

Оксоалкоксиды металлов. Синтез, свойства, структура

Н.Я.Турова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095) 932–8846

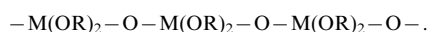
Рассмотрены пути образования кристаллических олигомерных оксоалкоксидов $M_mO_n(OR)_p$ — продуктов частичного управляемого (или неконтролируемого) гидролиза, окисления, термического распада моно- и биметаллических алкоксидов орторядов $M(OR)_n$ и $M_mM'_n(OR)_p$ или элиминирования от них эфиров. Физико-химические свойства оксоалкоксидов (растворимость, поведение в растворах, летучесть и т.д.) значительно отличаются от свойств соответствующих алкоксидов, что позволяет рассматривать первые как непосредственные предшественники оксидных материалов — продуктов «золь–гель-технологии». Проведена классификация соединений $M_mO_n(OR)_p$ по размерам ассоциатов, рассмотрены основные закономерности их кристаллохимии. Библиография — 249 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1131
II. Пути образования оксоалкоксидов из алкоксидов	1132
III. Свойства оксоалкоксидов	1147
IV. Типы структур оксоалкоксидов	1147
V. Оксоалкоксиды — истинные предшественники оксидных фаз	1151

I. Введение

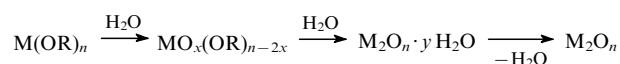
Полимерные оксоалкоксиды (ОА) металлов $M_mO_n(OR)_p$ — аморфные продукты частичного гидролиза или термолиза алкоксидов — на протяжении многих лет используются в качестве термостойких изолирующих покрытий, эластомеров, смол для производства пластмасс, лаков, красок, эмалей и т.д. К.А.Андрианов,¹ внесший значительный вклад в развитие этого направления химии, рассматривал ОА как «полимеры с неорганическими главными цепями молекул, обранные группами OR»,



В конце 1950-х годов Брэдли² изучал процесс гидролиза алкоксидов титана (и отчасти циркония), используя, главным образом, метод збулиоскопии. Он приписывал промежуточным продуктам гидролиза (находящимся в растворе или в аморфном состоянии) определенные структуры на основании своей «структурной теории» — достижение атомом металла максимального координационного числа при минимальной степени ассоциации $[MO_n(OR)_p]_x$ — однако всегда подчеркивал, что «для решения этой проблемы необходимы прямые определения структур».

Настоящий обзор посвящен олигомерным кристаллическим оксоалкоксидам — новому классу молекулярных соединений, содержащих оксомостики. Интерес к таким

соединениям в настоящее время особенно велик: именно они являются непосредственными предшественниками в «золь–гель-технологии» оксидных материалов, в основе которой лежит реакция гидролиза алкоксидов в органических растворителях.³



Об актуальности золь–гель-метода свидетельствует регулярное проведение посвященных ему международных конференций. С 1981 г. материалы этих конференций публикуются в журналах *J. Non-Cryst. Solids*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* Физико-химическим основам разнообразных процессов золь–гель-технологии посвящена обширная монография Бринкера и Шерера.⁴ В двух сборниках статей^{5,6} рассматриваются прикладные аспекты этой технологии.

К значительным преимуществам золь–гель-технологии на основе алкоксидов относится возможность глубокой очистки исходных соединений. Кроме того, моно- и биметаллические оксиды получают в виде аморфных препаратов, которые состоят из наноразмерных частиц, обладающих высокой реакционной способностью. Это позволяет осуществлять спекание керамики при более низких по сравнению с альтернативными технологиями температурах. При синтезе сложных оксидов использование растворов алкоксидов позволяет преодолеть основную сложность альтернативных методов — достижение гомогенизации атомов различных металлов на молекулярном уровне. Последующий гидролиз и термообработка таких образцов приводят к субмикронным частицам. В частности, этим путем удастся получать некоторые составы, которые не доступны при прямом взаимодействии оксидов. Для изучения механизмов образования фаз простых и сложных оксидов, а также для оптимизации процессов синтеза материалов на их основе необходимы данные

Н.Я.Турова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–3339, e-mail: natalie@inorg.chem.msu.ru
Область научных интересов: неорганический синтез в неводных растворах, физико-химический анализ, химия алкоксидов и алкоксидных комплексов.

Дата поступления 16 июня 2003 г.

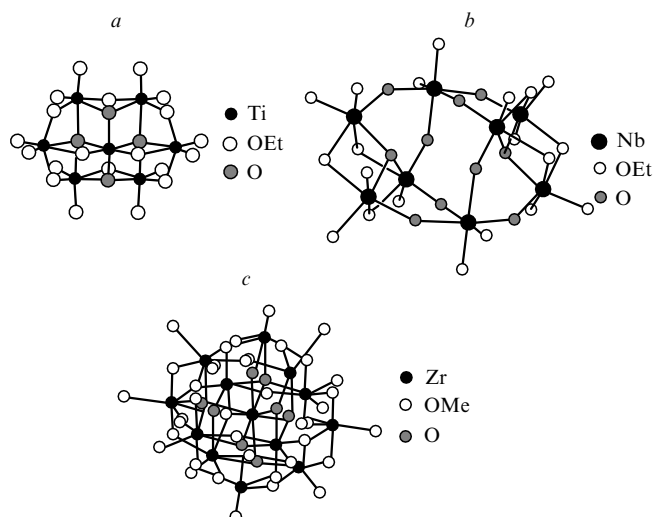


Рис. 1. Металл-кислородный остов в структурах $Ti_7O_4(OEt)_{20}$ (a),⁷ $Nb_8O_{10}(OEt)_{20}$ (b)⁸ и $Zr_{13}O_8(OMe)_{36}$ (c).⁹

о составе и строении реальных частиц, участвующих в этих процессах.

Класс олигомерных кристаллических ОА был открыт при использовании метода PCA, с помощью которого в конце 1960-х годов определили структуры продуктов частичного гидролиза алкоксидов титана, ниобия и циркония — $Ti_7O_4(OEt)_{20}$,⁷ $Nb_8O_{10}(OEt)_{20}$,⁸ $Zr_{13}O_8(OMe)_{36}$ (см.⁹) (рис. 1, a–c). Установлено, что в таких молекулах все оксолиганды являются мостиковыми (даже у Nb-комплекса отсутствуют концевые «ильные» атомы кислорода, характерные для соединений этого металла). Оксомостики рассматривали как узлы, образующиеся при конденсации двух гидроксильных групп, которые получают в результате замещения группы OR на первой стадии гидролиза.

Структурные исследования ОА необыкновенно расширили наши представления о кристаллохимии алкоксометаллов, так как были обнаружены новые молекулы различного размера и строения. Оказалось, что многие кристаллические соединения, рассматривавшиеся как алкоксиды орторяда $M(OR)_n$, в действительности содержат оксолиганды, как правило, высокой дентатности. Примерами таких соединений могут служить «изопропоксида» редкоземельных элементов^{10–14} и In,¹⁴ «этоксид железа(III)»¹⁵ (которые в действительности содержат пентадентатную оксогруппу $[M_5(\mu_5-O)(OR)_{13}]$) (рис. 2, a); «дисольват этоксида кальция» $[Ca_6(\mu_4-O)_2(OEt)_8(EtOH)_{14}]$ (рис. 2, b);¹⁶ «кристаллический этоксид алюминия» $[Al_{10}(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)_2(OEt)_{22}]$ (рис. 2, c).¹⁷ Известный в органической химии катализатор и восстановитель « $AlCl(OPr^i)_2$ » на самом деле состоит из тетраэдрических молекул $[Al_4(\mu_4-O)(OPr^i)_6 \cdot (Pr^iOH)Cl_4]$ ¹⁸ (рис. 2, d). Включения органических растворителей в междоузлия кристаллического пространства, а также образование во многих случаях сольватов ОА со спиртами или углеводородами приводят к тому, что результаты химического анализа ОА и $M(OR)_n$ не отличаются. По этой причине в обзоре рассматриваются только те соединения, состав которых подтвержден данными об их структурах, они представлены в табл. 1–10 по мере возрастания числа ядер. К сожалению, объем обзора не позволил включить огромный материал по разнолигандным комплексам — оксоалкокскарбоксоксидам, оксоалкоксо-β-дикетонатам и т.п.

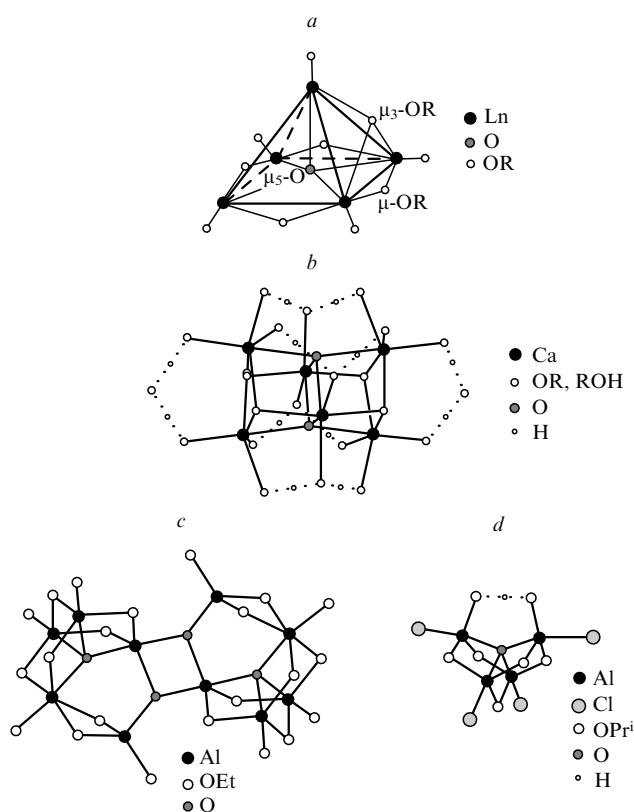


Рис. 2. Металл-кислородный остов в структурах $[M_5(\mu_5-O)(OR)_{13}]$ ($M = Sc, Y, Ln, In, Al, Fe$) (из четырех μ_3-OR -групп показана только одна) (a),^{10–15} $[Ca_6(\mu_4-O)_2(OEt)_8(EtOH)_{14}]$ (b),¹⁶ $[Al_{10}(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)_2(OEt)_{22}]$ (c)¹⁷ и $[Al_4(\mu_4-O)(OPr^i)_6(Pr^iOH)Cl_4]$ (d).¹⁸

II. Пути образования оксоалкоксидов из алкоксидов

В настоящее время можно выделить несколько основных путей образования оксолигандов в молекулах алкоксидов. К ним относятся процессы, включающие гидролиз и окисление, а также термолиз, десольватацию сольватов $M(OR)_n \cdot m L$, распад с элиминированием простых эфиров. Из этих процессов только первые два можно регулировать. Хотя некоторые авторы по-прежнему рассматривают ОА только как продукты неконтролируемого гидролиза (а чаще вообще не обсуждают происхождение оксогрупп), условия образования последних свидетельствуют о возможности протекания различных процессов распада. В большинстве случаев появление оксогрупп связано с неконтролируемыми реакциями распада алкоксидов *in situ* при попытках их синтеза с помощью традиционных методов.

По-видимому, в каждой системе существуют наиболее устойчивые формы ОА. Так, установлена идентичность монокристаллов $Nb_8O_{10}(OEt)_{20}$ и $Ti_7O_4(OEt)_{20}$, полученных двумя путями: при действии воды на этоксида или при самопроизвольных процессах распада. Например, соединение $Nb_8O_{10}(OEt)_{20}$ образуется при длительном хранении в ампулах жидких препаратов $NbO(OEt)_3$ (процесс сопровождается выделением Et_2O);¹⁵¹ а $Ti_7O_4(OEt)_{20}$ — при нагревании до 100°C растворов $Ti(OEt)_4$ в автоклаве,¹⁴² т.е. при полном отсутствии влаги.

Особо следует выделить образование ОА при алкоголизе оксидов металлов или оксометаллатов — при обменных реакциях соединений, в которых оксогруппы уже присутствуют. В качестве примеров можно привести получение $(MoO)_2O[(CMe_2)_2O_2]_2[O(CMe_2)_2OH]_2$ из MoO_3 и пинакола;^{28, 29} образование $[R_4N]_2[(MoO)_2O_2(OMe)_6]$ при метано-

Таблица 1. Биядерные оксоалкоксиды.

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссылки
$[(\text{OsO})\text{O}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{NHBu}^t)]_2$	2 Тетраэдра с общим ребром $(\mu\text{-O})_2$	$\text{OsO}_3(\text{NBu}^t) + \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$	19
$[\text{Nd}_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_4]$	2 Тетраэдра с общей гранью $[(\mu\text{-O})(\mu\text{-OR})_2]$	—	20
$[\text{Ti}(\mu\text{-O})(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2^i\text{-2,6})_2 \cdot (\text{NC}_3\text{H}_4\text{-4-NC}_4\text{H}_8)_2 \text{ (см.}^a\text{)}]$	2 Тригональные бипирамиды с общим ребром $(\mu\text{-O})_2$	$\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2^i\text{-2,6})_2[\text{Bu}^t\text{NCBn}_2]\text{Py} + \text{H}_2\text{O}$	21
$[\text{Nb}(\mu\text{-O})(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2^i\text{-2,6})_3]_2$	То же	$[\text{Nb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2^i\text{-2,6})_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})]_2 + \text{H}_2\text{O}$	22
$[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2^+[(\text{Mo}^{\text{VO}})(\mu\text{-O})(\text{OC}_6\text{F}_5)_2]^-$	Анион — 2 квадратные пирамиды с общим ребром $(\mu\text{-O})_2$	$\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6 + \text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$	23
$[(\text{OsO})\text{O}(\eta^2\text{-1,2-O}_2\text{C}_2\text{Me}_4)]_2$	2 Квадратные пирамиды с общим ребром $(\mu\text{-O})_2$	$\text{OsO}_4 + \text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$	24
$[\text{W}_2\text{O}(\text{OBu}^t)(\text{OSiMe}_2\text{Bu}^t)_5\text{Py}_2]$	Пятивершинник и октаэдр с общим ребром $[(\mu\text{-O})(\mu\text{-OR})]$	$\text{W}_2(\text{OSiMe}_2\text{Bu}^t)_6 + \text{Bu}^t\text{OH} + \text{NO} + \text{Py}$	25
$[\text{Li}(\text{THF})_3\text{Nb}(\mu\text{-O})(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})_4]$	Тетраэдр $[\text{LiO}(\text{THF})_3]$ и квадратная пирамида $[\text{NbO}(\text{OR})_4]$ с общей вершиной $(\mu\text{-O})$	$\text{NbCl}_3 + \text{LiOC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}$	26
$[\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_4(\text{PMe}_3)_4]$	Пятивершинник и октаэдр с общим ребром $[(\mu\text{-O})(\mu\text{-OR})]$	$\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_6 + \text{PMe}_3 + \text{H}_2\text{O}$	27
$(\text{MoO})_2\text{O}[\text{O}(\text{CMe}_2)_2\text{O}]_2[\text{O}(\text{CMe}_2)_2\text{OH}]_2$	$[(\text{MoO})_2\text{O}(\eta^2\text{-RO}_2)_2(\eta^2\text{-OROH})_2]$, 2 октаэдра с общей вершиной $(\mu\text{-O})$	$\text{MoO}_3 + \text{HO}(\text{CMe}_2)_2\text{OH}$	28, 29
$[(\text{WO})\text{O}(\text{RO}_2)(\text{OROH})]_2$, $\text{R} = \text{C}_2\text{Me}_4, \text{cyclo-C}_7\text{H}_{12}, \text{cyclo-C}_8\text{H}_{14}$	2 Октаэдра с общим ребром $(\mu\text{-O})_2$	$\text{W}(\text{O}_2\text{R})_3 + \text{H}_2\text{O}$	30
$\text{K}_4[\text{TiO}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{-1,2})_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	То же	$\text{K}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{-1,2})_3 + \text{H}_2\text{O}$	31
$[(\text{W}^{\text{VI}}\text{O})\text{O}(\text{OSiMe}_2\text{Bu}^t)_2\text{Py}]_2$	»	$\text{W}_2(\text{OSiMe}_2\text{Bu}^t)_6 + \text{NO}$	25
$[(\text{Os}^{\text{VI}}\text{O})\text{O}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-cyclo})(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})]_2$	»	$\text{OsO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$	32
$[\text{Ta}_2\text{O}(\text{OPr}^i)_8(\text{Pr}^i\text{OH})]$	2 Октаэдра с общим ребром $[(\mu\text{-O})(\mu\text{-OR})]$	Электрохимический синтез $(\text{Ta} + \text{Pr}^i\text{OH})$	33, 34
$[\text{Ta}_2\text{OCl}_3(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2^i\text{-2,6})_5]$	2 Октаэдра с общей гранью $[(\mu\text{-O})(\mu\text{-Cl})_2]$	$\text{TaCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2^i\text{-2,6})_3 + \text{следы H}_2\text{O}$	35
$\text{W}_2^{\text{V}}\text{O}(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_8$	2 Октаэдра с общей гранью $[(\mu\text{-O})(\mu\text{-OR})_2]$, связь $\text{W} = \text{W}$	$\text{W}_2(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_8 + \text{пиридиноксид}$	36
$\text{M}_2[(\text{MoO})_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{-1,2})_2] \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{NH}_4 (n = 2), \text{Ba}/2 (n = 5)$	$[(\text{MoO})_2\text{O}(\mu_3, \eta^2\text{-RO}_2)_2]^{2-}$, 2 октаэдра с общей гранью $[\mu\text{-O}]_3$ (от двух групп RO_2)	$\text{M}_2\text{MoO}_4 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\text{-1,2}$	37
$[\text{Me}_3\text{NBn}]_2[(\text{WO})_2\text{O}(\text{OMe})_4]$	2 Октаэдра с общей гранью $[(\mu\text{-O})(\mu\text{-OR})_2]$	$[\text{Me}_3\text{NBn}]_2\text{WO}_4 + \text{WO}(\text{OMe})_4$	38
$[(\text{Re}^{\text{VI}}\text{O})_2\text{O}(\text{OMe})_6]$	То же	$\text{ReOCl}_4 + \text{MeOH} + \text{Et}_3\text{N}$	39

^a 4-NC₄H₈ — 4-пирролидино.

Таблица 2. Трехъядерные оксоалкоксиды.

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссылки
<i>Треугольники $[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})]$</i>			
$[\text{Sn}_3\text{O}(\text{OBu}^i)_{10}(\text{Bu}^t\text{OH})_2]$	3 Октаэдра с общими ребрами $[(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OR})]$	$\text{Sn}(\text{OBu}^i)_4 + \text{H}_2\text{O}$	40
$[\text{BiTi}_2\text{O}(\text{OPr}^i)_8]$	2 Октаэдра $[\text{TiO}_6]$ с общей гранью $[(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OR})_2]$ и ребрами $[(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OR})]$, Ψ -пятивершинник $[\text{BiO}_4]$	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 + \text{Bi}(\text{OPr}^i)_3 + \text{H}_2\text{O}$	41
<i>Треугольники $[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-X})]$, 3 октаэдра $[\text{M}(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-X})(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_2]$ с общим гранями $[(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-X})(\mu\text{-OR})]$</i>			
$[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OMe})(\text{OPr}^i)_9]$	$\text{X} = \text{OMe}$	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{MeOH} (h = 0.07)$	42–44
$[\text{Ti}_3\text{OCl}(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_9]$	$\text{X} = \text{Cl}$	$\text{TiCl}_4 + \text{NaOCH}_2\text{Bu}^t$	42–44
$[\text{Zr}_3\text{OCl}(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_9]$	$\text{X} = \text{Cl}$	$\text{ZrCl}_4 + \text{KOCH}_2\text{Bu}^t$	42–44
$[\text{Zr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{OBu}^t)_9]$	$\text{X} = \text{OH}$	$\text{ZrCl}_4 + \text{LiOBu}^t$	44
$[\text{Zr}_3\text{O}(\text{OBu}^t)_{10}]$	$\text{X} = \text{OBu}^t$	Длительное хранение электролита	45
$[\text{M}_3^{\text{IV}}\text{O}(\text{OR})_{10}] (\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{R} = \text{Pr}^i, \text{CH}_2\text{Bu}^t)$	$\text{X} = \text{OR}^a$	$\text{M}_2(\text{OR})_6 + \text{O}_2$	46, 47

Таблица 2 (окончание).

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссыл- ки
<i>Треугольники</i> $[M_3(\mu_3-O)(\mu_3-X)]$, 3 октаэдра $[M(\mu_3-O)(\mu_3-X)(\mu-OR)_2(OR)_2]$ с общим гранями $[(\mu_3-O)(\mu_3-X)(\mu-OR)]$			
$[U_3O(OBu^t)_{10}]$	$X = OBu^t$ (см. ^b)	$U_2(OBu^t)_8 + H_2O$	48
$[Ba(Mo_2O_5)(OC_2H_4OMe)_4(MeOC_2H_4OH)]$	$[Ba(Mo_2O_5)_2(\mu_3,\eta^2-OR)_2(\mu,\eta^2-OR)_2(\eta^2-ROH)]$, 2 октаэдра Mo с общей гранью $[(\mu-O)(\mu_3-OR)_2]$, к.ч. Ba 10	$Ba(OC_2H_4OMe)_2 +$ $+ MoO_2(OC_2H_4OMe)_2$	49
<i>Цикл</i>			
$[W_3^{IV}O_2(OBu^t)_8]$	$[-W-(\mu-O)-W=W-(\mu-O)-]$, две связи $W-W$, одна связь $W=W$, к.ч. W 3, 4, 5	$W_2(OBu^t)_6 + O_2$	50
<i>Линейная цепь</i>			
$[UO_2][U(\mu-O)(OBu^t)_5]_2$	3 Октаэдра с общим ребром $[(\mu-O)(\mu-OR)]$	$UO_2Cl_2 + KOBu^t$	51
<i>Угловая молекула</i>			
$Nb_3O_2[(CMe_2)_2O_2]_5[(CMe_2)_2O_2H]$	3 Октаэдра $[Nb_3(\mu-O)_2(\mu,\eta^2-O_2R)_2[\eta^2-RO_2]_4H]$	$Nb(OEt)_5 + (CMe_2)_2(OH)_2$	52

Примечание. Принятые сокращения: $h = [H_2O]:[алкоксид]$, Ψ — незавершенный полиэдр с локализованной парой электронов, к.ч. — координационное число.

^a Длина связи $M-M$ 2.53 Å; ^b расстояние $U \cdots U$ 3.57 Å.

Таблица 3. Тетраэдрные оксоалкоксиды.

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссыл- ки
<i>Тетраэдры</i> $[M_4(\mu_4-O)]$			
$[Al_4O(OPr^i)_6Cl_4(Pr^iOH)]$	$[Al_4(\mu_4-O)(\mu-OR)_5][H(\mu-OR)_2]Cl_4$, тригональные бипирамиды $[AlO_4Cl]$ с общими ребрами $[O(\mu-OR)]$	$Al(OPr^i)_3 + AlCl_3 + Pr^iOH$	18
$[Al_4O(OBu^t)_{10}(Bu^tOH)]$	Пары тригональных бипирамид $[AlO_5]$ с общими ребрами $[(\mu_4-O)(\mu-OR)]$	$Al(OBu^t)_3 + H_2O$	53, 54
$[Al_4O(OCH_2CF_3)_{10}(CF_3CH_2OH)]$	То же	$Al(OCH_2CF_3)_3 + H_2O$; $AlMe_3 + CF_3CH_2OH$	55
$[Y_4OCl_3(OBu^t)_7(THF)_3]$	$[Y(THF)_3(\mu-Cl)_3Y_3(\mu_4-O)(\mu_3-OR)(\mu-OR)_3(OR)_3]$; базис тетраэдра — 3 октаэдра $[YO_6]$, центрированный μ_3-OR , к.ч. Y_{ax} 7	$Y_3Cl_2(OBu^t)_7 \cdot 2 THF + LiAlMe_4$	56
$[Ce_4^{IV}O(OPr^i)_{14}]$	2 Октаэдра и 2 семивершинника с общими гранями $[(\mu_4-O)(\mu-OR)_2]$	$Ce(OPr^i)_4 \cdot Pr^iOH$ (70°С, 10^{-3} мм. рт. ст.)	57
$[Lu_4O(OH)(OCMe_2CH_2OMe)_9]$	$[Lu_4(\mu_4-O)(\mu_3-OH)(\eta^2,\mu_3-OR)(\eta^2,\mu-OR)_3(\eta^1,\mu-OR)(\eta^1-OR)_4]$, 2 октаэдра и 2 семивершинника	$Lu[N(SiMe_3)_2] +$ $+ MeOCH_2CMe_2OH$	58
$[Pb_4O(OSiPh_3)_6] \cdot PhH$	6 Связей $(\mu-OR)$ вдоль ребер тетраэдра; $[:PbO_4] — \Psi$ -тригональная бипирамида	$PbCrp_2 + Ph_3SiOH + PhH, \Delta$	59
$[Pb_2Ti_2O(OPr^i)_{10}]$	2 Ψ -Октаэдра $[:PbO_5]$ и 2 октаэдра $[TiO_6]$	$Pb(OPr^i)_2 + Ti(OPr^i)_4$	60
$[Ce_4^{3.75+}O(OPr^i)_{13}(Pr^iOH)]$	«Крылья бабочки» — $[OCe_4]$; 2 октаэдра связаны только μ_4-O , два семивершинника Ce с общими гранями $[O(\mu-OR)_2]$	$[Ce(OPr^i)_4 \cdot Pr^iOH]$, УФ-облучение	61
$[Pb_3ZrO(OBu^t)_8]$	«Крылья бабочки», октаэдр Zr и Ψ -тетраэдр Pb связаны μ_4-O , 2 квадратные пирамиды Pb с общей гранью $[(\mu-O)(\mu_3-OR)(\mu-OR)]$	$PbZr(OBu^t)_6 + Pb(OBu^t)_2, \Delta$	62
$[Th_4O\{O(C_2H_4O)_4\}_3Cl_8] \cdot 3 MeCN$	$[Th_4O(\eta^5,\mu-ORO)_3Cl_8]$, каждый фрагмент $[O(C_2H_4O)_4]$ связан с одним атомом Th	$ThCl_4 + MeCN +$ $+ HO(C_2H_4O)_3C_2H_4OH$	63
$[NaBi_3O(OC_6F_5)_8 THF]$	—	$BiCl_3 + NaOC_6F_5 + THF$	64
$[Li_2(NbO)_2O(OCMe_2CH_2OMe)_6]$	$[Li_2(NbO)_2(\mu_4-O)(\eta^2,\mu-OR)_4(\eta^2-OR)_2]$; 2 октаэдра Nb; к.ч. Li 5	—	65
<i>Тетраэдр</i> $[M_4]$ нецентрированный			
$[W_4^{III}O(OPr^i)_9Cl] \cdot 0.5 Et_2O$	$[W_4(\mu-O)(\mu-OR)_2(OR)_7Cl]$; 3 связи $W=W$, 3 связи $W-W$, квадрат $[WO_4]$	$W_2(OPr^i)_6 + NaOPr^i + [Bu_3^tNH_2]Cl +$ $+ H_2O$ (следы) $+ Et_2O$	66
<i>Куб</i> $[M_4(\mu_3-O)_4]$			
$[(MoO)O(OSiMe_3)(Me_2NH)]_4$	Куб $[M_4(\mu_3-O)_4]$	—	67

Таблица 3 (окончание).

