5}) = -13.2 \text{ K}$ , что находится в точном соответствии с экспериментальным значением.

Интересно сравнить этот случай равномерного распределения немагнитных центров с другими сценариями распределения, такими как, например, расположение всех немаг-

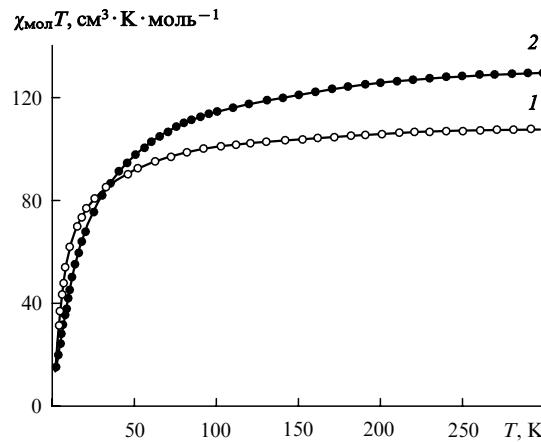


Рис. 5. Сравнение температурных зависимостей  $\chi_{\text{мол}}T$  для соединений **4** (кривая 1) и **5** (кривая 2).

нитных центров в соседних позициях. В этом случае температура Вейсса будет равна  $-18 \text{ K}$ . Таким образом, вычисленное значение  $\theta(\mathbf{4})$  превосходно отвечает равномерному характеру распределения магнитных центров в каждой из индивидуальных сфер (с соотношением числа магнитных позиций к немагнитным 24 : 6). Если среднее соотношение 24 : 6 сохраняется, но в разных сферах отношение магнитных центров к немагнитным различается, то такая ситуация также не будет отвечать найденным параметрам уравнения Кюри–Вейсса.

Следует отметить, что поскольку температура Вейсса отражает ориентацию и распределение немагнитных центров по всем возможным 30 позициям, то, основываясь на ее значении, удается делать структурные выводы, которые не могут быть получены из данных рентгеноструктурного анализа и других аналитических методов.<sup>§</sup>

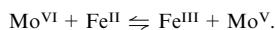
## 3. Общие наблюдения

Рассмотрим некоторые интересные результаты, полученные при изучении полимерных структур. Сферические оксометаллатные кластеры кеплератного типа обладают рядом интересных свойств,<sup>28</sup> в частности, их можно использовать в качестве строительных блоков при создании различных наноматериалов. Связывание таких наноразмерных сферических объектов-капсул в одномерные цепочечные структуры в ходе твердотельной реакции можно рассматривать как тип инженерии кристаллов. Учитывая то обстоятельство, что мы имеем дело со сферическими капсулами типа (Пентагон)<sub>12</sub>(L)<sub>30</sub> (L =  $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$  (см.<sup>33, 34</sup>),  $\{\text{MoO}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$  (см.<sup>36</sup>)), в которых связывающие фрагменты L могут быть постадийно замещены на другие фрагменты, можно надеяться, что следствием такого замещения будет изменение свойств поверхности. Это может быть использовано для различных целей. Например, путем направленного изменения электронной плотности на поверхности кластера **3** (в данном случае за счет увеличения числа  $\{\text{MoO}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$ -групп) можно повысить его нуклеофильность. Это открывает новые возможности для протекания разных типов между-сферных реакций конденсации, так как тип связывания двух сферических частиц зависит от соотношения  $\text{MoO}^{3+}/\text{Fe}^{III}$ .

<sup>‡</sup> Этот результат следует из стандартного выражения для  $\theta$ , полученного для систем с одинаковой обменной константой.

<sup>§</sup> Заметим, что данные рентгеноструктурного анализа не позволяют отличить ситуацию, когда все сферические фрагменты имеют один и тот же состав (как в данном случае), от ситуации, когда сферы имеют разный состав, но среднее соотношение  $\text{Fe}^{III}:\text{Mo}^V$  равно 24 : 6.

Следует отметить, что в полиоксометаллатах атомы Fe и Mo, занимающие октаэдрические позиции, находятся в равновесии<sup>38</sup>



Наличие в составе смешанно-валентных соединений **3** и **4** двух пар  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Mo}^{\text{VI}}$  и  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Mo}^{\text{V}}$ , имеющих очень близкие редокс-потенциалы, делает их особенно интересными. В частности, такой тип электронной структуры может обусловить температурно-зависимый электронный перенос в анионе **4a**. Такой перенос электронов аналогичен делокализации электронов в «гетеропольных синях».<sup>1</sup> Это было подтверждено квантово-химическими расчетами переходов переноса электронов в замещенных (по металлу) полиоксометаллатах, а также данными мёссбауэровской спектроскопии для железозамещенной цериевой соли 12-молибденовофосфорной кислоты, содержащей 0.6 атомов  $\text{Fe}^{\text{II}}$  в качестве противоионов и 0.9 атомов  $\text{Fe}^{\text{II}}$  во фрагменте Кеггина.<sup>39</sup> Мёссбауэровский спектр этого соединения, измеренный при комнатной температуре, отличался от спектра, измеренного при очень низкой (4.2 К) температуре.<sup>39</sup> Аналогичные примеры переноса электронов и их делокализации в смешанно-валентных оксометаллатных кластерах описаны в работе<sup>40</sup>.

Наконец, превращение **3** → **4**, приводящее к полимерной структуре, — это лишь один из многочисленных примеров реакций с участием полиоксометаллатных систем. Можно надеяться, что при дальнейших исследованиях будут найдены и другие интересные реакции.

## IV. На пути к новым структурным множествам

### 1. Общие положения

Эволюция природы, приведшая к возникновению на Земле бесконечного множества макроскопических форм и функционирующих организмов, которые были сформированы в результате взаимодействия их молекулярных предшественников — наноразмерных биомолекул, наводит на мысль об огромном потенциале материальных систем. При этом нельзя не задуматься о том, какие законы Природы управляли процессами образования этого несметного количества разнообразных молекулярных форм.

