

Химическое конструирование гомо- и гетероядерных полиоксомолибдатных кластеров[†]

С.С.Талисманов, И.Л.Еременко

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 954–1279*

Обобщены литературные данные о химии основных типов больших гомо- и гетероядерных полиоксомолибдатных кластеров, опубликованные за последние 10 лет.
Библиография — 95 ссылок.

Оглавление

I. Введение	627
II. Основные принципы формирования полиоксометаллатных кластеров	627
III. Формирование кластерных анионов, содержащих фрагменты {Mo ₁₇ }	629
IV. Взаимопревращения некоторых полиоксомолибдатов в органических растворителях	631
V. Молибденовые сини	631
VI. Сферические системы (кеплераты)	635
VII. Сферические гигантские кластеры как строительные блоки в химическом конструировании	638
VIII. Полиоксомолибдатные кластеры как нанорецепторы	640

I. Введение

Полиоксометаллатные соединения d-элементов V и VI групп Периодической системы привлекают пристальное внимание исследователей на протяжении многих лет.¹ Интерес к этим веществам связан в первую очередь с возможностью использования их в качестве эффективных катализаторов, биологически активных соединений или новых аналитических реагентов.^{1,2} Полиоксометаллатные комплексы зачастую образуют уникальные супрамолекулярные ансамбли, обладающие необычными магнитными или спектральными характеристиками. Для получения таких систем и их практического применения прежде всего необходимы надежные и эффективные способы синтеза полиоксометаллатов. При этом очень важно найти подходы к химическому конструированию кластеров, содержащих металлоцентры с открытыми электронными оболочками,^{3–7} поскольку именно в случае подобных систем следует ожидать образования структур, обладающих необычными электронными характеристиками.⁸ Высказано предположение, что такие полиоксометаллаты являются представителями нового класса неоргани-

ческих соединений, химической активностью которых можно направленно управлять. Это обусловлено удивительно высокой реакционной способностью таких веществ по отношению к различным реагентам из-за наличия в их молекулах металлоцентров разной электронной природы.^{1,9}

На основе некоторых (гигантских) полиоксомолибдатных кластеров можно осуществлять дизайн и направленное конструирование материалов с желаемыми свойствами.¹⁰ Так, некоторые полиоксометаллаты могут быть использованы для моделирования полупроводниковых оксидов n-типа.¹ Вместе с тем обнаруженная способность гигантских полиоксомолибдатных кольцеобразных кластеров, содержащих наноразмерные полости, к связыванию друг с другом открывает перспективы для конструирования необычных полимерных материалов.¹¹ Возможность введения в состав полиоксометаллатов различных магнитноактивных центров делает соединения этого класса перспективными для получения на их основе молекулярных магнетиков — магнитных материалов нового поколения. Все перечисленные выше факты стимулируют исследования в данной области, однако одной из основных проблем по-прежнему остается направленный синтез полиядерных соединений с заданной структурой и выявление корреляций типа «структура – свойства».

II. Основные принципы формирования полиоксометаллатных кластеров

В современной неорганической химии значительная часть объектов исследований представляет собой большие структурированные системы. При анализе путей их формирования обычно используется достаточно универсальная и хорошо зарекомендовавшая себя стратегия: объект разбивают (по крайней мере гипотетически) на элементарные фрагменты —

С.С.Талисманов. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН.
e-mail: stal@igic.ras.ru
Область научных интересов: химия кластеров, супрамолекулярная химия, ЯМР.
И.Л.Еременко. Член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией координационных соединений платиновых металлов того же института. Телефон: (095)952–2112, 955–4835,
e-mail: ilerem@igic.ras.ru
Область научных интересов: металлоорганическая химия, химия кластеров, координационная химия, структурная химия, магнетохимия.

Дата поступления 9 января 2003 г.

[†] Посвящается профессору Ахиму Мюллеру, внесшему выдающийся вклад в развитие неорганической химии, в связи с 65-летием.

строительные блоки (полигоны, полиэдры, агрегаты из таких и т.п.), после чего определяют и изучают правила их взаимодействия и связывания друг с другом.¹² Подобная стратегия использована в настоящем обзоре при рассмотрении больших полиоксометаллатных кластеров.

Во многих областях синтетической химии и в особенности в химии полиоксометаллатов важна возможность связывания элементарных строительных блоков и их производных различными способами. Это позволяет синтезировать множество разнообразных соединений, в том числе обладающих наноразмерными характеристиками. С этой точки зрения интересны анионные частицы, имеющие строительные блоки типа $\{MO_x\}$, где М — d-элементы в высоких степенях окисления.^{1, 2, 9}

В природе сложные молекулы в основном образуются поэтапно: либо в условиях генетического контроля, либо в процессах самоорганизации в диссипативных условиях, далеких от равновесия. Для синтеза подобных сложных соединений обычно применяют последовательность нескольких реакций, зачастую очень длительных, в ходе которых манипулируют функциональными группами и создают ковалентные связи одну за другой. Современные знания в области химии полиоксометаллатов позволяют использовать процессы самоорганизации, в которых фрагменты, образованные из самых простых исходных соединений, могут связываться в различные мезоскопические структуры (с линейными размерами в несколько десятков ангстрем и более) и в дальнейшем формировать макроскопические вещества с сетчатыми структурами.^{13, 14}

Несмотря на то что структурный принцип сборки полиоксованадатов, -молибдатов и -вольфраматов один и тот же: все структуры сформированы так, что каждый атом металла образует координационный полиэдр $\{MO_x\}$ в основном за счет π -связывания М—О и такие полиэдры в свою очередь образуют вершины структурных поверхностей,¹² — при более детальном рассмотрении этих уникальных объектов обнаруживаются серьезные различия в зависимости от атомов металла, входящих в их состав.

В отличие от ванадатов и молибдатов, структуры практически всех очень больших полиоксвольфраматных анионов могут быть представлены как образования, состоящие из субъединиц на основе дефектных (лакунарных) фрагментов Кеггин-иона (содержащих группировки типа $\{W_3^{VI}O_{13}\}$) или его изомеров. Это, в принципе, можно объяснить высокой стабильностью подобных фрагментов, по-видимому, обусловленной наличием очень слабых (но не пренебрежимо малых) взаимодействий W—W в треугольниках $\{W_3\}$.¹ Важной особенностью полиоксованадатов является существование различных базовых типов полиэдров: $\{VO_4\}$, $\{VO_5\}$, $\{VO_6\}$. При этом пирамидальные фрагменты $\{O=VO_4\}$ проявляют тенденцию к формированию кластерных оболочек, топологически сходных с фуллеренами или со слоями V_2O_5 (см.^{13, 14}).

Большинство очень больших смешанно-валентных молибдатов могут быть представлены как образования, состоящие из одних и тех же или сходных фрагментов — строительных блоков $\{Mo_8\}$, $\{Mo_{17}\}$, которые могут связываться различными путями непосредственно друг с другом или через какие-либо координирующие центры. Обнаружено множество процессов роста, подчиняющихся этим правилам и приводящих к формированию гигантских кольцеобразных, сферических и других систем, содержащих 102, 132, 154, 176 и даже 368 атомов молибдена.¹⁵ Классический фрагмент $\{Mo_3O_{13}\}$ играет существенно меньшую роль и имеет заметно меньшую склонность к участию в последующей сборке кластера (по крайней мере в отношении восстановленных систем) по сравнению с аналогичными вольфраматами.

Поскольку химическое поведение полиоксометаллатов разных элементов весьма различается, минимальное число атомов металла, при котором кластер можно считать большим, для ванадатов, молибдатов и вольфраматов неодинаково (для $V_n n \geq 19$, для $Mo_n n \geq 24$, для $W_n n \geq 20$).¹²

В связи с этим возникает важный вопрос: можно ли синтезировать еще более крупные молекулярные конструкции, например кластеры мезоскопических размеров? Нужно понимать, что реальные процессы включают в себя связывание очень большого числа базовых фрагментов. Впечатляющим примером этого может служить процесс самоорганизации вируса табачной мозаики, состоящего из большого набора преорганизованных фрагментов (см. раздел VI.1).¹⁶

Для формирования гигантских систем полезной стратегией, безусловно, является создание в растворе достаточно крупных интермедиатов, легко связываемых в процессах самоорганизации, в том числе и через различные катионные металлоцентры.^{1, 12, 17} Действительно, квази-преорганизованные строительные блоки, присутствующие в растворе, могут быть связаны напрямую друг с другом или посредством каких-либо катионов с образованием гигантских соединений.¹⁸ На данном этапе очень важно иметь достаточно полную информацию о системе. При этом ключевым фактором является сохранение высокой растворимости интермедиатов (к примеру, за счет значительного отрицательного заряда), необходимой, чтобы избежать неконтролируемого связывания и/или преждевременного образования осадка. Прогнозировать рассмотренный выше подход можно на примере замещения металлоцентров, имеющих высокий положительный заряд, формально менее положительными центрами, в частности замещения атомов Mo^{VI} на V^{IV} в α -Кеггин-анионах $[Mo_{12}XO_{40}]^{3-}$ ($X = P, As$). Этот процесс приводит к образованию анионных интермедиатов с высоким отрицательным зарядом (нуклеофилы), которые могут быть либо просто стабилизированы электрофильными центрами, либо связаны при помощи таких центров в заметно более крупные системы.^{19–21} Так, при замещении атомов молибдена на атомы ванадия в кластере $[Mo_{12}AsO_{40}]^{3-}$ возникающие интермедиаты $\{Mo_8^{VI}V_4^{IV}AsVO_{40}\}^{11-}$ могут быть стабилизированы, например, центрами As^{III} с образованием кластера $[As_2^{III}Mo_8^{VI}V_4^{IV}AsVO_{40}]^{5-}$. В отсутствие As^{III} и в присутствии NH_2OH в качестве восстановителя происходит дальнейшая конденсация.^{19, 21} В итоге образующиеся в качестве реакционноспособных интермедиатов фрагменты $\{Mo_{17}\}$ могут быть связаны различными способами с помощью катионов или катионных групп (VO^{2+} , Fe^{III} , MoO_2^{2+}) в более крупные молекулярные конструкции.

Эмпирическое правило¹² гласит, что если размеры полиоксометаллатного аниона увеличиваются, то, для того чтобы этот анион участвовал в дальнейших процессах роста как растворимая и не подвергающаяся гидролизу частица, его электронная плотность должна оставаться практически постоянной (что означает повышение общего заряда). Однако в некоторых случаях растворимость определяется другими факторами, такими как наличие очень большого числа координированных молекул воды. Доказательством этого может служить выделение нескольких гигантских кольцеобразных полиоксомолибдатных кластеров, содержащих более 150 атомов молибдена и анионы, имеющие низкие или очень низкие заряды.²²

Обобщая сказанное выше, можно перечислить условия, благоприятствующие образованию больших комплексных молекулярных систем из полиоксометаллатных строительных блоков в ходе одной реакции (минуя сложные многостадийные процессы).²³

1. Наличие связываемых фрагментов, т.е. строительных блоков.
2. Возможность генерирования фрагментов с высокими значениями свободной энтальпии для инициирования поли-

меризационных процессов или процессов роста, протекающих, например, с выделением молекул H_2O .

3. Возможность легкого изменения структуры строительных блоков.

4. Возможность введения гетероэлементов во фрагменты-блоки.

5. Возможность формирования более крупных фрагментов-блоков, которые могут быть связаны различными способами.

6. Не слишком слабое или, наоборот, не слишком сильное связывание между фрагментами.

7. Возможность контролировать процессы структурообразования темплатами.

8. Возможность создания структурных дефектов, например лакунарных структур, в реакционных интермедиатах.

9. Наличие у фрагментов низколежащих незаселенных молекулярных орбиталей.

10. Возможность локализации и делокализации электронной плотности.

11. Возможность контролировать и изменять заряд, например протонированием, реакциями электронного переноса или замещением каких-либо фрагментов.

В принципе, подбирая и создавая определенные условия, можно синтезировать молекулярные системы, сопоставимые по размерам даже с белками.

III. Формирование кластерных анионов, содержащих фрагменты $\{\text{Mo}_{17}\}$

Одним из наиболее распространенных строительных блоков, входящих в состав полиоксомолибдатных кластеров, является фрагмент, содержащий 17 атомов молибдена ($\{\text{Mo}_{17}\}$). Он представлен в кластерных анионах $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ (**1a**) (образуются при подкислении водного раствора молибдата натрия соляной или азотной кислотой при мольном соотношении 36 : 64) и $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ (**1b**) (образуются при восстановлении водных растворов молибдатов(VI) гидроксиламином).^{21, 24–30}

Следует отметить, что структуры обоих кластерных анионов формально включают множество различных координационных полиэдров (рис. 1, см. с. 633): два октаэдра $\{\text{MoO}_6\}$, четыре — $\{(=\text{O})\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$, восемь — $\{(=\text{O})_2\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})\}$, восемь — $\{(=\text{O})\text{MoO}_5\}$ и два — $\{(=\text{O})_2\text{MoO}_4\}$; четыре пентагональные бипирамиды $\{\text{Mo}(\text{X})\text{O}_6\}$ ($\text{X} = \text{O}$ (**1a**), NO (**1b**)) и четыре фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_8(\mu\text{-O})(\mu\text{-H}_2\text{O})\}$, состоящие из двух октаэдров с общим ребром. При этом в анионе **1b** присутствуют два весьма больших фрагмента $\{\text{Mo}_{15}^{\text{VI}}(\text{MoNO})_2^3+\text{O}_{58}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{20-} \equiv \{\text{Mo}_{17}\}$, соединенных двумя группами $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$, в которых два терминальных атома кислорода находятся в *цис*-положениях.

Фрагменты $\{\text{Mo}_{17}\}$ в свою очередь построены из двух фрагментов $\{\text{Mo}_8\}$, связанных через восемь атомов кислорода и один атом молибдена. Центры указанных фрагментов образованы пентагональными бипирамидами $\{\text{MoXO}_6\}$, каждая из которых связана с пятью октаэдрами $\{\text{MoO}_6\}$ через ребра; два из этих октаэдров связаны еще с двумя периферийными октаэдрами. Гипотетическое замещение групп $\{\text{MoNO}\}^{3+}$ на $\{\text{MoO}\}^{4+}$ приводит к невосстановленному аниону **1a**. Подобные фрагменты $\{\text{Mo}_8\}$ могут также присутствовать в структурах оксидов молибдена Mo_5O_{14} и $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ (см.³¹).

В анионах **1a** и **1b** фрагменты $\{\text{Mo}_{17}\}$ связаны двумя центрами $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ с *цис*-расположенными атомами кислорода. Кластер **1b** стабилизирован за счет двойного протонирования двух мостиковых и четырех терминальных атомов кислорода, входящих в состав двух мостиковых и четырех терминальных лигандов H_2O соответственно. Наличие в совокупности четырех мостиковых лигандов H_2O является интересной структурной особенностью аниона **1b**, в котором

каждая из четырех мостиковых молекул воды принадлежит одному из четырех фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_8(\mu\text{-O})(\mu\text{-H}_2\text{O})\}$ и участвует в связывании двух соответствующих октаэдров через общее ребро.