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссылки
<i>«Бабочка» — кластер из 2 треугольников [M₃] с общей стороной [M₂]</i>			
[Mo ₄ ^{III} O(OCH ₂ Bu ^t) ₁₀ Py]	[Mo ₄ (μ ₃ -O)(μ-OR) ₄ (OR) ₆ Py], один из треугольников центрирован μ ₃ -O; 5 связей Mo = Mo, на конце одного «крыла» 2 группы OR; на конце другого — 2 группы OR и Py; у центральных атомов — по одной концевой группе OR	Mo ₂ (OCH ₂ Bu ^t) ₆ + O ₂	68
[K(18-C-6) ₂] ⁺ [Mo ₄ O(OCH ₂ Bu ^t) ₁₁] ⁻	По одной концевой группе OR у центральных атомов Mo, две — у одного «крыла», три — у другого	Mo ₂ (OCH ₂ Bu ^t) ₆ + AsH ₃ + KOH + 18-C-6 (см. ^a)	69
<i>Циклы из 2 димеров (2 пары октаэдров связаны в цикл двумя μ-O-группами)</i>			
[Nb ₂ Cl ₄ (OEt) ₂ (THF) ₂] ₂ O ₂	[Nb ₂ (μ-Cl)(μ-OR)Cl ₃ (OR)(THF) ₂] ₂ (μ-O) ₂	NbCl ₃ + EtOH + THF	70
[Re ₂ ^V (OMe) ₈] ₂ O ₂	[Re ₂ (μ-OR) ₂ (OR) ₆] ₂ (μ-O) ₂	Электрохимический синтез (Re + MeOH)	71
[Re ₂ ^{VI} O ₃ (OMe) ₆] ₂	[(ReO) ₂ (μ-OR) ₂ (OR) ₄] ₂ (μ-O) ₂	То же	72
<i>Плоские ромбы [M₄] с 2 μ₃-L и 4 μ-L («тип Ti₄(OMe)₁₆»)</i>			
[Bi ₄ O ₂ (OBu ^t) ₈]	Bi ^I -Пятивершинник, Bi ^I -тетраэдр	Bi[N(SiMe ₂) ₂] ₃ + Bu ^t OH	73
[(V ^{VO}) ₄ O ₄ (OMe) ₄ (bipy) ₂]	По 2 октаэдра [V ^I O(μ ₃ -OR) ₂ (μ-O) ₂ (OMe)] и [V ² O(μ ₃ -OR)(μ-O) ₂ bipy]	V ^{IV} O(sal-glu) · H ₂ O ^b + bipy	74
[Nb ₄ O ₄ {O(Me ₂ C) ₂ O} ₂ (OPr ⁱ) ₈]	По 2 октаэдра [Nb ^I (μ ₃ -O) ₂ (μ-O)(OPr ⁱ)(η ² ,μ-RO) ₂] и [Nb ² (μ ₃ -O)(μ-O)(OPr ⁱ) ₃ (η ² ,μ-RO)]	Nb(OPr ⁱ) ₅ + (Me ₂ C) ₂ (OH) ₂	52
[Ce ₂ Ti ₂ O ₂ (RO) ₂] ₄ (OPr ⁱ) ₄ (Pr ⁱ OH) ₂ , R = (Me ₂ C) ₂	По 2 октаэдра [Ti ^I (μ ₃ -O) ₂ (η ² ,μ-RO) ₂] и [Ce ² (μ ₃ -O)(η ² ,μ-RO) ₂ (OPr ⁱ) ₂ (Pr ⁱ OH)]	Ce ₂ O[(Me ₂ C) ₂ O] ₂ [(Me ₂ C) ₂ O ₂ H] ₂ + Ti(OPr ⁱ) ₄	75
[Ce ₂ Nb ₂ O ₂ {O(Me ₂ C) ₂ O} ₄ (OPr ⁱ) ₆]	По 2 октаэдра [Nb ^I (μ ₃ -O) ₂ (η ² ,μ-RO) ₂] и [Ce ² (μ ₃ -O)(η ² ,μ-RO) ₂ (OPr ⁱ) ₃]	Ce(OPr ⁱ) ₄ (Pr ⁱ OH) + [Nb ₂ O · {(Me ₂ C) ₂ O ₂ }] ₄ {(Me ₂ C) ₂ O ₂ H} ₂ (OPr ⁱ)]	75
[MgNbO(OMe) ₅ (MeOH) ₂] ₂	По 2 октаэдра [Mg ^I (μ ₃ -OR) ₂ (μ-OR) ₂ (ROH) ₂] и [Nb ² (μ ₃ -OR)(μ-OR) ₂ (OR) ₂ O]	Mg(OMe) ₂ + MeOH + Nb(OMe) ₅ , Δ	76
[(Mo ^{VO}) ₄ O ₂ (OMe) ₄ (Me ₂ CNOH)]	По 2 октаэдра [(Mo ^I O ₂)(μ ₃ -OR) ₂ (μ-OR)(μ-O)] и [(Mo ² O ₂)(μ ₃ -OR)(μ-OR)(μ-O)(OR)]	[Bu ⁿ ₄ N] ₄ Mo ₈ O ₂₆ + MeOH + Me ₂ CNOH	77
[Bu ⁿ ₄ N] ₂ ⁺ [(MoO ₂) ₄ O ₂ (OMe) ₆] ₂ ⁻	То же	[Bu ⁿ ₄ N] ₄ Mo ₈ O ₂₆ + MeOH	78
[Bu ⁿ ₄ N] ₂ ⁺ [(MoO ₂) ₂ (MoO) ₂ O ₄ (OMe) ₂ · (C ₆ H ₄ O ₂ -1,2) ₂] ⁻	По 2 октаэдра [(Mo ^I O ₂)(μ ₃ -OR) ₂ (μ-O) ₂] и [(Mo ² O)(μ ₃ -OR)(μ-O) ₂ (η ² -ArO ₂)]	[Bu ⁿ ₄ N] ₄ Mo ₈ O ₂₆ + C ₆ H ₄ (OH) ₂ -1,2 + MeOH	78, 79
[(Mo ^{VO}) ₄ O ₄ (OPr ⁱ) ₄ Py ₄]	По 2 октаэдра [(Mo ^I O)(μ ₃ -O) ₂ (μ-O)(μ-OR)Py] и [(Mo ² O)(μ ₃ -O)(μ-O)(μ-OR)(OR)Py], связи Mo = Mo	Mo ₂ (OPr ⁱ) ₆ + O ₂ + Py	80
[(Mo ^{VO}) ₂ OC ₂ (OEt) ₂ L] ₂ , L = EtOH, PMe ₃	По 2 октаэдра [(Mo ^I O)(μ ₃ -O) ₂ (μ-OR) ₂ Cl] и [(Mo ² O)(μ ₃ -O)(μ-OR) ₂ Cl], связи Mo — Mo	[(MoO) ₂ Cl ₄ (OEt) ₂ + EtOH] + PMe ₃ + SbF ₃ + Me ₃ SiC ₃ H ₅	81
[(Mo ^{V,VI} O) ₄ O ₂ Cl ₄ (OPr ⁿ) ₆]	По 2 октаэдра [(Mo ^I O) ₂ (μ-OR) ₂ Cl] и [(Mo ² O)O(μ-OR) ₂ (OR)Cl], связи Mo — Mo	MeMoCl ₂ (OPr ⁿ) ₂ + Pr ⁿ OH	82
[UO ₂] ₂ [U ₂ O ₂ (OPh) ₁₀ (THF) ₄]	По 2 пентагональные бипирамиды [(U ^{VI(1)} O ₂)(μ ₃ -O) ₂ (μ-OR) ₂ THF] и [U ^{VI(2)} (μ ₃ -O)(μ-OR) ₂ (OR) ₃ THF]	UCl ₃ + NaOPh + THF	83
[Re ₄ ^{V,VI} O ₆ (OPr ⁱ) ₁₀]	4 Октаэдра [Re ₄ (μ ₃ -O) ₂ (μ-O) ₄ (OR) ₁₀], 5 связей Re — Re	Электрохимический синтез (Re + Pr ⁱ OH)	84
[LiNbO(OEt) ₄ (EtOH) ₂]	Тетраэдр [Li ² (μ ₃ -OR)(μ-OR) ₂ (ROH)] и октаэдр [Nb ^I (μ ₃ -OR) ₂ (μ-OR) ₂ (OR)O]	LiNb(OEt) ₅ (распад в растворе)	85
<i>Линейная цепь из тетраэдров и октаэдров</i>			
[(V ^{VO})(V ^{IV} O)O(OEt) ₃ Phen] ₂ (см. ^c)	[(V ^{VO})(OR) ₂ (μ-O)(V ^{IV} O)(μ-OR)Phen] ₂	VCl ₃ + NaSPh + EtOH + Phen	86
<i>Зигзагообразная молекула</i>			
[(Re ^{VI} O ₃)NbO(OMe) ₄] ₂	[(ReO ₃)(μ-O)Nb(OR) ₃ (μ-OR)] ₂ ; угол Re — O — Nb ≈ 180°	Re ₂ O ₇ + Nb(OR) ₅	87
<i>Октаэдр связан общей гранью (μ-OR)₃ с вершиной треугольника [M₃]</i>			
[W ₄ ^{IV} O ₂ (OPr ⁱ) ₁₂]	[W ₄ (μ-O) ₂ (μ-OR) ₃ (OR) ₉], вдоль 2 сторон (μ-O), связи W ≡ W	W ₂ (OPr ⁱ) ₆ + Me ₂ CO	88

Примечание. Принятые сокращения: ax — аксиальный.

^a 18-C-6 — 18-краун-6; ^b sal-glu — N-салицилиденглицинат; ^c Phen — фенантролин.

Таблица 4. Пентаядерные оксоалкоксиды.

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссылки
<i>Квадратные пирамиды [M₅(μ₅-O)] и [M₅(μ₅-OH)]</i>			
[Ba ₅ O(OPh) ₈ (PhOH)(THF) ₈]	[Ba ₅ H(μ ₅ -O)(μ ₃ -OR) ₄ (μ-OR) ₄ (OR) ₉ (THF) ₈], 4 группы μ ₃ -OR над боковыми гранями, 4 группы μ-OR вдоль базиса, к.ч. Ba _{ax} 6, Ba _{eq} 7	Ba + PhOH + THF	89
[Ba ₅ (THF) ₄ (H ₂ O)(OH){OCH(CF ₃) ₂ } ₉] · THF	[(BaTHF) ₄ Ba(H ₂ O)(μ ₅ -OH)(μ ₃ -OR) ₄ (μ-OR) ₄ (OR)] · THF, 4 группы μ ₃ -OR над боковыми гранями, 4 группы μ-OR вдоль базиса	Ba + (CF ₃) ₂ CHON + THF	90
[(Ba ₅ (OH)(OC ₆ H ₃ Bu ^t -3,5) ₉ (THF) ₅]	[(BaTHF) ₅ (μ ₅ -OH)(μ ₃ -OR) ₄ (μ-OR) ₄ (OR)]; 4 группы μ ₃ -OR над боковыми гранями, 4 группы μ-OR вдоль базиса, группа OR у Ba _{ax} , к.ч. Ba 7, 8	Ba + 3,5-Bu ^t ₂ C ₆ H ₃ OH + THF	91
[M ₅ O(OPr ⁱ) ₁₃], M = In, Sc, Y, [Y ₄ Pr], Pr, Er, Yb, Gd	[M ₅ (μ ₅ -O)(μ ₃ -OR) ₄ (μ-OR) ₄ (OR) ₅]; 4 группы μ ₃ -OR над боковыми гранями, 4 группы μ-OR вдоль базиса, к.ч. M 6	Электрохимический синтез; M + Pr ⁱ OH; MCl ₃ + NaOPr ⁱ ; Pr(OPr ⁱ) ₃ · Pr ⁱ OH + Pr ⁱ OH	10–14, 92, 93
[Al ₅ O(OBu ^t) ₁₃]	[Al ₅ (μ ₅ -O)(μ-OR) ₈ (OR) ₅]; Al _{ax} — октаэдр, 4 атома Al _{eq} — тригональные бипирамиды, 8 групп μ-OR вдоль всех ребер	Al ₄ O(OBu ^t) ₁₀ · Bu ^t OH + DBU ^b	53
[Fe ₅ O(OEt) ₁₃]	Fe _{ax} — октаэдр, 4 атома Fe _{eq} — тригональные бипирамиды, 8 групп μ-OR вдоль всех ребер	FeCl ₃ + NaOEt	15
<i>Квадратные пирамиды [M₅(μ₄-O)] с центрированным базисом</i>			
[IBa(LiTHF) ₄ (OH)(OBu ^t) ₄]	[IBa(LiTHF) ₄ (μ ₄ -OH)(μ ₃ -OR) ₄]	BaI ₂ + LiOBu ^t + H ₂ O + THF	94
[Sr ₅ O(OCH ₂ Bu ^t) ₈ (Bu ^t CH ₂ OH)(THF) ₄]	[Sr ₅ (μ ₄ -O)(μ ₃ -OR) ₄ (μ-OR) ₄ (ROH)(THF) ₄]	Sr + Bu ^t CH ₂ OH + THF	95
[Eu ^{III} Eu ^{II} ₄ O ₅ (OAr)(ArOH) ₅ (MeCN) ₈], Ar = C ₆ H ₃ Pr ⁱ -2,6	[Eu ₅ (μ ₄ -O)(μ ₃ -O) ₄ (μ-OAr)(μ-ArOH)(ArOH) ₄ (MeCN) ₈], Eu _{ax} — октаэдр, к.ч. Eu ^{II} _{eq} 7	Eu(OPr ⁱ) ₂ + 2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ OH	96
[Ti ₃ (OMe) ₂ (OPr ⁱ) ₉] ⁺ [Fe ^{II} Fe ^{III} ₂ TiOCl ₄ (OPr ⁱ) ₉] ⁻	[(FeCl) ₄ Ti(μ ₃ -O)(μ-OR) ₈ (OR)] ⁻ (см. ^a)	FeCl ₂ + KOPr ⁱ + Ti(OPr ⁱ) ₄ + MeOH	97
<i>Тригональные бипирамиды [M₅(μ₅-O)]</i>			
[Li(MgTHF) ₄ O(μ-OC ₆ H ₄ Me-2)]	2 Атома Mg _{ax} ; Mg — тригональная бипирамида, Li — Т-образная координация	LiBu ⁿ + MgBu ⁿ ₂ + 2-MeOC ₆ H ₃ OH	98
[Nd ₅ O(OPr ⁱ) ₁₃ (Pr ⁱ OH) ₂]	[Nd ₅ (μ ₅ -O)(μ ₃ -OR) ₂ (μ-OR) ₆ (OR) ₅ (ROH) ₂], 2 группы μ ₃ -OR — над гранями двух разных пирамид, 6 групп <i>mer</i> -μ-OR, Nd — октаэдр	Nd + Pr ⁱ OH (HgCl ₂)	10, 13, 99
[Sm ₄ TiO(OPr ⁱ) ₁₄], [(Tb _{0.9} Eu _{0.1}) ₄ TiO(OPr ⁱ) ₁₄]	2 группы μ ₃ -OR — над гранями двух разных пирамид, 6 групп <i>mer</i> -μ-OR, Ti — тригональная бипирамида, Ln — октаэдр	LnI ₂ + NaTi(OPr ⁱ) ₅ , Ln = Sm, Tb, Eu	100, 101
<i>Два треугольника [MM'₂] с общей вершиной М</i>			
Sr(Pr ⁱ OH) ₂ [Ti ₂ O(OPr ⁱ) ₇] ₂	Sr(ROH) ₂ [Ti ₂ (μ ₃ -O)(μ-OR) ₂ (OR) ₅] ₂ ; [Ti ₂ O(OR) ₇] — 2 тригональные бипирамиды с общим ребром [(μ ₃ -O)(μ-OR)]	Sr(OPr ⁱ) ₂ + Ti(OPr ⁱ) ₄ + Pr ⁱ OH	102
[Ta ₅ O ₇ (OBu ^t) ₁₁]	[Ta ₅ (μ ₃ -O) ₄ (μ-OR) ₃ (μ-OR)(OR) ₁₀], [Ta ₅] — тригональная пирамида	Ta(OBu ^t) ₅ + H ₂ O (<i>h</i> = 1)	103
[NaBi ₄ O ₂ (OC ₆ F ₅) ₉ (THF) ₂]	[NaBi ₄ (μ ₃ -O) ₂ (μ-OR) ₇ (OR) ₂], в центре цикл [NaBi ₂ (μ-OR) ₃]	BiCl ₃ + NaOC ₆ F ₅	64
<i>Цикл, содержащий 5 атомов М</i>			
[Mo ^V ₂ Mo ^{VI} Ta ₂ O ₈ (OPr ⁱ) ₁₀]	2 Октаэдра [Ta(μ-OR)(μ-OR) ₂ (OR) ₃], 1 группа [(Mo ^V O) ₂ (μ-OR) ₂ (μ-OR) ₄] (к.ч. 5) и тетраэдр [(Mo ^{VI} O ₂)(μ-OR) ₂]	Mo ^V ₄ Ta ₂ O ₈ (OPr ⁱ) ₁₄ + следы O ₂	104

Примечание. Здесь и далее eq — экваториальный.

^a Авторы рассматривают оксолиганд как тридентатный в связи с существованием трех коротких связей — двух Fe_{eq}—O и одной Ti_{ax}—O.

^b DBU — 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен.

лизе метамolibдата [Bu₄N]₄Mo₈O₂₆,⁷⁸ получение [Bu₄N]₃[Nb₂W₄O₁₈(OR)] (R = Me, Et, Prⁱ, Bu^t, SiAlk₃) при алкоголизе гетерополианиона [HNb₂W₄O₁₉]³⁻ (см.¹¹⁸), а также гидротермальный синтез многочисленных гекса- и

декаядерных молекулярных и анионных комплексов V(IV,V), Mo(V,VI) при взаимодействии оксидов металлов с MeOH и многоатомными спиртами.^{113, 115–117, 169, 170, 197}

Таблица 5. Гексаэдрные оксоалкоксиды.

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссылки
<i>Октаэдры</i> [M ₆ (μ ₆ -O)]			
[Ba ₆ O(OC ₂ H ₄ OMe) ₁₀ (MeOC ₂ H ₄ OH) ₄]	[Ba ₆ (μ ₆ -O)(μ ₃ , η ² -OR) ₈ (η ² -ROH) ₄ (μ-OR) ₂], октаэдр [M ₆], на 8 гранях группы μ ₃ -OR, к.ч. Ba _{ax} 8, к.ч. Ba _{eq} 9	Ba + MeOC ₂ H ₄ OH	105
<i>trans</i> -[Na ₂ Gd ₄ O(OBu ^t) ₁₂]	[Na ₂ {Gd(OR)} ₄ (μ ₆ -O)(μ ₃ -OR) ₈], в аксиальном положении квадратная пирамида [NaO(μ ₃ -OR) ₄], в экваториальном — октаэдр [GdO(μ ₃ -OR) ₄ (OR)]	GdCp ₃ + NaOBu ^t	106
<i>trans</i> -[K ₄ Zr ₂ O(OPr ⁱ) ₁₀]	[K ₄ Zr ₂ (μ ₆ -O)(μ ₃ -OR) ₈ (OR) ₂], в аксиальном положении октаэдр [ZrO(μ ₃ -OR) ₄ (OR)], в экваториальном — квадратная пирамида [KO(μ ₃ -OR) ₄]	KH + «Zr(OPr ⁱ) ₄ » + H ₂ O	107
<i>trans</i> -[K ₄ Zr ₂ O(OAr) ₈ (OEt) ₄], Ar = C ₆ H ₃ OMe-2-All-4	[K ₄ Zr ₂ (μ ₆ -O)(μ ₃ -OAr) ₈ (μ-OR) ₂], атом К координирует 8 групп OMe эвгенола	«Zr(OEt) ₄ » + + KOC ₆ H ₃ OMe-2-All-4	108
<i>trans</i> -[M ₄ ^I M ₂ ^{III} O(OBu ^t) ₈] · n THF, M ^I = Na, K; M ^{III} = Sb, Bi; n = 0, 1, 4	[M ₆ (μ ₆ -O)(μ ₃ -OR) ₈], M ^I и M ^{III} разупорядочены	M(OBu ^t) ₃ + NaOBu ^t + THF (– Bu ^t ₂ O)	109
<i>trans</i> -[Na ₄ Sb ₂ O(OSiMe ₃) ₈]	[M ₆ (μ ₆ -O)(μ ₃ -OR) ₈], Na и Sb разупорядочены	Sb(OSiMe ₃) ₃ + NaOSiMe ₃	110
<i>cis</i> -[Na ₄ Bi ₂ O(OC ₆ F ₅) ₈ (THF) ₄]	[(NaTHF) ₄ Bi ₂ (μ ₆ -O)(μ ₃ -OR) ₂ (μ-OR) ₆]	2 NaOC ₆ F ₅ + Bi(OC ₆ F ₅) ₃ + + THF	111
[V ₆ ^{IV,V} O ₇ (OEt) ₁₂]	[(VO) ₆ (μ ₆ -O)(μ-OR) ₁₂]	VO(OEt) ₃ + H ₂ O (следы)	112
M ₂ [V ₆ ^{IV,V} O ₇ (OH) _n {MeC(CH ₂ O) ₃ }{(12–n)/3}], n = 0, 3; M ₂ [(V ^{IV,V} O) ₆ O _{7–n} (OH) _n {RC(CH ₂ O) ₃ }{2}], R = NO ₂ , CH ₂ OH, Me, Et, Bn; n = 0, 2, 4, 6; [M][V ^{IV,V} O) ₆ O ₆ (OMe) ₇], M = R ₄ N, Na	[M ₆ (μ ₆ -O)(μ-OR) ₁₂ O ₆], структурный аналог «большого октаэдра» [M ₆ O ₁₉], группы μ-О вдоль 12 ребер октаэдра	V ₂ O ₅ + V ₂ O ₃ + NaVO ₃ + + NH ₄ Cl + MeC(CH ₂ OH) ₃ + + H ₂ O (Δ, давление)	113– 117
[Bu ₄ ⁿ N] _{n–1} [M(WO) ₅ O ₁₃ (OMe)], M = Ti, Zr, Nb, Ta	Аналог «большого октаэдра», 1 концевой атом О замещен на OMe	M(OMe) _n + WO ₄ ^{2–} + + MeOH + (Bu ₄ ⁿ N)Cl	118
[Bu ₄ ⁿ N] ₃ [Nb ₂ W ₄ O ₁₈ (OR)], R = Me, Et, Pr ⁱ , Bu ^t , SiMe ₃	Аналог «большого октаэдра», [Nb ₂ (WO) ₂ (WO ₂) ₂ (μ-OR) ₁₂ (OR)] ^{3–}	[HNb ₂ W ₄ O ₁₉] ^{3–} + ROH + + (Bu ₄ ⁿ N)Cl	119
[Me ₄ N] ₂ [Fe ₆ O{MeC(CH ₂ O) ₃ }{6} · 4 MeOH [Me ₄ N] ₂ [Fe ₆ O{MeC(CH ₂ O) ₃ }{OMe) ₆ Cl ₆ } · 2 H ₂ O]	Аналог «большого октаэдра», один из 3 атомов О лиганда RO ₃ — μ, 2 других — концевые	FeCl ₃ + [Me ₄ N]OMe + + MeC(CH ₂ OH) ₃ + MeOH + H ₂ O	120, 121
Ti ₄ Ti ₂ O(OR) ₅ (OEt) ₅ , R = Et, Pr ⁱ	[Ti ₄ Ti ₂ (μ ₆ -O)(μ ₃ -OR) ₈ (OEt) ₂], атомы Ti _{ax} — искаженный октаэдр, атомы Ti _{eq} — Ψ-октаэдр ^a	TiOEt + Ti(OR) ₄ , R = Et, Pr ⁱ	122
<i>Тригональная антипризма</i>			
[Mo ₆ ^{3,3+} O(μ-OEt) ₁₂ (OEt) ₆] · 4.8 H ₂ O	[Mo ₆ (μ ₆ -O)]; группы μ-OR по 9 ребрам и по 3 диагоналям боковых граней	Mo(OEt) ₃ + H ₂ O (h = 15)	123
<i>Октаэдры</i> [M ₆] нецентрированные			
[Sn ₆ O ₄ (OR) ₄], R = Me, Pr ⁱ	[Sn ₆ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₃ -OR) ₄], на 8 гранях октаэдра чередуются группы μ ₃ -O и μ ₃ -OR	Sn(OR) ₂ + H ₂ O, R = Me, Pr ⁱ	124– 126
[Pb ₆ O ₄ (OR) ₄], R = Pr ⁱ , Bu ^t	[Pb ₆ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₃ -OR) ₄], на 8 гранях октаэдра чередуются группы μ ₃ -O и μ ₃ -OR	Электрохимический синтез (Pb + Pr ⁱ OH); Pb(OBu ^t) ₂ + H ₂ O	127
[Bi ₆ O ₃ (OC ₆ F ₅) ₁₂ (THF) ₂]	[Bi ₆ (μ ₄ -O)(μ ₃ -O) ₂ (μ-OR) ₁₂ (THF) ₂]	BiCl ₃ + NaOC ₆ F ₅ + THF	64
[La ₂ (MoO) ₄ (μ ₄ -O) ₄ (μ-OPr ⁱ) ₈ (OPr ⁱ) ₆]	[La ₂ (MoO) ₄ (μ ₄ -O) ₄ (μ-OR) ₈ (OR) ₆], атомы Mo — октаэдры, к.ч. La 9	La ₂ O(OPr ⁱ) ₁₃ + + MoO(OPr ⁱ) ₄ (– R ₂ O)	128
<i>2 Тетраэдра</i> [M ₄] с общим ребром [M ₂]			
[Fe ₆ O ₂ (OMe) ₁₂ {N(C ₂ H ₄ NH ₂) ₃ } ₂] ²⁺ · [CF ₃ SO ₃] ₂ [–] · 2 MeOH	[Fe ₆ (μ ₄ -O) ₂ (μ-OR) ₈ (OR) ₄ L ₂] ²⁺	[Fe ₃ O ₂ (OH)N(C ₂ H ₄ NH ₂) ₃] ⁴⁺ + + MeOH + CF ₃ SO ₃ H	129
<i>2 Куба с общей гранью</i> [M ₂ (μ ₄ -O) ₂]			
[Ca ₆ O ₂ (OEt) ₈] · 14 EtOH	[Ca ₆ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OR) ₄ (OR) ₄]; 3 концевых группы OR у концевого атома Ca, 2 — у центрального	Ca(OEt) ₂ + EtOH + + O ₂ + H ₂ O (следы), Δ	16

Таблица 5 (окончание).