В настоящее время мы приступили к изучению процессов, протекающих в «системах-хранилищах», содержащих подходящие строительные блоки (в данном случае — полиоксомолибдатные фрагменты), связывание которых может привести к огромному (даже бесконечному) множеству молекулярных форм, в том числе таким, у которых наблюдается разрыв симметрии. Последнее явление особенно важно при переходе к мезоскопическим (наноразмерным) объектам. Для наномира, как такого, не характерны присущие макроскопическим кристаллическим материалам ограничения, накладываемые трансляционной симметрией на разнообразие форм. В отличие от микромира с его малыми молекулами, в наномире существует возможность образования больших молекул, общая симметрия которых отличается от локальной симметрии составляющих их фрагментов. К таким объектам относятся, например, сферические вирусы. На рис. 6 приведено модельное изображение протеиновых субъединиц оболочки вируса ограничения роста томатов в виде икосадельтаэдра.<sup>41,42</sup> Из рисунка видно, что молекула вируса построена из трех квазиэквивалентных фрагментов, содержащих по 60 икосаэдрических субъединиц (протеинов).

Для получения огромного количества разнообразных структур нужно, чтобы выбранные в качестве строительных блоков фрагменты проявляли определенный тип гибкости — это необходимое условие для универсальности связывания



**Рис. 6.** Схематичное изображение икосадельтаэдра ( $T = 3$ ) — модели топологически идентичных протеиновых субъединиц оболочки вируса ограничения роста томатов (Tomato Bushy Stunt Virus (TBSV)). Оранжевые доли упакованы вокруг «некристаллографических» осей пятого порядка икосадельтаэдра, в то время как голубые и зеленые доли чередуются на локальных осах шестого порядка. (Рисунок взят из работы<sup>41</sup>.)

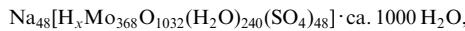
(конечно, не такой, как в случае аминокислот).<sup>¶</sup> Это условие хорошо выполняется для оксомолибдатных фрагментов и их агрегатов. Строительные фрагменты на их основе, присутствующие в потенциальной «динамической библиотеке», в зависимости от слабых изменений соответствующих граничных условий процесса могут приспособливать свои размер и форму друг к другу и облегчать процессы типа «расщепление и связывание».

Очень интересным примером является синтез совершенно необычного гигантского оксомолибдатного нанокластера, обладающего размерами молекулы гемоглобина и содержащего 368 атомов металла и 1880 неводородных атомов. Он был получен в результате связывания 64 фрагментов типа  $\{\text{Mo}_1\}$ , 32 фрагментов типа  $\{\text{Mo}_2\}$  и 40 фрагментов типа  $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}$ . Процесс формирования этого кластера сопровождается разрывом симметрии, хорошо различимым на поверхности кластера. Синтез нанокластера  $\{\text{Mo}_{368}\}$  можно рассматривать как стартовую точку для синтеза ряда других сравнимых по размеру кластеров и осуществления реакций с их участием. Это важный шаг в развитии нанохимии (через разрыв симметрии), молекулярной топологии и науки о поверхностях, включая каталитические и топологические свойства. (В данном случае разрыв симметрии можно рассматривать как переход от поверхностей «положительной» кривизны к «отрицательным», т.е. как разрыв монотонности.)

### 2. Синтез и структура

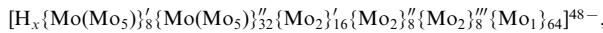
При восстановлении раствора молибдата натрия, подкисленного серной кислотой, дитионитом натрия образуется темно-синее соединение **6**

<sup>¶</sup> Такая универсальность связывания может привести нас, согласно терминологии из лекций Ж.-М.Лена, к категории «многократного проявления молекулярной информации»; это положение подтверждается получением множества гигантских кластеров из соответствующих «библиотек» химических соединений.



6

содержащее гигантский смешанно-валентный кластерный анион **6a** (рис. 7)

**6a**

где  $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}' \equiv \{\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}$ ;  $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}'' \equiv \{\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)\}$ ;  $\{\text{Mo}_2\}' \equiv \{\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2\}$ ;  $\{\text{Mo}_2\}'' \equiv \{\text{Mo}_2(\text{O})_2(\text{O}_{\text{br}})_3(\text{SO}_4)\}$ ;  $\{\text{Mo}_2\}''' \equiv \{\text{Mo}_2(\text{O})_4(\text{O}_{\text{br}})(\text{SO}_4)\}$ ;  $\{\text{Mo}_1\} \equiv \{\text{MoO}(\text{H}_2\text{O})\}$ ;  $x \approx 16$ .

Соединение **6** кристаллизуется в пространственной группе  $I4mm$  и содержит в элементарной ячейке два гигантских лимонообразных кластерных аниона **6a**, имеющих приближенную симметрию  $D_4$  с почти сферическим центральным фрагментом  $\{\text{Mo}_{288}\text{O}_{784}(\text{H}_2\text{O})_{192}(\text{SO}_4)_{32}\}$  (фрагмент **B**) и двумя «шапками»  $\{\text{Mo}_{40}\text{O}_{124}(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{SO}_4)_8\}$  (фрагменты **C**).

Фрагменты **B** и **C** обладают разной локальной симметрией (см. рис. 7,*a*) —  $D_{8d}$  и  $C_{4v}$  соответственно. На рис. 7,*a* видны четкий, хорошо определенный стык и область перегиба, где происходит разрыв симметрии.<sup>43–45</sup> Следует отметить, что связывание фрагментов **B** и **C** с различной локальной симметрией происходит через вершины (область разрыва симметрии), а не через ребра соответствующих полиэдров. Это логично, поскольку в этом случае обеспечивается большая гибкость.

Анион **6a** построен из шести точно определенных строительных блоков —  $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}', \{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}'', \{\text{Mo}_2\}', \{\text{Mo}_2\}''$ ,  $\{\text{Mo}_2\}'''$  и  $\{\text{Mo}_1\}$  (см. рис. 7,*a*), из которых формируется гигантский молекулярный контейнер (ваза) (см. рис. 7,*c,d*) с огромной полостью размером  $d$  (в наиболее широких местах  $d \approx 2.5 \times 4.0$  нм). В этой полости может разместиться огромное число ( $\sim 400$ ) молекул воды (из 1000 молекул кристаллизационной воды, указанных в формуле **6**, 400 молекул располагается внутри полости).