В ходе дальнейшего восстановления кластерного аниона $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ (**1b**) избытком гидроксиламина может быть выделено соединение, содержащее одномерные цепи, которые состоят из 38-ядерных кластерных анионов $[(\text{H}_2\text{O})\text{MoO}_{2.5}\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\text{O}_{2.5}\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})]^{12-}$ (**2a**) (здесь и далее индексом «a» обозначен кластерный анион соответствующего соединения).³² Соединение **2** может быть представлено как образование, состоящее из исходных кластерных анионов **1b**, связанных друг с другом нейтральными биядерными фрагментами $\{(\text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})\}$, которые представляют собой два тетраэдра с общей вершиной. Считается, что в ходе реакции происходит не только восстановление части атомов молибдена(VI) (по-видимому, возникающих при разрушении части кластерных анионов **1b**) с образованием биядерных фрагментов $\{(\text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{Mo}^{\text{V}}\cdot\text{OMo}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})\}$, но и восстановление части атомов молибдена в анионах **1b**, сопровождаемое генерированием активных центров. Такие активные центры и участвуют в связывании с фрагментами $\{(\text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{Mo}^{\text{V}}\text{OMo}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})\}$ в процессе дальнейшей самоорганизации, окисляясь в итоге кислородом воздуха.³²

Наличие больших фрагментов $\{\text{Mo}_{17}\}$ в системах типа **1b** является очень важной особенностью таких кластеров. Это открывает возможность генерирования из них более крупных систем путем связывания фрагментов $\{\text{Mo}_{17}\}$ как лигандов с высоким отрицательным зарядом различными электрофильными группами. В случае кластера **1b** таковыми являются катионы $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$.

При использовании в реакции получения кластера **1b** других электрофилов, таких как Fe^{III} или V^{IV} , образуются гигантские кластерные анионы с металлоостовом $\{\text{Mo}_{57}\text{M}_6\}$. Синтез можно проводить двумя способами: использовать или соединения гетерометаллов M в более высоких степенях окисления (Fe^{III} , V^{V}) в присутствии восстановителя ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), или же один гетерометаллический реагент-восстановитель, содержащий атомы гетерометалла в более низкой степени окисления (Fe^{II} , V^{IV}).

Образующиеся высокосимметричные (D_{3h}) кластерные анионы $[\{\text{V}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})\}_6\{\text{Mo}^{\text{V}}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}^{\text{V}}\}_3\cdot\{\text{Mo}_{15}^{\text{VI}}(\text{MoNO})_2\text{O}_{58}(\text{H}_2\text{O})_2\}_3]^{21-} \equiv \{\text{Mo}_{57}\text{V}_6\}$ (**3a**)²¹ и $[\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Mo}^{\text{V}}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}^{\text{V}}\}_3\{\text{Mo}_{15}^{\text{VI}}(\text{MoNO})_2\cdot\text{O}_{58}(\text{H}_2\text{O})_2\}_3]^{15-} \equiv \{\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6\}$ (**4a**)¹⁹ содержат по 276 неводородных атомов. Для них также характерно многообразие различных координационных полиэдров. Каждый из таких анионов (рис. 2, см. с. 633) включает три октаэдра MoO_6 , шесть — $(=\text{O})\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{O})$, 24 — $(=\text{O})\text{MoO}_5$, 12 — $(=\text{O})_2\text{MoO}_4$ и шесть октаэдров $(=\text{O})\text{V}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_4$ или $\text{FeO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, шесть пентагональных бипирамид $\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6$, а также три фрагмента $\text{O}_3\{\text{Mo}^{\text{V}}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}^{\text{V}}\}\text{O}_3$, представляющих собой два октаэдра с общей гранью. Эти структуры формально построены из трех упомянутых больших фрагментов $\{\text{Mo}_{15}^{\text{VI}}(\text{MoNO})_2^3+\text{O}_{58}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{20-} \equiv \{\text{Mo}_{17}\}$, выступающих в качестве мостиковых лигандов между шестью катионными центрами ($\{(=\text{O})\text{VO}_4\}^{2+}$ в анионе **3a** и $\{\text{FeO}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$ в анионе **4a**), а также тремя биядерными группами $\{\text{Mo}^{\text{V}}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}^{\text{V}}\}^{9+}$. Другой их важной особенностью является наличие в структурах **1b**, **3a** и **4a** мостиковых лигандов H_2O : шести в анионах **3a** и **4a** и четырех в анионе **1b**. В кластерах **3a** и **4a** они занимают мостиковые позиции между соседними центрами Mo^{V} , что приводит к образованию трех фрагментов $\{\text{Mo}^{\text{V}}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}^{\text{V}}\}$, представляющих собой два октаэдра с общей гранью. В анионе **1b** каждая из четырех мостиковых молекул H_2O принадлежит одному из четырех фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_8(\mu\text{-O})(\mu\text{-H}_2\text{O})\}$, при этом соответствующие октаэдры имеют общее ребро.

Весьма большие полости внутри таких кластерных анионов формально доступны, например для молекул растворителя, благодаря двум «отверстиям», находящимся на оси S_3 . Эти полости, диаметр которых (если пренебречь атомами водорода) в направлении, перпендикулярном оси S_3 , составляет ~ 0.9 нм, а в направлении, параллельном оси S_3 , — ~ 0.5 нм, сформированы центральным полиэдром $\{O_{33}\}$. Два «отверстия» ограничены двумя практически плоскими 12-членными циклами с фрагментами $Mo-O-M-O$ ($M = V$ (**3a**), Fe (**4a**)), в которых наблюдается чередование атомов металла.

Еще одной важной структурной особенностью таких систем является присутствие трех достаточно больших полостей между фрагментами $\{Mo_{17}\}$. Эти полости доступны для дальнейшей координации с сильно электрофильными оксометаллатными фрагментами, например с $\{MoO\}^{4+}$ (см.⁸) или $\{VO\}^{3+}$ (см.³³), что приводит к дискретному росту таких структур с образованием анионов типа $\{Mo_{57+x}V_6\}$ и $\{Mo_{57}V_{6+x}\}$ ($x = 0-6$). Каждая из групп $\{MoO\}^{4+}$ или $\{VO\}^{3+}$ связана с тремя атомами кислорода, принадлежащими остову $\{Mo_{57}V_6\}$; соответственно, атом металла в них находится в тетраэдрическом окружении. Степень занятости полостей может быть скоррелирована со степенью восстановленности исходного кластера **3a**. При восстановлении аниона **3a** (рис. 3, см. с. 633) его нуклеофильность увеличивается, что инициирует процесс роста, в результате которого может быть внедрено до шести электрофильных центров $\{MoO\}^{4+}$ или $\{VO\}^{3+}$ с образованием кластеров $[H_3Mo_{57}V_6 \cdot (NO)_6O_{189}(H_2O)_{12}(MoO)_6]^{21-}$ и $[H_3Mo_{57}V_6(NO)_6O_{189}(H_2O)_{12} \cdot (VO)_6]^{15-}$ соответственно.

Несмотря на то что соединения **3** и **4** при выдерживании на воздухе теряют часть кристаллизационной воды, это не влияет на их устойчивость. Согласно данным ИК-спектроскопии, они не разлагаются вплоть до температуры 225°C. Эти соединения также устойчивы в водных растворах при pH 2.5–3.5 в течение нескольких дней. При более низких и высоких значениях pH анионы **3a** и **4a** мгновенно распадаются, вероятно, из-за электрофильного характера групп NO.

Отметим, что в результате добавления к реакционному раствору (при кристаллизации которого образуется соединение **3**) различных количеств $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ или $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ может быть получена целая серия кластеров с тем же кластерным остовом, но с разным статистическим распределением центров оксованадия(IV), железа(II) и железа(III) по октаэдрическим «гетерометаллическим» позициям. Например, синтезированы соединения с кластерными анионами $\{Mo_{57}V_4Fe_2\}$, $\{Mo_{57}V_3Fe_3\}$, $\{Mo_{57}V_2Fe_4\}$ и $\{Mo_{57}VFe_5\}$, содержащими атомы железа(II) и железа(III), а также кластерный анион $\{Mo_{57}VFe^{III}_5\}$, включающий лишь атомы железа(III). Следует отметить, что при этом наблюдается зависимость как общего числа внедренных атомов железа, так и соотношения Fe^{II}/Fe^{III} от условий реакции — проводилась ли она на воздухе или в инертной атмосфере.³⁴ Это обстоятельство позволяет изменять отношение числа центров ванадия к числу центров железа (n_V/n_{Fe}), распределенных по шести позициям, которые образуют тригональную призму внутри кластера, путем варьирования условий эксперимента. При формировании гетерометаллического кластера для внедрения атомов железа в гигантский кластерный анион требуется лишь небольшое количество $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. В то же время при использовании $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ в качестве железосодержащего агента для достижения такого же отношения n_V/n_{Fe} необходим большой избыток хлорида железа(II). Вероятно, этот эффект, согласно принципу Пирсона, определяется большей активностью «жестких» центров железа(III) по отношению к «жестким» кислотам (атомам кислорода), которые входят в координационное окружение, предоставляемое оболочкой исходного гомомолибденового кластера. При добавлении избытка $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ может быть выделено соединение **4**.

Магнитные свойства подобных соединений зависят как от общего содержания железа, так и от отношения Fe^{II}/Fe^{III} . При увеличении содержания железа, как и ожидается, возрастает значение магнитной восприимчивости χ .³⁴ В случае соединений, содержащих и железо(II), и железо(III), кривая $\chi T(T)$ в области низких температур проходит через максимум, более явно выраженный для кластеров с высоким содержанием железа. И хотя полный анализ магнитных параметров для таких систем пока весьма затруднен, подобная зависимость $\chi T(T)$ типична для ферримагнитных систем. При уменьшении содержания железа значение χT снижается и ферримагнитные свойства становятся менее выраженными. В предельном случае — при отсутствии железа (например, в $\{Mo_{57}V_6\}$), как и для промежуточного варианта (в $\{Mo_{57}V_4Fe_2\}$), наблюдается антиферромагнитное поведение системы. Отметим, что внедрение железа(II) усиливает ферримагнитный характер, так как кривая $\chi T(T)$ для $\{Mo_{57}VFe_5^{III}\}$, в отличие от таковой для $\{Mo_{57}VFe_5\}$, не имеет типичного для ферримагнетиков максимума. Авторы работы³⁴ полагают, что вид кривых $\chi T(T)$, особенно в случае ферримагнитных систем, может быть объяснен только присутствием различных парамагнитных центров в одном и том же кластерном анионе (а не в разных анионах с тем же средним соотношением числа таких центров по всем анионам).

На основании этих данных можно предположить, что направленное варьирование электронного состояния гетерометаллических центров позволит управлять магнитными свойствами синтезированных кластеров.

Соединение $(NH_4)_{21}[Mo_6^VI Mo_6^V (MoNO)_6 Cu_2^{II} V_4^{IV} O_{178} \cdot (OH)_3(H_2O)_{16}] \cdot 60 H_2O$ (**5**), содержащее атомы металла трех типов — молибдена, меди и ванадия,³⁵ образуется в результате взаимодействия кластера $(NH_4)_{12}[Mo_{36}(NO)_4 O_{108} \cdot (H_2O)_{16}] \cdot 33 H_2O$ (кластер **A**) с избытком $Cu^{II}Cl$ при нагревании в воде при 60°C и последующего добавления $VOSO_4$. Геометрия соответствующего кластерного аниона **5a** аналогична наблюдаемой для структур **3a**, **4a** с той лишь разницей, что в нем по шести гетерометаллическим позициям статистически распределены приблизительно два центра $\{Cu(H_2O)_{1.2}\}^{2+}$ (уточненная заселенность позиций близка к единице) и приблизительно четыре центра $\{V=O\}^{2+}$. В силу разупорядоченности таких центров различить их методом РСА не представляется возможным, однако по данным элементного анализа соотношение V/Cu составляет 4:2. Биядерные связывающие фрагменты в анионе **5a** являются полностью восстановленными, и их строение можно записать как $\{Mo^V(\mu-H_2O)_2(\mu-OH)Mo^V\}^{9+}$.

Таким образом, выбранная синтетическая стратегия может быть использована для получения гигантских кластерных анионов $\{Mo_{57}M_x^I M_{6-x}^{II}\}$ с атомами металла разных типов, что особенно важно с точки зрения создания полифункциональных катализаторов.

Как уже отмечалось, анионы типа $\{Mo_{57}M_6\}$ формально представляют собой конструкцию, собранную из различных блоков и связей. Однако из-за наличия в них активных фрагментов, способных взаимодействовать друг с другом, они сами могут выступать в качестве строительных «супер-блоков» для формирования супрамолекулярных образований. Так, взаимодействием кластера **A** с избытком $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ при нагревании в воде (65°C) получено соединение³⁶ $\{(NH_4)_{12}[Mo_{45}^VI Mo_6^V (MoNO)_6 Fe_6^{III} Fe_{1.5}^{II} (OH)_3(H_2O)_{30}] \cdot 64 H_2O\}_n$ (**6**), которое содержит кластерный анион типа $\{Mo_{57}Fe_6^{III}\}^{12-}$ (**6a**), по своему строению подобный рассмотренным выше кластерам этого семейства. Три больших строительных блока $\{Mo_{17}\}$ в нем связаны друг с другом тремя биядерными фрагментами $\{Mo^V(\mu-H_2O)_2(\mu-OH)Mo^V\}^{9+}$ и шестью октаэдрическими центрами $\{Fe(H_2O)_2\}^{3+}$. Однако у структуры **6** имеется существенное отличие от структур **3–5** (рис. 4, см. с. 633): в кристалле присутствуют дополнительные центры $\{Fe(H_2O)_4\}^{2+}$ в 12 симметрически эквивалентных позициях, степень заселенности каждой из которых состав-

ляет 25% (что соответствует 1.5 центрам Fe^{II} на один кластерный анион). Мёсбауэровский спектр ^{57}Fe соединения **6**, измеренный при 150 K, содержит два дублета: $\delta_1 = 0.48/\Delta E_1 = 1.10$ (типичные значения для $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$) — 80%; $\delta_2 = 1.29/\Delta E_2 = 3.13$ (типичные значения для $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$) — 20% (δ_i — положение центра линии, ΔE — расщепление). Соотношение $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ по данным мёсбауэровской спектроскопии также составляет $6/1.5 = 4$. Эти дополнительные металлоцентры играют роль фрагментов-связок между кластерами, образуя плоскую сетчатую структуру, в которой два любых соседних кластерных аниона связаны по типу $\text{Mo}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}-\text{Mo}$ (см. рис. 4).