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссылки
<i>2 Треугольника [M₃(μ_n-O)]</i>			
[Gd ₆ O(MeOC ₂ H ₄ O) ₁₆]	[Gd ₆ (μ ₄ -O)(η ² ,μ ₃ -OR) ₄ (η ² ,μ-OR) ₆ (η ¹ ,μ-OR) ₂ (OR) ₄], 2 треугольника в перпендикулярных плоскостях с общей вершиной μ ₄ -O, к.ч. Gd 7, 8	Gd + MeOC ₂ H ₄ OH	130
[Ba ₂ Ti ₄ O(OMe) ₁₈ (MeOH) ₇] · MeOH	[Ba ₂ Ti ₄ (μ ₃ -O)(μ ₃ -OR) ₆ (μ-OR) ₂ (OR) ₁₀ (ROH) ₇] · ROH, треугольники [BaTi ₂ (μ ₃ -O)] с общим ребром [Ba ₂], к.ч. Ba 9	Ba + MeOH + Ti(OMe) ₄	131
[Bi ₆ O ₃ (OC ₆ H ₃ Cl ₂ -2,6) ₁₂]	2 Треугольника [Bi ₃ (μ ₃ -O)(μ-OR) ₂ (OR) ₂] связаны 2 группами μ ₃ -O и 3 группами μ-OR	BiPh ₃ + 2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃ OH	132
[Hf ₃ O(OEt) ₁₀ (EtOH) ₂]	2 Треугольника [Hf ₃ (μ ₃ -O)(μ-OR) ₂ (OR) ₅] связаны в цикл двумя парами групп μ-OR	Электрохимический синтез (Hf + EtOH)	45
<i>Циклы из двух треугольников [M₃(μ₃-O)], связанных двумя линейными группами μ-O</i>			
[MoTa ₂ O ₄ (OMe) ₈] ₂	[(MoO ₂)Ta ₂ (μ ₃ -O)(μ-OR) ₃ (μ-O)(OR) ₅] ₂	MoO(OMe) ₄ + 2 Ta(OMe) ₅ + H ₂ O	133
[IZnTa ₂ O ₂ (OPr ⁱ) ₇] ₂	[IZnTa ₂ (μ ₃ -O)(μ-OR) ₃ (μ-O)(OR) ₄] ₂	ZnI ₂ + KTa(OPr ⁱ) ₆	134
[Mo ₃ ^V O ₄ Cl ₄ (OEt) ₃] ₂	[(MoOCl) ₃ (μ ₃ -O)(μ-OR) ₃ (μ-Cl)] ₂	Mo ₂ Cl ₄ O ₂ (OEt) ₂ · EtOH + Me ₃ SiC ₃ H ₅ (– C ₃ H ₆)	135
[LiMo ₂ O ₄ (OC ₂ H ₄ OMe)(OPr ⁱ) ₄] ₂	[Li(MoO ₂)(MoO)(η ² ,μ ₃ -OC ₂ H ₄ OMe)(μ ₃ -OR)(μ-O). (μ-OR) ₂ (OR)] ₂	Li ₂ Mo ₂ O ₄ (OEt) ₅ · EtOH + Pr ⁱ OH + MeOC ₂ H ₄ OH	136
[NaMo ₂ O ₄ (OPr ⁱ) ₅ (Pr ⁱ OH)] ₂	[Na(ROH)(MoO ₂)(MoO)(μ ₃ -OR) ₂ (μ-OR) ₂ . (μ-O)(OR)] ₂	MoO(OPr ⁱ) ₄ + NaOPr ⁱ (– Pr ₂ O)	137, 138
[Ta ₂ (Re ^{VI} O ₄)O(OMe) ₇] ₂	[(ReO ₃)(μ-O)Ta(μ-OR) ₂ Ta(OR) ₃ (μ-O)] ₂	Re ₂ O ₇ + Ta(OMe) ₅	139
<i>Производные структуры типа Ti₄(OMe)₁₆</i>			
[Er ₂ Ti ₄ O ₂ (OEt) ₁₈ (EtOH) ₂]	[Er ₂ Ti ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OR) ₂ (μ-OR) ₈ (OR) ₈ (ROH) ₂], к группам μ ₃ -O присоединены два фрагмента [Ti(μ ₃ -OR)(μ-OR) ₂ (OR)] ₂	ErCl ₃ + KOEt + Ti(OEt) ₄ + H ₂ O	140
[NaBi ₂ O(OC ₆ F ₅) ₅ THF] ₂	[{Na(THF) ₂ }Bi ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ-OR) ₁₀], к группам μ ₃ -O присоединены 2 фрагмента {Na(THF)}	NaOC ₆ F ₅ + Bi(OC ₆ F ₅) ₃ + THF	64
[Li ₄ (WO) ₂ O ₂ (OR) ₆ (ROH)] ²⁺ [W ₆ O ₁₉] ^{2–} , R = C ₂ H ₄ OMe	[Li ₄ (WO) ₂ (μ-O) ₂ (η ² ,μ ₃ -OR) ₂ (η ² ,μ-OR) ₄ (η ² -ROH)] ²⁺ , 2 фрагмента [Li(μ-O)(η ² -ROH)] связаны с концевыми группами [WO]	WO(OC ₂ H ₄ OMe) ₄ + LiCl + O ₂	136
[H ₃ Ba ₆ O(OBu ^t) ₁₁ (R'O ₂)(THF) ₃], R'O ₂ = OCEt ₂ CH ₂ O	[Ba ₅ (μ ₅ -O)(μ ₃ -OR) ₄ (μ-OR) ₃ (OR)(THF) ₃](μ ₃ -OR). (μ-OR) ₂ Ba(η ² -R'O ₂), 2 атома Ba связаны с 3 атомами Ba, структуры типа Ti ₄ (OMe) ₁₆ — с группами μ ₅ -O и μ-OR	Ba + Bu ^t OH + THF + HOCEt ₂ CH ₂ OH	89
<i>Зигзагообразные цепи</i>			
[Mo ₃ ^{5,3+} O ₅ (OPr ⁱ) ₆] ₂ (A)	[(Mo ^{VI} O)(OR) ₃ (μ-OR) ₂ (Mo ^V O)(μ-O) ₂ (Mo ^V O)(μ-OR) ₂], все атомы Mo находятся в одной плоскости; связи Mo = Mo	Mo ₂ (OPr ⁱ) ₆ + O ₂ ; MoO(OPr ⁱ) ₄ → A + Pr ₂ O + Pr ⁱ OH + Me ₂ CO	46, 141
[Mo ₂ ^V TaO ₄ (OPr ⁱ) ₇] ₂	[(RO) ₃ Ta(μ-OR) ₃ (MoO)(μ-O) ₂ (MoO)(μ-OR)] ₂ , связи Mo = Mo	MoO(OPr ⁱ) ₄ + Ta(OPr ⁱ) ₅	104

^a Авторы рассматривают эту молекулу как октаэдр, центрированный только в направлении Ti_{ax} – (μ-O) – Ti_{ax}, основываясь на значительной разнице длин связей Ti – O и Ti – O.

1. Гидролиз

После того как были определены методом PCA первые структуры продуктов частичного гидролиза алкоксидов, начались систематические исследования этой реакции (которую, как правило, контролировали методами ЯМР ¹⁷O, ¹H и ¹³C). Конденсированные молекулы ОА титана, описанные исследовательскими группами Дэй,^{42, 143, 183, 193} Моссе^{142, 189} и Санчеса,^{184, 185, 191} содержат от трех до 18 атомов металла, связанных полидентатными оксо- и алкоксигруппами. Из

спиртовых растворов в результате гидролиза при соотношении [H₂O] : [Ti(OEt)₄] от 0.5 : 1 до 0.7 : 1 (*h* = 0.5–0.7), помимо уже упоминавшегося Ti₇O₄(OEt)₂₀^{7, 142} (см. рис. 1,а), были получены кристаллы [Ti₁₆O₁₆(OEt)₃₂].^{142, 189} Оксоизопророксид Ti₃O(OPrⁱ)₁₀ образуется в растворе при *h* = 0.05–0.2, однако в кристаллическом состоянии может быть выделен только разнолигандный комплекс [Ti₃(μ₃-O)(μ₃-OMe). (OPrⁱ)₉].⁴² Октаядерные молекулы [Ti₈O₆(OEt)₂₀] существуют в спиртовом растворе, но кристаллический комплекс с остовом [Ti₈O₆] образуется лишь в случае производного бензило-

Таблица 6. Гептаядерные оксоалкоксиды.

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссылки
[Ti ₇ O ₄ (OEt) ₂₀]	[Ti ₇ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -O) ₂ (μ-OEt) ₈ (OEt) ₁₂], 6 октаэдров с общими ребрами вокруг центрального октаэдра [TiO ₄ (μ-OEt) ₂]	Ti(OEt) ₄ + H ₂ O (<i>h</i> = 0.5–0.7)	7, 142, 143
[Ta ₇ O ₉ (OPr ⁱ) ₁₇]	[Ta ₇ (μ ₃ -O) ₃ (μ-O) ₆ (μ-OR) ₄ (OR) ₁₃], 2 тетраэдра [Ta ₄] с общей вершиной стянуты μ ₃ -O и 2 группами μ-OR	Электролит (Ta + Pr ⁱ OH), Ta(OPr ⁱ) ₅ + H ₂ O (<i>h</i> = 0.5–1)	33, 34 103
[Pb ₇ O ₂ (OPr ⁱ) ₁₀]	Фрагмент [Pb ₄ (μ ₄ -O)(OR) ₆] связан с цепочкой [Pb ₃ (μ ₃ -O)(μ ₃ -OR)(μ-OR) ₂] одной группой μ ₃ -OR и 2 группами μ-OR	Pb(OPr ⁱ) ₂ + H ₂ O	144
[Pb ₇ O ₂ (OSiMe ₃) ₁₀]	Фрагмент [Pb ₄ (μ ₄ -O)(OR) ₆] связан с цепочкой [Pb ₃ (μ ₃ -O)(μ ₃ -OR)(μ-OR) ₂] одной группой μ ₃ -OR и 2 группами μ-OR	Pb[N(SiMe ₃) ₂] ₂ + Me ₃ SiOH (–(Me ₃ Si) ₂ O)	145
[Fe ₇ O(OH)(RO ₃) ₄ Cl ₆ (MeCN) ₂], R = (CH ₂) ₃ CCH ₂ OH	[Fe(OH)(MeCN) ₂][Fe ₆ (μ ₆ -O)Cl ₆ (RO ₃) ₄], октаэдр [Fe ₆ (μ ₆ -O)] связан с октаэдром [Fe(μ ₃ -O) ₃ (MeCN) ₂ (OH)]	FeCl ₂ ·4 H ₂ O + V ₂ O ₅ + + C(CH ₂ OH) ₄ + MeCN,	146

Таблица 7. Октаядерные оксоалкоксиды.

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссылки
<i>Центрированные полиэдры [M_n(μ_n-O)]</i>			
[Al ₈ O ₂ (OH) ₂ (OBu ⁱ) ₁₈]	[Al ₄ (μ ₄ -O)(μ-OH)(μ-OR) ₅ (OR) ₄] ₂ , 2 тетраэдра [Al ₄ (μ ₄ -O)] с общим ребром (μ-OR) ₂	Перегонка Al ₄ O(OBu ⁱ) ₁₀	53
[K ₂ Sb ₂ O(OPr ⁱ) ₆] ₂	2 Тетраэдра [K ₂ Sb ₂ (μ ₄ -O)(μ ₃ -OR) ₆] связаны группой [K ₄ (μ ₃ -OR) ₈]	KSb(OPr ⁱ) ₄ , Δ	109
[Ni ₅ Sb ₃ O ₂ (OEt) ₁₅ (EtOH) ₄]	[Ni ₅ Sb ₃ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OR) ₄ (μ-OR) ₈ (OR) ₃ (ROH) ₄], в центре куб [Ni ₄ (μ ₃ -OR) ₂ (μ ₄ -O) ₂], окружен группами [SbO ₄] из Ψ-октаэдров и 3 октаэдров Ni	Sb(OEt) ₃ + NiCl ₂ + NaOEt	147
[Na ₄ Cr ₄ ^{III} O ₃ (OPh) ₁₀ (TMEDA) ₄] ^a	[(Na ₄ (TMEDA) ₄ Cr ₄ (μ ₃ -O) ₃ (μ ₃ -OR) ₄ (μ-OR) ₆]; 2 треугольника [NaCr ₂ (μ ₃ -O)], один [Cr ₃ (μ ₃ -O)] и группа [Na(μ-OR) ₃ Cr]; к.ч. Na и Cr 5	Na ₄ Cr ₂ ^{II} (OPh) ₈ + + TMEDA + O ₂	148
[Na ₂ Fe ₆ O(OMe) ₁₈ (MeOH) ₆]	[Na(ROH) ₃] ₂ [Fe ₆ (μ ₆ -O)(μ ₃ -OR) ₆ (μ-OR) ₆ (OR) ₆]; Na _{ax}	FeCl ₃ + NaOMe	149
[Pr ₄ O ₂ (OC ₂ H ₄ OMe) ₈ (OPMe ₃) ₂]	Сферическая молекула [Pr ₄ (μ ₄ -O) ₂ (η ² ,μ ₃ -OR) ₂ , (η ² ,μ-OR) ₄ (η ¹ ,μ-OR)(OR)(OPMe ₃) ₂]; к.ч. Pr 7, 8	Pr[N(SiMe ₃) ₂] ₃ + + MeOC ₂ H ₄ OH	150
<i>Структуры типа изополианионов</i>			
[Ti ₈ O ₆ (OBn) ₂₀]·Et ₂ O	[Ti ₈ (μ ₃ -O) ₄ (μ-O) ₂ (μ-OR) ₈ (OR) ₁₂]	Ti(OBn) ₄ + H ₂ O, <i>h</i> = 1	143
[M ₈ O ₁₀ (OEt) ₂₀], M = Nb, Ta	[M ₈ (μ ₃ -O) ₂ (μ-O) ₈ (μ-OR) ₆ (OR) ₁₄], 2 октаэдра Фрагменты [M(μ-O) ₄ (OR) ₂] связывают в цикл 2 тройки октаэдров [M ₃ (μ ₃ -O)(μ-OR) ₃ (OR) ₆]	M(OEt) ₅ + H ₂ O (<i>h</i> = 1–1.25) NbO(EtO) ₃ (–Et ₂ O)	8, 103, 151, 152
Na ₄ [Mo ₈ O ₂₄ (OMe) ₄]·8 MeOH	Na ₄ [(MoO ₂) ₆ (MoO) ₂ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -O) ₄ (μ-O) ₄ (μ-OR) ₂ (OR) ₂], структура близка [Mo ₈ O ₂₆] (метамолибдату)	H ₂ MoO ₄ + MeOH + + Na-цеолит	153
[Bu ₄ N] ₂ ⁺ [Mo ₈ O ₂₀ (OMe) ₄ (RO ₃) ₂] ^{2–} , R = MeC(CH ₂) ₃	[(MoO ₂) ₆ (MoO) ₂ (μ-O) ₆ (μ ₃ -OMe) ₂ (η ³ ,μ ₃ ,μ-(RO ₃)) ₂ (OMe) ₂] ^{2–} , четверки октаэдров с общими вершинами μ-O	[Bu ₄ N] ₂ Mo ₂ O ₇ + + MeC(CH ₂ OH) ₃	154
[Bu ₄ N] ₄ ⁺ [Mo ₈ ^{V,VI} O ₂₄ (OMe) ₂] ^{4–} ·MeOH	[(Mo ^{VI} O ₃) ₂ (Mo ^{VI} O) ₂ (Mo ^{VO}) ₄ (μ ₃ -O) ₂ (μ-O) ₈ (μ-OR) ₂] ^{4–} , октаэдр [Mo ^{VO} O ₆] и тетраэдры [Mo ^{VI} O ₄], 2 связи Mo ^V –Mo ^V	[Bu ₄ N] ₂ Mo ₂ ^{VI} O ₇ + MeOH + + Me ₂ C=NNH ₂	155
[LiMo ₄ Ta ₃ O ₁₄ (OPr ⁱ) ₉ (OC ₂ H ₄ OMe) ₃]	[Li(MoO) ₄ Ta ₃ (μ-O) ₁₀ (μ,η ³ -OR')(OR) ₉], куб [LiMo ₃ O ₄] связан с 3 группами [Ta(μ-O) ₃ (OR) ₃] и одной [MoO(μ-O) ₃]	LiMo ₂ O ₄ (OPr ⁱ) ₄ (OC ₂ H ₄ OMe) + + MoO(OPr ⁱ) ₄	133
<i>Циклы</i>			
[Cu ₂ Zr ₄ O(OPr ⁱ) ₁₈]	[Cu ₂ Zr ₂ (μ-OR) ₅ (OR) ₄] ₂ (μ ₄ -O), 2 восьмичленных цикла [OCu ₂ (μ-OR) ₂ Zr ₂ (μ-OR) ₃ (OR) ₄] с общей вершиной μ ₄ -O	Cu ₂ Zr ₂ (OPr ⁱ) ₁₀ + H ₂ O	156
[(Mo ^{VO}) ₄ Cl ₃ O ₂ (OH) ₃ (OEt) ₂ (EtOH) ₂] ₂	[(MoO) ₈ Cl ₆ (μ ₃ -O) ₄ (μ-OH) ₄ (OH) ₂ (μ-OR) ₄ (ROH) ₄]; 2 цикла из 4 треугольников [Mo ₂ (μ ₃ -O)] с общими вершинами (μ-OH), связи Mo ^V –Mo ^V	(Mo ^{VO}) ₂ Cl ₄ (OEt) ₂ + SbF ₃	81, 157

Таблица 7 (окончание).

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссылки
<i>Структуры на основе кубанов</i>			
$[\text{LiTiO}(\text{OPr}^i)_3]_4$	$[\text{Li}_4\text{Ti}_4(\mu_5\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{OPr}^i)_4]$	$\text{LiTi}(\text{OPr}^i)_5 + \text{H}_2\text{O}$	158
$[\text{Ba}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{16}(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$	$[\text{Ba}_4\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-OR})_2(\mu\text{-OR})_8(\mu\text{-OR})_6(\text{ROH})_4]$	$\text{BaTi}_4(\text{OPr}^i)_{18} (-\text{Pr}_2^i\text{O})$	159
$[\text{Mg}_4\text{Ta}_4\text{O}_4(\text{OBu}^n)_{20}(\text{Bu}^n\text{OH})_4]$	$[\text{Mg}_4\text{Ta}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-OR})_8(\text{OR})_{12}(\text{ROH})_4]$	$\text{MgTa}_2(\text{OBu}^n)_{12} (-\text{Bu}_2^n\text{O})$	160
$[\text{Sr}_4\text{Ta}_4\text{O}_4(\text{OMe})_{20}(\text{MeOH})_{10}]$	$[\text{Sr}_4\text{Ta}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-OR})_8(\text{OR})_{12}(\mu\text{-ROH})_2(\text{ROH})_8]$	$\text{SrTa}_2(\text{OMe})_{12} (-\text{Me}_2\text{O})$	160
$[\text{Ba}_4\text{M}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{20}(\text{EtOH})_6]$, M = Nb, Ta	$[\text{Ba}_4\text{M}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-OR})_4(\mu\text{-OR})_6(\text{OR})_{10}(\text{ROH})_6]$	$\text{BaM}_2(\text{OEt})_{12} (-\text{Et}_2\text{O})$	85, 160
$[\text{Mo}_4\text{Ta}_4\text{O}_{16}(\text{OPr}^i)_{12}]$	В вершинах куба $[\text{Mo}_4\text{Ta}_4]$ тетраэдры $[(\text{MoO})(\mu\text{-O})_3]$ и октаэдры $[\text{Ta}(\text{OR})_3(\mu\text{-O})_3]$ с общими вершинами	$\text{MoO}(\text{OPr}^i)_4 + \text{Ta}(\text{OPr}^i)_5$	133
$\text{H}_x[\text{Eu}_8^{\text{II}}\text{O}_6(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})_{12}(\text{OPr}^i)_8]$	$\text{H}_x[\text{Eu}_8(\mu_4\text{-O})_6(\mu\text{-OAr})_{12}(\text{OPr}^i)_8]$, группы $\mu_4\text{-O}$ в центрах граней, $\mu\text{-OR}$ — вдоль ребер	$\text{Eu} + \text{Pr}^i\text{OH} + 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$, Δ	96
$\text{H}_{10}[\text{Eu}_8\text{O}_8(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})_{10} \cdot (\text{OPr}^i)_2\text{THF}]$	$\text{H}_{10}[\text{Eu}_6^{\text{II}}\text{Eu}_2^{\text{III}}(\mu_4\text{-O})_6(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAr})_{10}(\text{OPr}^i)_2\text{THF}]$	$[\text{Eu}(\text{OAr})_2(\text{THF})_2] + \text{Pr}^i\text{OH}$	96
<i>Лента</i>			
$[\text{Cu}_4^{\text{II}}\text{Zr}_4\text{O}_3(\text{OPr}^i)_{18}]$	$[\text{Cu}_4\text{Zr}_4(\mu_4\text{-O})_3(\mu\text{-OR})_{10}(\text{OR})_8]$; в центре молекулы — группа $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OR})_2]$, по двум ее сторонам — 2 тетраэдра $[\text{Cu}_2\text{Zr}_2(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OR})_4(\text{OR})_4]$	$\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_4\text{Zr}_2\text{O}(\text{OPr}^i)_{10}$, $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_{10} + \text{O}_2$	157, 161
<i>Две квадратные пирамиды $[\text{M}_5(\mu_5\text{-O})]$ с общим ребром $[\text{M}_2]$</i>			
$[\text{M}_8\text{O}_2(\text{OPh})_{12}(\text{PhOH})_2\text{L}_6] \cdot 2 \text{ PhMe}$, $\text{M}_8 = \text{Ba}_8$ или $[\text{Ba}_2\text{Sr}_6]$, $\text{L} = \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$	$[\text{M}_8(\mu_5\text{-O})_2(\mu_3\text{-OR})_8(\mu\text{-OR})_4(\mu\text{-ROH})_2\text{L}_6]$; группы $\mu_3\text{-OR}$ — над центрами боковых граней, группы $\mu\text{-OR}$ — вдоль базиса, к.ч. Ba 6, 8	$\text{Ba} + \text{PhOH} + \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{Ba} + \text{PhOH} + \text{Sr}(\text{OPh})_2 +$ $+ \text{OP}(\text{NMe}_2)_3 + \text{PhMe}$	162
$[\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{Ba}_6\text{O}_2(\text{OPr}^i)_{14}(\text{Pr}^i\text{OH})_2(\text{THF})_4]$	Группы $\mu_3\text{-OR}$ — над центрами боковых граней, группы $\mu\text{-OR}$ — вдоль базиса, к.ч. Eu 6, к.ч. Ba 8	$\text{Eu} + \text{Ba} + \text{Pr}^i\text{OH}$, THF, Δ	163
<i>Два тетраэдра $[\text{M}_4]$, связанные двумя группами $\mu\text{-OR}$</i>			
$[\text{W}_8^{\text{III}}\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{16}]$	В тетраэдрах по 2 связи $\text{W}=\text{W}$ и $\text{W}-\text{W}$, $[\text{W}_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]_2$	Распад $\text{W}_4(\text{OPr}^i)_{10} (-\text{C}_3\text{H}_8)$	164

^a TMEDA = $(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2$.