Наличие бидентатных лигандов  $\text{SO}_4^{2-}$  проявляется в колебательных спектрах типичным расщеплением колебательных полос  $v_3(\text{F}_2)$ -типа (1191, 1122, 1060  $\text{cm}^{-1}$ ), а присутствие наряду с центрами  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  также центров  $\text{Mo}^{\text{V}}$  — полосами межвалентного переноса заряда при  $\sim 740$  нм. Как видно из приведенной выше формулы, в анионе **6a** имеются два типа строительных блоков  $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}$ , отличающихся набором лигандов. Тридцать два блока  $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}''$ , содержащих лиганды  $\text{SO}_4^{2-}$ , принадлежат центральному фрагменту **B**, и восемь блоков  $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}'$ , не содержащих эти лиганды, располагаются в «шапках» **C**. Биядерные строительные блоки  $\{\text{Mo}_2\}$  различаются не только набором лигандов, но и типом их координации. Так, у обоих атомов Mo фрагментов  $\{\text{Mo}_2\}'''$ , находящихся на концах обеих «шапок» **C**, имеются два терминальных атома O — ситуация, характерная для остановки роста. Фрагменты  $\{\text{Mo}_1\}$  классического типа —  $\{\text{OMo}^{\text{V}}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$  — ответственны за высокую степень восстановленности аниона **6a** (64 из 112 атомов  $\text{Mo}^{\text{V}}$  принадлежат этим фрагментам). Оставшиеся 48 центров  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -типа равномерно распределены по трем кластерным областям, что вызывает сильную делокализацию  $4d$ -электронов.

Структуру **6a** можно рассматривать как гибрид между кольцеобразным (типа  $\{\text{Mo}_{176}\}$ )<sup>5–7</sup> и сферическими (типа  $\{\text{Mo}_{102}\}$ ) кластерами.<sup>36</sup> В кластере **6a** можно найти как фрагменты  $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}$  и  $\{\text{Mo}_1\}$ , характерные для сферического кластера  $\{\text{Mo}_{102}\}$ , так и фрагменты  $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}$  и  $\{\text{Mo}_2\}$ , характерные для кольцеобразных систем. Гибридный характер соединения **6a** становится очевидным в силу присутствия в нем 24 групп  $\{\text{Mo}_{11}\}$  с симметрией  $C_5$  и 16 групп  $\{\text{Mo}_{10}\}$  с

симметрией  $C_s$ , содержащих на один октаэдр  $\text{MoO}_6$  меньше (рис. 8).<sup>7</sup> Отметим, что в целом две группы содержат 56 октаэдров  $\text{MoO}_6$  (см. рис. 7,*a*). Группы  $\{\text{Mo}_{11}\}$  с симметрией  $C_5$  идентичны таковым в сферических кластерах,<sup>7</sup> а группы  $\{\text{Mo}_{10}\}$  идентичны фрагментам  $\{\text{Mo}_{10}\}$  из блоков  $\{\text{Mo}_{11}\}$  с симметрией  $C_s$  в кольцеобразном кластере.<sup>†</sup>

Высокая степень восстановленности (примерно 112  $\text{Mo}^{\text{V}}$  и 256  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ) соединения **6a**, которая значительно выше, чем степень восстановленности кольцевых систем (например, в кластере  $\{\text{Mo}_{154}\}$  имеются 28 центров  $\text{Mo}^{\text{V}}$  и 126  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ),<sup>5</sup> указывает, что рост гигантских кластеров происходит в условиях восстановления. (Наибольший кластер, полученный в подкисленном растворе молибдата в отсутствие восстановителя, — «весыма маленький» анион типа  $\{\text{Mo}_{36}\}$ .<sup>‡</sup> Он началась расти<sup>5</sup> при добавлении восстановителя.)

Важно также отметить, что высокий отрицательный заряд аниона не только предотвращает его неконтролируемое связывание, но и инициирует протонирование, необходимое для дальнейшего связывания.

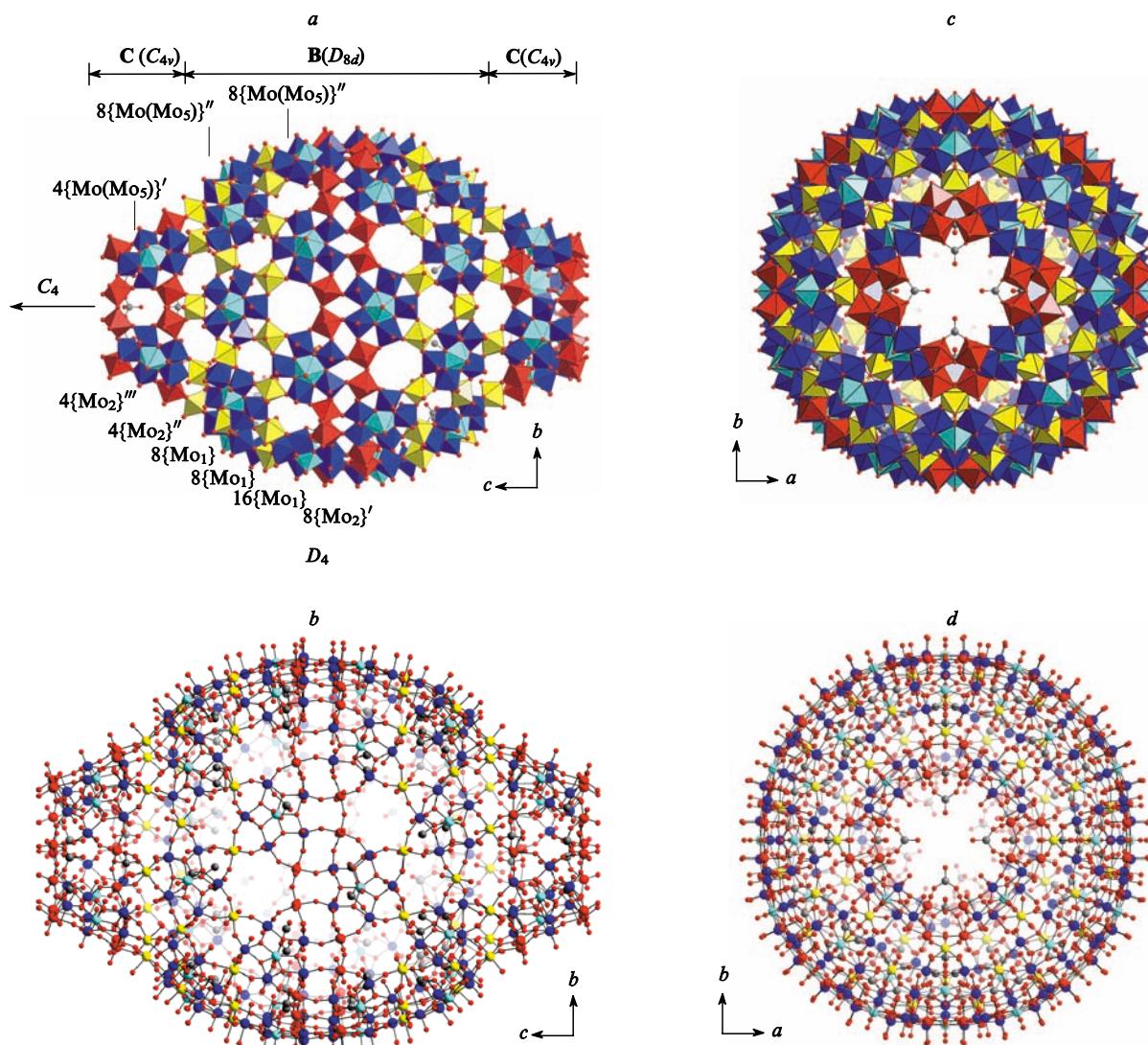
Высокий отрицательный заряд аниона **6a** обеспечивается присутствием лигандов  $\text{SO}_4^{2-}$ , координированных на интермедиатах и конечных кластерах. При наличии в исходных строительных блоках слабо координирующихся лигандов, таких как  $\text{Cl}^-$  или  $\text{ClO}_4^-$  (последние не входят в состав кластера, образующегося при использовании в качестве кислоты  $\text{HClO}_4$  или  $\text{HCl}$  вместо  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), образуются исключительно кольцеобразные оксомолибдатные системы,<sup>5</sup> а не гибридный кластер **6a**. Лишь  $\text{SO}_4^{2-}$  относятся к числу и не слишком сильных, и не слишком слабых координирующихся лигандов, т.е. они являются достаточно прочными и одновременно достаточно гибкими, чтобы обеспечить гибкость координации и, как следствие, возникновение множества различных подходящих строительных блоков.