Соединение **6** представляет собой первый пример полимерных анионных сеток, образованных кластерными блоками $\{\text{Mo}_{57}\text{M}_6\}$. При этом хорошо прослеживается принцип формирования такой конструкции — сначала фрагменты $\{\text{Mo}_{17}\}$ связываются центрами $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{3+}$ в кластерные анионы типа $\{\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6^{\text{III}}\}$, а последние соединяются в сетчатую структуру центрами $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\}^{2+}$. В итоге химические и физические свойства этого соединения определяют множество разных металлоцентров в различных степенях окисления (Mo^{VI} , Mo^{V} , Fe^{III} , Fe^{II}). Так, его электронная структура может способствовать температурно-зависимому переносу электронов в анионе **6a**.^{37, 38}

IV. Взаимопревращения некоторых полиоксомолибдатов в органических растворителях

В то время как выполненные за последние годы работы в области химии водорастворимых полиоксомолибдатов выявили множество разнообразных структур, содержащих гигантские кластерные анионы, в том числе смешанно-валентные и гетерометаллические (см., например, работы^{12, 23}), химия полиоксомолибдатов в растворах в органических растворителях изучена в гораздо меньшей степени. Исследована главным образом модификация известных полиоксометаллатных систем, таких как анион $[\text{Mo}_6^{\text{VI}}\text{O}_{19}]^{2-}$ (структура Линдквиста),³⁹ различными функциональными группами, приводящая к нитрозильным, диазенидным, гидразидным, циклопентадиальным и диазоалкановым производным.^{40–47} При этом условия, способы генерирования, и, что особенно важно, взаимодействие незамещенных полиоксомолибдатов в органических растворителях изучены относительно мало. Основные данные о них систематизированы в работе⁴⁸.

Гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в реакции обмена с галогенидами тетрабутиламмония дает после перекристаллизации выпадающего белого осадка из ацетонитрила бесцветные кристаллы соединения $(\text{NBu}_4^+)_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{MeCN}$ (**7**). Входящий в его состав октаядерный кластерный анион $[\text{Mo}_8(\mu_3\text{-O})_6(\mu_2\text{-O})_6\text{O}_{14}]^{4-} \equiv [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ (**7a**) по данным РСА (рис. 5, см. с. 634) содержит шесть атомов Mo^{VI} в октаэдрическом и два атома Mo^{V} в тетраэдрическом окружении. Каждый из атомов молибдена, находящихся в октаэдрическом окружении, связан с двумя концевыми, двумя μ_2 - и двумя μ_3 -мостиковыми атомами кислорода, а каждый из атомов молибдена, находящихся в тетраэдрическом окружении, — с одним концевым и тремя μ_3 -мостиковыми атомами кислорода. В полиэдрическом представлении анион **7a** можно рассматривать как конструкцию, сформированную кольцом из шести октаэдров MoO_6 , причем любой из них имеет два общих ребра с двумя соседними. При этом образуется цикл, закрытый с двух сторон двумя тетраэдрами MoO_4 , которые повернуты относительно друг друга на 60° . Сольватные молекулы ацетонитрила занимают в ячейке полости между катионами тетрабутиламмония и кластерными анионами.

Взаимодействием кластера **A** с NBu_4^+X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4$) в водном растворе при комнатной температуре на

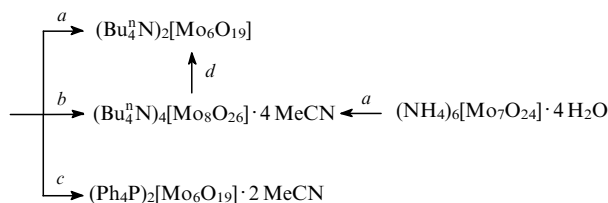
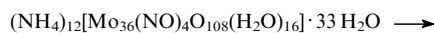
воздухе с последующей перекристаллизацией выпадающего бежевого осадка из ацетонитрила получено соединение $(\text{NBu}_4^+)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (**8**) желтого цвета. Входящий в его состав гексаядерный кластерный анион $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (**8a**)³⁹ содержит шесть атомов Mo^{VI} в искаженном октаэдрическом окружении.⁴⁸ Отметим, что в ходе этой реакции происходит окисление четырех групп $\{\text{Mo}^{\text{II}}(\text{NO})\}^{3+}$ кластера **1b**, вероятно, кислородом воздуха с образованием четырех групп $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}\}^{4+}$. Соответственно, каждый 36-ядерный кластерный анион **1b**, распадаясь с образованием шести анионов **8a**, теряет 16 электронов. В кластере **8a** каждый из шести атомов молибдена (рис. 6, см. с. 634) связан с одним концевым, четырьмя μ_2 - и одним μ_6 -мостиковыми атомами кислорода. В полиэдрическом представлении анион **8a** можно рассматривать как структуру, состоящую из шести октаэдров MoO_6 , каждый из которых имеет четыре общих ребра с четырьмя соседними, при этом у всех шести октаэдров есть одна общая вершина.

Состав продуктов распада кластера **1b** под действием тетрабутиламмониевых солей существенно зависит от условий реакции.⁴⁸ Так, при кипячении раствора кластера **A** в воде на воздухе в течение 40 мин его цвет меняется от красно-коричневого до сине-зеленого, а при добавлении галогенидов тетрабутиламмония образуется сине-зеленый осадок. После перекристаллизации его из ацетонитрила на воздухе выделяются кристаллы восьмиядерного кластера **7**.

Однако кипячение соединения **7** в течение нескольких часов в полярных растворителях, таких как ацетон, ацетонитрил или диметилсульфоксид, приводит к расщеплению октамера с образованием гексаядерного кластера **8**.

При гетерофазном взаимодействии кластера **A** в MeCN с $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$ (кипение в течение 3 ч) кластер нацело переходит в соединение $(\text{Ph}_4\text{P}^+)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$ (**9**) желтого цвета,⁴⁸ также содержащее шестиядерный кластерный анион **8a**. Сольватные молекулы ацетонитрила занимают в ячейке полости между кластерными анионами и образуют короткие контакты между концевыми атомами кислорода анионов и атомами водорода метильных групп. Кроме того, наличие коротких контактов между атомами водорода бензольных колец катионов и μ_2 -атомами кислорода анионов способствует образованию сложной супрамолекулярной структуры (рис. 7, см. с. 634).

Способы управления структурой образующегося полиоксомолибдатного аниона посредством варьирования растворителей и условий реакции в процессе распада кластера **A** суммированы в работе⁴⁶. Таким образом, можно направлять получение восьми- или шестиядерных полиоксометаллат-анионов, растворимых в органических растворителях, в соответствии со следующей схемой:



a — 1) Bu_4^+NX , H_2O , 20°C , 2) MeCN; *b* — 1) Bu_4^+NX , H_2O , 100°C , 2) MeCN; *c* — $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$, MeCN, 82°C ; *d* — кипячение в полярных растворителях.

V. Молибденовые сини

Растворы молибденовых синей образуются практически мгновенно при восстановлении соединений молибдена(VI) в кислых средах ($\text{pH} \leq 3$). Реагентами-восстановителями могут служить металлы (Al , Pb , Mo , Cu , Zn , Cd , Hg), B_2H_6 , NaBH_4 , N_2H_4 , NH_2OH , H_2S , SO_2 , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SnCl_2 ,

MoCl_5 , MoOCl_5^{2-} , муравьиная кислота, этиловый спирт, аскорбиновая кислота, тиомочевина, гидрохинон, D-глюкоза, сахароза, газообразный водород или CO (под давлением). Сини также получают электрохимическим восстановлением, фотохимически или под действием γ -облучения.^{2, 49}

История растворимых молибденовых синей берет свое начало с 1783 г. с сообщения Карла Шееле,⁵⁰ хотя «голубые воды» из источников Долины десяти тысяч дымов штата Айдахо были известны гораздо раньше. Берцелиус впервые ввел общую формулу для этих соединений — $\text{Mo}_5\text{O}_{14} \cdot n \text{H}_2\text{O}$.⁵¹ Позже исследователи использовали формулу MoO_x ($2.5 < x < 3$), уже полагая, что существует несколько типов молибденовых синей. Целые поколения химиков безуспешно пытались кристаллизовать такие соединения, чтобы достоверно определить их состав. Проблема заключалась в очень высокой растворимости соединений этого типа в воде, обусловленной (как теперь известно) наличием большого числа лигандов H_2O . В последние годы эта проблема была решена А.Мюллером и сотрудниками: они использовали высокие концентрации электролитов, разрушающих гидратные оболочки. Это позволило получить в монокристаллическом виде большое число соединений, которые содержат гигантские кольцеобразные анионы типов $\{\text{Mo}_{154}\}$ (без дефектов и с дефектами) и $\{\text{Mo}_{176}\}$.^{10, 11, 18, 52–57} Вот формулы некоторых из них:

- 1) $(\text{NH}_4)_{28}[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{448}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}] \cdot \text{ca. } 350 \text{ H}_2\text{O}$ (дискретные кольца);
- 2) $\text{Na}_{14}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{MeOH})_8(\text{H}_2\text{O})_{62}] \cdot \text{ca. } 400 \text{ H}_2\text{O}$ (дискретные кольца);
- 3) $\text{Na}_{26}[\text{Mo}_{142}\text{O}_{432}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{58}] \cdot \text{ca. } 300 \text{ H}_2\text{O}$ (дискретные кольца с дефектами);
- 4) $\{\text{Na}_{24}[\text{Mo}_{144}\text{O}_{437}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{56}] \cdot \text{ca. } 250 \text{ H}_2\text{O}\}_n$ (цепи из колец с дефектами);
- 5) $\{\text{Na}_{16}[\text{Mo}_{152}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{66.5}] \cdot \text{ca. } 300 \text{ H}_2\text{O}\}_m$ (слои из колец с дефектами).

Упомянем, что первое из них, включающее кластерные анионы $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{448}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{28-} \equiv \{\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\}$ (**10a**), может быть получено подкислением и восстановлением растворов, содержащих анионы **1b**.¹⁸ Гигантский кольцеобразный анион **10a** (рис. 8, см. с. 634) состоит из 140 октаэдров $\{\text{MoO}_6\}$ и 14 пентагональных бипирамид $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6\}$. Диаметр центральной полости в экваторе составляет ~ 20 Å. Анион **10a** (приближенная симметрия D_{7d}) можно рассматривать как образование, состоящее из 14 субъединиц. Каждая из них представляет собой октаядерный фрагмент с остовом $\{\text{Mo}_8\}$ и имеет в качестве центра пентагональную бипирамиду $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6\}$, связанную с семью октаэдрами $\{\text{MoO}_6\}$ через общие вершины и ребра. Такие фрагменты $\{\text{Mo}_8\}$ располагаются над экваториальной плоскостью кластера и под ней. Эквивалентные строительные блоки $\{\text{Mo}_8\}$ присутствуют также в анионах **1b**, **3a** и **4a** (см. раздел III). Основное различие между двумя указанными структурными типами (**1b**, **3a** и **4a**, с одной стороны, и **10a** — с другой) заключается в том, что в кластерах **1b**, **3a** и **4a** фрагменты $\{\text{Mo}_8\}$ располагаются точно друг над другом, а между ними находится плоскость отражения, в то время как в анионе **10a** они развернуты относительно друг друга вокруг оси C_7 на угол $360^\circ/14$. Поскольку в анионах **3a** и **4a** пентагональные бипирамиды каждого фрагмента связаны друг с другом через один фрагмент $\{\text{Mo}_1\}$, лежащий в экваториальной плоскости, формально можно считать фрагменты $\{\text{Mo}_{17}\}$ «псевдодискретными». Следовательно, их можно рассматривать как изолированные переносимые лиганды, связанные через катионные группы $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{3+}$ или $\{\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})\}^{2+}$, а также $\{\text{Mo}^{\text{V}}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}^{\text{V}}\}^{9+}$. В отличие от этого, в кластере **10a** сдвиг фрагментов $\{\text{Mo}_8\}$ относительно друг друга означает, что для связывания каждого двух таких структурных элементов необходимо два экваториальных фрагмента $\{\text{Mo}_1\}$. Каждые два соседних фрагмента $\{\text{Mo}_8\}$,

находящиеся над экваториальной плоскостью и под ней, дополнительно связаны через атом $\mu_3\text{-O}$. Кроме того, каждые два соседних фрагмента $\{\text{Mo}_8\}$, располагающиеся в одной плоскости, связаны группой $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-O})\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})\} \equiv \{\text{Mo}_2\}$. Таким образом, формируется кольцеобразная структура, формула которой в терминах строительных блоков может быть записана как $[\{\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Mo}_7 \cdot \text{Mo}(\text{NO})\text{O}_{25}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Mo}\}]_{14} \equiv [\{\text{Mo}_2\}\{\text{Mo}_8\}\{\text{Mo}_1\}]_{14}$.

Как упоминалось выше, в последние годы получен ряд сходных кольцеобразных анионов, не содержащих группы NO. Среди них следует отметить кольцеобразный кластер $\{\text{Mo}_{176}\}$ (**11a**),⁵⁴ который может быть представлен как образование, состоящее из 16 наборов $[\{\text{Mo}_2\}\{\text{Mo}_8\}\{\text{Mo}_1\}]$ вместо 14 (в случае аниона **10a** и его аналогов). В другом необычном кластере (который может быть получен восстановлением аниона **10a** аскорбиновой кислотой), содержащем 248 атомов Mo (**12a**),⁵⁸ кольцо $\{\text{Mo}_{176}\}$ «накрыто» с двух сторон двумя нейтральными полиоксомолибдатными фрагментами $\{\text{Mo}_{36}\text{O}_{96}(\text{H}_2\text{O})_{24}\}$ (рис. 9, см. с. 634). Их структура практически идентична структуре кристаллического оксида Mo_5O_{14} (см.⁵⁹). Такое подобие, с одной стороны, открывает возможность моделирования роста кристаллов и особенно процессов нуклеации при образовании оксидов металлов, а с другой — позволяет представить схему организации металлоцентров в биологических системах, в частности, для некоторых типов биоминерализации.

Детальные исследования большого числа различных структур молибденовых синей выявили, что все они содержат 14 (в случае гексадекамеров — 16) фрагментов $\{\text{Mo}_5\text{O}_6\}$, каждый из которых имеет два 4d-электрона.⁶⁰

Связыванием кольцеобразных кластерных анионов, в том числе содержащих дефекты (т.е. недостающие группы $\{\text{Mo}_2\}$), может быть получено множество твердотельных цепочечных и слоистых структур.⁵⁶ В структурах некоторых таких соединений имеются наноразмерные каналы. Кроме того, доказано, что из кольцеобразных анионов типа $\{\text{Mo}_{154}\}$ в органических растворителях могут формироваться коллоидные частицы с гидродинамическим радиусом, равным ~ 80 нм.

Кольцеобразные кластеры, связанные в цепи, могут также выступать как «хозяева» по отношению к меньшим полиоксометаллатным кластерам, например кластерам типа $\{\text{Mo}_{36}\}$ (**1a, b**). В таких супрамолекулярных системах $\{\text{Mo}_{36} \subset \text{Mo}_{148}\}$ ²³ «хозяин» и «гость» (находящийся точно в полости «хозяина») связаны за счет 16 водородных связей и четырех катионов Na^+ , располагающихся в промежутке между «хозяином» и «гостем» (рис. 10, см. с. 635).