Таблица 8. Нонаядерные оксоалкоксиды.

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссылки
$[\text{Ba}_6\text{Li}_3\text{O}_2(\text{OBu}^i)_{11}(\text{THF})_3]$	2 Октаэдра $[\text{M}_6]$ с общей гранью $[\text{Ba}_3]$	$\text{Ba} + \text{Bu}^i\text{OH} + \text{LiBu}^n + \text{THF}$	165
$[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{OC}_6\text{F}_5)_{13}(\text{THF})_2]$	$[\text{Bi}_6(\mu_3\text{-O})_7(\mu_3\text{-OAr})[\text{Bi}(\text{OAr})_4]_3]$; на 7 гранях октаэдра $[\text{Bi}_6]$ — группы $\mu_3\text{-O}$, на восьмой грани — группы $\mu_3\text{-OR}$; 3 из 7 групп $\mu_3\text{-O}$ координируют $[\text{Bi}(\text{OR})_4]$	$[\text{Bi}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3(\text{PhMe})]_2 \cdot 2 \text{ PhMe} +$ $+ \text{THF}$	166
$[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{OEt})_{21}] \cdot \text{EtOH}$	$[\text{Fe}_9(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OR})_{15}(\text{OR})_6(\text{ROH})_3]$; 2 пентаядерных цикла, связанные группами $\mu_3\text{-O}$, $\mu\text{-OR}$ и общим атомом Fe	Перегонка $\text{Fe}_5\text{O}(\text{OEt})_{13}$ (200°C, 0.01 мм рт. ст.)	167
$\text{H}_{18}[\text{Eu}_9^{\text{II}}\text{O}_8(\text{OAr})_{10}\text{L}_7][\text{Eu}_9\text{O}_9(\text{OAr})_{10}\text{L}_6]$, Ar = 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, L = THF	2 Типа одношапочных кубов; группы $\mu_4\text{-O}$ — в центрах граней, 3 группы $\mu\text{-OR}$ — по ребрам	$\text{Eu}(\text{OAr})_2(\text{Pr}^i\text{OH})$, Δ , вакуум, THF	96

вого спирта — $[\text{Ti}_8\text{O}_6(\text{OBu})_{20}] \cdot \text{Et}_2\text{O}$.¹⁴³ Из толуольных растворов оксоэтоксидов был получен также декаядерный комплекс $[\text{Ti}_{10}\text{O}_8(\text{OEt})_{24}] \cdot \text{PhMe}$. При гидролизе растворов $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ при 100°C (в автоклаве) образуется смесь двух изомеров состава $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{OPr}^i)_{16}]$. При 20°C в растворе существует $[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}(\text{OPr}^i)_{18}]$, кристаллизующийся в присутствии EtOH с образованием $[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}(\text{OPr}^i)_{13}(\text{OEt})_5]$.¹⁸³ Самая большая молекула этой группы — $[\text{Ti}_{18}\text{O}_{28}(\text{OBu}^i)_{16} \cdot (\text{Bu}^i\text{OH})]$ — получается при гидролизе $\text{Ti}(\text{OBu}^i)_4$ ($h =$

1.14).¹⁹³ Конденсация $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в присутствии уксусной кислоты с образованием $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{OPr}^i)_{16}]$ ^{183, 184} происходит в результате реакции с водой (получающейся в процессе этерификации избытка кислоты) и спиртом, выделяющимся при замещении групп OR на OAc.

При гидролизе были получены также $[\text{Sn}_3\text{O}(\text{OBu}^i)_{10}(\text{Bu}^i\text{OH})_2]$,⁴⁰ $[\text{U}_3\text{O}(\text{OBu}^i)_{10}]$,⁴⁹ ряд биметаллических комплексов — $[\text{BiTi}_2\text{O}(\text{OPr}^i)_8]$,⁴¹ $[\text{LiTiO}(\text{OPr}^i)_4]$,¹⁵⁸ $[\text{K}_4\text{Zr}_2\text{O}(\text{OPr}^i)_{10}]$,¹⁰⁷ $[\text{Cu}_4\text{Zr}_4\text{O}_3(\text{OPr}^i)_{18}]$,¹⁵⁶ $[\text{MoTa}_2\text{O}_4(\text{OMe})_8]_2$ ¹³³

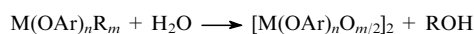
Таблица 9. Декаядерные оксоалкоксиды.

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссылки
$[K_2(TMEDA)_2Li_8O(OBu^t)_8]$	$[K_2(\eta^2-TMEDA)_2Li_8(\mu_8-O)(\mu_3-OR)_8]$ $[M_{10}(\mu_6-O)_2X_{26}]$ — структурные аналоги $[V_{10}^VO_{28}]^{6-}$	—	168
$Na_2[V_8^{IV}V_2^VO_{16}(RO_3)_4] \cdot n H_2O$ $R = HOCH_2C(CH_2)_3$	Анион $[V_{10}(\mu_6-O)_2(\mu_3-O)_4(\mu-O)_{10}(\mu-OR)_4(OR)_8]^n-$, группы RO_3 — на поверхности анионов	$V_2O_5 + V_2O_3 + NaVO_3$	169
$[NH_4]_4[V_{10}^{IV}O_{16}(RO_3)_4] \cdot 4 H_2O$ или $[Et_4N][V_{10}^{IV}O_{13}(RO_3)_5] (R = EtC(CH_2)_3)$ » или $M_2[V_{10}^{IV}O_{14}(OH)_2(RO_3)_4] \cdot 2 H_2O$ » ($M = Me_4N, Et_4N, Me_3NH$; $R = HOCH_2C(CH_2)_3$)	То же	$R(OH)_3 + MCl + H_2O$, Δ, P	170
$M_2^I[Mn_{10}O_2(RO_3)_6Cl_8] \cdot 4 MeOH \cdot 2 H_2O$, $R = MeC(CH_2)_3$	Анион $[Mn_{10}(\mu_6-O)_2[(OCH_2)_3CMe]_6Cl_8]^{2-}$	—	171
$[Fe_{10}O_2Cl_8(RO_3)_6]$, $R = EtC(CH_2)_3$	$[Fe_{10}(\mu_6-O)_2Cl_8(RO_3)_6]$	$FeCl_2 \cdot 4 H_2O + R(OH)_3$	146
$[(VO)_2Fe_8O_2Cl_6(RO_3)_6]$, $R = EtC(CH_2)_3$	$[(VO)_2Fe_8(\mu_6-O)_2Cl_6(RO_3)_6]$, 2 октаэдра $[Fe_6(\mu_6-O)]$ с общим ребром $[Fe_2]$	$FeCl_2 \cdot 4 H_2O + R(OH)_3 + V_2O_5$	146
<i>Другие изополисоединения</i>			
$[Fe_{10}O_4Cl_8(OMe)_{14}(MeOH)_6] \cdot 2 MeOH$	$[Fe_5(\mu_4-O)_2Cl_4(OR)_7(ROH)_3]_2 \cdot 2 ROH$	$FeCl_2 + NaOMe + [NH_3OH]Cl + MeOH$	172
$[LiTa_9O_{13}(OEt)_{20}(EtOH)]$	$[LiTa_9(\mu_4-O)(\mu_3-O)_3(\mu-O)_9(\mu-OR)_6(OR)_{15}(\mu_3-H)]$, октаэдры Ta и тетраэдр Li	Побочный продукт электрохимического синтеза Ta + EtOH + LiCl	173
$[Mg(MeOH)_6]^{2-}[Mg_2Mo_8O_{22}(OMe)_6 \cdot (MeOH)_4]^{2-} \cdot 6 MeOH$	Анион $[Mg_2(Mo^{V,VIO})_8(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)_6(\mu-O)_6(\mu-OR)_6(ROH)_4]^{2-}$, связи $Mo^V = Mo^V$	$MoCl_5 + MgCl_2 + MeOH + NaOH$	174
$[Na_4Zr_6O_2(OEt)_{24}]$	$[Na_2\{Zr(OR)\}_3(\mu_5-O)(\mu_3-OR)_2(\mu-OR)_7]_2$, 2 тригональные бипирамиды $[Na_2Zr_3(\mu_5-O)]$ с общей гранью $[Na_2(\mu_3-O)_4]$	$\langle Zr(OEt)_4 \rangle + NaOSiMe_3$	44
$[Ba_4Cu_6^I O(OCeEt)_3]_{12}$	$[Ba_4Cu_6(\mu_4-O)(\mu-OR)_{12}]$, вдоль ребер тетраэдра $[OBa_4]$ — 6 линейных групп $[Cu(OR)_2]$	$Ba_2Cu_4^I(OCeEt)_8 + O_2$	175
$[Al_{10}O_4(OEt)_{22}]$	$[Al_5(\mu_4-O)(\mu_3-O)(\mu-OR)_7(OR)_4]_2$; 2 пентаядерных цикла связаны циклом $[Al_2(\mu_3-O)_2]$; к.ч. Al 4, 5, 6	$Al(OEt)_3, PhH, \Delta$	17
$[Al_{10}O_6(OPr^i)_{18}NH_3]$	$[Al_{10}(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)_4(\mu-OR)_6(OR)_{12}NH_3]$; к.ч. Al 4, 5, 6	$Al(OPr^i)_3 + NH_3$	176
$[Ti_{10}O_8(OEt)_{24}] \cdot PhMe$	$[Ti_{10}(\mu_4-O)_4(\mu_3-O)_2(\mu-O)_2(\mu-OEt)_{10}(OEt)_{14}] \cdot PhMe$	$Ti_7O_4(OEt)_{20} + Ti_8O_6(OR)_{20} + PhMe$	143
$[Sr_6Ti_4O_4(OPr^i)_{20}]$	$[Sr_6Ti_4(\mu_4-O)_4(\mu_3-OR)_4(\mu-OR)_{12}(OR)_4]$; на 8 гранях октаэдра $[Sr_6]$ — 4 группы μ_3-OR и 4 группы $[OTi(OR)_4]$; $[SrO_6]$ — октаэдр	$Sr(OPr^i)_2 + Ti(OPr^i)_4$	102
$[Ni_6Sb_4O_4(OEt)_{16}(EtOH)_4]$	$[Ni_6Sb_4(\mu_4-O)_4(\mu-OR)_{16}(ROH)_4]$; на 4 гранях октаэдра $[Ni_6]$ — Ψ -октаэдры $[(\mu_4-O)Sb(\mu-OR)_4]$, октаэдры $[NiO_6]$	$NiBr_2 + Sb(OEt)_3 + KOEt$	177
$[Pb_6Nb_4O_4(OEt)_{24}]$	$[Pb_6Nb_4(\mu_4-O)_4(\mu_3-OR)_4(\mu-OR)_{12}(OR)_8]$; на 8 гранях октаэдра $[Pb_6]$ — 4 группы μ_3-OR и 4 октаэдра $[ONb(OR)_3]$; $[PbO_6]$ — тригональная призма	$Pb_4O(OEt)_6 + Nb(OEt)_5 (-Et_2O)$	178
$[Me_4N]_4[Mn_{10}\{2,2-(OC_6H_4)_2\}_4O_4Hal_{12}]$, $Hal = Cl, Br$	$[Mn_{10}\{\mu, \mu-2,2-(OAr)_2\}_4O_4Hal_{12}]^{4-}$ — структурный аналог адамантила, к.ч. Mn 5, 6	$MnCl_2 + C_6H_4(OH)_{2-2,2} + [Me_4N]OH \cdot 5 H_2O$	179

и др. Среди этих соединений максимального размера достигает молекула оксоцеллозолятата бария – титана $[Ba_4Ti_{13}O_{18}(OC_2H_4OMe)_{24}]$ (полученного при $h = 6$).¹⁹²

При контролируемом гидролизе в спиртовых растворах алкоксидов алюминия и тантала недавно синтезированы^{33, 34, 53–55, 103, 152} соответствующие ОА: тетраэдрические комплексы $[Al_4(\mu_4-O)(OR)_{10}(ROH)]$ ($R = Bu^i$, $h = 0.25$; CF_3CH_2 , $h = 0.5$), а также $Ta_5(\mu_3-O)_4(\mu-O)_3(OBu^i)_{11}$ ($h = 1.0$), $Ta_7(\mu_3-O)_3(\mu-O)_6(OPr^i)_{17}$ ($h = 0.55$) и $Ta_8(\mu_3-O)_2(\mu-O)_8(OEt)_{20}$ ($h = 0.5–1.0$) со структурами типа изополианионов.

Особую группу составляют контролируемые реакции гидролиза арилоксалкильных производных, в которых вода замещает алкоксильные группировки, не затрагивая арилоксигрупп.



Примерами таких комплексов могут служить $[TiO(OC_6H_3Pr_2^i-2,6)_2(NC_5H_4-4-NC_4H_8)_2]$ (см.²¹) и $[NbO(OC_6H_3Pr_2^i-2,6)_3]_2$.²²

Таблица 10. Оксоалкоксиды с числом ядер более 10.

Соединение	Структура	Исходные вещества, условия образования	Ссылки
$[Al_{11}O_6(OR)_{21}]$, $R = Pr^n, Pr^i$	$[Al_{11}(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)_2(\mu-O)_2(\mu-OPr^n)_{10}(\mu-OPr^i)_2(\mu-ROH)_2 \cdot (OPr^i)_8(OR)]$; 2 пентаядерных цикла $[Al_5O_2(OX)_{10}]$ связаны группой $[Al(\mu_3-O)_2(\mu-O)_2(OR)]$	$Al(OPr^i)_3 + Ta(OPr^i)_5 + Pr^nOH$	180
$[Mn_7Sb_4O_4(OEt)_{18}(EtOH)_2]$	$[Mn_7Sb_4(\mu_5-O)_2(\mu_4-O)_2(\mu_3-OR)_2(\mu-OR)_{16}(ROH)_2]$	$Mn_2Sb_4(OEt)_{16} + H_2O$	181
$[Zr_3Mo_8O_{24}(OPr^i)_{12}(Pr^iOH)_4]$	$[Zr_3(MoO_2)_4(MoO)_4(\mu_3-O)_8(\mu-O)_4(\mu-ROH)_4(OR)]$	$Zr(OPr^i)_4 \cdot Pr^iOH + MoO(OPr^i)_4 (-Pr^i_2O)$	182
$[Ti_{11}O_{13}(OPr^i)_{13}(OR)_5]$, $R = Et, Pr^i$	$[Ti_{11}(\mu_3-O)_{10}(\mu-O)_3(\mu-OR)_7(OR)_6(OEt)_5]$	$Ti(OPr^i)_4 + H_2O (h = 0.3-0.8)$	183–185
$[Ti_{12}O_{16}(OPr^i)_{16}]$	$[Ti_{12}(\mu_3-O)_{14}(\mu-O)_2(\mu-OR)_4(OR)_{12}]$	$Ti(OPr^i)_4 + H_2O, 100^\circ C (h = 1)$	183–185
$[Ti_{12}O_{16}(OPr^i)_{10}(OEt)_6]$	$[Ti_{12}(\mu_3-O)_{14}(\mu-O)_2(\mu-OR)_4(OR)_6(OEt)_6]$	$Ti(OPr^i)_4 + AcOH$	183–185
$[Mn_8Sb_4O_4(OEt)_{20}]$	$[Mn_8Sb_4(\mu_5-O)_4(\mu_3-OEt)_4(\mu-OEt)_{16}]$	$MnCl_2 + NaSb(OEt)_4$	186
$[Zr_{13}O_8(OMe)_{36}]$	$[Zr_{13}(\mu_4-O)_4(\mu-O)_4(\mu-OR)_{24}(OR)_{12}]$; структура Кеггина $[Zr_{12}O_{36}]$, в центре — 13-й атом Zr — куб $[ZrO_8]$; он связан с 12 семивершинниками $[ZrO_2(\mu-OR)_4(OR)]$	$\ll Zr(OMe)_4 \gg + MeOH + NaOH$	9
$[Y_{14}Cl_{12}O_2(OBu^t)_{28}(THF)_4]$	4 Треугольника $[Y_3(\mu_3-OR)(\mu_3-Cl)(\mu-OR)_3(OR)_n(THF)_m]$ связаны лигандами μ_4-O , $\mu-Cl$ и 2 группами $[Y(\mu-OR)_2(\mu-Cl)_2]$	Распад $[Y_3Cl_2(OBu^t)_7(THF)_2]$	187
<i>Линейная цепь</i>			
$[Li_8Y_8O_2Cl_4(OBu^t)_{24}]$	$[Li_4Y_4(\mu_4-O)(\mu_3-OR)_2(\mu-OR)_6(\mu-Cl)_2(OR)_4]_2$, в центре 2 группы $[Li_2(\mu-OR)_2]$, связанные двумя $\mu-Cl$ с двумя «бабочками»	$YCl_3 + 2 LiOBu^t + THF$	188
$[Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}]$	$[Ti_8(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)_4(\mu-O)_2(\mu-OR)_8(OR)_8]_2$	$Ti(OEt)_4 + EtOH, 100^\circ C, P$	142, 189
$[V_{16}^{IV}O_{20}(\eta^3, \mu-O_3R)_8(H_2O)_4] \cdot 3 H_2O$, $R = (CH_2)_3CCH_2OH$	$\{[(VO)_6V_2(\mu_5-O)_2(\eta^3, \mu-RO_3)_4(H_2O)_2]_2(\mu-O)_4\} \cdot 3 H_2O$, 4 слоя октаэдров $[V_2V_6]_2$	$V_2O_5 + C(CH_2OH)_4 + MCl + H_2O, \Delta, P$	190
$[Li_8Ta_8O_{14}(OEt)_{20}(EtOH)_8] \cdot 4 EtOH$	$[Li_8Ta_8H_8(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)_8(\mu-O)_4(\mu_3-OR)_2(\mu-OR)_{10}(OR)_{16}] \cdot 4 ROH$	$LiTa_9O_{10}(OEt)_{20}(EtOH) + LiOEt$	173
$Ti_{17}O_{24}(OPr^i)_{20}$	Структура Кеггина, в центре — 17-й атом Ti	$Ti(OPr^i)_4 + AcOH$	191
$[Ba_4Ti_{13}O_{18}(OC_2H_4OMe)_{24}]$	$[Ba_4Ti_{13}(\mu_5-O)_6(\mu_3-O)_{12}(\eta^2, \mu_3, \mu-OR)_{12}(\eta^1, \mu-OR)_{12}]$	$\ll Ba(OR)_2 \gg + Ti(OR)_4 + H_2O (h = 6)$	192
$[Ti_{18}O_{28}(OBu^t)_{16}(Bu^tOH)]$	$[Ti_{18}(\mu_4-O)_4(\mu_3-O)_{20}(\mu-O)_4(OR)_{16}(ROH)]$	$Ti(OBu^t)_4 + H_2O, 100^\circ C (h = 1.14)$	193
$[Cu_{18}O_2(OSiMe_3)_{14}]$	$[Cu_{18}(\mu_4-O)_2(\mu-OR)_{14}]$; 2 пересекающихся цикла $[Cu_9O_8]$, в центрах — μ_4-O	$CuOSiMe_3, 80^\circ C, 10^{-3} \text{ мм рт. ст. } (-R_2O)$	194
$Mn_{19}O_{12}(OR)_{14}(ROH)_{10}$, $R = OC_2H_4OMe$	$[Mn_{19}(\mu_3-O)_{12}(OR)_{14}(ROH)_{10}]$, структура типа CdI_2 , слои октаэдров связаны группами μ_3-O и μ_3-OR	$MnCl_2 + NaOC_2H_4OMe$	195
$[Ni_6Sb_{14}O_{18}(OEt)_{18}(EtOH)_{24}]$	—	$NiCl_2 + NaSb(OEt)_4$	147, 196
$M_7[Na(H_2O)_3Mo_3^V Mo_6^VI H_{15}O_{109} \cdot \{(OCH_2)_3CCH_2OH\}_7]$	Каркас октаэдров Mo с общими вершинами и ребрами, в центре группа $[Na(H_2O)_3]$, на поверхности — группы RO_3	$MoO_3 + Na_2MoO_4 + H_2O + C(CH_2OH)_4 + Me_4NCl, \Delta, P$	197
<i>Полимерная линейная цепь</i>			
$[Sr_2Sb_4O(OEt)_{14}]$	$[Sr_2Sb_4(\mu_4-O)(\mu-OR)_{14}]_\infty$ — цепь из чередующихся тетраэдров $[Sb(\mu-OR)_4]$ и групп $[Sr_2Sb_3(\mu_4-O)(\mu-OR)_{10}]$, к.ч. Sb 4, 5; к.ч. Sr 7	$Sr(OEt)_2 + Sb(OEt)_3$	198

2. Окисление

В синтезе оксокомплексов неоднократно использовали контролируемое окисление алкоксидов металлов в низших степенях окисления. Так, из продуктов реакции $M_2(OR)_6$ ($M = Mo, W$) с кислородом выделены оксоалкоксиды $[M_3^{IV}O(OR)_{10}]$ ($R = Pr^i, CH_2Bu^t$), $[(Mo^V O)_4O_4(OPr^i)_4Py_4]$, $[Mo_3^{5.3+}O_5(OPr^i)_6]_2$, $[Mo^{VI}O_2(OBu^t)_2]$, $W_2^{VI}O_3(OR)_6$ ($R = Pr^i$,

Bu^t, CH_2Bu^t).^{46, 47, 80, 199, 200} В случае $W_2(OR)_6$ в качестве окислителей помимо кислорода использовали NO (в синтезе $[W_2^{IV}O(OBu^t)(OSiMe_2Bu^t)_5Py_2]^{25}$) или ацетон (при получении $[W_4^{IV}O_2(OPr^i)_{12}]$ (см.⁸⁸).