Средняя степень восстановленности двух «шапок»  $\{\text{Mo}_{40}\}$ -типа кластера **6a** ниже, чем центрального фрагмента **B**. Это согласуется с нашей гипотезой, что в процессе роста систем полиоксометаллатного типа в основном участвуют нуклеофилы, формирующие центральную часть кластера (напоминающую по форме центральный фрагмент **B**) и регулирующие образование электрофильных «шапок», которыми затем этот фрагмент «закрывается» (нуклеофилы и электрофилы в относительном понимании!).

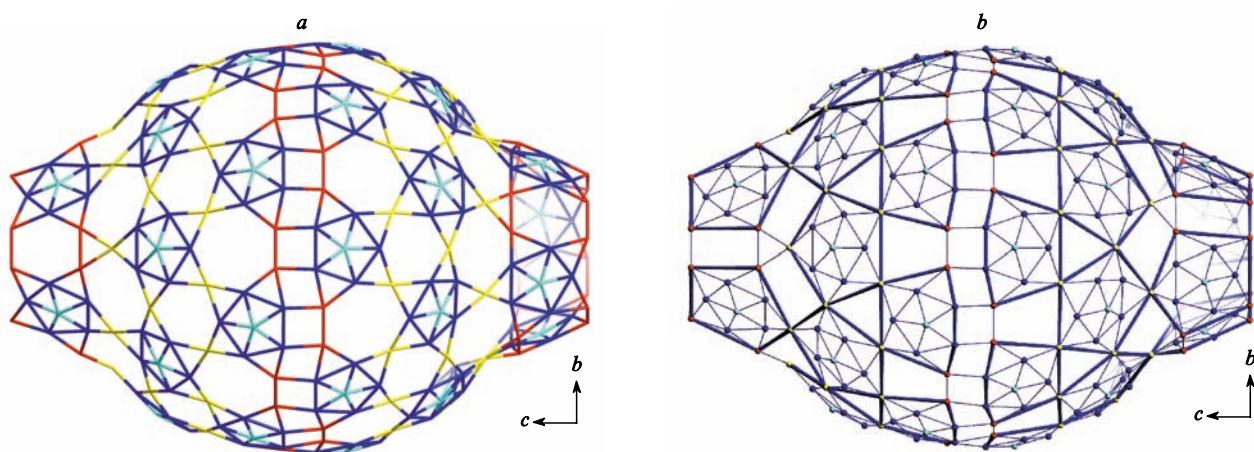
В качестве примеров такого роста можно привести переход от гипотетического сильно отрицательно заряженного Кеггин-иона ( $\text{V}^{\text{IV}}$ ) к устойчивому кластеру, образовавшемуся при связывании Кеггин-иона с шестью дополнительными группами  $\text{VO}^{2+}$  (см.<sup>1,2,47</sup>); от кластера  $\{\text{Mo}_{57}\}$  к расширенному кластеру  $\{\text{Mo}_{63}\}$  (путем связывания  $\{\text{Mo}_{57}\}$  с шестью группами  $\text{MoO}_4^{4-}$  (см.<sup>48</sup>)); от кластерного аниона  $\{\text{Mo}_{176}\}$  к кластерному аниону  $\{\text{Mo}_{248}\}$  (путем связывания  $\{\text{Mo}_{176}\}$  с двумя нейтральными фрагментами  $\{\text{Mo}_{36}\}$ ).<sup>49</sup> Другим примером является синтез необычного несимметричного оксомолибдатного кластера  $\{\text{Mo}_{37}\}$ , образующегося в результате реакции сильно восстановленного фрагмента  $\{\text{Mo}_{12}^{\text{V}}$  (типа ε-Кеггина) с четырьмя электрофильными группами  $\{\text{MoO}_3\}$  и дальнейшего восстановления кластера  $\{\text{Mo}_{16}\}$  в присутствии положительно заряженных фрагментов  $\{\text{Mo}_{11}\}$  и  $\{\text{Mo}_{10}\}$ . Во многих случаях процессы этого типа вызывают уменьшение необычно большого отрицательного заряда интермедиаторов. Во всех описанных примерах центральный фрагмент, вероятно, «управлял» образованием фрагментов типа **C**.

<sup>†</sup> Кластерные частицы сферического ( $n = 12$ ) и кольцеобразного ( $n = 14, 16$ ) типов имеют один и тот же тип стехиометрии  $\{\text{Mo}_{11}\}_n$  и отличаются лишь значением  $n$ . Это было названо нами пифагоровой гармонией.<sup>7</sup>

<sup>‡</sup> Ко времени публикации статьи<sup>46</sup> по строению  $\{\text{Mo}_{36}\}$  этот анион считался самым большим неорганическим анионом (!).