Таким образом, можно перечислить следующие наиболее характерные свойства и потенциальные возможности использования полиоксомолибдатных кластеров, относящихся к классу «молибденовых синей».²²

1. Наличие наноразмерных полостей, которое открывает широкие возможности для формирования супрамолекулярных архитектур по принципу «хозяин–гость».
2. Высокая гидрофильность поверхностей за счет присутствия большого числа лигандов H_2O , что выражается в образовании необычно большой гидратной оболочки (это объясняет высокую растворимость таких кластеров).
3. Наличие поверхностей с большой площадью, что объясняет высокое сродство этих кластеров к адсорбентам, таким как активированный уголь или шелк.
4. Возможность создания дискретных структурных дефектов на внешней поверхности кластерных колец.
5. Связывание кольцеобразных блоков как в ходе старения их растворов, так и в ходе процессов направленной кристаллизации.
6. Возможность введения молекул в различные участки кластерной поверхности посредством замещения лигандов H_2O (при этом последовательно изменяются свойства клас-

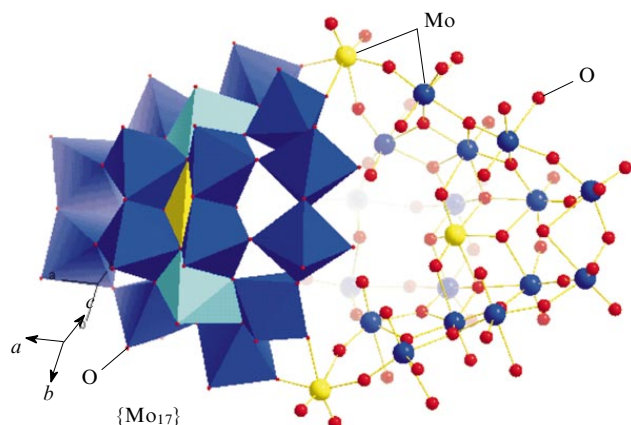


Рис. 1. Строение анионов **1a** и **1b**. Один из фрагментов $\{Mo_{17}\}$ дан в полиэдрическом представлении, а другой — в атомном. Бирюзовые пентагональные бипирамиды — фрагменты $\{Mo(X)O_6\}$, желтый октаэдр — фрагмент $\{MoO_6\}$, синие октаэдры — остальные фрагменты, желтые сферы — атомы молибдена фрагментов $\{MoO_6\}$ и $\{(O=)_2MoO_4\}$, синие сферы — остальные атомы молибдена.

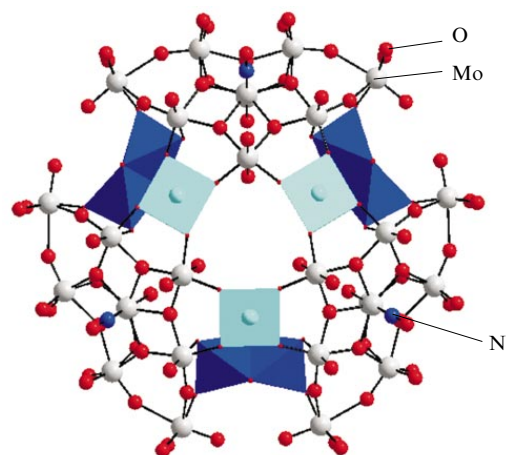


Рис. 2. Строение кластерных анионов **3a** и **4a**. В полиэдрическом представлении даны гетерометаллические центры (бирюзовые полиэдры) и биядерные связывающие группы (синие полиэдры).

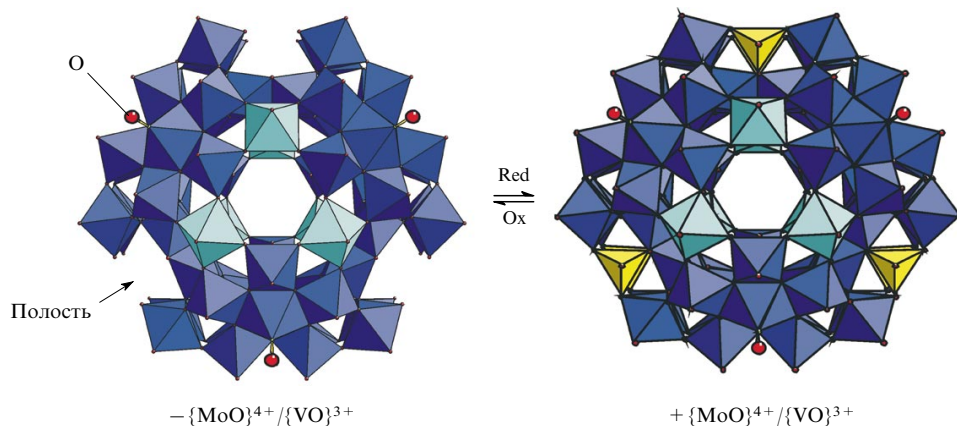


Рис. 3. Молекулярный рост кластеров семейства $\{Mo_{57}M_6\}$ при заполнении внешних полостей.⁸

Бирюзовые полиэдры — гетерометаллические фрагменты; синие полиэдры — фрагменты, образованные атомами молибдена; желтые полиэдры — $\{MoO\}^{4+}/VO^{3+}$.

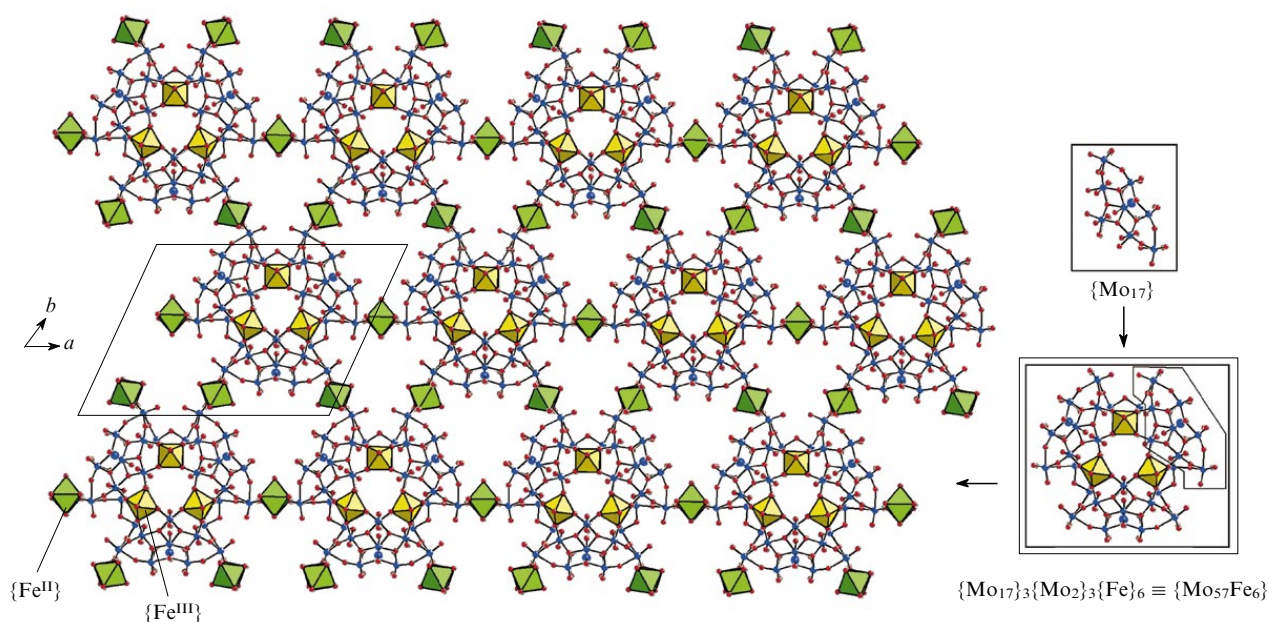


Рис. 4. Строение сетчатой структуры кластера **6** и иерархия строительных блоков при ее образовании.

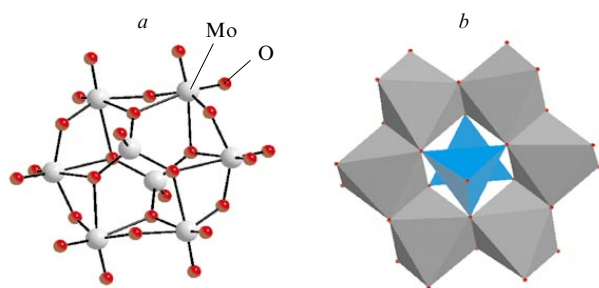


Рис. 5. Строение аниона **7a** в атомном (a) и полиэдрическом (b) представлениях.

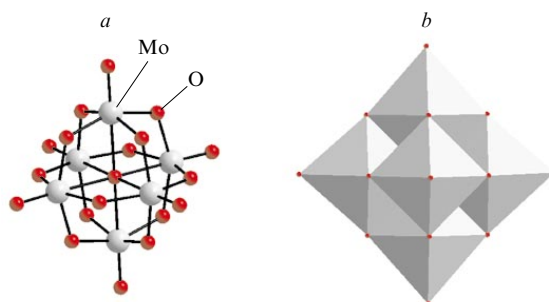


Рис. 6. Строение аниона **8a** в атомном (a) и полиэдрическом (b) представлениях.

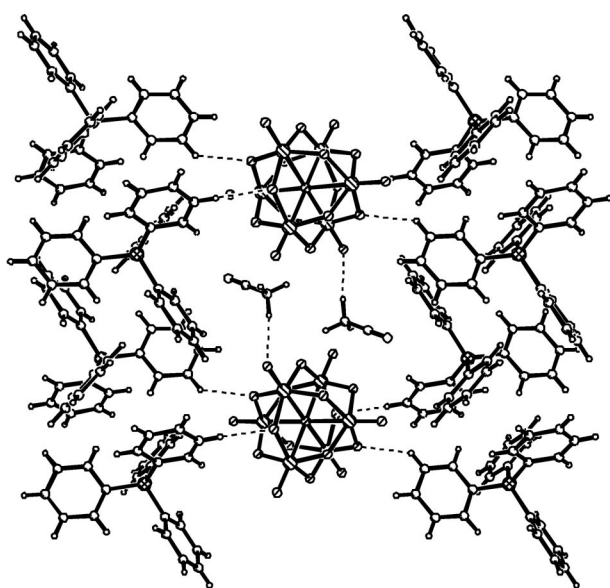


Рис. 7. Фрагмент линейной супрамолекулярной структуры соединения **9**.

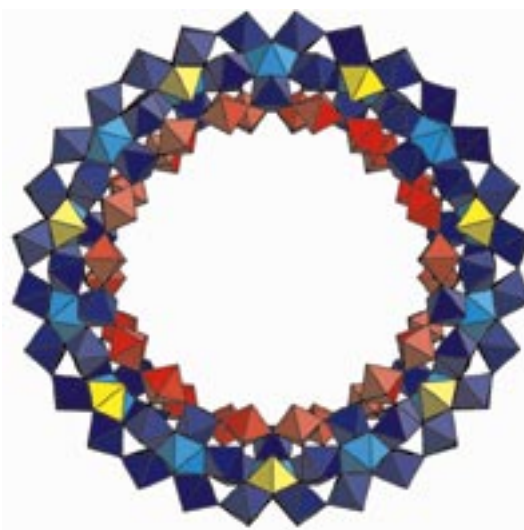


Рис. 8. Строение кластерного аниона **10a** в полиэдрическом представлении.

Желтые октаэдры — фрагменты $\{Mo_1\}$, голубые пентагональные бипирамиды — центральные части $\{(O=)MoO_6\}$ фрагментов $\{Mo_8\}$, красные октаэдры (попарно) — фрагменты $\{Mo_2\}$.

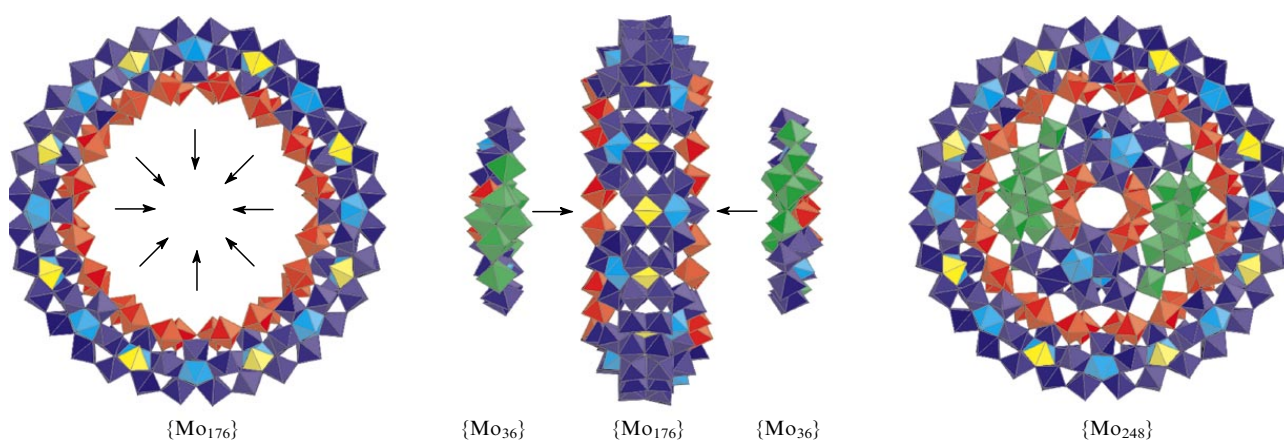


Рис. 9. Строение кластерных анионов $\{Mo_{176}\}$ и $\{Mo_{248}\}$ в полиэдрическом представлении и схема процесса молекулярного роста $\{Mo_{176}\} \rightarrow \{Mo_{248}\}$.⁵⁸

Обозначения полиэдров см. на рис. 8. Зеленым цветом показаны фрагменты, которые не могут быть представлены в терминах фрагментов, составляющих кольцеобразные анионы.