Окисление кислородом биметаллических алкоксидов меди(I) — $Ba_2Cu_4(OR)_8$ и $Cu_2Zr_2(OR)_{10}$ — приводило к образованию оксолигандов $[Ba_4Cu_6^I O(OC_2Et_3)_{12}]$ и

$[\text{Cu}_4^{\text{II}}\text{Zr}_4\text{O}_3(\text{OPr}^i)_{18}]$, причем в первом соединении степень окисления меди оставалась неизменной.^{156, 161, 175}

При пропускании сухого воздуха в окрашенные спиртовые растворы электролитов — продуктов анодного окисления молибдена, вольфрама или ниобия (подвергшихся частичному восстановлению на катоде) — были получены соединения $\text{MoO}_2(\text{OEt})_4$, $\text{WO}(\text{OR})_4$, $\text{NbO}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et , Bu^n).^{136, 201, 202}

Неконтролируемое окисление следами кислорода, содержащегося в газовой фазе или растворителях, свойственно алкоксидам щелочных и щелочноземельных металлов. Первоначальные продукты реакции содержат пероксидные группировки типа OOR и OOH ,²⁰³ распад которых по радикальному механизму приводит к образованию в координационной сфере металла воды, а также оксо- и карбоксильных групп. Этот процесс сопровождается появлением желто-коричневой окраски, интенсивность которой резко возрастает при хранении препаратов или кипячении их спиртовых растворов. Так, из желтых спиртовых растворов $\text{Ca}(\text{OEt})_2$ после длительного кипячения (в частности, в процессе абсолютирования EtOH) кристаллизуется оксокомплекс $\text{Ca}_6\text{O}_2(\text{OEt})_8 \cdot 14\text{EtOH}$ (см. рис. 2, б).¹⁶ Окраска, очевидно, обусловлена присутствием радикалов, что было подтверждено спектром ЭПР окрашенных препаратов $\text{Ba}(\text{OR})_2$. В ИК-спектрах таких продуктов независимо от природы исходного радикала появляются новые полосы: $\nu(\text{OH})$ молекул спирта, координированных ОА, а также $\nu(\text{COO})$ и $\delta(\text{OCO})$ форматной группы, образующейся при распаде пероксидов. Склонность алкоксидов к окислению возрастает в рядах $\text{Li} \ll \text{Cs}$, $\text{Mg} \ll \text{Ba}$ и $\text{Et} < \text{Bu}^n \ll \text{Pr}^i \ll \text{C}_2\text{H}_5\text{OMe}$,²⁰⁴ что соответствует скорости образования радикалов (она определена методом ЭПР, в частности для LiOR).²⁰⁵

Образцы $\text{M}^{\text{I}}\text{OAlk}$ или $\text{M}^{\text{II}}(\text{OAlk})_2$, полученные при реакции металлов со стехиометрическим количеством спирта в углеводородной среде, оказываются значительно более стабильными к окислению по сравнению с синтезированными в спиртовых растворах или полученными при десольватации $\text{M}(\text{OR})_n \cdot x\text{ROH}$. Окислению алкоксидов при синтезе их в среде углеводородов препятствует, вероятно, выпадение в осадок несольватированных соединений $\text{M}(\text{OR})_n$, а также то, что O_2 не растворяется в углеводородах (в отличие от спиртов). Неконтролируемый микрогидролиз способствует окислению, возможно, из-за появления в препаратах свободного спирта.³

Особый путь синтеза ОА представляет присоединение кетонов к некоторым молекулам, в частности к $\text{Ti}(\text{OR})_4$ («оксоляция»), с образованием больших «кластерных» молекул.¹⁸⁵

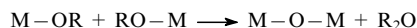
3. Реакции распада (термолиз, элиминирование простых эфиров)

При достаточно высоких температурах летучие продукты термолиза алкоксидов могут содержать спирты, простые эфиры, альдегиды, предельные и непредельные углеводороды и т.д. Структуры кристаллических продуктов свидетельствуют о конденсации, сопровождающей этот процесс. Так, кипячение $\text{Al}(\text{OEt})_3$ под слоем бензола в течение нескольких суток приводит к термодеструкции полимерных молекул, сопровождающейся переходом их в раствор, из которого с незначительным выходом кристаллизуется $[\text{Al}_{10}\text{O}_4(\text{OEt})_{22}]$.¹⁷ Растворимая в углеводородах « α -форма этоксида алюминия», представляющая собой в действительности ОА, образуется (по методу Меервейна) при реакции металла со стехиометрическим количеством спирта в растворе ксилола при 140°C; в этом случае распад $\text{Al}(\text{OEt})_3$ происходит уже *in situ*.²⁰⁶

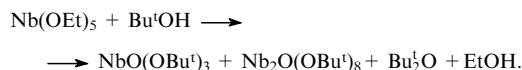
Комплексы $[\text{Al}_8\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OBu}^i)_{18}]$ ⁵³ и $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{OEt})_{21}] \cdot \text{EtOH}$ ¹⁶⁷ кристаллизуются из продуктов вакуумной перегонки оксокомплексов с меньшим числом ядер — $\text{Al}_4\text{O}(\text{OBu}^i)_{10}$ и $\text{Fe}_5\text{O}(\text{OEt})_{13}$. Оксосилианоксид меди $[\text{Cu}_{18}\text{O}_2(\text{OSiMe}_3)_{14}]$ получен при перегонке CuOSiMe_3 (в этом случае установлено образование $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$).¹⁹⁴ Процесс, очевидно, сопровождается деструкцией и последующей конденсацией образовавшихся фрагментов. Распад $\text{W}_4(\text{OPr}^i)_{10}$ до $[\text{W}_4^{\text{III}}\text{O}_2(\text{OPr}^i)_8]_2$ происходит с выделением пропана,¹⁶⁴ а термолиз биметаллического изопропоксида $\text{KSb}(\text{OPr}^i)_4$ приводит к кристаллическому $[\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}(\text{OPr}^i)_6]_2$ и Pr_2O . При многочасовом кипячении растворов $\text{KM}^{\text{III}}(\text{OBu}^i)_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Sb}$, Bi) в толуоле выделяется изобутилен, и образуются оксокомплексы $[\text{K}_4\text{M}^{\text{III}}\text{O}(\text{OBu}^i)_8]$. Следует отметить, что соединения того же состава, содержащие Na, возникают уже на стадии взаимодействия NaOBu^i и $\text{M}^{\text{III}}(\text{OBu}^i)_3$.¹⁰⁹

Если разложение алкоксидов происходит при достаточно низких температурах, его основными продуктами являются простые эфиры. Так, единственным газообразным продуктом термолиза метоксидов $\text{Al}(\text{OMe})_3$, $\text{Pb}(\text{OMe})_2$, $\text{NaAl}(\text{OMe})_4$ (при ~120°C) является диметилловый эфир.^{206–208} Из спиртового раствора $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ при 100°C в автоклаве кристаллизуется $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$ и выделяется Et_2O .^{142, 190}

Конденсация с отщеплением простых эфиров



оказывается одним из важнейших путей самопроизвольного распада алкоксидов. Образование оксомоистиков, безусловно, термодинамически выгодно, и в данном случае аналогично процессу «старения» гидратов оксидов, сопровождающемуся конденсацией двух гидроксильных групп с выделением молекулы воды. Реакцию этого типа впервые описал Брэдли с соавт.,²⁰⁹ наблюдавший образование оксокомплексов при перезертификации этоксида ниобия *трет*-бутиловым спиртом



Автор предложил механизм, включающий гетеролитическое расщепление связи $\text{O}-\text{R}$ и последующую атаку образовавшегося карбокатиона на связь $\text{M}-\text{O}$ другой группы OR . Присутствие эфиров (как и других летучих продуктов распада, например непредельных углеводородов) не всегда удается зафиксировать на фоне спиртов.¹⁴

Существенным фактором, определяющим устойчивость ортопроизводных к распаду, очевидно, является соотношение размеров атома металла и заместителя (а также степень его разветвленности). В качестве примера можно рассмотреть алкоксиды железа(III). В известных структурах алкоксидов (за исключением $[\text{Fe}(\text{OMe})_3 \cdot \text{MeOH}]_\infty$ и неустойчивых $[\text{Fe}(\text{OEt})_3]_\infty$) в координационной сфере атомов Fe всегда присутствуют оксогруппы.^{15, 129, 149, 172} Вместе с тем в случае заместителей CHBu_2^t , $\text{C}_6\text{HMe}_4-2,3,4,6$, SiMe_3 ,³ CMe_2Ph ¹⁵ образуются устойчивые структуры алкоксидов орторяда с тетраэдрической координацией атомов металла. Среди производных алюминия (радиус атома которого существенно меньше, чем у железа) полимерные алкоксиды $\text{Al}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et) со слоистой структурой из октаэдров $[\text{AlO}_6]$ (изоструктурные соответствующим $\text{Fe}(\text{OR})_3$) оказываются вполне устойчивыми. То же относится и к кристаллическим соединениям $[\text{Al}(\text{OPr}^i)_3]_4$ (к.ч. Al 4 и 6) и $[\text{Al}(\text{OBu}^i)_3]_2$ (с тетраэдрическими атомами металла). Аналогичные гомологи железа вообще не кристаллизуются и, по данным ИК-спектроскопии, очевидно, содержат оксогруппы.³

Рассматриваемый тип распада, по-видимому, является основным при «необъяснимом» образовании оксокомплексов в разнообразных реакциях синтеза алкоксидов. Он особенно характерен для производных Ba, Ln, Zr, Mo, W, U,

атомы которых имеют значительные размеры. При этом важно, что их более легкие элементы-аналоги в сравнимых условиях образуют алкоксиды орторяда.

Так, соединения бария даже с большими лигандами — $[\text{Ba}_5(\mu_5\text{-O})(\text{OPh})_8(\text{PhOH})(\text{THF})_8]$,⁸⁹ $[\text{Ba}_6(\mu_6\text{-O})(\text{OR})_{10}(\text{ROH})_4]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OMe}$)¹⁰⁵ — практически всегда содержат оксогруппы; атомы Ba в этих молекулах имеют к.ч. от 7 до 9. Аналогичные производные Sr или Ca — $[\text{Sr}_4(\text{OPh})_8(\text{PhOH})_2](\text{THF})_6$ ²¹⁰ и $\text{Ca}_9(\text{OR})_{18} \cdot 2 \text{ROH}$ ²¹¹ — относятся к орторяду, координация атомов металлов в них октаэдрическая (только у целлозольвата кальция периферические атомы Ca имеют к.ч. 7). Даже при взаимодействии металлического бария с фенолом в присутствии ортофеноксида $[\text{Sr}(\text{OPh})_2]_3 \cdot 5 \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ образуется биметаллический оксокомплекс $[\text{Ba}_2\text{Sr}_6(\mu_5\text{-O})_2(\text{OPh})_{12}(\text{PhOH})_2\{\text{OP}(\text{NMe}_2)_3\}_6]$.¹⁶² Увеличение размера атомов при переходе от Sr к Ba приводит к росту к.ч., причем, очевидно, устойчивый полиэдр образуется только тогда, когда помимо крупных лигандов координируется еще и одна оксогруппа.

Появление оксогрупп в этих соединениях не связано с неконтролируемым гидролизом или окислением. Об этом свидетельствуют высокие выходы продуктов и хорошая воспроизводимость экспериментов, которые проводили разные авторы в различных условиях. Соответствующие ортоформы $\text{Ba}(\text{OAr})_2$ удается получить только при стабилизации их с помощью хелатирования краун-эфирами, аминспиртами или при введении в феноксигруппу еще одного заместителя в *para*-положение по отношению к OH-группе.^{91, 212–214}

Образование оксогрупп при координации атомом Ba «малых» лигандов можно проиллюстрировать на примере алкоксотитанатов бария. Наиболее устойчивые комплексы в системах $\text{Ba}(\text{OR})_2\text{—Ti}(\text{OR})_4\text{—ROH}$ имеют состав $\text{Ba}[\text{Ti}_2(\text{OR})_9]_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^n$), в их молекулах центральный атом Ba имеет к.ч. 8.^{215, 216} Однако в системе из метоксидов образуется комплекс $[\text{Ba}_2\text{Ti}_4(\mu_3\text{-O})(\text{OMe})_{18}(\text{MeOH})_7] \cdot \text{MeOH}$,¹³¹ в котором к.ч. Ba возрастает до 9 вследствие дополнительной координации одной оксогруппы (рис. 3). Очевидно, восьми «малых» групп OMe недостаточно, чтобы обеспечить устойчивый многогранник атома Ba, но вместо девятой алкоксильной группы может поместиться только атом кислорода, что и приводит к отщеплению молекулы

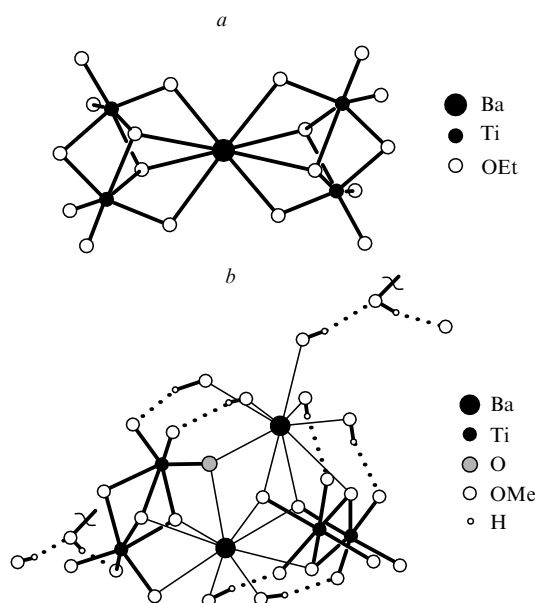


Рис. 3. Металл-кислородный остов в структурах $\text{Ba}[\text{Ti}_2(\text{OR})_9]_2$ (a)²¹⁶ и $[\text{Ba}_2\text{Ti}_4(\mu_3\text{-O})(\text{OMe})_{18}(\text{MeOH})_7] \cdot \text{MeOH}$ (b).¹³¹

эфира. Важно отметить, что во всех рассматриваемых молекулах атом металла координирует только одну оксогруппу.

Аналогичную картину в структурах алкоксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) можно проиллюстрировать на примере метилцеллозольватов ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OMe}$). Металлы цериевой группы образуют семи- и восьмивершинники, содержащие оксоатомы: $[\text{Pr}_4(\mu_4\text{-O})_2(\text{OR})_8(\text{OPMe}_3)_2]$,¹⁵⁰ $[\text{Gd}_6(\mu_4\text{-O})(\text{OR})_{16}]$.¹³⁰ В то же время молекулы — производные металлов иттриевой группы $[\text{M}(\text{OR})_3]_{10}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Dy}$) — не содержат оксолигандов и представляют собой плоские 10-ядерные циклы с семикоординационными атомами металла.^{217, 218}

Десольватация сольватов $\text{Ln}(\text{OR})_n \cdot m \text{L}$ ($\text{L} = \text{ROH}, \text{THF}$) всегда сопровождается образованием оксогрупп, при этом в отдельных случаях было зафиксировано выделение соответствующего эфира.

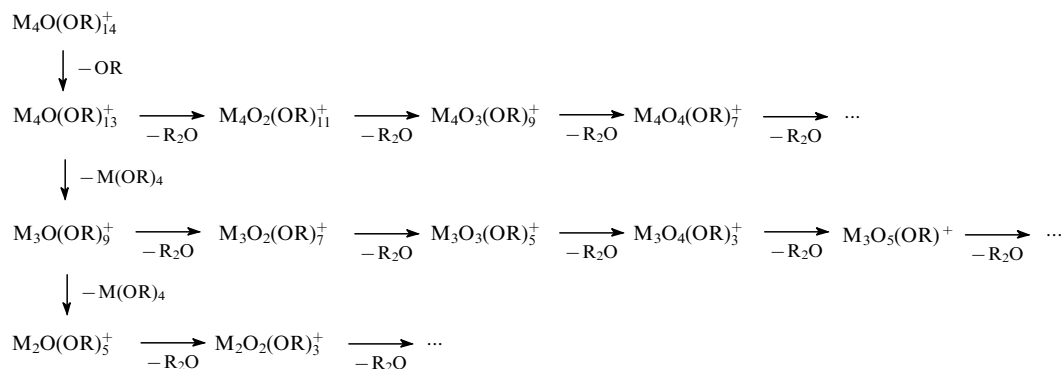
Сольват	Условия реакции	Продукт реакции	Ссылки
$[\text{La}_3(\text{OBu}^t)_9\text{L}_2]$, $\text{L} = \text{Bu}^t\text{OH}, \text{THF}$	PhMe, Δ	$\text{La}_5\text{O}(\text{OBu}^t)_{13}$	219
$[\text{Nd}(\text{OPr}^i)_3(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$	25°C, вакуум	$\text{Nd}_6\text{O}_5(\text{OR})_8$	220
$[\text{Ce}(\text{OBu}^t)_4(\text{THF})_2]$	20°C, 72 ч	$\text{Ce}_3\text{O}(\text{OBu}^t)_{10}$	221
$[\text{Ce}(\text{OPr}^i)_4(\text{Pr}^i\text{OH})_2]$	70°C, 10 ^{−3} мм рт. ст.	$\text{Ce}_4\text{O}(\text{OPr}^i)_{14}$	57

Распад крайне неустойчивого сольвата празеодима — $\text{Pr}_3(\text{OPr}^i)_9(\text{Pr}^i\text{OH})_2$ — до $\text{Pr}_5\text{O}(\text{OPr}^i)_{13}$ происходит уже при низких температурах (в процессе сушки препарата).⁹² Принимая во внимание, что ортоформы $\text{Ln}(\text{OAlk})_n$ ($n = 3, 4$) существуют только в виде сольватов со спиртами, THF или Py, можно предполагать, что широко распространенная форма оксоалкоксидов $\text{Ln}_5\text{O}(\text{OR})_{13}$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$) образуется в результате десольватации неустойчивых сольватов. К этому же ряду можно отнести и реакцию перегидрификации сольвата $[\text{Ce}(\text{OPr}^i)_4(\text{Pr}^i\text{OH})_2]$ пинаколом, приводящую к $\text{Ce}_2\text{O}[\text{O}(\text{CMe}_2)_2\text{O}]_2[\text{O}(\text{CMe}_2)_2\text{OH}]_2$.⁷⁵

Очень характерны реакции распада с выделением эфира (зафиксированным) для алкоксидов свинца и висмута. Так, полимерный $\text{Pb}(\text{OPr}^i)_2$ легко олигомеризуется с образованием $\text{Pb}_4\text{O}(\text{OPr}^i)_6$, $\text{Pb}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_4$, $\text{Pb}_7\text{O}_2(\text{OPr}^i)_{10}$.^{127, 144, 222, 223} В связи с этим реакции их комплексообразования с другими алкоксидами, как правило, сопровождаются образованием оксокомплексов $[\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{OPr}^i)_{10}]$,⁶⁰ $[\text{Pb}_3\text{Zr}(\mu\text{-O})(\text{OBu}^t)_8]$,⁶² $[\text{Pb}_6\text{Nb}_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{OEt})_{24}]$.¹⁷⁸ (для алкоксидов Sn(II) известен только оксометоксид, полученный при гидролизе¹²³).

Алкоксиды висмута в разнообразных реакциях синтеза и при дальнейших превращениях также образуют оксокомплексы. В обменных реакциях BiCl_3 со щелочными алкоксидами были синтезированы $[\text{NaBi}_4\text{O}_2(\text{OC}_6\text{F}_5)_9(\text{THF})_2]$, $[\text{Na}_2\text{Bi}_4\text{O}_2(\text{OC}_6\text{F}_5)_{10}(\text{THF})_2]$, $[\text{NaBi}_3\text{O}(\text{OC}_6\text{F}_5)_8(\text{THF})]$, $[\text{Bi}_6\text{O}_3](\text{OC}_6\text{F}_5)_{12}(\text{THF})_2$.⁶⁴ При комплексообразовании алкоксидов висмута и натрия образуются $[\text{Na}_4\text{Bi}_2\text{O}(\text{OBu}^t)_8]$,¹⁰⁹ $[\text{Na}_4\text{Bi}_2\text{O}(\text{OC}_6\text{F}_5)_8(\text{THF})_4]$.¹¹¹ Алкоголиз BiPh_3 или $[\text{Bi}(\text{SiMe}_2)_2]_3$ сопровождается образованием $[\text{Bi}_6\text{O}_3](\text{OC}_6\text{H}_5)_9(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ¹³² и $[\text{Bi}_4\text{O}_2(\text{OBu}^t)_8]$,⁷³ а пересольватация $[\text{Bi}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ тетрагидрофураном приводит к $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{OC}_6\text{F}_5)_{13}(\text{THF})_2]$.¹⁶⁶ Даже гидролиз $\text{Bi}(\text{OEt})_3$ в бензоле сопровождается выделением эфира.²²⁴ Особая чувствительность производных висмута к следам влаги приводит подчас к тому, что результаты синтеза отдельных веществ зависят от происхождения исходных препаратов. Так, при использовании в реакции BiCl_3 с NaOC_6F_5 фенола фирмы «Aldrich» образуется $[\text{NaBi}_3\text{O}(\text{OC}_6\text{F}_5)_8(\text{THF})]$, а фирмы «Strem» — $[\text{NaBi}_4\text{O}_2(\text{OC}_6\text{F}_5)_9(\text{THF})_2]$ и $[\text{Na}_2\text{Bi}_4\text{O}_2(\text{OC}_6\text{F}_5)_{10}]$, т.е. получаются продукты более глубокого распада.⁶⁴

Схема 1



M = Zr, Hf; R = Et, Prⁱ, Buⁿ, Buⁱ, Bu^t.

Неожиданно оказалось, что «изопропоксиды» циркония и гафния (продажные реактивы), образующиеся при десольватации $[\text{M}(\text{OPr}^i)_4 \cdot \text{Pr}^i\text{OH}]_2$, содержат оксокомплексы нескольких типов, например $\text{M}_3\text{O}(\text{OR})_{10}$ и $\text{M}_4\text{O}(\text{OR})_{14}$. В препаратах присутствует также часть неразложившихся исходных солей, поэтому их валовый состав соответствует формуле « $\text{M}(\text{OR})_4$ ». Наличие оксокомплексов было зафиксировано в спектрах ЯМР ^1H и масс-спектрах соединений $\text{M}(\text{OR})_4 \cdot \text{ROH}$, в которых процессы фрагментации всех олигомеров сопровождаются потерей эфира (схема 1).²²⁵

Кристаллы $\text{Zr}_3\text{O}(\text{OBu}^t)_{10}$ и $[\text{Hf}_3\text{O}(\text{OEt})_{10}(\text{EtOH})_2]$ удалось вырастить при многомесячном хранении электролитов, полученных при анодном растворении металлов в соответствующих спиртах⁴⁵ (рис. 4).

Применение беспрецедентных мер защиты от следов влаги позволило в последнее время выделить при вакуумной перегонке кристаллическую ортоформу $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4]_4$ из продажных препаратов, содержащих в основном $\text{Zr}_3\text{O}(\text{OPr}^n)_{10}$ (см.²²⁶) (необходимо отметить, что алкоксиды $\text{Ti}(\text{OAlk})_4$, в отличие от производных Zr и Hf, вполне устойчивы). Авторы работы²²⁶ предполагают, что образование многочисленных оксоалкоксидов $\text{Ln}_2\text{O}(\text{OPr}^i)_{13}$ также связано с исключительной гигроскопичностью соответствующих ортоформ.

Конденсация с отщеплением эфира весьма характерна и для алкоксидов рения,²²⁷ молибдена и в несколько меньшей степени — вольфрама. Из соединений ряда $\text{Mo}(\text{OR})_6$ удается выделить только крайне неустойчивый метоксид.^{228–230} Все оксоалкоксиды $\text{MoO}(\text{OR})_4$ в свободном состоянии и в растворах весьма склонны к распаду с образованием полимерных соединений $\text{MoO}_2(\text{OR})_2$ и эфиров R_2O .²³¹ Многочисленные попытки синтеза $\text{W}(\text{OBu}^t)_6$ приводили лишь к образованию $\text{WO}(\text{OBu}^t)_4$, причем среди продуктов реакции был обнаружен Bu_2O .^{232–234} При длительном хранении маслообразных препаратов $\text{MoO}(\text{OPr}^i)_4$ в результате окисли-

тельно-восстановительной реакции образуются кристаллический $[\text{Mo}_3^{5.3+}\text{O}_5(\text{OPr}^i)_6]_2$ и Pr_2O (наряду со спиртом и ацетоном).¹⁴¹

Резюмируя, можно предположить, что в основе этого типа распада лежит координационная ненасыщенность атомов металлов, имеющих только алкоксилганды и «отсутствие места» для новой OR-группы. Поэтому устойчивые полиэдры образуются только при появлении в координационной сфере «малых» лигандов — оксогруппы или сольватных молекул (THF, ROH, MeCN, Py и т.д.).

Наиболее важный раздел среди рассматриваемых реакций составляет распад биметаллических алкоксидов с образованием оксоалкоксометаллатов $\text{M}_m\text{M}'_n\text{O}_p(\text{OR})_q$, содержащих гетерометаллические мостики $\text{M}-\text{O}-\text{M}'$. Известно большое число примеров, когда комплексы этого типа образуются непосредственно в реакциях комплексообразования двух алкоксидов (т.е. распад происходит *in statu nascendi*), а выделить соединения, не содержащие оксогруппы, вообще не удается.

В большинстве случаев одним из компонентов является алкоксид щелочного или щелочноземельного металла, например $[\text{Li}(\text{MgTHF})_4\text{O}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_4\text{Me-2})_7]_2$,⁹⁸ $[\text{LiTiO}(\text{OPr}^i)_3]_4$,¹⁵⁸ $[\text{Sr}(\text{Pr}^i\text{OH})_2[\text{Ti}_2\text{O}(\text{OPr}^i)_7]_2]$ и $[\text{Sr}_6\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{20}]$,¹⁰² $[\text{Na}_2\text{Zr}_3\text{O}(\text{OEt})_{12}]_2$,⁴⁴ $[\text{M}_4\text{Sb}_2\text{O}(\text{OBu}^t)_8] \cdot n\text{THF}$ (M = Na, K; n = 0, 1, 4) и $[\text{Na}_4\text{Bi}_2\text{O}(\text{OBu}^t)_8]$,¹⁰⁹ $[\text{MgNbO}(\text{OMe})_5(\text{MeOH})_2]_2$,⁷⁶ $[\text{LiTa}_9\text{O}_{10}(\text{OEt})_{20}(\text{EtOH})]$,¹⁷³ $\text{Na}_4[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{OMe})_4] \cdot 8\text{MeOH}$.¹⁵³ Однако известны реакции распада и при комплексообразовании алкоксидов двух переходных металлов, например $[\text{La}_2(\text{MoO})_4\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{14}]$,¹²⁸ $[\text{Zr}_3\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{OPr}^i)_{12}(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ ¹⁸² (в двух последних случаях было зафиксировано выделение эфира), $[\text{TaMo}_2\text{O}_4(\text{OPr}^i)_7]_2$,¹⁰⁴ $[\text{Er}_2\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OEt})_{18}(\text{EtOH})_2]$,¹⁴⁰ $[\text{Cu}_4\text{Zr}_4\text{O}(\text{OPr}^i)_{18}]$.¹⁵⁶

При взаимодействии этоксидов Ba и Nb (или Ta) кристаллизуются $[\text{BaM}^V\text{O}(\text{OEt})_5(\text{EtOH})_n]_4$ (M = Nb, Ta), хотя в свежеприготовленных растворах существуют биметаллические комплексы состава $\text{BaM}_2^V(\text{OEt})_{12}$. В то же время изопропоксиды $[\text{BaM}_2^V(\text{OPr}^i)_{12}(\text{Pr}^i\text{OH})_2]$ не склонны к распаду и существуют в кристаллическом состоянии.^{85, 160, 235} Из растворов изопропоксидов бария и титана в изопропиловом спирте медленно кристаллизуется $[\text{Ba}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{16}(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ (см.¹⁵⁹) (как указывалось выше, комплексы во всех растворах имеют состав $\text{BaTi}_4(\text{OR})_{18}$ (см.²¹⁵)).