**Рис. 7.** Структура аниона **6а** в кристаллах **6** в полиэдрическом (*a*, *c*) и атомном (*b*, *d*) представлениях перпендикулярно (*a*, *b*) и вдоль оси  $C_4$  (*c*, *d*). Цветом выделены различные строительные блоки и массивы с различной локальной симметрией. Строительные фрагменты:  $\{\text{Mo}_1\}$  — желтые,  $\{\text{Mo}_2\}$  — красные,  $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}$  — синие (с сине-бирюзовыми пентагональными бипирамидами ( $\text{MoO}_7$ )); атомы O — маленькие красные шары, атомы S — серые шары). Одна из шапок повернута относительно другой на  $360/16^\circ$ . Обозначены разные строительные блоки и участки с разной локальной симметрией. (Рисунок взят из работы <sup>17</sup>).



**Рис. 8.** Металлоостров  $\{\text{Mo}_{368}\}$  (**6а**) в решеточном (*a*) и атомном (*b*) представлениях. *a* — цветовые обозначения как на рис. 7,*a*; *b* — строительные блоки  $\{\text{Mo}_{11}\}$  и  $\{\text{Mo}_{10}\}$  выделены жирными линиями. (Рисунок взят из работы <sup>17</sup>).

### 3. Перспективы

Знание структурных особенностей кластера **6а**, вероятно, послужит основой как для синтеза многих других, сопоставимых по размерам систем, так и для развития нового направления вnanoхимии — проведения заданных реакций по строго определенным реакционным центрам точно охарактеризованных нанообъектов с сохранением целостности последних. В качестве примеров таких реакций можно привести получение композитов, например, с оксидом кремния или поверхностно-активными веществами с образованием мицелл, пленок и даже жидких кристаллов.<sup>10–14, 50, 51</sup> О возможности протекания таких реакций свидетельствует синтез упомянутых выше гигантских сферических и кольцевых систем.

Полученные результаты полезны и для катализа, поскольку механизм взаимодействия субстратов с поверхностями гетерогенных катализаторов до сих пор не ясен.<sup>52–55</sup> В случае катализаторов на основе оксидов переходных металлов, таких как MoO<sub>3</sub>, играющих важную роль в процессах селективного окисления,<sup>52–55</sup> огромным шагом вперед было бы рассмотрение поверхностей дискретных и точно определенных оксомолибдатных кластеров (отметим, что большая поверхность кластера **6а** содержит только группы Mo=O и Mo(H<sub>2</sub>O)),<sup>§</sup> используемых при осуществлении модельных реакций. Это помогло бы представить топографию поверхности родственных каталитически активных объемных материалов, которую трудно исследовать экспериментально.<sup>56</sup>

Другим интересным аспектом является возможность осуществления супрамолекулярных реакций внутри полости гигантского молекулярного контейнера **6а** (наибольшего из известных и детально описанного структурно). Такие реакции хорошо изучены для меньших по размеру кластеров сферического типа.<sup>28, 57</sup> Важно отметить, что в этой области nanoхимии/нанотехнологии и инженерии кристаллов<sup>58, 59</sup> используются достоверно описанные объекты, полученные методом от простого к сложному.

Разрыв симметрии,<sup>43–45</sup> наблюдаемый во многих природных процессах (частный случай — процессы нуклеации), носит модельный характер. Разрыв симметрии наблюдается благодаря наличию на поверхности аниона **6а** областей с различной локальной симметрией, а в случае фантомагорических фуллероидов — благодаря наличию перегибов между поверхностями с положительной и отрицательной кривизной. Явление разрыва симметрии, как одно из проявлений антагонистических эффектов, важно для понимания моделей макромира.<sup>60–65</sup> Это явление уже достаточно давно было описано Д'Арси Томпсоном в его известной книге «*On Growth and Form*».<sup>62</sup> Интересный пример разрыва симметрии описан Аддади и Вейнером.<sup>66</sup> Они рассмотрели случай образования асимметричных форм в ходе роста симметричных кристаллических фрагментов. Авторы обратились к известному принципу симметрии Кюри<sup>67</sup> (см. также работы<sup>68, 69</sup>), который в данном случае (т.е. когда один фрагмент **B** вызывает «рост» другого фрагмента **C**) не выполняется полностью. Они считают, что такой процесс является первым шагом на пути к пониманию асимметрии в биологии.

В этой связи представляет интерес расширение круга объектов, состоящих из фрагментов с различной симметрией, таких как **B** и **C**. В частности, такие соединения должны образовываться в диссипативных условиях.

<sup>§</sup> Считается,<sup>53</sup> что за важные процессы селективного окисления с участием оксомолибдатных катализаторов ответственны пентагональные бипирамиды типа {O = MoO<sub>6</sub>}, которые в большом количестве присутствуют в соединении **6а**.

Процесс образования кластера **6а** в консервативных условиях демонстрирует сложность и непредсказуемость на наноуровне, а не на макроуровне, как, например, в случае диссипативных процессов самоорганизации, ведущих к клеткам Бенарада и реакциям типа Белоусова – Жаботинского.<sup>61</sup> Необычность данного нанообъекта состоит в том, что, несмотря на необычные размеры составляющих его фрагментов, в ходе его роста наблюдается разрыв симметрии. Это вызвано различным распределением большого числа отрицательных и положительных вершин, составленных несколькими типами многоугольников (от треугольников до семиугольников) (рис. 9). Сложность структуры кластера **6а** хорошо видна при сравнении его с архимедовыми телами, имеющими лишь один тип граней.

### 4. Комбинаторная топология полиэдрической структуры нанокластеров: применимость к процессам разрыва симметрии

Материал данного раздела призван прежде всего объяснить топологическую природу поверхности **6а**, но он может быть полезен химикам и при конструировании больших (или сравнимых по размеру) моделей, поверхность которых состоит из участков положительной и отрицательной кривизны. Комбинаторный анализ регулярно-квадратной полиэдрической сетки, образованной атомами Mo в соединении **6а** (см. рис. 9, для простоты атомы Mo пентагональных бипирамид не приведены), обнаруживает четкое соответствие между общим распределением сегментов с положительной и отрицательной кривизной (для иллюстративных целей на рис. 10 приведены примеры поверхностей с положительной и отрицательной кривизной) и распределением вершин с положительными и отрицательными комбина-