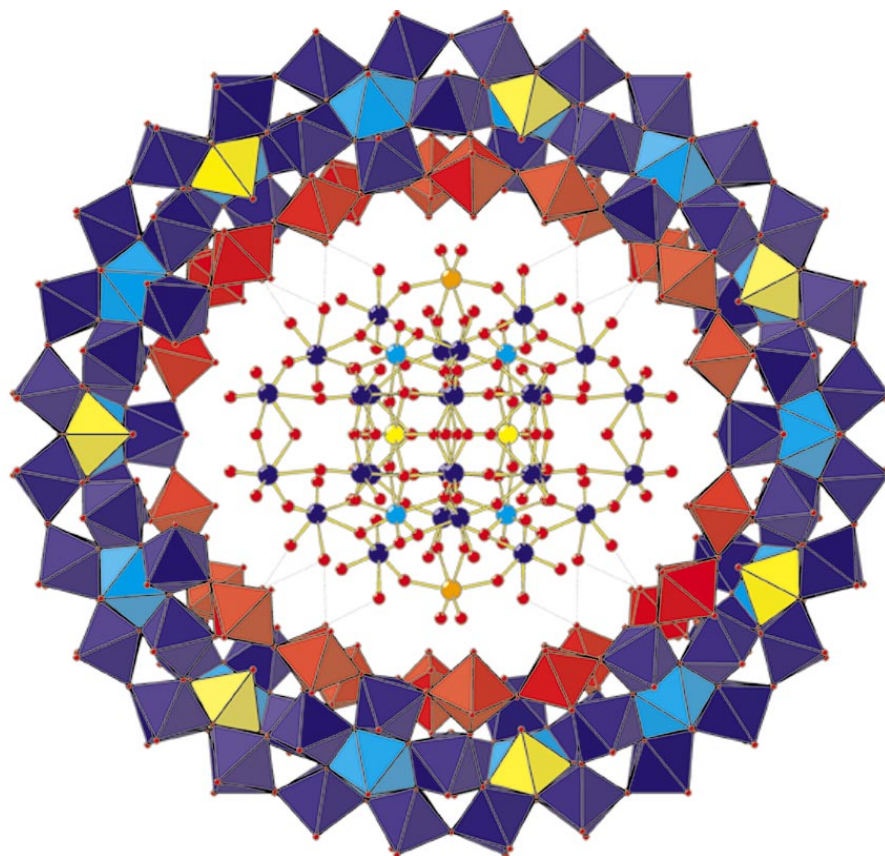


Рис. 10. Строение супрамолекулярной системы $\{\text{Mo}_{36} \subset \text{Mo}_{148}\}$. Кластер $\{\text{Mo}_{148}\}$ дан в полиэдрическом представлении, а кластер $\{\text{Mo}_{36}\}$ — в атомном.²³
Обозначения полиэдров см. на рис. 8.

тера и особенно его поверхности) и изучения реакций между молекулами, помещенными в кластерные полости.

7. Структурная аналогия фрагментов с каталитически активными оксидами металлов — это позволяет считать такие кластеры молекулярными моделями некоторых гетерогенных катализаторов.

VI. Сферические системы (кепелераты)

В то время как молекулярные системы, даже весьма большие, в принципе могут быть получены в результате многостадийного синтеза, построение чрезвычайно крупных, гигантских молекулярных систем, в том числе с необычными структурами, обладающими очень высокой симметрией (подобно структурам простейших сферических вирусов), и свойствами, требует других подходов.

Например, чтобы сконструировать гигантские сферы, сходные по размерам и строению со сферическими вирусами, имеющими икосаэдрическую симметрию (C_5 , C_3 , C_2), необходимо подобрать реакционную систему, в которой сначала должны генерироваться пентагональные фрагменты, способные после связывания образовать 12 вершин икосаэдра.

1. Сферические гигантские кластеры с биядерными фрагментами-связками $\text{Mo}^V - \text{Mo}^V$

В случае полиоксомолибдатов упомянутые выше пентагональные фрагменты $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ состоят из центральной бипирамиды MoO_7 , связанной через общие ребра с пятью октаэдрами MoO_6 . При наличии в растворе биядерных связей классического типа $\{\text{Mo}_2^V\text{O}_4\}^{2+}$ (которые обычно обра-

зуются в восстановленных растворах молибдатов в присутствии бидентатных лигандов),⁶¹ способных соединить пентагональные фрагменты, формируется икосаэдрическая молекулярная система, состоящая из 12 указанных выше пентагонов и 30 таких биядерных связей. Если в качестве мостиковых лигандов для групп $[\text{Mo}_2^V\text{O}_4]^{2+}$ выступают ацетат-анионы, то формируется сферический кластер состава $[\text{Mo}_{72}^{\text{VI}}\text{Mo}_{60}^{\text{V}}\text{O}_{372}(\text{AcO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-} \equiv \{\text{Mo}_{132}\}$ (**13a**),⁶² в котором позиции центральных атомов Mo во фрагментах $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ образуют 12 вершин, а группы $[\text{Mo}_2^V\text{O}_4]^{2+}$ (со связью металл-металл, расстояние Mo—Mo составляет ~ 2.6 Å) — 30 ребер икосаэдра (рис. 11). Соответственно, формулу аниона **13a** можно записать так: $[\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2^V\text{O}_4\}(\text{AcO})_{30}]^{42-}$. Соль $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{72}^{\text{VI}}\text{Mo}_{60}^{\text{V}} \cdot \text{O}_{372}(\text{AcO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot 300 \text{H}_2\text{O} \cdot 10 \text{AcONH}_4$ (**13**) кристаллизуется в пространственной группе $Fm\bar{3}$ с плотнейшей кубической упаковкой сферических анионов. В молекуле кластера все 132 атома кислорода терминальных групп Mo=O направлены наружу гигантского сферического аниона **13a**, а *транс*-расположенные лиганды H_2O всех 72 центров Mo^{VI} — к центру этого аниона.

Такая молекулярная система с 60 субфрагментами MoO_6 , принадлежащими 12 пентагонам $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$, представляет собой топологическую модель сферических вирусов, а именно вируса табачной мозаики. В состав этого вируса входят 60 идентичных протеиновых субфрагментов (кодированных лишь одним геном), или, другими словами, 12 пентагональных капсомеров (морфологических фрагментов). При этом каждый капсомер состоит из пяти протомеров.⁶³

При замещении мостиковых ацетатных лигандов формируемыми из-за уменьшения стерических препятствий в

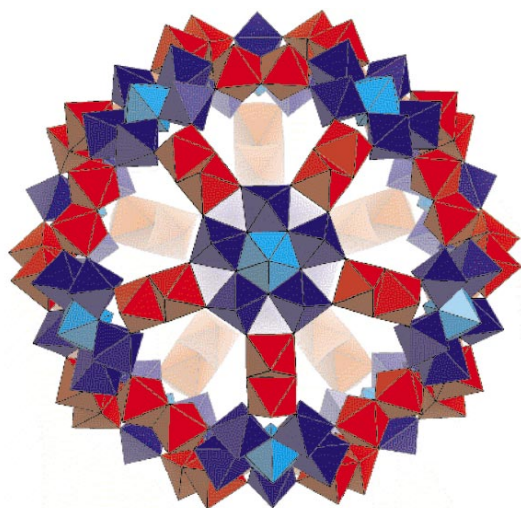


Рис. 11. Строение кластерного аниона **13a** в полиэдрическом представлении.

Голубые пентагональные бипирамиды — центральные части MoO_7 фрагментов $\{(\text{Mo})\text{MoO}_3\}$, красные октаэдры (попарно) — фрагменты $[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4]^{2+}$.

полости кластерного аниона организуется «гостевая» система, представляющая собой кластер воды, который состоит из ~ 60 молекул H_2O , связанных водородными связями.⁶⁴

Ацетатные мостиковые лиганды также могут быть замещены полностью фосфатными или гипофосфитными либо частично гидросульфатными анионами. Эти группы входят в состав кластерных анионов $[\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{PO}_2)\}_{30}]^{42-}$ (**14a**) и $[\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4 \cdot (\text{HSO}_4)\}_{18}\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{AcO})\}_{12}]^{42-}$ (**15a**), образующихся при добавлении избытка бидентатных анионов соответствующих кислот к свежеприготовленным растворам соли **13**.⁶⁵

Выделенное в виде соли соединения $\text{Na}_{46}[\text{Mo}_{66}^{\text{VI}}\text{Mo}_{50}^{\text{V}}\text{O}_{331} \cdot (\text{AcO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{56}] \cdot \text{ca. } 300 \text{ H}_2\text{O}$ (**16**) (пространственная группа $Pmn2_1$),⁶⁵ содержащее гигантские корзинообразные кластерные анионы (рис. 12), кристаллизуется из растворов анионов **13a** с катионами Na^+ при их выдерживании на воздухе в течение длительного времени. Структура аниона $[\text{Mo}_{66}^{\text{VI}}\text{Mo}_{50}^{\text{V}}\text{O}_{331}(\text{AcO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{56}]^{46-}$ (**16a**) может быть формально получена из структуры **13a** удалением фрагмента $\{[(\text{Mo})\text{Mo}_5](\text{Mo}_2^{\text{V}})_5\} \equiv \{\text{Mo}_{16}\}$. При этом относительное количество центров Mo^{V} в анионе **16a** меньше, чем в анионе **13a**, поэтому реакцию образования кластера **16a** из **13a** можно рассматривать как частичное окисление.

Соль **16** значительно лучше растворима в воде, чем соединение **13**, анион которого (**13a**) содержит на поверхности закрытой сферы преимущественно терминальные атомы кислорода в качестве лигандов. Причина такой разницы в растворимостях заключается в легком доступе молекул растворителя (воды) внутрь кластерного аниона **16a**, внутренняя поверхность которого является гидрофильной из-за наличия большого числа лигандов H_2O . Поэтому кристаллизация соли **16** происходит, только если равновесие сильно сминуто в сторону образования корзинообразных частиц. При этом раствор должен все время оставаться разбавленным во избежание кристаллизации соединения **13**. Если реакцию проводить при высоких концентрациях ацетата натрия (вызывающего высаливание за счет разрушения гидратной оболочки) или даже в присутствии ионов NH_4^+ , соли которых менее растворимы (по сравнению с натриевыми), то кристаллизуется соль **13**.

Представления о структуре аниона **16a** важны для понимания процессов замещения лигандов в кластере **13a**, веду-

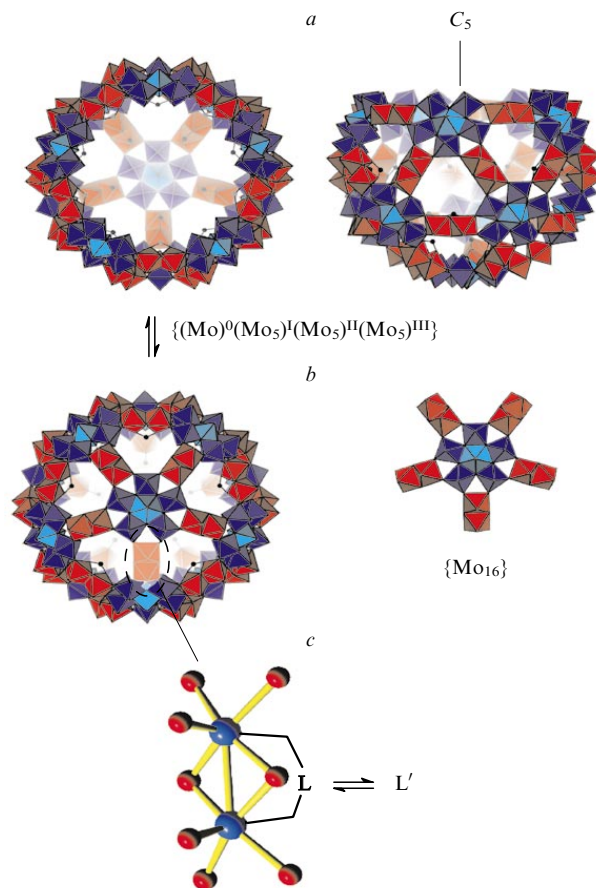


Рис. 12. Строение кластерного аниона **16a** в двух проекциях в полиэдрическом представлении (a) и его формальное отличие от аниона **13a** (b) (фрагмент $\{\text{Mo}_{16}\}$ показан отдельно). Биядерный фрагмент $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\text{L}\}$ (c), в котором происходит лигандный обмен $\text{L} \rightleftharpoons \text{L}'$.⁶⁵

щих к образованию анионов **14a** и **15a**. Кроме того, следует принять во внимание следующие факты.

1. Обмен лигандов не может происходить через «молекулярные окна», находящиеся в анионе **13a** на осях C_3 , поскольку таковые (образованные циклами $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$) слишком малы для анионных лигандов.

2. Выделение соединений **14** и **15** происходит в том случае, если в реакционной среде остается заметное количество сферических кластерных анионов.

3. Запрет лигандного обмена через «окна» позволяет предположить, что либо лиганды, приблизившись к сферическому аниону **13a**, вызывают его «раскрытие», либо в растворе существует равновесие между «закрытыми» сферическими и соответствующими корзинообразными кластерными анионами.

В последнем случае становится понятна легкость кристаллизации (после обмена лигандов) соединений **14** и **15**, содержащих кластерные анионные сферы **14a** и **15a**. Причиной ее является меньшая гидрофильность их поверхностей по сравнению с поверхностью кластера **16a**. Они значительно менее растворимы, чем корзинообразные анионы, находящиеся с ними в равновесии. Еще одним доводом в пользу такого равновесия служит то, что из растворов соединения **16** может быть выделено соединение **13** и наоборот. Это не дает оснований предполагать, что фрагмент $\{\text{Mo}_{16}\}$ устойчив в растворах (см.⁶⁵).

2. Сферические гигантские кластеры с моноядерными фрагментами-связками

Связывание пентагональных фрагментов $\{(Mo)Mo_5\}$ другими фрагментами, отличающимися от биядерных фрагментов $\{Mo_2O_4L\}$, дает возможность варьировать размеры и свойства образующихся гигантских сферических кластеров. Так, при окислении сферического аниона **13a** кислородом воздуха при pH ~ 2.5 и высоких концентрациях NaCl образуется кристаллическое соединение $[(Mo)Mo_5O_{21}(H_2O)_6]_{12} \cdot \{Mo^VO(H_2O)\}_{30}$ · са. 150 H₂O (**17**) темно-синего цвета, содержащее нейтральный сферический кластер **17a** (рис. 13). Это соединение кристаллизуется в пространственной группе C2/c и в отличие от кластерного аниона **13a** (пространственная группа соли **13** Fm3) не образует плотнейшей кубической упаковки. Как и кластерный анион **13a**, нейтральный кластер **17a** содержит 12 пентагональных фрагментов $\{(Mo)Mo_5\}$, которые (в отличие от аниона **13a**) являются частично восстановленными. Пентагональные фрагменты в кластере **17a** связаны друг с другом 30 фрагментами $O = Mo^V(H_2O)$ (длина связи $Mo = O$ составляет $\sim 1.67 \text{ \AA}$; расстояние $Mo - O$ (*trans*-H₂O) — $\sim 2.30 \text{ \AA}$) в архимедово тело, а именно икозидодекаэдр. При этом группы $Mo = O$ фрагментов-связок направлены внутрь сферы.⁶⁶

В соответствии с классификацией Робина–Дэя кластер **17a** может быть определен как смешанно-валентное соединение типа II,⁶⁷ на что указывает и его интенсивный синий цвет. Из 36 4d-электронов атомов молибдена (формально — центров Mo^V , определяемых церийметрическим титрованием) 30 электронов в основном локализованы на 30 атомах молибдена, выступающих в роли фрагментов-связок, в то время как оставшиеся шесть делокализованы главным образом между атомами молибдена пентагональных групп.

Интересно, что в спектрах ЭПР соединения **17**, измеренных при комнатной температуре, несмотря на наличие большого числа неспаренных электронов, не наблюдается резонансных сигналов. Вероятно, их отсутствие можно объяснить сильными обменными взаимодействиями антиферромагнитного типа (см.⁶⁶).