Влияние природы радикала (стерических факторов) демонстрирует, в частности, реакция комплексообразования алкоксидов титана и таллия(I). При взаимодействии двух этоксидов и изопропоксидов образуются октаэдрические молекулы $[\text{Ti}_4\text{Ti}_2\text{O}(\text{OR})_{10}]$, однако даже частичное введение OCH_2Bu^t -групп приводит к ортоформам — $\text{TiTi}_2(\text{OR})_5(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_4$ (R = Et, Prⁱ).¹²²

Попытки установить какие-либо закономерности для зависимости направления распада от природы металлов и

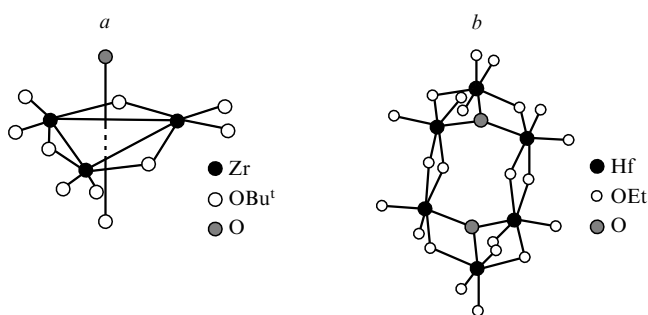


Рис. 4. Металл-кислородный остов в структурах $\text{Zr}_3\text{O}(\text{OBu}^t)_{10}$ (a) и $[\text{Hf}_3\text{O}(\text{OEt})_{10}(\text{EtOH})_2]$ (b).⁴⁵

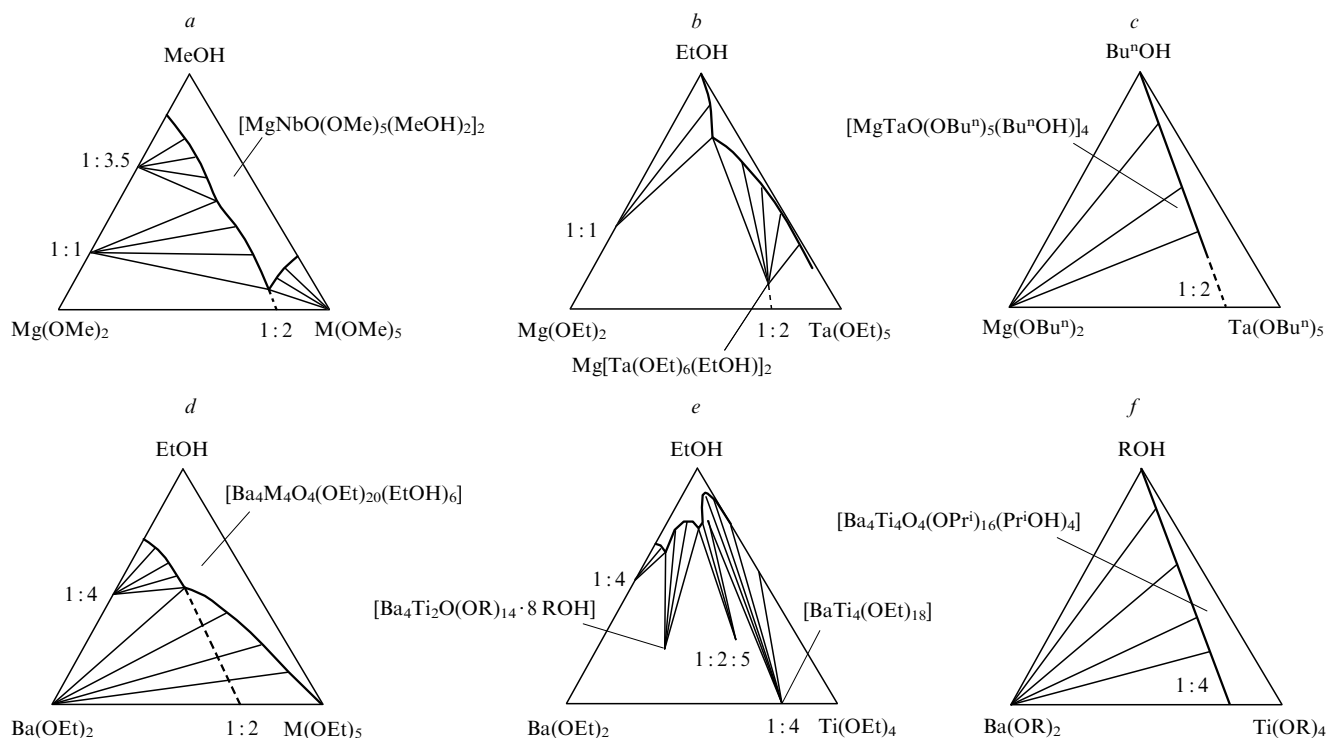


Рис. 5. Растворимость при 20°C и образование биметаллических оксокомплексов^{76, 85, 159, 160} в системах $\text{Mg}(\text{OMe})_2\text{--M}(\text{OMe})_5\text{--MeOH}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) (a), $\text{Mg}(\text{OEt})_2\text{--Ta}(\text{OEt})_5\text{--EtOH}$ (b), $\text{Mg}(\text{OBu}^n)_2\text{--Ta}(\text{OBu}^n)_5\text{--Bu}^n\text{OH}$ (c), $\text{Ba}(\text{OEt})_2\text{--M}(\text{OEt})_5\text{--EtOH}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) (d),^{85, 235} $\text{Ba}(\text{OEt})_2\text{--Ti}(\text{OEt})_4\text{--EtOH}$ (e), $\text{Ba}(\text{OR})_2\text{--Ti}(\text{OR})_4\text{--ROH}$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^n$) (f).²¹⁵

радикалов не увенчались успехом. Однако при сопоставлении данных физико-химического анализа систем $\text{M}(\text{OR})_m\text{--M}'(\text{OR})_n\text{--ROH}$ (рис. 5) и результатов структурных исследований биметаллических оксокомплексов обнаружено, что кристаллизация ОА имеет место в тех системах (или концентрационных областях), где они оказываются наименее растворимыми соединениями. В этих случаях $\text{M}_m\text{M}'_n(\text{OR})_p$ представляют собой хорошо растворимые или некристаллизующиеся продукты.

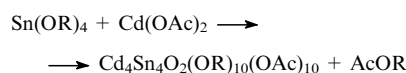
Особой склонностью к распаду в присутствии щелочных алкоксидов отличаются производные молибдена и вольфрама. Судя по кривым кондуктометрического титрования, на первом этапе взаимодействия $\text{MoO}(\text{OR})_4$ и NaOR в спиртовых растворах образуются продукты присоединения $\text{NaMoO}(\text{OR})_5$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^i$), однако даже при соотношении $\text{Na}:\text{Mo} \leq 1:2$ из них кристаллизуются $[\text{NaMo}_2\text{O}_4(\text{OR})_5 \cdot (\text{ROH})]_2$ (соединения ряда $\text{MoO}_2(\text{OR})_2$). В избытке NaOR (по сравнению с соотношением 1:2) начинается образование Na_2MoO_4 , скорость кристаллизации которого резко возрастает с ростом концентрации NaOR . Процесс сопровождается выделением эфира (который был зафиксирован хроматографически).^{137, 138} К такому же результату приводят реакции $\text{M}'\text{OR}$ с $\text{WO}(\text{OR})_4$ или $\text{WO}_2(\text{OR})_2$, однако скорость их значительно ниже, чем в случае $\text{MoO}(\text{OR})_4$.¹³⁷

Образование оксокомплексов (наряду с $\text{M}(\text{OR})_n$ или вместо них) в процессе электрохимического синтеза алкоксидов обусловлено, по-видимому, распадом в катодном пространстве $\text{M}(\text{OR})_n$ (может быть, вследствие локального разогревания). Примерами могут служить синтезы $[\text{M}_5\text{O}(\text{OPr}^i)_{13}]$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$),^{11, 93} $[\text{Pb}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_4]$,¹²⁷ $[\text{Hf}_3\text{O}(\text{OEt})_{10}(\text{EtOH})_2]$,⁴⁵ $\text{Ta}_2\text{O}(\text{OPr}^i)_8(\text{Pr}^i\text{OH})$,^{33, 34} $[\text{LiTa}_9\text{O}_{10} \cdot (\text{OEt})_{20}(\text{EtOH})]$,¹⁷³ ряда алкоксидов рения — $[\text{Re}_2^{\text{V}}(\text{OMe})_8]_2\text{O}_2$,⁷¹ $[\text{Re}_4^{\text{V}}\text{O}_6(\text{OMe})_{12}]$,⁷² $[\text{Re}_4^{\text{V}, \text{VI}}\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}]$,⁸⁴ а также многочисленных метилцеллозольватов.²³⁶

Описанный тип распада носит, по-видимому, достаточно общий характер. Так, синтез силаноксидов $\text{M}(\text{OSiMe}_3)_2$

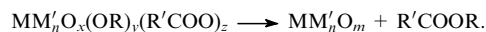
($\text{M} = \text{Hg}, \text{Pb}$) при переэтерификации $\text{M}(\text{OR})_n$, алкоголизе MScr_n или метатезисе $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ с Bu^nNCO осложняется образованием оксопроизводных $\text{Pb}_4\text{O}(\text{OSiPh}_3)_6 \cdot \text{PhH}$,⁵⁹ $[\text{Pb}_7\text{O}_2(\text{OSiMe}_3)_{10}]$ ¹⁴⁵ и HgO ²³⁷ (с выделением $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$).

Еще более, чем гомолептические алкоксиды, склонны к подобному распаду гетеролептические комплексы, в частности алкоксокарбоксилаты.^{238, 239}



$\text{R} = \text{CH}_2\text{Bu}^i$.

Такие комплексы легко отщепляют сложный эфир и поэтому были предложены в качестве предшественников в синтезе сложных оксидов из газовой фазы (метод CVD):²⁴⁰



Можно привести еще целый ряд примеров, когда появление оксогрупп не удается связать с перечисленными путями распада алкоксидов, в частности реакцию переэтерификации $\text{Nb}(\text{OR})_5$ пинаколом с образованием $[\text{Nb}_3\text{O}_2\{\text{O}(\text{CMe}_2)_2\text{O}\}_5 \cdot \{\text{O}(\text{CMe}_2)_2\text{OH}\}]$ и $[\text{Nb}_4\text{O}_4\{\eta^2, \mu\text{-O}(\text{CMe}_2)_2\text{O}\}_2(\text{OPr}^i)_8]$.⁵² Вместе с тем при переэтерификации этиленгликолем и метилцеллозольвом были получены соединения ниобия, принадлежащие орторяду.²⁴¹

Образование $[\text{Al}_4\text{O}(\text{OBu}^i)_{10}(\text{Bu}^i\text{OH})]$,⁵³ $[\text{Al}_{10}\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{18} \cdot \text{NH}_3]$ ¹⁷⁶ и $[\text{K}(18\text{-C-}6)_2]^+[\text{Mo}_4\text{O}(\text{OCH}_2\text{Bu}^i)_{11}]^-$ (см.⁶⁹) при действии оснований, таких как DBU (1,8-диазабикло[5.4.0]ундец-7-ен), NH_3 и KOH , может быть обусловлено элиминированием β -водородных атомов в радикалах, сопровождающимся выделением алкенов.

Алкоголиз хлоридов — кислот Льюиса — может приводить к побочным реакциям образования HCl и воды, которые обуславливают появление оксогрупп (например, в молекулах $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OEt})_2(\text{THF})_2]_2\text{O}_2$,⁷⁰ $[\text{Th}_4\text{O}\{\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}\}_3\text{Cl}_8] \cdot 3\text{MeCN}$ ⁶³). Можно предположить, что этим же объясняется

образование оксокомплексов при многочисленных обменных реакциях хлоридов в спиртовых растворах, если не удастся блокировать алкоголиз MCl_n . Примерами могут служить синтезы $[IZnTa_2O_2(OPr^i)_7]_2$ (при реакции ZnI_2 и $KTa(OR)_6$),¹³⁴ $[Ti_3OCl(OCH_2Bu^i)_9]$ (из $TiCl_4$ и $NaOR$),⁴³ $[Al_4O(OPr^i)_6Cl_4(Pr^iOH)]$ (из $AlCl_3$ и $Al(OR)_3$).¹⁸

К сожалению, лишь немногие авторы подробно исследовали побочные продукты распада, сопровождающегося образованием ОА. Вопрос о соотношении отдельных реакций оказывается весьма сложным, особенно потому, что процессы окисления и элиминирования эфиров катализируются следами воды.

III. Свойства оксоалкоксидов

Главные отличия оксокомплексов от алкоксидов орторяда заключаются в том, что первые всегда удается растворить в спиртах и углеводородах и они значительно более склонны к кристаллизации. Известны многочисленные примеры, когда нерастворимые полимерные $M(OR)_n$ олигомеризуются в результате неконтролируемых реакций гидролиза или окисления. При этом резко повышается их растворимость в спиртах и неполярных органических растворителях. Так, растворимость в спирте полимерного $Ba(OBu^n)_2$ при замещении OR -групп до состава $BaO_{0.05}(OBu^n)_{1.9}$ возрастает от 0 до ~40%.²⁰⁴

Кристаллические оксокомплексы переходят в спиртовый раствор только при слабом нагревании (или механическом растирании под слоем спирта). При охлаждении таких растворов из них, как правило, весьма медленно кристаллизуются $MO_m(OR)_n$ (даже в присутствии донной фазы), а выходы кристаллов никогда не достигают количественных. Остаток после вакуумирования маточного раствора обычно представляет собой некристаллическую массу, по составу отличную от кристаллов. При определении растворимости оксокомплексов в спиртах никогда не удается достигнуть равновесных значений: полимеры, полученные при нагревании и охлаждении растворов, образуют гистерезис.¹⁵¹ Исключение составляет лишь $Ta_2O(OPr^i)_8 \cdot Pr^iOH$, биядерные молекулы которого, по-видимому, существуют в спиртовом растворе.^{33,34} Эти факты свидетельствуют о сольволитическом распаде оксокомплексов при переходе в раствор с образованием «осколков» разнообразного состава и строения, участвующих в сложных процессах поли(олиго)меризации.

Некоторую информацию о строении фрагментов, существующих в газовой фазе или спиртовых растворах, можно получить путем их «реконструкции» из кристаллических структур многоядерных комплексов. Так, в молекуле $Al_{10}O_4(OEt)_{22}$ (см.¹⁷) легко выделить фрагменты четырех-, пяти-, шестиядерных оксокомплексов, обнаруженных с помощью масс-спектрометрии (см. рис. 2,с). Средняя степень ассоциации (в расчете на мономерный $Al(OR)_3$) составляет ~4.4, причем эта величина получена из данных как масс-спектрометрии, так и криоскопии в бензоле, из которого кристаллизуется декаядерный комплекс.²⁴² Аналогичным образом строение молекул в аморфных препаратах $[NbO(OEt)_3]_n$ можно «реконструировать» из данных о кристаллической структуре $Nb_8O_{10}(OEt)_{20}$ (см. рис. 1,б).¹⁵¹

Еще одним следствием существования в растворах ОА частиц различного состава (в том числе и не содержащих оксогрупп) является возможность кристаллизации алкоксидов орторяда из растворов, в которых заведомо присутствуют оксокомплексы. Так, из спиртового раствора продуктов десольватации $[Zr(OPr^i)_4 \cdot Pr^iOH]_2$, содержащих, как уже упоминалось, $Zr_3O(OR)_{10}$ и $Zr_4O(OR)_{14}$, кристаллизуется с низкими выходами исходный сольват.²²⁵ Биметаллические алкоксиды $ZrAl_2(OPr^i)_{10}$ и $LaNb_2(OPr^i)_{10}$ были получены из растворов систем $Al(OPr^i)_3 - ZrO_n(OPr^i)_{12-2/n} -$

Pr^iOH ²⁴³ или $Nb(OPr^i)_5 - La_5O(OPr^i)_{13} - Pr^iOH$ ⁸⁵ соответственно, так как они обладают, вероятно, минимальной растворимостью среди компонентов и комплексов в этих системах. Полимерный $Fe(OEt)_3$ выпадает из раствора, содержащего оксоэтоксид железа, при действии $Ti(OEt)_4$ или $Nb(OEt)_5$ («присоединяющих» оксогрупп).²⁴⁴

Поскольку при нагревании ОА подвергаются термодеструкции, их молекулы, как правило, не переходят в газовую фазу. Вместе с тем в некоторых случаях в масс-спектрах удалось зафиксировать ионы малой интенсивности, соответствующие фрагментации наиболее устойчивых из описанных молекул, например $[Ln_5O(OPr^i)_{13}]$,^{93,11,245} $[Al_{10}O_4(OEt)_{22}]$.¹⁷ Комплексы $[Na_4M_2O(OBu^i)_8]$ ($M = Bi, Sb$) возгоняются без разложения при 180 и 120°C (10⁻² мм рт. ст.) соответственно.¹⁰⁹ Во многих случаях при нагревании происходит диспропорционирование ОА с образованием летучего $M(OR)_n$ и полимерных продуктов, содержащих большее количество оксогрупп на атом металла. Именно поэтому можно получить $Ta(OPr^i)_5$ возгонкой из продукта электрохимического синтеза $[Ta_2O(OPr^i)_8(Pr^iOH)]$ ³³ или перегонкой $Nb(OEt)_5$ из $[Nb_8O_{10}(OEt)_{20}]$.¹⁵¹

В заключение необходимо отметить значительное повышение реакционной способности при переходе от алкоксидов к оксокомплексам. Известно множество примеров того, как особая устойчивость одного или обоих ортоалкоксидов препятствует их комплексообразованию. Замена инертного $M(OR)_n$ на соответствующий оксокомплекс значительно ускоряет взаимодействие. Так, если в реакции с $Ti(OPr^i)_4$ вместо полимерных $Pb(OPr^i)_2$ или $Bi(OPr^i)_3$ использовать продукты их частичного гидролиза, то взаимодействие происходит быстро при 20°C и приводит к образованию $[Pb_2Ti_2O(OPr^i)_{10}]$ ⁶⁰ и $[BiTi_2O(OPr^i)_6]$ соответственно.⁴¹ Полимерный $Ba(OBu^n)_2$ реагирует со спиртовыми растворами $Ta(OBu^n)_5$ только в присутствии следов продуктов неконтролируемого окисления с образованием хорошо растворимых биметаллических оксокомплексов, что позволяет получать для этих двух буюксидов растворы различной концентрации с любым соотношением компонентов.²³² В случае $Ti(OBu^n)_4$ в тех же условиях образуются растворы с соотношением $Ba : Ti \gg 1 : 4$ (рис. 5,ф).²⁰⁴ Изопропоксиды Zr, Hf или Ta вступают в реакцию с $Al(OPr^i)_3$ лишь после длительного кипячения спиртовых растворов, которое, очевидно, сопровождается появлением частиц ОА.^{243,246} Можно предположить, что реакции с участием $M^I OR$ или $M^{II}(OR)_2$ не требуют предварительного активирования из-за практически неизбежного присутствия в препаратах оксогрупп в микроколичествах.

IV. Типы структур оксоалкоксидов

Структуры ОА весьма разнообразны, поэтому их удобно рассматривать в порядке увеличения числа ядер в их олигомерных молекулах.

1. Биядерные ОА

Биядерные ОА (см. табл. 1) представлены молекулами, состоящими из двух тетраэдров ($[(OsO)O(OCMe_2CH_2.NHBu^i)]_2$,¹⁹ $[Nd_2O(OCH_2Bu^i)_4]$ ²⁰), двух пятивершинников — тригональных бипирамид и тетрагональных пирамид с общим ребром ($\mu-O$)₂ (например, $[Nb(\mu-O)(OC_6H_3Pr^i-2,6)_3]_2$ (см.²²)), из двух октаэдров с общей вершиной $\mu-O$ ($(MoO)_2O[O(CMe_2)_2O]_2[O(CMe_2)_2OH]_2$ ²⁸), ребром ($\mu-O$)₂ ($[(WO)O(RO)_2(OROH)]_2$ (см.³⁰) или ребром $[(\mu-O)(\mu-OR)]$ ($[Ta_2O(OPr^i)_8(Pr^iOH)]$ ^{33,34}), а также с общей гранью $[(\mu-O)(\mu-X)_2]$ ($X = OR, Cl$) (например, $Ta_2OCl_3(OC_6H_3.Pr^i-2,6)_5]$ ³⁵). Связи металлов с оксомостиками короче связей $M-(\mu-OR)$, а в некоторых случаях и концевых связей $M-OR$. Если в циклах $[M_2(\mu-OR)_2]$ димерных алкоксидов

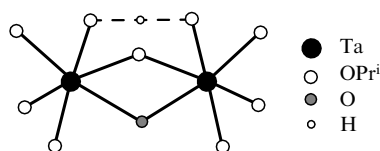


Рис. 6. Металл-кислородный остов в структуре $[\text{Ta}_2\text{O}(\text{OPr}^i)_8 \cdot (\text{Pr}^i\text{OH})]$.^{33,34}

величина углов $\text{M}-(\mu\text{-OR})-\text{M}$ практически постоянна ($107-112^\circ$) и не зависит от природы металла, заместителя и координационного многогранника, у оксокомплексов наблюдается значительный разброс значений углов $\text{M}-(\mu\text{-O})-\text{M}$ от 80.1 в молекуле $[\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_4(\text{PMe}_3)_4]$ ²⁷ до $154-161^\circ$ у $[(\text{WO})\text{O}(\text{RO}_2)(\text{OROH})_2]$ (см.³⁰).

В комплексе $[\text{Ta}_2\text{O}(\text{OPr}^i)_8(\text{Pr}^i\text{OH})]$ ^{33,34} образование одной прочной водородной связи между концевыми лигандами $\text{Pr}^i\text{O}\cdots\text{HOPr}^i$ приводит к стягиванию этих лигандов ($\text{O}\cdots\text{O}(\text{H})$ $2.52 \text{ \AA}$) и «расталкиванию» групп OPr^i , расположенных по другую сторону экваториальной плоскости (рис. 6). В биядерных молекулах — производных металлов в низших степенях окисления, таких как $[\text{W}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OBu}^t)_2(\text{OSiMe}_2\text{Bu}^t)_2\text{Py}_2]$,²⁵ $[\text{Re}_2^{\text{VI}}\text{O}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OMe})_2(\text{OMe})_4]$,³⁹ $[(\text{Mo}^{\text{VO}})(\mu\text{-O})(\text{OC}_6\text{F}_5)_2]_2$ (см.²³), — помимо мостиковых групп существуют связи $\text{M}=\text{M}$ длиной $2.49-2.56 \text{ \AA}$.

2. Трехъядерные ОА

Трехъядерные ОА (см. табл. 2) представлены треугольниками двух типов. В первом варианте группа $\mu_3\text{-O}$ центрирует $[\text{M}_3]$ по одну сторону экваториальной плоскости, во втором, наиболее распространенном, кроме нее имеется группа $\mu_3\text{-X}$, которая расположена по другую сторону экваториальной плоскости ($\text{X} = \text{OR}, \text{OH}, \text{Cl}$). В этом случае образуются тригональные бипирамиды $[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-X})(\mu\text{-OR})_3]$ (см. рис. 4,а), сплюснутые в направлении оси третьего порядка. Так, в молекуле $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OMe})(\text{OPr}^i)_9]$ ⁴² углы $(\mu_3\text{-O})-\text{Ti}-(\mu_3\text{-OMe})$ равны 69° . В молекуле $[\text{W}_3(\mu\text{-O})_2(\text{OBu}^t)_8]$ связи в треугольнике осуществляются не только за счет бидентатных оксогрупп, но и ординарных, и двойных связей $\text{W}-\text{W}$ и $\text{W}=\text{W}$ (2.93 и $2.45 \text{ \AA}$ соответственно).⁵⁰

Помимо треугольных, известны цепочечные молекулы: линейная $[\text{UO}_2][\text{U}(\mu\text{-O})(\text{OBu}^t)_3]_2$ (см.⁵¹) (вследствие *транс*-расположения двух концевых групп в центральном октаэдре) и угловая $[\text{Nb}_3\text{O}_2\{\text{O}(\text{CMe}_2)_2\text{O}\}_5\{\text{O}(\text{CMe}_2)_2\text{OH}\}]$.⁵²

3. Тетраядерные ОА

Тетраядерные ОА (см. табл. 3) представлены двумя основными группами — тетраэдрами и плоскими ромбами из четырех октаэдров, связанными двумя $\mu_3\text{-O}$ и четырьмя $\mu\text{-лигандами}$ (тип $\text{Ti}_4(\text{OMe})_{16}$ (см.³)). Правильный тетраэдр существует, по-видимому, лишь в молекуле $[\text{Pb}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OSiPh}_3)_6]$ (см.⁵⁹), в которой шесть $\mu\text{-OR}$ -групп расположены вдоль его ребер (рис. 7,а). Отсутствие одной или нескольких $\mu\text{-OR}$ -групп в структурах $[\text{Al}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OR})_5\text{X}_5(\text{ROH})]$ ($\text{X} = \text{OPr}^i, \text{Cl}, \text{OBu}^t, \text{OCH}_2\text{CF}_3$ ^{18,54,55} (см. рис. 2,д)), $[\text{Pb}_3\text{Zr}(\mu_4\text{-O}).(\mu_3\text{-OBu}^t)(\mu\text{-OBu}^t)_5(\text{OBu}^t)_2]$,⁶² $[\text{Ce}_4^{3,75+}(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_4.(\text{Pr}^i\text{O})_7(\text{Pr}^i\text{OH})]$ ⁶¹ позволяет отнести их к молекулам типа «бабочка», у которых «крылья» дополнительно стянуты оксогруппой, а у сольватов этих молекул со спиртами — еще и весьма короткой водородной связью между двумя группами: концевыми OR и ROH . В искаженном тетраэдре $[\text{W}_4(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_7\text{Cl}]$ центральная группа $\mu_4\text{-O}$ отсутствует, и атомы вольфрама связаны друг с другом мостиками $\mu\text{-OR}$ и $\mu\text{-O}$, а также связями $\text{W}=\text{W}$, $\text{W}-\text{W}$ (2.45 и $2.9 \text{ \AA}$ соответственно).⁶⁶

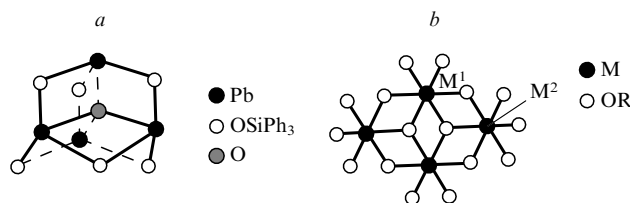


Рис. 7. Металл-кислородный остов в структурах $[\text{Pb}_4(\mu_4\text{-O}).(\mu\text{-OSiPh}_3)_6]$ ⁵⁹ (а), $\text{M}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OR})_4(\text{OR})_n$ (тип $\text{Ti}_4(\text{OMe})_{16}$) (b).