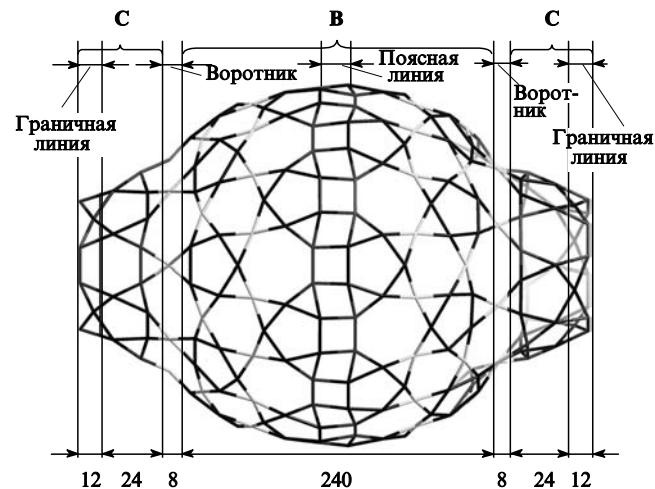
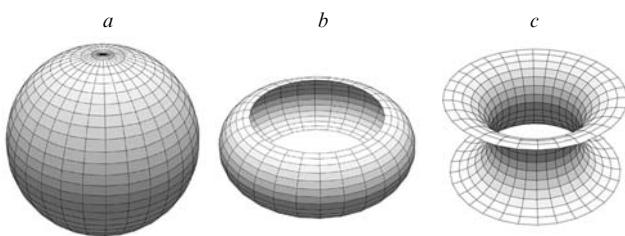


Рис. 9. Регулярно-четырехугольный полиэдр, описывающий поверхность **6а** и состоящий из 328 = (368 – 40) атомов Mo (без атомов Mo пентагональных бипирамид). Полиэдр содержит 240 вершин в центральной части **B**, из которых 64 вершины находятся в «поясной» области (32 вершины — с конфигурацией [3,4,4,5] и 32 вершины — с конфигурацией [3,4,4,7]); по 48 вершин (24 вершины типа [3,5,3,7], 8 вершин типа [3,5,3,6] и 16 вершин типа [3,6,3,7]) — в областях, соседних к «поясу», и по 40 вершин (16, 8 и 16 вершин типа [3,5,3,6], [3,6,3,7] и [3,5,3,7] соответственно) — в двух областях, соседних с двумя «воротниками»; а также по 8 вершин типа [3,7,3,7] — вдоль двух «воротников». Из 40 вершин, находящихся в каждой «шапке», по 8 вершин типа [3,6,3,7], [3,5,3,7] и [3,5,3,6] принадлежат внутренним областям «шапок»; 4 вершины типа [3,5,3] и 8 вершин типа [3,6] — двум граничным линиям. (Рисунок взят из работы<sup>17</sup>).

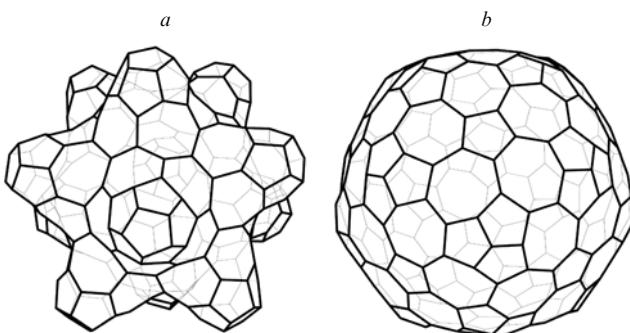


**Рис. 10.** Формы поверхностей с положительной (*a*, *b*) и отрицательной (*c*) кривизной. Сфера и внешняя часть тора (*a*, *b*) — примеры поверхностей с положительной кривизной, седло и внутренняя часть тора (*c*) — примеры поверхностей с отрицательной кривизной.

торными изгибами. Это согласуется со знаменитой теоремой Эйлера (см.<sup>70</sup>), представляющей собой частный случай теоремы Гаусса — Боне.

Действительно, поверхности центрального фрагмента **В** с симметрией  $D_{8d}$  и двух «шапок» **С** с симметрией  $C_{4v}$  имеют положительную кривизну. Фрагменты **В** и **С** связаны двумя узкими «воротниками» (изображены в виде углублений), которые представляют собой два кольцеобразных поверхностных компонента большой отрицательной кривизны, что свидетельствует о разрыве симметрии. Еще две поверхности отрицательной кривизны «спрятаны» в зигзаге двух круговых граничных линий (см. рис. 9). Очевидно, что их выпрямление в кольца создало бы формы, каждая из которых напоминала бы форму горла, т.е. половину внутренней (с отрицательной кривизной) части тора (см. рис. 10).

Важность пятиугольных и семиугольных граней в построении фантасмагорических фуллероидов хорошо видна из рис. 11. Любой фуллероид с икосаэдрической симметрией, состоящий только из пятиугольников и семиугольников, содержит ровно  $12 + 60N$  пятиугольников и  $60N$  семиугольников для любого положительного целого  $N$ . Существуют два фуллероида с  $N = 1$ . В одном из них 72 пятиугольника группируются в 12 наборов по 6 пятиугольников (см. рис. 11,*a*). Каждый набор образует выступы с сильной положительной кривизной, уравновешенные сеткой из каналов с отрицательной кривизной, построенной из 60 семиугольников, что приводит к общей положительной кривизне. Другой фуллероид состоит из 12 изолированных пятиугольников и из 20 наборов по три пятиугольника в каждом (см. рис. 11,*b*), также соединенных сеткой каналов с отрицательной кривизной, построенной из семиугольников. Однако этот фуллероид имеет более гладкую поверхность, поскольку в данном случае баланс отрицательной и положительной



**Рис. 11.** Структуры двух фантасмагорических фуллероидов Фаулера (см. работу<sup>17</sup> и ссылки в ней).

кривизны лучше. Структуры двух фантасмагорических фуллероидов, приведенных на рис. 11, демонстрируют, как области с сильно положительной кривизной могут переплетаться с областями с отрицательной кривизной и образовывать поверхности умеренной положительной кривизны.

## V. Заключение

Использование кластерных строительных блоков, присутствующих в растворах поликсометаллатов, и связывание их (например, блоков пентагонального типа  $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}$ ) с помощью различных типов связывающих групп или paramagnитных центров (с открытыми электронными оболочками) открывает новые перспективы передnano- и супрамолекулярной химией, магнетохимией и химией твердого тела.

«Играя» с пятиугольниками, можно не только получить ряд гигантских сферических, квазисферических и кольцеобразных кластеров, но и понять некоторые аспекты физики твердого тела (см. квазикристаллы).

Перспективным является заполнение полостей и пор нанообъектов (таких как сферический кластер  $\{\text{Mo}_{132}\}$ , существующий как «частично» открытая система лакунарного типа) различными «гостями»; а также помещение различных молекул внутрь полостей кольцеобразных кластеров. Такого рода процессы должны приводить к изменению реакционной способности внедряемых молекул.