Следует отметить, что в кластере **17a**, несмотря на весьма большое число центров Mo^V (формальных), не реализуется структура с фрагментами $Mo^V - Mo^V$ (т.е. с локализован-

ными связями $Mo - Mo$). Локальная (частично) одноэлектронная окислительная деградация фрагментов-связок $[Mo_2^VO_4]^{2+}$ в мягких условиях формально соответствует реакции $\{Mo_2^V\} \rightarrow \{Mo^V\} + Mo^{VI}$ с последующим образованием растворимых полиоксомолибдатов(VI). При этом 30 центров Mo^V захватываются сферической матрицей (12 пентагональных блоков $\{(Mo)Mo_5\}$), и их структура не меняется. Важно, что указанная реакция протекает с участием функциональных связывающих групп, расположенных на поверхности гигантской сферы. Это неизбежно приводит к изменению размеров молекулы. Дальнейшего окисления не происходит, поскольку нейтральный кластер **17** обладает низкой растворимостью и кристаллизуется сразу же после образования.

При взаимодействии раствора соли **13** с $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (pH ~ 3) в присутствии ацетата аммония в реакции замещения фрагментов-связок $\{Mo_2^V\}$ в кластере **13a** центрами Fe^{III} образуется кристаллическое соединение желтого цвета $[(Mo)Mo_5O_{21}L_6]_{12}\{Fe^{III}(H_2O)L\}_{30}$ · са. 150 H₂O (**18**),⁶⁸ где $L = H_2O, AcO^-$ или $Mo_2^VO_8^{7-}$. Соединение **18** содержит 12 ацетатных лигандов и три «дополнительных» фрагмента $Mo_2O_{8,9}$ (их общий заряд составляет -6). Такие фрагменты имеют структуры $\{(\mu-O)_2O = Mo^{VI}(OH)_2(H_2O)Mo^{VI} = O(\mu-O)_2\}^{2-}$ и $\{(\mu-O)_2O = Mo^{VI}(H_2O)Mo^{VI} = O(\mu-O)_2\}^{2-}$ с октаэдрическим и квадратно-бипирамидальным координационным окружением атомов Mo соответственно. Эти фрагменты заметно неупорядочены и выступают в качестве тетраденатных лигандов внутри кластерной оболочки. Двенадцать ацетатных лигандов также неупорядочены, и их положения не могут быть точно определены, прежде всего из-за большого числа (≥ 120) возможных позиций. Очевидно, что положительно заряженный гипотетический кластер, образованный полным замещением фрагментов-связок в анионе **13a** центрами Fe^{III} , а именно $[(Mo)Mo_5O_{21}(H_2O)_6]_{12}\{Fe^{III}(H_2O)_2\}_{30}]^{18+}$, был бы крайне неустойчив в условиях реакции. Таким образом, формула этого соединения может быть записана как $[Mo_{72}Fe_{30}O_{252}(AcO)_{12} \cdot \{Mo_2O_7(H_2O)\}_2\{H_2Mo_2O_8(H_2O)\}(H_2O)_{91}]$ · са. 150 H₂O.

Соединение **18** кристаллизуется в пространственной группе R3 и содержит дискретные нейтральные сферические кластеры **18a**. Каждый сферический кластер (см. рис. 13) состоит из 12 пентагональных фрагментов типа $\{(Mo)Mo_5\}$, связанных 30 центрами Fe^{III} , так что структура **18a** имеет приближенную икосаэдрическую симметрию и содержит 102 атома металлов, а кроме того, их терминальные лиганды (O или H₂O), принадлежащие двум концентрическим сферам. При этом каждый октаэдр, образованный центром Fe^{III} , связан с двумя соседними пентагональными фрагментами. Центры 12 пентагональных фрагментов, а именно атомы Mo пентагональных бипирамид MoO_7 , формируют икосаэдр, а 30 центров Fe^{III} — икозидодекаэдр.⁶⁹

Спектр комбинационного рассеяния соединения **18** в концентрированном водном растворе практически идентичен спектру, полученному в твердом теле. Следует отметить, что такие растворы имеют кислую реакцию за счет частичного депротонирования лигандов H₂O, принадлежащих центрам Fe^{III} . Слабое желтое окрашивание соединения соответствует наличию полиоксомолибдатов(VI) фрагментов и центров Fe^{III} . Магнетохимические исследования^{70, 71} указывают на то, что кластер **18** содержит высокоспиновые центры Fe^{III} (расстояние $Fe^{III} - Fe^{III}$ равно $\sim 6.4 \text{ \AA}$), между которыми существуют достаточно слабые антиферромагнитные обменные взаимодействия, описываемые классической моделью Гейзенберга.^{70, 71} Мёссбауэровский спектр ^{57}Fe подтверждает присутствие лишь центров Fe^{III} в слабоискаженном октаэдрическом кислородном окружении.

При взаимодействии сульфата ванадила с подкисленным раствором молибдата натрия при высоких концентрациях электролита (NaCl) образуется соединение $Na_{20}\{[Mo^{VI}O_3 \cdot (H_2O)]_{10}\{[V^{IV}O(H_2O)]_{20}\{[Mo^{VI}O_5]_{21}(H_2O)_3\}_{10}\{[Mo^{VI}O_2 \cdot$

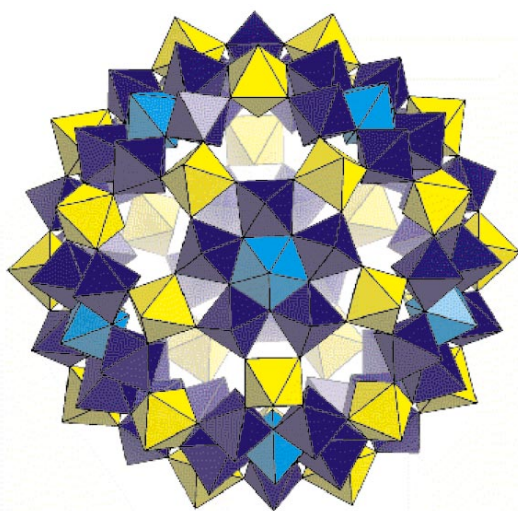


Рис. 13. Строение кластеров $[(Mo)Mo_5O_{21}(H_2O)_6]_{12}\{Mo^VO(H_2O)\}_{30}$ (**17a**) и $[(Mo)Mo_5O_{21}L_6]_{12}\{Fe^{III}(H_2O)L\}_{30}$ (**18a**) в полиэдрическом представлении.

Желтые октаэдры — центры $\{Mo^VO(H_2O)\}^{3+}$ (в кластере **17a**) или $\{Fe^{III}(H_2O)L\}^{3+}$ (в кластере **18a**).

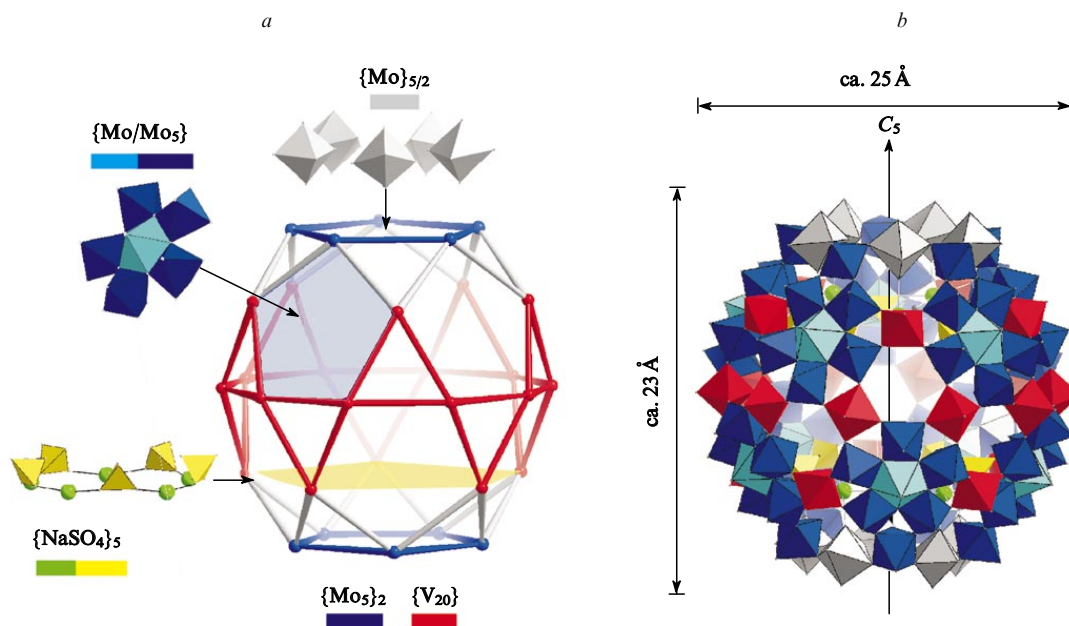


Рис. 14. Структура **19a** в каркасном (искаженный икосидодекаэдр) (a) и полиэдрическом (b) представлениях.⁷²

$\cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_{5/2} \cdot 2(\{\text{NaSO}_4\}_5)_2 \cdot 170 \text{H}_2\text{O}$ (**19**).⁷² Входящий в его состав кластерный анион $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})\}_{10}\{\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})\}_{20} \cdot \{\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_3\}_{10}(\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_{5/2}(\{\text{NaSO}_4\}_5)_2\}^{20-}$ (**19a**) является практически сферическим (его наибольший и наименьший внешние диаметры составляют 25 и 23 Å соответственно) и обладает осью симметрии C_5 (рис. 14, 15). Структура этого аниона лучше всего может быть описана как искаженный икосидодекаэдр, содержащий 20 треугольных и 20 пятиугольных граней, которые образованы 10 центрами Mo^{VI} и 20 центрами V^{IV} . Десять треугольных граней, образованных 20 центрами V^{IV} , формируют необычную экваториальную «кольцеобразную магнитную ленту». Другие 10 треугольных граней, каждую из которых образуют один центр V^{IV} и два центра Mo^{VI} , завершают искаженный икосидодекаэдр (см. рис. 14).

Внутри полости кластерного аниона **19a** инкапсулированы 10 сульфатных групп по неизвестному ранее типу (каждая группа связана через три атома кислорода с тремя

соседними центрами Mo^{VI} каждой группы $\{\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{Mo}_5^{\text{VI}}\}\}$ и 10 катионов Na^+ . Катионы Na^+ располагаются между соседними сульфатными группами, формируя два необычных кольца $\{\text{NaSO}_4\}_5$ (расстояние $\text{Na}-\text{O}(\text{SO}_3)$ 2.48–2.60 Å), лежащих над экваториальным кольцом из 10 центров V^{IV} и под ним. Отметим, что в данном случае ионы Na обладают уникальным пентагонально-бипирамидальным координационным окружением. При этом пять из семи соответствующих кислородных центров принадлежат оболочке кластера.

При измерениях магнитной восприимчивости соединения **19** обнаружено резкое убывание значения χT в интервале от 200 до 100 К (3.4–2.3 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$), что свидетельствует о наличии сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий несмотря на весьма большие расстояния между атомами V^{IV} (6.27–6.46 Å).

VII. Сферические гигантские кластеры как строительные блоки в химическом конструировании

Направленное конструирование сетчатых структур, имеющих заранее заданные свойства, из достоверно охарактеризованных строительных блоков, является одним из наиболее перспективных направлений современной неорганической химии.^{73,74} Так, связывание гигантских кольцеобразных полиоксомолибдатных кластеров (см. раздел V), обладающих открытыми наноразмерными полостями, приводит к образованию двумерных сеток.¹¹

Варьирование размера кластерных анионов (и, следовательно, их внутренних полостей), а также изменение природы фрагментов-связок при переходе от аниона **13a** к **18a** дает возможность создавать неожиданные химические конструкции за счет протекания совершенно новых реакций, включая процессы внедрения «гостя» в полости «хозяина» и/или кросс-связывание сферических кластеров в сетчатые полимерные структуры. Так, при подкислении соляной кислотой свежеприготовленного раствора соли **18** до pH 2 образуется соединение $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{AcO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{91}] \cdot 140 \text{H}_2\text{O}$ (**20**), содержащее нейтральные сферические кластеры $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{AcO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{91}]$ (**20a**), очень сходные с кластером **18a**. Главным различием соединений **20a** и **18a** является то, что первое имеет меньше ацетатных лигандов и больше

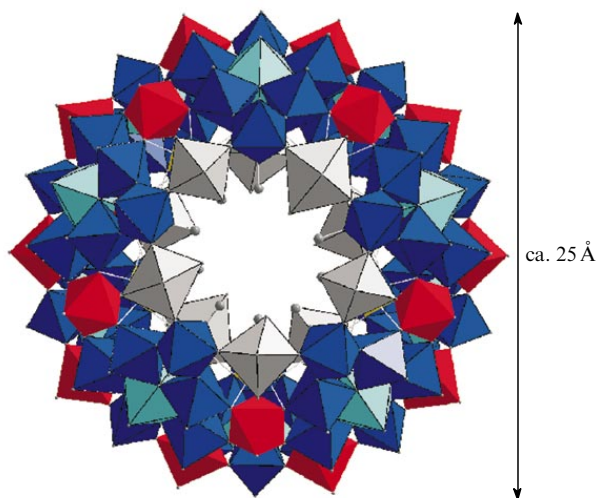
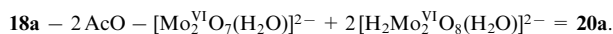
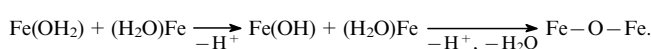


Рис. 15. Вид структуры **19** параллельно оси C_5 в полиэдрическом представлении.⁷²
Обозначения полиэдров см. на рис. 14.

биядерных оксомолибдатных лигандов. Схематически это можно представить так:



Однако даже такие незначительные изменения в строении этих кластеров приводят к существенным различиям в их реакционной способности: при высушивании на воздухе при комнатной температуре соединение **20a** подвергается твердотельной конденсации с образованием сетчатой структуры $\{[\text{H}_4\text{Mo}_7\text{Fe}_{30}\text{O}_{254}(\text{AcO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{87}\} \cdot 80 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**21**) (рис. 16).⁷⁵ Следует отметить, что при высушивании кристаллов **18a** с другой упаковкой кластерных единиц такой процесс не происходит. Кластеры **20a** формируют структуру $[\text{H}_4\text{Mo}_7\text{Fe}_{30}\text{O}_{254}(\text{AcO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{87}]$ (**21a**) посредством образования мостиковых связей Fe—O—Fe между соседними кластерными единицами, что требует депротонирования лигандов H_2O , принадлежащих атомам железа, с последующей конденсацией:



Кроме того, выделен в виде монокристалла и структурно охарактеризован (как и оба описанных выше соединения) интермедиат этого процесса $\{[\text{Mo}_7\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{AcO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot (\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{91}\} \cdot 100 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**), в котором между кластерными единицами $[\text{Mo}_7\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{AcO})_{10} \cdot \{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{91}]$ (**22a**) существуют близкие контакты, однако химические связи между ними еще не образовались (см.⁷⁵).