В молекулах типа $\text{Ti}_4(\text{OMe})_{16}$ четыре стороны ромба $[\text{M}_4]$ стянуты μ -группами, а два треугольных фрагмента $[\text{M}_3]$ — лигандами μ_3 , расположенными по разные стороны плоскости ромба. В них существуют два типа атомов металла: первый из них связан с двумя μ_3 -группами, второй — лишь с одной из них (на рис. 7,б они обозначены как M^1 и M^2). Оксолиганды обычно занимают μ_3 -позиции, как, например, в молекулах $[\text{Bi}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{OBu}^t)_8]$,⁷³ $[(\text{MoO})_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{OEt})_4\text{Cl}_4.(\text{EtOH})_2]$.⁸¹ Однако в комплексах $[(\text{VO})_4\text{O}_4(\text{OMe})_4(\text{bipy})_2]$ (bipy — 2,2'-бипиридил),⁷⁴ $[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_2(\text{OMe})_4(\text{Me}_2\text{CNOH})]$,⁷⁷ анионе $[(\text{MoO}_2)_2(\text{MoO})_2\text{O}_4(\text{OMe})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2-1,2)_2]^-$ (см.^{78,79}) имеет место обратная картина: положения μ_3 занимают группы OMe , а оксогруппы оказываются бидентатными.

В молекулах $[\text{LiNbO}(\text{OEt})_4(\text{EtOH})_2]$ (см.⁸⁵) и $[\text{MgNbO}.(\text{OMe})_5(\text{MeOH})_2]$ (см.⁷⁶) оксолиганды являются концевыми: они входят в состав «ниобильных» группировок (которые в первой молекуле занимают позицию M^1 , а во второй — M^2).

Соединения, содержащие более четырех атомов металла, как правило, являются конгломератами более мелких стабильных фрагментов, описанных выше. Однако существуют еще несколько типов ассоциатов (часто *калозо*-) с высокой симметрией, содержащих пять, шесть и восемь ядер.

4. Пентаядерные комплексы

Пентаядерные комплексы (см. табл. 4) представлены двумя основными структурными типами: кластерами с ядром $[\text{M}_5(\mu_5\text{-O})]$ и комбинациями из двух треугольников $[\text{M}_2\text{M}']$.

В молекулах изопропоксидов $[\text{Ln}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-OR})_4.(\mu\text{-OR})_4(\text{OR})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, [\text{Y}_4\text{Pr}], \text{In}$)^{10-14,92,93} группа $[\text{M}_5\text{O}]$ представляет собой тетрагональную пирамиду: в ней четыре лиганда $\mu_3\text{-OR}$ расположены над центрами боковых граней, а четыре группы $\mu\text{-OR}$ — вдоль ребер основания (см. рис. 2,а). Молекулы $[\text{Al}_5\text{O}(\text{OBu}^t)_5]$ и $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OEt})_5]$, имеющие строение $[\text{M}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OR})_8(\text{OR})_5]$, отличаются от описанных выше отсутствием групп $\mu_3\text{-OR}$. В них восемь групп $\mu\text{-OR}$ расположены вдоль всех ребер пирамиды.^{15,53}

В молекулах $[\text{Ln}_5\text{O}(\text{OPr}^i)_{13}]$ с группой $[\text{M}_5] = [\text{Sm}_4\text{Ti}], [(\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_4\text{Ti}]$, а также у сольвата $[\text{Nd}_5(\mu_5\text{-O})(\text{OPr}^i)_{13}.(\text{Pr}^i\text{OH})_2]$ «кластер» представляет собой тригональную бипирамиду. В ней две группы $\mu_3\text{-OR}$ расположены над гранями двух разных пирамид, а шесть групп $\mu\text{-OR}$ соединяют два аксиальных атома металла с тремя экваториальными атомами.^{10,13,99-101} В тетрагонально-пирамидальных молекулах $[\text{Sr}_5(\mu_4\text{-O})(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_8(\text{Bu}^t\text{CH}_2\text{OH})(\text{THF})_4]$ ⁹⁵ и $[\text{Eu}^{\text{III}}\text{Eu}^{\text{II}}\text{O}_5(\text{OAr})(\text{ArOH})_5(\text{MeCN})_8]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}_2-2,6$)⁹⁶ оксогруппа лежит в центре основания и оказывается тетрадентатной. Агрегаты этого типа очень устойчивы: они существуют в растворах и газовой фазе и обладают низкой реакционной способностью, в частности в реакциях комплексообразования с алкоксидами других металлов.

Комбинация из двух треугольников с общей вершиной наблюдается исключительно у биметаллических комплексов, причем общим является атом более электроположительного металла. В молекуле $[\text{NaBi}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OC}_6\text{F}_5)_7(\text{OC}_6\text{F}_5)_2]$ треугольники $[\text{NaBi}_2]$ центрированы группами $\mu_3\text{-O}$.⁶⁴ Комплекс

$[\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{Ta}_2\text{O}_8(\text{OPr}^i)_{10}]$ представляет собой первый пример молекулы, в которой все пять атомов металла входят в неплоский цикл, содержащий помимо групп $\mu\text{-O}$ и $\mu\text{-OR}$ связь $\text{Mo}=\text{Mo}$ (2.58 Å).¹⁰⁴

5. Гексаядерные ОА

Среди этой группы моно- и биметаллических комплексов (см. табл. 5) наиболее распространены октаэдрические «кластеры» $[\text{M}_6]$ с группой $\mu_6\text{-O}$ в центре или нецентрированные. В молекулах $[\text{Ba}_6(\mu_6\text{-O})(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_{10}(\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{OH})_4]$,¹⁰⁵ $\text{trans-}[\text{Na}_2\text{Gd}_4(\mu_6\text{-O})(\text{OBu}^t)_{12}]$,¹⁰⁶ $\text{trans-}[\text{K}_4\text{Zr}_2(\mu_6\text{-O})(\text{OPr}^i)_{10}]$ ¹⁰⁷ на восьми гранях октаэдра расположены лиганды $\mu_3\text{-OR}$. Значительную группу образуют структурные аналоги «большого октаэдра» $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-} = [\text{M}_6(\mu_6\text{-O})(\mu\text{-O})_{12}\text{O}_6]$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta , Mo , W), в котором 12 групп $\mu\text{-O}$ расположены по ребрам, а шесть являются концевыми. К ним относятся многочисленные оксоалкоксанадаты,^{113–117} $[\text{V}_6^{\text{IV,V}}(\mu_6\text{-O})(\mu\text{-OEt})_{12}\text{O}_6]$ — продукт микрогидролиза $\text{VO}(\text{OEt})_3$,¹¹² а также анионы $[\text{Fe}_6(\mu_6\text{-O})\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}_6(\mu_6\text{-O})(\text{OMe})_{18}]^{2-}$ (см.^{120, 121}) (рис. 8, а).

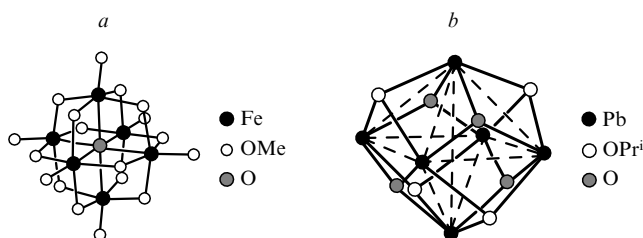


Рис. 8. Металл-кислородный остов в структурах $[\text{Fe}_6(\mu_6\text{-O})(\text{OMe})_{18}]^{2-}$ (а)¹⁴⁹ и $[\text{Pb}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OPr})_4]$ (б).¹²⁷

Среди октаэдрических кластеров, не содержащих групп $\mu_6\text{-O}$, можно отметить соединения типа $[\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OR})_4]$ ($\text{M} = \text{Sn}$, Pb ; $\text{R} = \text{Me}$, Pr^i) с чередующимися оксо- и ОР-лигандами над центрами граней^{124–127} (структурные аналоги гидроксидов тех же металлов (см. рис. 8, б)), а также биметаллический комплекс $[\text{La}_2(\text{MoO})_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-OPr})_8(\text{OPr}^i)_6]$ (см.¹²⁸), в котором четыре группы $[\text{Mo}_2\text{La}_2(\mu_4\text{-O})]$ расположены внутри октаэдра.

Еще одну достаточно большую группу гексаядерных комплексов образуют молекулы, состоящие из двух треугольников $[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})]$, связанных друг с другом в цикл бидентатными О- или ОР-мостиками, например $[(\text{MoO}_2)\cdot\text{Ta}_2(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OMe})_3(\mu\text{-O})(\text{OMe})_5]_2$,¹³³ $[\text{IZnTa}_2(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr})_3\cdot(\mu\text{-O})(\text{OPr}^i)_4]_2$,¹³⁴ $[\text{Hf}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OEt})_4(\text{OEt})_6(\text{EtOH})_2]$ (см.⁴⁵, рис. 4, б). В молекуле $[\text{Gd}_3(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_8]_2(\mu_4\text{-O})$ два треугольника, лежащие в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, связаны тетрадентатной оксогруппой.¹³⁰

В биметаллических комплексах $[\text{Er}_2\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OEt})_{18}(\text{EtOH})_2]$ (см.¹⁴⁰) и $[(\text{NaTHF})_2\text{Bi}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OC}_6\text{F}_5)_{10}]$ ⁶⁴ к двум лигандам ядра $\mu_3\text{-O}$ (типа $[\text{Ti}_4(\text{OMe})_{16}]$) дополнительно присоединены группы $[\text{Ti}(\mu_3\text{-OR})(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_2]$ и $[\text{NaTHF}]$ соответственно. Только в молекуле $[\text{Ca}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OEt})_4(\text{OEt})_4]\cdot 14\text{EtOH}$ ¹⁶ реализуется структура из двух кубаноподобных тетрамеров с общей гранью $[\text{Ca}_2(\mu_4\text{-O})_2]$ (см. рис. 2, б). Катион $[\text{Fe}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-OMe})_8(\text{OMe})_4\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3\}_2]^{2+}$ (см.¹²⁹) представляет собой структуру из двух тетраэдров $[\text{M}_4]$ с общим ребром $[\text{M}_2]$ (в центре группа $[\text{Fe}_2(\mu_4\text{-O})_2]$). В молекулах $[(\text{MoO})_3(\mu\text{-O})_2(\text{OPr}^i)_6]_2$ (см.^{46, 141}) и $[\text{M}^{\text{V}}(\text{MoO})_2(\mu\text{-O})_2(\text{OPr}^i)_7]_2$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}$, Ta)¹⁰⁴ существуют зигзагообразные гексаядерные цепи, связанные группами $\mu\text{-O}$.

6. Олигомерные оксоалкоксиды, содержащие более шести ядер

Олигомерные оксоалкоксиды, содержащие более шести ядер (см. табл. 6–10), представлены следующими структурными типами: замкнутые полиэдры, каждый атом металла в которых связан не более чем с двумя оксогруппами; циклы; конденсированные структуры, родственные неорганическим изополианионам (атомы металла в них координируют несколько оксогрупп).

Среди замкнутых полиэдров особый интерес представляют оксокомплексы, содержащие в своем составе кубаны (см. табл. 7). Молекула $[\text{Li}_4\text{Ti}_4(\mu_5\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{OPr}^i)_{12}]$ состоит из двух кубов $[\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{OR})]$ с общей гранью $[\text{Ti}_2(\mu_5\text{-O})_2]$, объединенных еще «внешними» тригональными бипирамидами $[\text{TiO}(\text{OR})_4]$.¹⁵⁸ Более многочисленную группу образуют молекулы, в центре которых расположен один куб $[\text{M}_4^{\text{II}}(\mu_4\text{-O})_4]$, например $[\text{Mg}_4\text{Ta}_4\text{O}_4(\text{OBu}^n)_{20}(\text{Bu}^n\text{OH})_4]$ (рис. 9, а), $[\text{Sr}_4\text{Ta}_4\text{O}_4(\text{OMe})_{20}(\text{MeOH})_{10}]$,¹⁶⁰ $[\text{Ba}_4\text{M}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{20}\cdot(\text{EtOH})_6]$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta)^{85, 160} и $[\text{Ba}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{16}(\text{Pr}^i\text{OH})_{3.5}]$ (см.¹⁵⁹).[†]

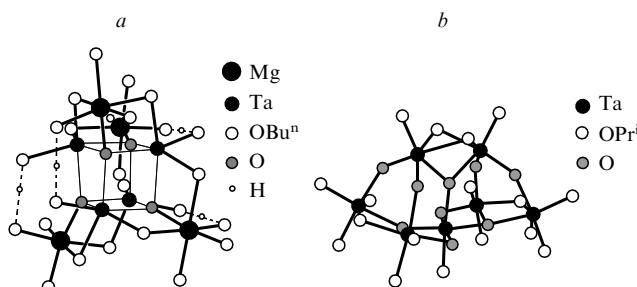


Рис. 9. Металл-кислородный остов в структурах $[\text{Mg}_4\text{Ta}_4\text{O}_4(\text{OBu}^n)_{20}(\text{Bu}^n\text{OH})_4]$ (а)¹⁶⁰ и $[\text{Ta}_7\text{O}_9(\text{OPr}^i)_{17}]$ (б).^{33, 103}

Атомы M^{II} связаны с «внешними» группами $[\text{M}'(\text{OR})_m]$ ($\text{M}' = \text{Ti}$, Nb , Ta) посредством оксолигандов и двух или более $\mu\text{-OR}$ -групп. Координацию атома M^{II} завершают молекулы сольватного спирта. Несмотря на различную природу (и даже валентность) M' и R эти соединения имеют весьма близкие структуры. Единственное различие состоит в ориентации групп $[\text{M}'\text{O}(\text{OR})_m]$ по отношению к кубическому ядру: они могут быть расположены на продолжении ребер ($\text{Mg}-\text{Ta}$), диагоналей граней ($\text{Ba}-\text{Nb}$) или телесных диагоналей ($\text{Ba}-\text{Ti}$). Разумно предположить, что описанная структура может наблюдаться и у других ОА с соотношением $\text{M}^{\text{II}}:\text{M}' = 1:1$. Комплекс $[\text{Mg}_4\text{Ta}_4\text{O}_4(\text{OBu}^n)_{20}(\text{Bu}^n\text{OH})_4]$ является первым структурно охарактеризованным n -бутоксидом. Очевидно, кубаноподобное ядро — «матрица», на которой происходит образование молекулы ОА, — позволяет преодолеть эффект «запутывания» углеводородной цепи, обычно препятствующий кристаллизации.

Тот же принцип реализуется в декаядерных молекулах (см. табл. 9), в центре которых существуют октаэдрические «кластеры» $[\text{M}_6]$, а на восьми гранях чередуются группы $\mu_3\text{-OR}$ и $\mu_4\text{-O}$. Последние входят в состав октаэдров

[†] Принимая во внимание исключительно короткие связи $\text{Ti}-\text{O}$ (1.71 и 1.79 Å), эту структуру можно рассматривать как сочетание четырех ионных пар $[\text{Ba}(\text{ROH})_4]^{2+}[\text{TiO}(\text{OR})_4]^{2-}$. В отличие от молекулярных алкоксотитанатов $\text{Ba}[\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9]_2$, $[\text{BaTi}_2(\text{OPr}^i)_{10}]_2$, $[\text{BaTi}_3(\text{OPr}^i)_{14}]$,²⁴⁷ в растворе этот комплекс, вероятно, способен существовать в виде отдельных ионов или их ассоциатов.

$[(\mu_4\text{-O})\text{M}'(\text{OR})_5]$. Примерами таких комплексов являются $[\text{Pb}_6\text{Nb}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{24}]$,¹⁷⁸ $[\text{Sr}_6\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{20}]$,¹⁰² $[\text{Ni}_6\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{16}(\text{EtOH})_4]$,¹⁷⁷ причем во всех случаях центральный октаэдр образован более электроположительными металлами — Pb, Sr, Ni. Тетраэдрическим аналогом описываемых структур можно считать молекулу $[\text{Ba}_4\text{Cu}_6(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OCeEt}_3)_{12}]$, в которой ребра центрального тетраэдра $[(\mu_4\text{-O})\text{Ba}_4]$ стянуты шестью линейными группами $[\text{Cu}(\mu\text{-OR})_2]$.¹⁷⁵ В молекуле $[\text{Fe}_7\text{O}(\text{OH})\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}\}_4\text{Cl}_6(\text{MeCN})_2]$ ¹⁴⁶ с центральным октаэдром $[\text{Fe}_6(\mu_6\text{-O})]$ связана одна группа $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{MeCN})_2]$ (см. табл. 6), а в комплексе $[\text{Na}_2\text{Fe}_6\text{O}(\text{OMe})_{18}(\text{MeOH})_6]$ ¹⁴⁹ (с аксиальными атомами Fe) — две группы $[\text{Na}(\text{ROH})_3]$ (см. табл. 7). В структуре $[\text{Bi}_6(\mu_3\text{-O})_7(\mu_3\text{-OC}_6\text{F}_5)_3(\text{NaOC}_6\text{F}_5)_4](\text{THF})_2]$ ¹⁶⁶ на семи гранях октаэдра $[\text{Bi}_6]$ расположены группы $\mu_3\text{-O}$, три из которых координируют группы $[\text{Bi}(\text{OR})_4]$, а восьмая грань занята лигандом $\mu_3\text{-OR}$ (см. табл. 8).

Циклы образуют 7-, 8-, 10- и 18-ядерные алкоксиды (см. табл. 6, 7, 9, 10). Тетраэдрический атом кислорода в молекуле $[\{\text{Cu}_2\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_9\}_2(\mu_4\text{-O})]$ связывает два восьмичленных цикла, каждый из которых содержит две линейные группы $[\text{CuO}_2]$ и октаэдры $[\text{Zr}(\mu\text{-OR})_3\text{Zr}]$.¹⁵⁶ Один центросимметричный цикл из четырех треугольников $[\text{Mo}_2(\mu_3\text{-O})]$, связанных группами $\mu\text{-OH}$, существует в молекуле $[(\text{MoO})_4\text{O}_2(\text{OEt})_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3(\text{EtOH})_2]$.^{81, 157} Сферическая молекула $[\text{Cu}_{18}\text{O}_2(\text{OSiMe}_3)_{14}]$ образована двумя пересекающимися циклами $[\text{Cu}_9\text{O}_8]$ с атомами $\mu_4\text{-O}$ в центрах.¹⁹⁴

В структурах ОА алюминия — от 9- до 11-ядерных — обнаружены пентаядерные циклы $[\text{M}_5(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OR})_6(\text{OR})_4]$, которые различаются лишь способом связывания друг с другом. В молекуле $[\text{Al}_{10}\text{O}_4(\text{OEt})_{22}]$ ¹⁷ они связаны центральной группой $[\text{Al}_2(\mu_3\text{-O})_2]$; в комплексе $[\text{Al}_{11}\text{O}_6(\text{OR})_{21}]$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Pr}^n$) — группой $[\text{Al}(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-O})_2(\text{OR})]$; в молекуле $[\text{Al}_5\text{Mg}_4\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{OPr}^i)_8(\text{асас})_6]$ ¹⁸⁰ (асас — ацетилацетонат) и ее структурном аналоге $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{OEt})_{21}]\cdot\text{EtOH}$ ¹⁶⁷ — общей стороной $[\text{M}(\mu_3\text{-O})]$ и дополнительно группой $\mu\text{-OH}$. Молекулу $[\text{Al}_8\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OBu}^i)_{18}]$ ⁵³ можно рассматривать как производную декаядерного оксоэтоксиды, в каждой половине которого отсутствует пятый атом Al, не связанный с группой $\mu_4\text{-O}$. Таким образом, можно представить «гомологический» ряд ОА алюминия — от 8- до 11-ядерной молекулы (рис. 10).

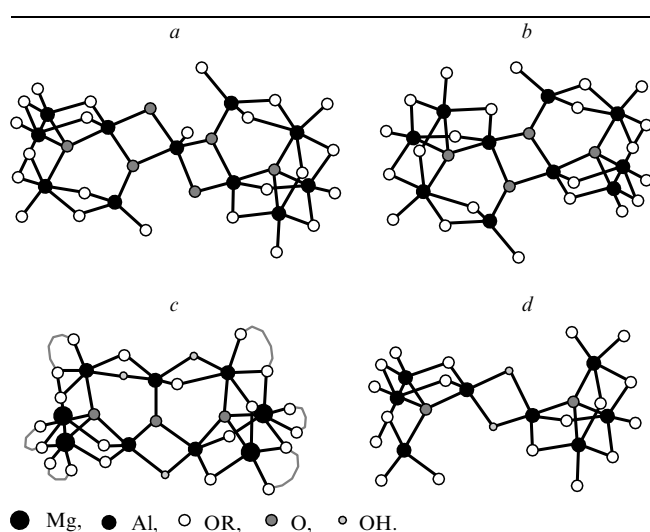


Рис. 10. Сравнение металл-кислородных скелетов молекул 11-, 10-, 9- и 8-ядерных ОА алюминия — $[\text{Al}_{11}\text{O}_6(\text{OPr}^n)_{10}(\text{OPr}^i)_{10}(\text{OR})(\text{ROH})_2]$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Pr}^n$) (a),¹⁸⁰ $[\text{Al}_{10}\text{O}_4(\text{OEt})_{22}]$ (b),¹⁷ $[\text{Al}_5\text{Mg}_4\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{OPr}^i)_8(\text{асас})_6]$ (c)¹⁸⁰ и $[\text{Al}_8\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OBu}^i)_{18}]$ (d).⁵³

К конденсированным структурам, родственным неорганическим изополианионам, относится значительное число известных оксоалкоксидов, содержащих более шести атомов металла. Все оксогруппы в них (за исключением «ильных» атомов O) являются мостиками (от би- до гексадентатных); OR-группы — концевые или бидентатные мостики. Среди известных структур можно отметить оксоалкоксомолибдаты(VI) и (V,VI), а также -ванадаты(IV), (V) и (IV,V) с «плотнейшей упаковкой» октаэдров, связанных общими ребрами и вершинами. Эти соединения аналогичны метамолибдату $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ (см.^{154, 155}) и декаванадату $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (см.^{169, 170}). На их поверхности расположены алкоксигруппы одно-, а чаще многоатомных спиртов $\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3$. Примерами могут служить анионы $[(\text{MoO}_2)_6(\text{MoO}_2)_2\text{O}_{10}(\text{OMe})_4]^{4-}$ (см.¹⁵³), $[\text{V}_{10}\text{O}_{13}\{\text{EtC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_5]^{-}$ (см.¹⁶⁹). Молекула $[\text{Ta}_7(\mu_3\text{-O})_3(\mu\text{-O})_6(\text{OPr}^i)_{17}]$ (см.^{33, 34, 103}) состоит из двух тетраэдров $[\text{Ta}_4]$ с общей вершиной, связанных еще одной группой $\mu_3\text{-O}$ и двумя группами $\mu\text{-OR}$ (см. рис. 9, b). В структуре $[\text{LiTa}_9\text{O}_{13}(\text{OEt})_{20}(\text{EtOH})]$ ¹⁷³ атом Li, два слоя колец октаэдров $[\text{Ta}_3\text{O}_7(\text{OR})_6]$ и $[\text{Ta}_6\text{O}_6(\text{OR})_{15}]$ связаны друг с другом мостиками $\mu\text{-O}$. Максимальным размером обладает, по-видимому, продукт гидротермального синтеза — $\text{M}_7[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Mo}_3^{\text{V}}\text{Mo}_6^{\text{VI}}\text{H}_{15}\text{O}_{109}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}\}_7]$ (см.¹⁹⁷), в центре которого расположена группа $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]$, окруженная циклом $[\text{Mo}_6^{\text{V,VI}}\text{O}_{24}]$ и каркасом октаэдров $[\text{Mo}^{\text{V,VI}}\text{O}]$ (см. табл. 10).

К рассматриваемому классу относятся и «сферические» молекулы — $[\text{Zr}_{13}\text{O}_8(\text{OMe})_{36}]^9$ и $[\text{Zr}_3\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{OPr}^i)_{12}(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ (см.¹⁸²), в центре которых расположены группы $[\text{ZrO}_8]$, а на поверхности — OR-группы (в первом комплексе 12 из них образуют мостики). К тому же типу относятся молекулы $[\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{18}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_{24}]$ с одним центральным и 12 периферийными октаэдрами Ti (структурный аналог известного иона $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$),¹⁹² $[\text{Mn}_8\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{20}]$ с симметрией S_4 и двумя октаэдрами Mn в центре (см. табл. 10).¹⁸⁶

В отличие от структур с плотнейшей упаковкой металл-кислородных полиэдров, в «ажурных» молекулах $\text{M}_8\text{O}_{10}(\text{OEt})_{20}$ ($\text{M} = \text{Nb}$ и Ta)^{100, 148, 149} (см. рис. 1, b и табл. 8) существует полость, окруженная двойками и тройками октаэдров, связанных общими вершинами непосредственно и через единичные октаэдры.