Проведение контролируемых реакций по точно определенным позициям достоверно описанных нанообъектов открывает новую область в нанохимии — инженерию кристаллов. Описанные нами нанообъекты могут быть использованы в качестве строительных блоков для конструирования протяженных структур. Эта область открывает новые перспективы для химии твердого тела, которая, таким образом, становится определенной и точной вплоть до атомного уровня.

Таким образом, можно видеть, что химия поликсометаллатов прошла долгий и успешный путь, начиная с 1956 г., когда был опубликован обзор Йонассена и Киршнера,<sup>71</sup> в котором авторы ссылались на важнейшие предшествующие исследования Розенхайма, Вернера, Пфайфера, Полинга и Кеггина.

Авторы выражают признательность профессору М.Любану и доктору П.Кёгерлеру (Университет штата Айова, США), а также доктору Х.Бёгге (Билефельдский университет, Германия) за сотрудничество. Авторы благодарят Немецкий фонд научных исследований (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Фонд химической промышленности (Fonds der Chemischen Industrie) и Европейскую Комиссию (European Commission) за финансовую поддержку. С.Рой благодарит Билефельдский университет (Graduiertenkolleg «Strukturbildungsprozesse») за сотрудничество и финансовую поддержку.

## Литература

1. M.T.Pope, A.Müller. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **30**, 34 (1991)
2. A.Müller, H.Reuter, S.Dillinger. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **34**, 2328 (1995)
3. A.Müller, F.Peters, M.T.Pope, D.Gatteschi. *Chem. Rev.*, **98**, 239 (1998)
4. A.Müller, P.Kögerler, C.Kuhlmann. *Chem. Commun.*, 1347 (1999)
5. A.Müller, C.Serain. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 2 (2000)
6. L.Cronin, P.Kögerler, A.Müller. *J. Solid State Chem.*, **152**, 57 (2000)
7. A.Müller, P.Kögerler, H.Bögge. *Struct. Bonding (Berlin)*, **96**, 203 (2000)
8. A.Müller, P.Kögerler, A.Dress. *Coord. Chem. Rev.*, **222**, 193 (2001)