Поскольку реакция $20 \rightarrow 22 \rightarrow 21$ протекает в кристалле при комнатной температуре и заключается в основном в трансформировании гигантских сферических фрагментов, элементарные ячейки кристаллов всех трех соединений весьма схожи. Соединения **20** и **22** кристаллизуются в моноклин-

ной пространственной группе $P2_1/n$ и имеют очень близкие параметры элементарных ячеек и сходные упаковки сферических кластеров. В процессе конденсации, приводящем к структуре **21**, кластеры переориентируются; при этом система переходит в более высокосимметричную орторомбическую сингонию (пространственная группа $Cmca$). Переориентация кластеров, происходящая за счет потери кристаллизационной воды, включает в себя в основном трансляционный сдвиг кластеров навстречу друг другу с очень незначительным поворотом. Кратчайшее расстояние между центрами Fe^{III} соседних сфер в структуре **20** равно 6.74 Å, в то время как в кластере **22** оно составляет 5.39 Å, и, наконец, в структуре **21** расстояние Fe—O—Fe равно 3.79 Å. Магнитные измерения указывают на наличие в кластере **22** 30 атомов Fe^{III} , четыре из которых участвуют в сильных обменных взаимодействиях антиферромагнитного типа.

Рассмотренный процесс представляет собой аналог классических реакций неорганической конденсации, приводящих к образованию поликатионов,⁷⁶ однако в отличие, например, от гидролиза $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ он не является хаотическим.

Еще более сложные системы, имеющие в своей основе сферические кластеры типа $\{\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{Fe}_{30}^{\text{III}}\}$, могут быть синтезированы в одну стадию из простых реагентов. Так, при добавлении на воздухе $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ к кислому (pH 2) водному раствору полиоксомолибдата(VI), содержащему уксусную кислоту и небольшие количества фосфата, в ходе сложного процесса самоорганизации образуется нейтральное соединение $\{[\text{H}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \subset \text{H}_4\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{Fe}_{30}^{\text{III}}(\text{AcO})_{12}\text{O}_{254} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{98}\} \cdot 60 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**23**), представляющее собой слоистый материал нового типа (рис. 17).^{77,78} Строительными блоками, из которых сконструирована эта система, являются наноразмерные оксометаллатные композиты, состоящие из парамагнитных икосаэдрических кластерных капсул — «хозяев» (диаметр внутренней полости равен ~16 Å) типа $\{\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{Fe}_{30}^{\text{III}}\}$ и восстановленных Кеггин-ионов $[\text{H}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ($x = 1, 2$; диаметр Кеггин-аниона ~14 Å)⁷⁹ — «гостей». Восстановленный Кеггин-ион плотно входит в полость кластера, при этом кратчайшие расстояния $\text{O}_{\text{гость}} \cdots \text{O}_{\text{хозяин}}$ составляют ~2.6 Å, что типично для водородного связывания. Каждый из таких кластер-кластерных композитов связан с четырьмя соседними через фрагменты Fe—O—Fe с образованием слоистой структуры. При этом капсульный кластерный фрагмент

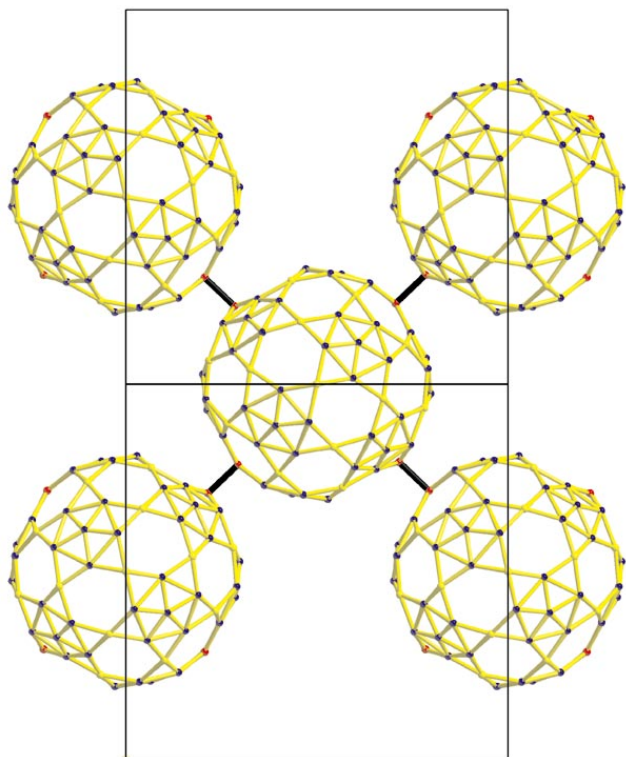


Рис. 16. Строение металлоостова сетчатой структуры кластера **21a**.⁷⁵ Синие сферы — атомы молибдена; красные и желтые сферы — атомы железа, участвующие и не участвующие в междусферном связывании соответственно.

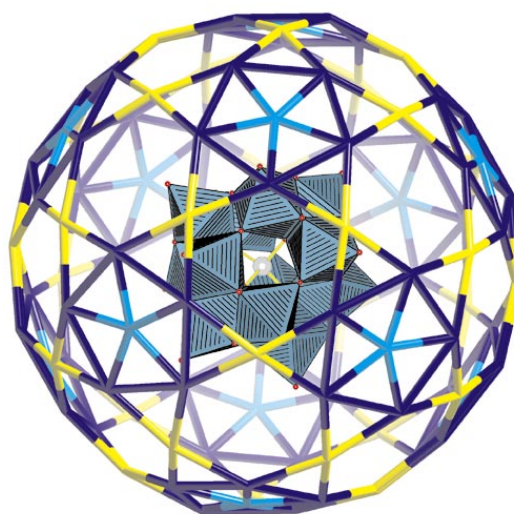


Рис. 17. Структура кластерного композита $[\text{H}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \subset \text{H}_4\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{Fe}_{30}^{\text{III}}(\text{AcO})_{12}\text{O}_{254}(\text{H}_2\text{O})_{98}]$ (**23a**) — фрагмента слоистой структуры **23**.⁷⁷

Обозначения см. на рис. 8, 13. Заштрихованные полиэдры — инкапсулированный Кеггин-анион.

содержит 12 пентагональных фрагментов типа $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$, соединенных 30 фрагментами-связками $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{3+}$. Ацетатные лиганды в них неупорядочены и располагаются внутри сферы, преимущественно являясь бидентатно-мостиковыми лигандами между атомами Мо и Fe.

Связывание в кластер-кластерных композитах основано на хорошо изученном процессе неорганической конденсации, в котором молекула «гостя» выступает в качестве темплата при формировании «хозяина» (капсулы). Важно отметить, что композит **23a** может быть также получен добавлением соли обычного Кеггин-аниона $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ к описанной выше реакционной смеси, не содержащей фосфат. Метод синтеза композита **23a** является «каскадным», причем на начальной стадии образуется Кеггин-ион. Однако в присутствии больших количеств фосфата реакция идет по другому пути и композит **23a** получить не удастся. Отметим еще один важный момент: исходным реагентом должен служить хлорид железа(II) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, поскольку при использовании $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуется лишь аморфный осадок переменного состава и строения.

Физико-химические исследования структуры **23** (см. ⁷⁷) не только доказали наличие в каждой сферической единице кластера **23a** двух отдельных, ковалентно не связанных частей (капсулы и «гостя»), но и выявили интересные топологические, спектроскопические, электронные и магнитные свойства. Например, нанокapsулы типа $\{\text{Mo}_{72}^{\text{VI}}\text{Fe}_{30}^{\text{III}}\}$ образуют систему магнитных точек (каждая из которых является самым сильным из известных молекулярных парамагнетиков со спином $S = 150/2$ при комнатной температуре) и при этом инкапсулируют восстановленные Кеггин-ионы (квантовые точки) в качестве «гостей». Такая система может рассматриваться как потенциальный электронный резервуар. Подчеркнем, что свободный Кеггин-ион может быть восстановлен в несколько стадий, а сопутствующее протонирование сохраняет его заряд постоянным.⁸⁰

Очевидно, что знания в области химии нанокapsул, размеры которых можно варьировать,^{66,68} а сами капсулы — связывать в полимерные структуры,^{76,79} чрезвычайно важны для синтеза новых полимерных материалов с уникальными свойствами. Кроме того, возможность введения молекул «гостей» (кластер в кластере) открывает перспективу направленного изменения свойств таких материалов посредством варьирования свойств «гостей».

VIII. Полиоксомолибдатные кластеры как нанорецепторы

Как уже упоминалось в разделе VI, изменяя природу фрагментов-связок, можно менять общие размеры сферических объектов типа $\{(\text{пентагональный фрагмент})_{12}(\text{связка})_{30}\}$, а также размеры 20 соответствующих пор (металлоциклов Mo_nO_n), причем подобный структурный принцип наблюдается и в случае сферических вирусов.⁸¹ Если в качестве связки выступает биядерный фрагмент $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\}$, то поры на поверхности такой сферической системы соответствуют циклам $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$ с диаметром 0.6–0.8 нм.⁶² В случае моноядерных связок M^{n+} , где $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$ (см.⁶⁸), MoO^{3+} (см.⁶⁶), $\text{VO}^{2+}/\text{MoO}^{3+}$ (см.⁷²), образуются меньшие циклы $\{\text{Mo}_6\text{O}_6\}$, размеры которых как раз позволяют «захватывать» катионы калия⁸² (рис. 18). Отметим, что каждая из этих 20 пор (колец), в принципе, обладает свойствами рецептора, сопоставимыми со свойствами краун-эфиров — классических объектов супрамолекулярной химии.⁸³ Показано,⁸⁴ что сферические кластеры, подобные $\{\text{Mo}_{132}\}$, с различными типами лигандов, стабилизирующих группы $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+} \equiv \{\text{Mo}_2^{\text{V}}\}$, имеют поры таких размеров, которые позволяют инкапсулировать достаточно большие комплементарные субстраты, присутствующие в растворе, например катионы гуанидиния. Это особенно важно, поскольку гуанидин, будучи лиган-

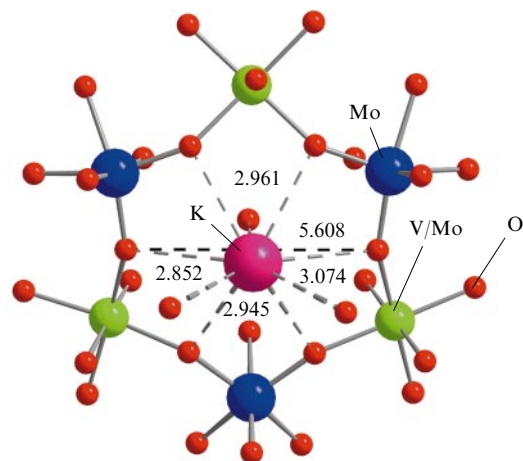


Рис. 18. Межатомные расстояния в металлоциклах $\{\text{Mo}_6\text{O}_6\}$ сферического полиоксомолибдатного кластера с интегрированными катионами K^+ (см.⁸⁴).

дом^{85,86} или рецептором анионов⁸⁷ и выступая в качестве стерически гибкой молекулы, играет заметную роль в координационной и супрамолекулярной химии, а также в химии твердого тела и зачастую используется в химическом конструировании для формирования сетчатых структур.⁸⁸ Так, в реакции кластера $\{[(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]_{12}\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{PO}_2)\}_{30}\}^{42-}$ (**14a**) с сульфатом гуанидиния образуется в виде кристаллической соли соединение $\{[(\text{NH}_2)_3\text{C}]^+\}_{20}\{[(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)\}_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{PO}_2)\}_{20}\}^{32-}$ (**24a**) (рис. 19).

В структуре $\{[(\text{NH}_2)_3\text{C}]^+\}_{32}\{[(\text{NH}_2)_3\text{C}]^+\}_{20}\{[(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)\}_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{PO}_2)\}_{20}\}^{32-} \cdot 200\text{H}_2\text{O}$ (**24**) катионы гуанидиния благодаря своему размеру и симметрии точно помещаются в поры, т.е. в кольца $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$, и связываются за счет водородных связей между мостиковыми атомами кислорода биядерных групп $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\}$ металлоциклов и группами NH_2 катионов. Такой же тип связывания катионов

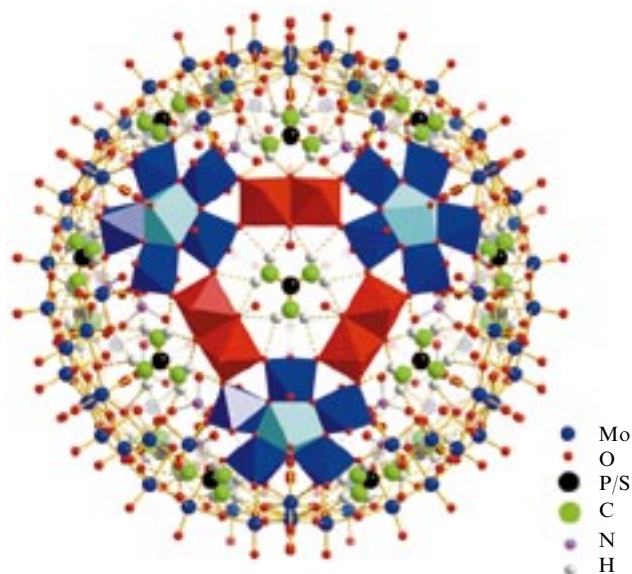


Рис. 19. Структурные детали кластерного аниона **24a**.⁸⁴

Три пентагональных фрагмента $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ и три связки $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\}$, которые формируют металлоцикл $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$, инкапсулирующий катион $[(\text{NH}_2)_3\text{C}]^+$, даны в полиэдрическом представлении, остальные (подобные) части кластера — в атомном.

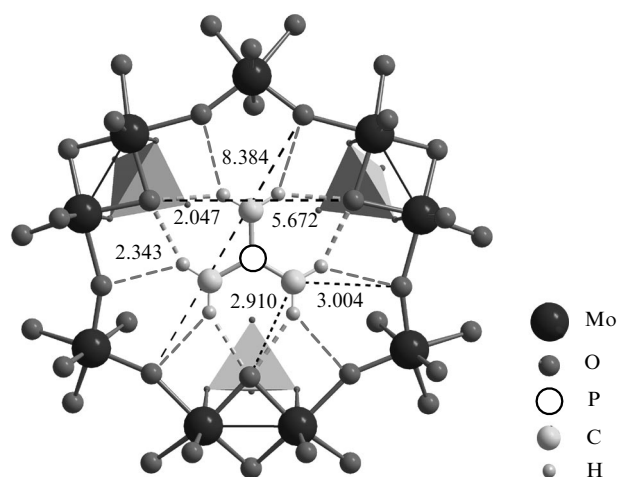


Рис. 20. Межатомные расстояния в металлоциклах $\{Mo_9O_9\}$, отражающие взаимодействие рецепторов и субстратов.⁸⁴

гуанидиния наблюдали для монотопных рецепторов⁸⁹ (рис. 20).

Подчеркнем, что в данном случае очень важной является возможность «закупоривания» 20 пор гигантского сферического кластера, размеры которых достаточно велики, для того чтобы небольшие субстраты могли проникать в центральную полость. Это открывает возможность для полного удаления таких субстратов из раствора — феномен, сопоставимый с распознаванием субстратов наногубками.⁸⁹ Закрывание пор значительно уменьшает отрицательный заряд кластера, стабилизирует его и оказывает влияние на строение уникального кластера воды $\{H_2O\}_n$ (см.⁹⁰), неупорядоченного в полиоксометаллатных кластерах с открытыми порами.⁹¹ Формально этот процесс можно сравнить с процессом, в котором клетка конвертирует ответный экstrasеллюлярный сигнал.⁹² При отсутствии инкапсулированных катионов, вероятнее всего, структура кластера воды определяется взаимодействием с кристаллизационной водой через открытые поры.⁸⁴ В случае аниона **24a** в центральной полости наблюдаются лишь высокосимметричные полиэдры $\{H_2O\}_n$ — кластеры с эндоздрической иерархией — додекаэдр $\{H_2O\}_{20}$ вложен в ромбоикозидодекаэдр $\{H_2O\}_{60}$, который в свою очередь вложен в другой ромбоикозидодекаэдр $\{H_2O\}_{60}$.

Итак, различные сферические кластеры кеплератного типа, обладая большим числом рецепторных центров, являются рецепторами как для катионов, так и для нейтральных субстратов. Варьирование фрагментов-связок (т.е. моно- и биядерных металлоцентров) позволяет менять размер пор металлоциклов, и, таким образом, соответствующие кластеры могут выступать в качестве эффективных и специфичных наногубок по отношению к комплементарным субстратам. Кроме того, реакционная способность подобных наногубок должна отличаться от реакционной способности монотопных рецепторов и изменяться при изменении электронных свойств кластерной оболочки.⁹³ Это можно сравнить с ситуацией, когда субстраты нанесены на «классические» поверхности, например промышленных металлоксидных катализаторов,⁹⁴ и реакционная способность этих субстратов также может меняться при варьировании свойств поверхности.⁹⁵

* * *

Представленный в настоящем обзоре материал демонстрирует возможности и перспективы неорганического синтеза соединений нового типа — больших полиоксометаллат-

ных кластеров различного строения. Эти объекты, исследование свойств которых в настоящее время продолжается, весьма интересны не только с точки зрения фундаментальной химии, но, вероятно, могут найти применение в различных промышленных химических процессах в качестве катализаторов или биоактивных веществ. Однако наиболее важно то, что на примере этих соединений прослеживается развитие новой области химии — химии молекулярных материалов, представляющих собой материалы будущего.

Литература

1. M.T.Pope, A.Müller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 34 (1991)
2. M.T.Pope. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer, Berlin, 1983
3. M.I.Khan, A.Müller, S.Dillinger, H.Bögge, Q.Chen, J.Zubieta. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1780 (1993)
4. A.Müller, E.Krickemeyer, M.Penk, V.Wittneben, J.Dörfling. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 88 (1990)
5. M.I.Khan, J.Zubieta. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10058 (1992)
6. R.C.Haushalter, F.W.Lai. *Inorg. Chem.*, **28**, 2904 (1989)
7. G.Cao, R.C.Haushalter, K.G.Strohmaier. *Inorg. Chem.*, **32**, 127 (1993)
8. A.Müller, J.Meyer, E.Krickemeyer, C.Beugholt, H.Bögge, F.Peters, M.Schmidtman, P.Kögerler, M.J.Koop. *Chem. Eur. J.*, **4**, 1000 (1998)
9. M.T.Pope, A.Müller. *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*. Kluwer Academic, Dordrecht, 1994
10. A.Müller, E.Krickemeyer, H.Bögge, M.Schmidtman, C.Beugholt, S.K.Das, F.Peters. *Chem. Eur. J.*, **5**, 1496 (1999)
11. A.Müller, S.K.Das, H.Bögge, C.Beugholt, M.Schmidtman. *Chem. Commun.*, 1035 (1999)
12. A.Müller, F.Peters, M.T.Pope, D.Gatteschi. *Chem. Rev.*, **98**, 239 (1998)
13. A.Müller. *Nature (London)*, **352**, 115 (1991)
14. A.Müller, H.Reuter, S.Dillinger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2328 (1995)
15. A.Müller, E.Beckmann, H.Bögge, M.Schmidtman, A.Dress. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1162 (2002)
16. D.Voet, J.G.Voet. In *Biochemistry*. (2nd Ed.). Wiley, New York, 1995. P. 1076
17. K.Wassermann, M.H.Dickman, M.T.Pope. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1445 (1997)
18. 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. Engl.*, **34**, 2122 (1995)
19. A.Müller, W.Plass, E.Krickemeyer, S.Dillinger, H.Bögge, A.Armatage, A.Proust, C.Beugholt, U.Bergmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 849 (1994)
20. A.Müller, M.J.Koop, P.Schiffels, H.Bögge. *Chem. Commun.*, 1715 (1997)
21. A.Müller, E.Krickemeyer, S.Dillinger, H.Bögge, W.Plass, A.Proust, L.Dloczik, C.Menke, J.Meyer, R.Rohlfing. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 599 (1994)
22. A.Müller, C.Serain. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 2 (2000)
23. A.Müller, P.Kögerler. *Coord. Chem. Rev.*, **182**, 3 (1999)
24. B.Krebs, I.Paulat-Bösch. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 1710 (1982)
25. B.Krebs, S.Stiller, K.-H.Tytko, J.Mehmke. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 883 (1991)
26. K.-H.Tytko, O.Glemser. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **19**, 239 (1976)
27. I.Paulat-Bösch. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 780 (1979)
28. K.-H.Tytko, B.Schönfeld. *Z. Naturforsch., B*, **30**, 471 (1975)
29. K.-H.Tytko, B.Schönfeld, B.Buss, O.Glemser. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 330 (1973)
30. M.T.Pope. *Prog. Inorg. Chem.*, **39**, 181 (1991)
31. L.Kihlberg. *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1612 (1960)
32. S.-W.Zhang, Y.-G.Wei, Q.Yu, M.-C.Shao, Y.-Q.Tang. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6440 (1997)
33. W.Yang, X.Lin, C.Lu, H.Zhuang, J.Huang. *Inorg. Chem.*, **39**, 2706 (2000)

34. A.Müller, W.Plass, E.Krickemeyer, R.Sessoli, D.Gatteschi, J.Meyer, H.Bögge, M.Kröckel, A.X.Trautwein. *Inorg. Chim. Acta*, **271**, 9 (1998)
35. С.С.Талисманов. Дис. канд. хим. наук. ИОНХ РАН, Москва, 2002
36. S.S.Talimanov, M.O.Talimanova, G.G.Aleksandrov, A.Müller, I.L.Eremenko. In *Abstracts of Reports of the 2nd International Symposium «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures»*. Kazan', 2003. P. 113
37. J.B.Goodenough. In *Chemical Uses of Molybdenum*. CLIMAX Molybdenum Co., Michigan, 1982. P. 1
38. H.So, M.T.Pope. In *Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology*. Elsevier, Amsterdam, 1992. P. 71
39. I.Lindqvist. *Ark. Kemi*, **7**, 247 (1952)
40. P.Gouzerh, Y.Jeannin, A.Proust, F.Robert. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 1363 (1989)
41. T.-C.Hsieh, J.A.Zubieta. *Polyhedron*, **5**, 1655 (1986)
42. H.Kang, J.Zubieta. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1192 (1988)
43. F.Bottomley, J.H.Chen. *Organometallics*, **11**, 3404 (1992)
44. H.Kwen, V.G.Young, E.A.Maatta. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1145 (1999)
45. Y.Du, A.L.Rheingold, E.A.Maatta. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 345 (1992)
46. J.B.Strong, R.Ostrander, A.L.Rheingold, E.A.Maatta. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3601 (1994)
47. A.Proust, R.Thouvenot, M.Chaussade, F.Robert, P.Gouzerh. *Inorg. Chim. Acta*, **224**, 81 (1994)
48. С.С.Талисманов, Г.Г.Александров, А.Мюллер, И.Л.Еременко. *Журн. неорган. химии*, **47**, 1446 (2002)
49. A.Müller, J.Meyer, E.Krickemeyer, E.Diemann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1206 (1996)
50. C.W.Scheele. In *Sämtliche Physische und Chemische Werke*. Martin Sändig oHG, Wiesbaden, 1971. P. 185
51. J.J.Berzelius. *Poggend. Ann. Phys. Chem.*, **6**, 369 (1826)
52. A.Müller, C.Beugholt, M.J.Koop, S.K.Das, M.Schmidtman, H.Bögge. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 1960 (1999)
53. A.Müller, S.K.Das, V.P.Fedin, E.Krickemeyer, C.Beugholt, H.Bögge, M.Schmidtman, B.Hauptfleisch. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 1187 (1999)
54. A.Müller, E.Krickemeyer, H.Bögge, M.Schmidtman, C.Beugholt, P.Kögerler, C.Lu. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 1220 (1998)
55. A.Müller, M.J.Koop, H.Bögge, M.Schmidtman, C.Beugholt. *Chem. Commun.*, 1501 (1998)
56. A.Müller, E.Krickemeyer, H.Bögge, M.Schmidtman, F.Peters, C.Menke, J.Meyer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 484 (1997)
57. C.-C.Jiang, Y.-G.Wei, Q.Liu, S.-W.Zhang, M.-C.Shao, Y.-Q.Tang. *Chem. Commun.*, 1937 (1998)
58. A.Müller, S.Q.N.Shah, H.Bögge, M.Schmidtman. *Nature (London)*, **397**, 48 (1999)
59. L.Kihlberg. *Ark. Kemi*, **21**, 427 (1963)
60. A.Müller, P.Kögerler. In *Komplexe Systeme und Nichtlineare Dynamik in Natur und Gesellschaft*. (Ed. K.Mainzer). Springer, Berlin, 1999. P. 103
61. H.K.Chae, W.G.Klemperer, T.A.Marquart. *Coord. Chem. Rev.*, **128**, 209 (1993)
62. A.Müller, E.Krickemeyer, H.Bögge, M.Schmidtman, F.Peters. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 3360 (1998)
63. L.Liljas, B.Stranberg. *Biological Macromolecules and Assemblies. Vol. 1*. Wiley, New York, 1984. P. 97
64. A.Müller, V.P.Fedin, C.Kuhlmann, H.Bögge, M.Schmidtman. *Chem. Commun.*, 927 (1999)
65. A.Müller, S.Polartz, S.K.Das, E.Krickemeyer, H.Bögge, M.Schmidtman, B.Hauptfleisch. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3241 (1999)
66. A.Müller, S.-Q.N.Shah, H.Bögge, M.Schmidtman, P.Kögerler, B.Hauptfleisch, S.Leiding, K.Wittler. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1614 (2000)
67. M.B.Rubin, P.Day. *Inorg. Chem. Radiochem.*, **10**, 247 (1963)
68. A.Müller, S.Sarkar, S.-Q.N.Shah, H.Bögge, M.Schmidtman, Sh.Sarkar, P.Kögerler, B.Hauptfleisch, A.X.Trautwein, V.Schünemann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3238 (1999)
69. A.L.Mackay. *Crystals and Fivefold Symmetry in Quasicrystals*. VCH, Weinheim, 1990. P. 1
70. A.Müller, M.Luban, C.Schröder, R.Modler, P.Kögerler, M.Axenovich, J.Schnack, P.Canfield, S.Bud'ko, N.Harrison. *Chem. Phys. Chem.*, **2**, 517 (2001)
71. R.Schnack, M.Luban, R.Modler. *Europhys. Lett.*, **56**, 863 (2001)
72. A.Müller, M.J.Koop, H.Bögge, M.Schmidtman, F.Peters, P.Kögerler. *Chem. Commun.*, 1885 (1999)
73. C.L.Bowes, G.A.Ozin. *Adv. Mater.*, **8**, 13 (1996)
74. A.K.Cheetham, G.Ferey, T.Loiseau. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3269 (1999)
75. A.Müller, S.K.Das, E.Krickemeyer, P.Kögerler, H.Bögge, M.Schmidtman. *Solid State Sci.*, **2**, 847 (2000)
76. F.A.Cotton, G.Wilkinson, C.A.Murillo, M.Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry. (6th Ed.)*. Wiley, New York, 1999
77. A.Müller, S.K.Das, P.Kögerler, H.Bögge, M.Schmidtman, A.X.Trautwein, V.Schönemann, E.Krickemeyer, W.Preetz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3413 (2000)
78. *Science*, **290**, 441 (2000)
79. L.A.Combs-Walker, C.L.Hill. *Inorg. Chem.*, **30**, 4016 (1991)
80. J.N.Barrows, M.T.Pope. *Adv. Chem. Ser.*, **226**, 26 (1990)
81. D.Voet, J.G.Voet. In *Biochemistry. (2nd Ed.)*. Wiley, New York, 1995. P. 1082
82. A.Müller, B.Botar, H.Bögge, P.Kögerler, A.Berkle. *Chem. Commun.*, 2944 (2002)
83. J.Simon, P.Bassoul. *Design of Molecular Materials: Supramolecular Engineering*. Wiley, Chichester, 2000
84. A.Müller, E.Krickemeyer, H.Bögge, M.Schmidtman, S.Roy, A.Berkle. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3406 (2002)
85. *Römpp Lexikon Chemie*. Thieme, Stuttgart, 1999
86. P.J.Bailey, S.Pace. *Coord. Chem. Rev.*, **214**, 91 (2001)
87. J.W.Steed, J.L.Atwood. *Supramolecular Chemistry*. Wiley, New York, 2000
88. K.T.Holman, M.D.Ward. In *Stimulating Concepts in Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002. P. 221
89. J.M.Lehn, P.Vierling, R.C.Hayward. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 296 (1979)
90. M.Henry. *Chem. Phys. Chem.*, **3**, 607 (2002)
91. M.Gross. *Chem. Br.*, **38** (7), 16 (2002)
92. B.A.Eggins. *Chemical Sensors and Biosensors*. Wiley, Chichester, 2002
93. A.Müller, P.Kögerler, C.Kuhlmann. *Chem. Commun.*, 1347 (1999)
94. H.H.Kung. *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1989
95. F.Hof, S.L.Craig, C.Nuckolls, J.Rebek. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1448 (2002)

CHEMICAL DESIGN OF HOMO- AND HETERONUCLEAR POLYOXOMOLYBDATE CLUSTERS

S.S.Talimanov, I.L.Eremenko

N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)954-1279

Data on the chemistry of the key types of large homo- and heteronuclear polyoxomolybdate clusters published over the last 10 years are generalised.
Bibliography — 95 references.

Received 9th January 2003