9. O.Delgado, A.Dress, A.Müller. In *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications.* (Eds M.T.Pope, A.Müller). Kluwer Academic, Dordrecht, 2001. P. 69
10. D.G.Kurth, P.Lehmann, D.Volkmer, H.Cölfen, M.J.Koop, A.Müller, A.Du Chesne. *Chem. Eur. J.*, **6**, 385 (2000)
11. D.Volkmer, A.Du Chesne, D.G.Kurth, H.Schnablegger, P.Lehmann, M.J.Koop, A.Müller. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1995 (2000)
12. D.G.Kurth, D.Volkmer, M.Ruttorf, B.Richter, A.Müller. *Chem. Mater.*, **12**, 2829 (2000)
13. D.G.Kurth, P.Lehmann, D.Volkmer, A.Müller, D.Schwahn. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3989 (2000)
14. F.Caruso, D.G.Kurth, D.Volkmer, M.J.Koop, A.Müller. *Langmuir*, **14**, 3462 (1998)
15. A.Müller, E.Krickemeyer, H.Bögge, M.Schmidtmann, P.Kögerler, C.Rosu, E.Beckmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 4034 (2001)
16. A.Müller, S.K.Das, M.O.Talismanova, H.Bögge, P.Kögerler, M.Schmidtmann, S.S.Talismanov, M.Luban, E.Krickemeyer. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 579 (2002)
17. A.Müller, E.Beckmann, H.Bögge, M.Schmidtmann, A.Dress. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1162 (2002)
18. A.Müller, E.Krickemeyer, H.Bögge, M.Schmidtmann, F.Peters. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3359 (1998)
19. A.Müller, E.Krickemeyer, J.Meyer, H.Bögge, F.Peters, W.Plass, E.Diemann, S.Dillinger, F.Nonnenbruch, M.Randerath, C.Menke. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **34**, 2122 (1995)
20. A.Müller, S.K.Das, E.Krickemeyer, C.Kuhlmann. *Inorg. Synth.*, **34** (2002) (in the press)
21. J.-M.Lehn. In *Chemistry for the 21st Century.* (Eds E.Keinan, I.Schechter). Wiley-VCH, Weinheim, 2001. P. 1
22. J.Rosen. In *Symmetry in Science: An Introduction to the General Theory.* Springer, New York, 1995
23. H.Genz. *Symmetrie: Bauplan der Natur.* Piper, München, 1987
24. A.Müller, S.K.Das, H.Bögge, M.Schmidtmann, A.Botar, A.Patrut. *Chem. Commun.*, 657 (2001)
25. A.Müller, S.K.Das, C.Kuhlmann, H.Bögge, M.Schmidtmann, E.Diemann, E.Krickemeyer, J.Hormes, H.Modrow, M.Schindler. *Chem. Commun.*, 655 (2001)
26. A.Bielanski, A.Malecka-Lubanska, J.Pozniczek, A.Müller, E.Krickemeyer, E.Diemann. *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.*, **49**, 85 (2001)
27. A.K.Cheetham, G.Färey, T.Loiseau. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3268 (1999)
28. A.Müller, S.K.Das, P.Kögerler, H.Bögge, M.Schmidtmann, A.X.Trautwein, V.Schünemann, E.Krickemeyer, W.Preetz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3413 (2000)
29. A.V.Soldatov, G.Roth, A.Dzyabchenko, D.Johnels, S.Lebedkin, C.Meingast, B.Sundqvist, M.Haluska, H.Kuzmany. *Science*, **293**, 680 (2001)
30. H.Brumm, E.Peters, M.Jansen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2069 (2001)
31. G.-W.Wang, K.Komatsu, Y.Murato, M.Shiro. *Nature (London)*, **387**, 583 (1997)
32. *Low Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides.* (Ed. C.Schlenker). Kluwer Academic, Dordrecht, 1984
33. A.Müller, S.Sarkar, S.Q.N.Shah, H.Bögge, M.Schmidtmann, Sh.Sarkar, P.Kögerler, B.Hauptfleisch, A.X.Trautwein, V.Schünemann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3238 (1999)
34. A.Müller, S.K.Das, E.Krickemeyer, P.Kögerler, H.Bögge, M.Schmidtmann. *Solid State Sci.*, **2**, 847 (2000)
35. A.Müller, M.Luban, C.Schröder, R.Modler, P.Kögerler, M.Axenovich, J.Schnack, P.Canfield, S.Bud'ko, N.Harrison. *ChemPhysChem*, **2**, 517 (2001)
36. A.Müller, S.Q.N.Shah, H.Bögge, M.Schmidtmann, P.Kögerler, B.Hauptfleisch, S.Leiding, K.Wittler. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1614 (2000)
37. N.W.Ashcroft, N.D.Mermin. *Solid State Physics.* Saunders College, Philadelphia, 1976
38. J.B.Goodenough. In *Chemical Uses of Molybdenum.* (*Proceedings of the 4th International Conference on Molybdenum*). (Eds H.F.Barry, P.C.H.Mitchel), CLIMAX Molybdenum Co., 1982. P. 1
39. S.A.Borshch, H.Duclusaud. In *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications.* (Eds M.T.Pope, A.Müller). Kluwer Academic, Dordrecht, 2001. P. 135
40. H.So, M.T.Pope. In *Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology.* (Eds A.Müller, H.Ratajczak, W.Junge, E.Diemann). Elsevier, Amsterdam, 1992. P. 71
41. D.Voet, J.G.Voet. In *Biochemistry.* (2nd Edition). Wiley, New York, 1995. P. 1082
42. A.Müller, E.Beckmann, H.Bögge, M.Schmidtmann, A.Dress. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1162 (2002)
43. H.Genz. *Symmetrie und Symmetriebrechung in der Physik.* Vieweg, Braunschweig, 1991
44. H.Haken. *Synergetics.* (3rd Edition). Springer, Berlin, 1983
45. K.Mainzer. *Thinking in Complexity (3rd Edition).* Springer, Berlin, 1997
46. K.-H.Tytko, B.Schönfeld, B.Buss, O.Glemser. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **12**, 330 (1973)
47. A.Müller, R.Sessoli, E.Krickemeyer, H.Bögge, J.Meyer, D.Gatteschi, L.Pardi, J.Westphal, K.Hovemeier, R.Rohlfing, J.Döring, F.Hellweg, C.Beugholt, M.Schmidtmann. *Inorg. Chem.*, **36**, 5239 (1997)
48. A.Müller, J.Meyer, E.Krickemeyer, C.Beugholt, H.Bögge, F.Peters, M.Schmidtmann, P.Kögerler, M.J.Koop. *Chem. Eur. J.*, **4**, 1000 (1998)
49. A.Müller, S.Q.N.Shah, H.Bögge, M.Schmidtmann. *Nature (London)*, **397**, 48 (1999)
50. S.Polarz, B.Smarsly, C.Göltner, M.Antonietti. *Adv. Mater.*, **12**, 1503 (2000)
51. S.Polarz, B.Smarsly, M.Antonietti. *ChemPhysChem*, **2**, 457 (2001)
52. A.Müller, R.Maiti, M.Schmidtmann, H.Bögge, S.K.Das, W.Zhang. *Chem. Commun.*, 2126 (2001)
53. G.Mestl, C.Linsmeier, R.Gottschall, M.Dieterle, J.Find, D.Hericin, J.Jäger, Y.Uchida, R.Schlögl. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **162**, 455 (2000)
54. J.Haber, L.Lalik. *Catal. Today*, **33C**, 119 (1997)
55. J.Haber. In *Molecular Mechanism of Heterogeneous Oxidation — Organic and Solid State Chemists Views in Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 110.* (Eds B.Delmon, Y.T.Yates). Elsevier, Amsterdam, 1997. P. 1
56. V.E.Henrich, P.A.Cox. *The Surface Science of Metal Oxides.* Cambridge University Press, Cambridge, 1994
57. *Editor's Choice, Highlights of the Recent Literature.* (Ed. S.Hurtley), *Science*, **290**, 411 (2000)
58. *Nanotechnology: Research and Perspectives.* (Eds B.C.Crandall, J.Lewis). MIT Press, Cambridge, 1992
59. J.Simon, P.Bassoul. *Design of Molecular Materials: Supramolecular Engineering.* Wiley, Chichester, 2000
60. E.Ben-Jacobs, H.Levine. *Nature (London)*, **409**, 985 (2001)
61. H.Haken, A.Wunderlin. *Die Selbststrukturierung der Materie: Synergetik in der unbelebten Welt.* Vieweg, Braunschweig, 1991
62. D'Arcy Thompson. *On Growth and Form.* Cambridge University Press, Cambridge, 1961 (Canto Edition, 1997)
63. A.M.Turing. *Philos. Trans. R. Soc. London B*, **237**, 37 (1952)
64. *From Simplicity to Complexity, Part II: Information—Interaction—Emergence.* (Eds K.Mainzer, A.Müller, W.G.Saltzer). Vieweg, Braunschweig, 1998
65. P.Ball. *The Self-Made Tapestry: Pattern Formation in Nature.* Oxford University Press, Oxford, 1999
66. L.Addadi, S.Weiner. *Nature (London)*, **411**, 753 (2001)
67. P.Curie. *J. Phys. (Paris)*, **3**, 393 (1894)
68. I.Hargittai, M.Hargittai. In *Our Own Image: Personal Symmetry in Discovery.* Kluwer Academic, New York, 2000. P. 216
69. I.Hargittai, M.Hargittai. *Symmetry through the Eyes of a Chemist.* VCH, Weinheim, 1986
70. H.S.M.Coxeter. In *Introduction to Geometry.* Wiley, New York, 1989. P. 152
71. H.B.Jonassen, S.Kirschner. In *The Chemistry of the Coordination Compounds.* (Eds J.C.Bailar Jr., D.H.Busch). Reinhold, New York, 1956

## METAL-OXIDE BASED NANOOBJECTS: REACTIVITY, BUILDING BLOCKS FOR POLYMERIC STRUCTURES AND STRUCTURAL VARIETY

A.Müller, S.Roy

Department of Chemistry, Bielefeld University  
PO Box 100131, D-33501 Bielefeld, Germany, Fax +49(521)106-6003

From the unique library of molybdenum-oxide based building blocks/fragments under reducing conditions in aqueous solution a huge variety of nanoobjects, allowing specific reactions at well-defined positions, can be generated. This enables us to perform a new type of nanochemistry. Examples include the well-known molecular big-wheel of the type {Mo<sub>176</sub>} and big-ball of the type {Mo<sub>132</sub>} including their derivatives which are considered here. In addition, the by far largest structurally well-characterised cluster having 368 molybdenum atoms with the shape of a lemon is outlined and discussed.

Bibliography — 71 references.

Received 12th July 2002