Остановимся более подробно на ОА титана, не имеющих аналогов среди неорганических систем. Молекулу $\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}$ — «первого кристаллического продукта гидролиза этилата титана» — можно рассматривать как продукт конденсации молекул $[\text{Ti}_4(\text{OEt})_{16}]$ и тримера $\text{Ti}(\text{OEt})_2\cdot[(\mu\text{-OEt})_2\text{Ti}(\text{OEt})_3]_2$ (присутствующего в растворе).²⁴⁸ В ней существует линейная цепь $[\text{Ti}(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O})_2\text{Ti}]$, над и под которой расположены группы $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})\text{Ti}]$ ^{7, 142} (см. рис. 1, a и табл. 6). Аналогичные закономерности наблюдаются и в структурах больших молекул $[\text{Ti}_8\text{O}_6(\text{OCH}_2\text{Ph})_{20}]\cdot\text{Et}_2\text{O}$, $[\text{Ti}_{10}\text{O}_8(\text{OEt})_{24}]\cdot\text{PhMe}$,¹⁴³ $[\text{Ti}_{17}\text{O}_{24}(\text{OPr}^i)_{20}]$,¹⁹¹ $[\text{Ti}_{18}\text{O}_{28}(\text{OBu}^i)_{16}(\text{Bu}^i\text{OH})]$ ¹⁹³ (первые примеры структур Кеггина с атомами Ti). В них параллельные цепи из двоек или троек октаэдров с общими ребрами связаны между собой посредством мостиков $\mu_4\text{-}$, $\mu_3\text{-O}$ и $\mu\text{-OR}$. Молекула $[\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}]$ ^{142, 189} содержит два взаимно перпендикулярных блока из восьми октаэдров, в каждом из которых шесть октаэдров образуют слой типа NiAs и по одному октаэдру расположены над и под плоскостью слоя, в центре молекулы находится полость в форме тетраэдра (см. табл. 10).

Подводя итоги, можно сделать вывод, что среди известных структур ОА основную массу составляют молекулы с числом ядер 4–10. Биядерные молекулы встречаются достаточно редко, и практически отсутствуют полимеры, в отличие от алкоксидов $\text{M}(\text{OR})_n$, для которых обе эти группы составляют абсолютное большинство. Причина этого, очевидно, заключается в том, что OR-мостики, как правило, бидентатны (за исключением групп $\mu_3\text{-OR}$ на поверхности

клозо-агрегатов $[M_n]$). Между тем в молекулах ОА присутствуют оксолиганды высокой дентатности (вплоть до 8), обуславливающие координацию вокруг них атомов металла.

Следует отметить, что среди тетраядерных оксокомплексов не встречаются кубаноподобные молекулы типа $[M_4(\mu_3-X)_4]$ (единственное исключение — $[(MoO)O(OSiMe_3).(Me_2NH)]_4$ (см.⁶⁷)), широко распространенные в ряду ортоалкоксидов и обладающие значительной устойчивостью.

Накопленный в настоящее время материал позволяет во многих случаях с достаточной вероятностью предполагать строение еще не изученных соединений орторяда.³ Вместе с тем ОА в целом отличаются большим разнообразием и непредсказуемостью молекулярных структур.

V. Оксоалкоксиды — истинные предшественники оксидных фаз

Совершенно ясно, что оксокомплексы (моно- и биметаллические) играют существенную роль в процессах образования фаз простых и сложных оксидов и являются их истинными предшественниками. Существование мостиков $M-O-M$ в молекулах биметаллических оксокомплексов обуславливает гомогенность будущих оксидных фаз на молекулярном уровне.

Описанные в обзоре различия в составе, стехиометрии, растворимости и реакционной способности орто- и оксоалкоксидов широко используются в золь-гель-синтезе ряда важнейших составов. Наиболее ярким примером может служить синтез $BaTiO_3$, для образования которого необходимо существование в исходном растворе предшественника с соотношением металлов $1:1$, что достигается только при распаде $BaTi_4(OR)_{18}$ на оксоалкоксиды $BaTiO_n(OR)_{6-2n}$. В противном случае продуктами золь-гель-синтеза оказывается сумма фаз, содержащая помимо $BaTiO_3$ полтитанаты и Ba_2TiO_4 . Это обусловлено присутствием в растворе, в котором соотношение $Ba:Ti = 1:1$, свободного $Ba(OR)_2$ (помимо комплекса состава $1:4$).^{159, 215, 216} Таким образом, для получения однофазных образцов биметаллических оксидов недостаточно присутствия в растворе компонентов в нужном соотношении, необходимо еще существование комплекса заданной стехиометрии.

Еще один аспект использования оксокомплексов в синтезе кристаллических фаз оксидов связан с самопроизвольным распадом алкоксидов при $20^\circ C$, сопровождающимся элиминированием эфиров (он не относится к золь-гель-технологии). Таким путем были получены Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 , Li_2MoO_4 , Li_2WO_4 , $\gamma-Bi_2MoO_6$, кубические твердые растворы (δ^* -фаза) системы $Bi_2O_3-WO_3$.^{137, 224, 249} В качестве альтернативы возможен твердофазный синтез последних, однако он происходит лишь при многочасовом отжиге при температурах $> 700^\circ C$. Кристаллизация оксидных фаз непосредственно из растворов в органических растворителях однозначно свидетельствует о протекании процесса элиминирования эфира, в то время как продукты золь-гель-метода аморфны и их кристаллизация происходит только после дегидратации в результате отжига.

Литература

1. К.А. Андрианов. *Полимеры с неорганическими главными цепями молекул*. Изд-во АН СССР, Москва, 1962
2. Д. Брэдли. В кн. *Неорганические полимеры*. (Под ред. Ф. Стоуна, В. Грэхема). Мир, Москва, 1965. С. 320
3. N.Ya. Turova, E.P. Turevskaya, V.G. Kessler, M.I. Yanovskaya. *The Chemistry of Metal Alkoxides*. Kluwer Academic, Boston; Dordrecht; London, 2002

4. C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, San Diego, CA, 1990
5. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. (Ed. L.C. Klein). Noyes, Park Ridge, NY, 1988
6. *Sol-Gel Optics: Proceedings and Applications*. (Ed. L.C. Klein). Kluwer Academic, Boston; Dordrecht; London, 1994
7. K. Watenpaugh, C.N. Caughlan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 76 (1967)
8. D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, P.F. Rodesiler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1112 (1968)
9. B. Morosin. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33**, 303 (1977)
10. O. Poncelet, W.J. Sartain, L.G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting, K.G. Caulton. *Inorg. Chem.*, **28**, 263 (1989)
11. E.P. Turevskaya, A.I. Belokon', Z.A. Starikova, A.I. Yanovsky, E.N. Kiruschenkov, N.Ya. Turova. *Polyhedron*, **19**, 705 (2000)
12. G. Westin, M. Kritikos, M. Wijk. *J. Solid State Chem.*, **141**, 168 (1998)
13. M. Kritikos, M. Moustiakimov, M. Wijk, G. Westin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1931 (2001)
14. D.C. Bradley, H. Chudzynska, D.M. Frigo, M.E. Hammond, M.B. Hursthouse, M.A. Mazid. *Polyhedron*, **9**, 719 (1990)
15. B.J. O'Keefe, S.M. Monnier, M.A. Hillmyer, W.B. Tolman. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 339 (2001)
16. N.Ya. Turova, E.P. Turevskaya, V.G. Kessler, A.I. Yanovsky, Yu.T. Struchkov. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 21 (1993)
17. А.И. Яновский, Н.Я. Тurova, Н.И. Козлова, Ю.Т. Стручков. *Коорд. химия*, **13**, 242 (1987)
18. Н.Я. Тurova, А.И. Яновский, В.Г. Кесслер, Н.И. Козлова, Ю.Т. Стручков. *Журн. неорг. химии*, **36**, 2497 (1991)
19. W.P. Griffith, N.T. McManus, A.C. Skapski. *Inorg. Chim. Acta*, **103**, L15 (1985)
20. J. Yingtai. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **11**, 17 (1993)
21. J.E. Hill, P.E. Fanwick, I.P. Rotwell. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 541 (1991)
22. V.M. Visciglio, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **50**, 900 (1994)
23. R.G. Abbott, F.A. Cotton, L.R. Falvello. *Inorg. Chem.*, **29**, 514 (1990)
24. F.L. Phillips, A.C. Skapski. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2587 (1975)
25. M.H. Chisholm, C.M. Cook, K. Folting, W.E. Streib. *Inorg. Chim. Acta*, **198–200**, 63 (1992)
26. S.K. Park, S.M. Koo, Y.E. Lee. *Polyhedron*, **19**, 1037 (2000)
27. T.A. Budzichowski, M.H. Chisholm, K. Folting, K.S. Kramer. *Polyhedron*, **15**, 3085 (1996)
28. C. Knobler, B.R. Penfold, W.T. Robinson, C.J. Wilkins, S.H. Yong. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 248 (1980)
29. A.J. Matheson, B.B. Penfold. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 2707 (1979)
30. A. Lehtonen, R. Sillanpää. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2119 (1994)
31. B.A. Borgias, S.R. Cooper, Y.B. Koh, K.N. Raymond. *Inorg. Chem.*, **23**, 1009 (1984)
32. B.A. Cartwright, W.P. Griffith, M. Schröder. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 853 (1978)
33. N.Ya. Turova, A.V. Korolev, D.E. Tchekubukov, A.I. Belokon, A.I. Yanovsky, Yu.T. Struchkov. *Polyhedron*, **15**, 3869 (1996)
34. А.И. Яновский, Н.Я. Тurova, А.В. Королев, Д.Е. Чебуков, Ю.Т. Стручков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 125 (1996)
35. G.R. Clark, A.J. Nielson, C.E.F. Rickard. *Polyhedron*, **6**, 1765 (1987)
36. J.C. Bollinger, M.H. Chisholm, D.R. Click, K. Folting, C.M. Hadad, D.B. Tiedtke, P.J. Wilson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2074 (2001)
37. В.В. Ткачев, Л.О. Атовмян. *Коорд. химия*, **2**, 110 (1976)
38. W. Clegg, R.J. Errington, K.A. Fraser, D.G. Richards. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1105 (1993)
39. P.G. Edwards, G. Wilkinson, M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2467 (1980)
40. H. Reuter, M. Kremser. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **615**, 137 (1992)
41. S. Parola, R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf, S. Jagner, M. Hakansson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4631 (1997)
42. V.W. Day, T.A. Eberspacher, Y. Chen, J. Hao, W.G. Klempner. *Inorg. Chim. Acta*, **229**, 391 (1995)

43. T.J.Boyle, T.M.Alam, E.R.Mechenbier, B.L.Scott, J.W.Ziller. *Inorg. Chem.*, **36**, 3293 (1997)
44. W.J.Evans, M.A.Ansari, J.W.Ziller. *Polyhedron*, **17**, 869 (1998)
45. Z.A.Starikova, E.P.Turevskaya, N.I.Kozlova, N.Ya.Turova, D.V.Berdyev, A.I.Yanovsky. *Polyhedron*, **18**, 941 (1999)
46. M.H.Chisholm, K.Folting, J.C.Huffman, C.C.Kirkpatrick. *Inorg. Chem.*, **23**, 1021 (1984)
47. M.H.Chisholm, K.Folting, M.Scheer. *Polyhedron*, **17**, 2931 (1998)
48. F.A.Cotton, D.O.Marler, W.Schwotzer. *Inorg. Chim. Acta*, **95**, 207 (1984)
49. V.G.Kessler, N.Ya.Turova, A.N.Panov, Z.A.Starikova, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov. *Polyhedron*, **17**, 4189 (1998)
50. M.H.Chisholm, C.M.Cook, K.Folting. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2721 (1992)
51. C.J.Burns, A.P.Sattelberger. *Inorg. Chem.*, **27**, 3692 (1988)
52. L.G.Hubert-Pfalzgraf, V.Abada, J.Veissermann, J.Rozière. *Polyhedron*, **18**, 845 (1999)
53. I.Abrahams, D.C.Bradley, H.Chudzynska, M.Motevali, R.A.Sinclair. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 259 (2002)
54. R.A.Sinclair, W.B.Gleason, R.A.Newmark, J.R.Hill, S.Hunt, P.Lyon, J.Stevens. In *Chemical Proceedings of Advanced Materials*. (Eds L.Hench, J.K.West). Wiley, New York, 1992. P. 207
55. S.A.Sangokoya, W.T.Rennigton, J.Byers-Hill, G.H.Robinson, R.D.Rogers. *Organometallics*, **12**, 2429 (1993)
56. W.J.Evans, T.J.Boyle, J.W.Ziller. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5084 (1993)
57. C.Sirio, L.G.Hubert-Pfalzgraf, C.Bois. *Polyhedron*, **16**, 1129 (1997)
58. R.Anwander, F.C.Munck, T.Priemeier, W.Scherer, O.Runte, W.A.Herrmann. *Inorg. Chem.*, **36**, 3545 (1997)
59. C.Gaffney, P.G.Harrison, T.J.King. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1251 (1980)
60. S.Daniele, R.Papiernik, L.G.Hubert-Pfalzgraf, S.Jagner, M.Hakansson. *Inorg. Chem.*, **34**, 628 (1995)
61. K.Yunlu, P.S.Gradeff, N.Edelstein, W.Kot, G.Shalimoff, W.E.Streib, B.A.Vaartstra, K.G.Caulton. *Inorg. Chem.*, **30**, 2317 (1991)
62. D.J.Teff, J.C.Huffman, K.G.Caulton. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4030 (1996)
63. R.D.Rogers, A.H.Bond, M.M.Witt. *Inorg. Chim. Acta*, **182**, 9 (1991)
64. K.H.Whitmire, C.M.Jones, M.D.Burkart, J.C.Hutchison, A.L.McKnight. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **271**, 149 (1992)
65. W.A.Herrmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2187 (1995)
66. M.H.Chisholm, Ch.E.Hammond, J.C.Huffman, J.D.Martin. *Polyhedron*, **9**, 1829 (1990)
67. G.S.Kim, D.A.Keszler, C.W.DeKock. *Inorg. Chem.*, **30**, 574 (1991)
68. M.H.Chisholm, Y.Yang, E.Lobkovsky, J.C.Huffman. *J. Cluster Sci.*, **3**, 151 (1992)
69. T.A.Budzichowski, M.H.Chisholm, K.Folting, W.E.Streib, M.Scheer. *Inorg. Chem.*, **35**, 3659 (1996)
70. F.A.Cotton, M.P.Diebold, W.J.Roth. *Inorg. Chem.*, **24**, 3509 (1985)
71. В.Г.Кесслер, А.В.Шевельков, Г.В.Хворых, Г.А.Сейсенбаева, Н.Я.Турова, Д.В.Дробот. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1477 (1995)
72. G.A.Seisenbaeva, V.G.Kessler, A.V.Shevelkov. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 285 (2000)
73. N.N.Sauer, E.Garcia, R.R.Ryan. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 920 (1990)
74. I.Cavaco, J.C.Pessoa, M.T.Duarte, P.M.Matias, R.T.Henriques. *Polyhedron*, **12**, 1231 (1993)
75. L.G.Hubert-Pfalzgraf, V.Abada, J.Veissermann. *Polyhedron*, **18**, 3497 (1999)
76. V.G.Kessler, E.P.Turevskaya, A.I.Belokon, N.Ya.Turova. *Polyhedron*, **21**, 1629 (2002)
77. A.Proust, P.Gouzerh, F.Robert. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 819 (1994)
78. H.Kang, S.Liu, S.N.Shaikh, T.Nicholson, J.Zubieta. *Inorg. Chem.*, **28**, 920 (1989)
79. S.Liu, S.N.Shaikh, J.Zubieta. *Inorg. Chem.*, **26**, 4303 (1987)
80. M.H.Chisholm, J.C.Huffman, C.C.Kirkpatrick, J.Leonelli, K.Folting. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6093 (1981)
81. C.Limberg, A.J.Downs, A.J.Blake, S.Parsons. *Inorg. Chem.*, **35**, 4439 (1996)
82. J.A.Beaver, M.G.B.Drew. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1376 (1973)
83. A.J.Zozulin, D.C.Moody, R.R.Ryan. *Inorg. Chem.*, **21**, 3083 (1982)
84. P.A.Shcheglov, G.A.Seisenbaeva, D.V.Drobot, V.G.Kessler. *Inorg. Chem. Commun.*, **4**, 227 (2001)
85. E.P.Turevskaya, N.Ya.Turova, A.V.Korolev, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov. *Polyhedron*, **14**, 1531 (1995)
86. H.Kumagai, M.Endo, S.Kawata, S.Kitagawa. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 1943 (1996)
87. P.A.Shcheglov, D.V.Drobot, G.A.Seisenbaeva, S.Govil, V.G.Kessler. *Chem. Mater.*, **14**, 2378 (2002)
88. T.P.Blatchford, M.H.Chisholm, K.Folting, J.C.Huffman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1295 (1984)
89. K.G.Caulton, M.H.Chisholm, S.R.Drake, K.Folting. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1349 (1990)
90. H.Vincent, F.Labrise, L.G.Hubert-Pfalzgraf. *Polyhedron*, **13**, 3323 (1994)
91. P.Miele, J.-D.Foulon, N.Hovnanian. *Polyhedron*, **12**, 209 (1993)
92. G.Westin, M.Wijk, M.Moustiakimov, M.Kritikos. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13**, 125 (1998)
93. Н.И.Козлова, Н.Я.Турова, Е.П.Туревская. *Коорд. химия*, **8**, 639 (1982)
94. K.M.Fromm, E.D.Gueneau, H.Goesmann. *Chem. Commun.*, 2187 (2000)
95. T.J.Boyle, P.G.Clem, M.A.Rodriguez, B.A.Tittle, M.D.Heagy. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **16**, 47 (1999)
96. W.J.Evans, M.A.Greci, J.W.Ziller. *Inorg. Chem.*, **39**, 3213 (2000)
97. G.G.Nunes, D.M.Reis, P.Amorim, E.L.Sa, A.S.Mangrich, D.J.Evans, P.B.Hichcock, G.J.Leigh, F.S.Nunes, J.F.Soaes. *New J. Chem.*, **26**, 519 (2002)
98. K.W.Henderson, R.E.Mulvey, F.B.M.Reinhard, W.Clegg, L.Horsburgh. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10777 (1994)
99. G.Helgesson, S.Jagner, O.Poncelet, L.G.Hubert-Pfalzgraf. *Polyhedron*, **10**, 1559 (1991)
100. S.Daniele, L.G.Hubert-Pfalzgraf, J.-C.Daran, S.Halut. *Polyhedron*, **13**, 927 (1994)
101. M.Moustiakimov, M.Kritikos, G.Westin. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **54**, 29 (1998)
102. А.И.Яновский, З.А.Старикова, М.И.Яновская, Н.М.Котова, Н.Я.Турова. *Журн. неорг. химии*, **48**, 1456 (2003)
103. I.Abrahams, D.C.Bradley, H.Chudzynska, M.Motevali, P.O'Shaughnessy. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2685 (2000)
104. A.Johansson, M.Roman, G.A.Seisenbaeva, L.Kloo, Z.Szabo, V.G.Kessler. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 387 (2000)
105. K.G.Caulton, M.H.Chisholm, S.R.Drake, K.Folting, J.C.Huffman, W.E.Streib. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1498 (1990)
106. H.Schumann, G.Kociok-Köhn, J.Loebel. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **581**, 69 (1990)
107. B.A.Vaartstra, W.E.Streib, K.G.Caulton. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8593 (1990)
108. W.J.Evans, M.A.Ansari, J.W.Ziller. *Inorg. Chem.*, **38**, 1160 (1999)
109. M.Veith, E.C.Yu, V.Huch. *Chem.-Eur. J.*, **1**, 26 (1995)
110. M.Baier, P.Brissinger, J.Blümel, H.Schmidbaur. *Chem. Ber.*, **126**, 947 (1993)
111. J.I.Jolas, S.Hoppe, K.H.Whitmire. *Inorg. Chem.*, **36**, 3335 (1997)
112. V.G.Kessler, G.A.Seisenbaeva. *Inorg. Chem. Commun.*, **3**, 203 (2000)
113. Q.Chen, D.P.Goshorn, C.P.Scholes, X.L.Tan, J.Zubieta. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4667 (1992)
114. A.Müller, J.Meyer, H.Bogge, A.Stammler, A.Bolgi. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 1818 (1995)
115. D.Hou, G.-S.Kim, K.S.Hagen, C.L.Hill. *Inorg. Chim. Acta*, **211**, 127 (1993)
116. M.I.Khan, Q.Chen, J.Zubieta, D.P.Goshorn. *Inorg. Chem.*, **31**, 1556 (1992)
117. M.I.Khan, Q.Chen, H.Höpe, S.Parkin, C.J.O'Connor, J.Zubieta. *Inorg. Chem.*, **32**, 2929 (1993)
118. W.Clegg, M.R.J.Elsegood, R.J.Errington, J.Harvelock. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 681 (1996)
119. V.W.Day, W.G.Klemperer, C.Schwartz. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6030 (1987)
120. K.Hegetschweiler, H.Schmalle, H.M.Streit, W.Schneider. *Inorg. Chem.*, **29**, 3625 (1990)

121. A.Cornia, D.Gatteschi, K.Hegetschweiler, L.Hausherr-Primo, V.Gramlich. *Inorg. Chem.*, **35**, 4414 (1996)
122. T.J.Boyle, C.A.Zechmann, T.M.Alam, M.A.Rodriguez, C.A.Hajar, B.L.Scott. *Inorg. Chem.*, **41**, 946 (2002)
123. J.A.Hollingshead, R.E.McCarley. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7402 (1990)
124. P.G.Harrison, B.J.Haylett, T.J.King. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 112 (1978)
125. Y.Sasaki, N.Miyazawa. *Kin. Daigaku Rik. Kenk. Hokoku*, **28**, 237 (1992)
126. A.M.Domingos, G.M.Sheldrick. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30**, 519 (1974)
127. А.И.Яновский, Н.Я.Турова, Е.П.Туревская, Ю.Т.Стручков. *Коорд. химия*, **8**, 153 (1982)
128. V.G.Kessler, N.Ya.Turova, A.N.Panov, A.I.Yanovsky, A.P.Pisarevsky, Y.T.Struchkov. *Polyhedron*, **15**, 335 (1996)
129. V.S.Nair, K.S.Hagen. *Inorg. Chem.*, **31**, 4048 (1992)
130. S.Daniele, L.G.Hubert-Pfalzgraf, J.-C.Daran. *Polyhedron*, **15**, 1063 (1996)
131. Z.A.Starikova, A.I.Yanovsky, N.M.Kotova, M.I.Yanovskaya, N.Ya.Turova, D.Benlian. *Polyhedron*, **16**, 4347 (1997)
132. S.C.James, N.C.Norman, A.G.Orpen, M.J.Quayle, U.Weckenmann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4159 (1996)
133. A.Johansson, V.G.Kessler. *Polyhedron*, **19**, 1791 (2000)
134. S.Boulmaaz, L.G.Hubert-Pfalzgraf, S.Halut, J.-C.Daran. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 601 (1994)
135. C.Limberg, S.Parsons, A.J.Downs. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 497 (1994)
136. V.G.Kessler, A.N.Panov, N.Ya.Turova, Z.A.Starikova, A.I.Yanovsky, F.M.Dolgushin, A.P.Pisarevsky, Yu.T.Struchkov. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 21 (1998)
137. N.Ya.Turova, V.G.Kessler, S.I.Kucheiko. *Polyhedron*, **10**, 2617 (1991)
138. В.Г.Кесслер, Н.Я.Турова, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, М.А.Федотов. *Журн. общ. химии*, **60**, 2769 (1990)
139. P.A.Shcheglov, G.A.Seisenbaeva, S.Gohil, D.V.Drobot, V.G.Kessler. *Polyhedron*, **21**, 2317 (2002)
140. G.Westin, R.Norrestam, M.Nygren, M.Wijk. *J. Solid State Chem.*, **135**, 149 (1998)
141. V.G.Kessler, A.V.Shevel'kov, L.A.Bengtsson-Kloo. *Polyhedron*, **17**, 965 (1998)
142. R.Schmid, A.Mosset, J.Galy. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999 (1991)
143. V.W.Day, T.A.Eberspacher, W.G.Klemperer, C.W.Park, F.S.Rosenberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8190 (1991)
144. D.J.Teff, K.G.Caulton. *Inorg. Chem.*, **38**, 2240 (1999)
145. C.S.Weinert, I.A.Guzei, A.L.Rheingold, L.R.Sita. *Organometallics*, **17**, 498 (1998)
146. R.Finn, J.Zubieta. *J. Cluster Sci.*, **11**, 461 (2000)
147. U.Bemm, R.Norrestam, M.Nygren, G.Westin. *Inorg. Chem.*, **31**, 2050 (1992)
148. J.J.H.Edema, S.Gambarotta, J.J.Smeets, A.L.Spek. *Inorg. Chem.*, **30**, 1380 (1991)
149. K.Hegetschweiler, H.Schmalle, H.M.Streit, V.Gramlich, H.U.Hund, I.Erni. *Inorg. Chem.*, **31**, 1299 (1992)
150. L.G.Hubert-Pfalzgraf, S.Daniele, A.Bennaceur, J.-C.Daran, J.Veissermann. *Polyhedron*, **16**, 1223 (1997)
151. В.Г.Кесслер, Н.Я.Турова, А.И.Яновский, А.И.Белоконь, Ю.Т.Стручков. *Журн. неорг. химии*, **36**, 1662 (1991)
152. Е.П.Туревская, Н.Я.Турова, А.И.Белоконь, Д.Е.Чебуков. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1065 (1998)
153. E.M.McCarron III, R.L.Harlow. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40**, 1140 (1984)
154. L.Ma, S.Liu, J.Zubieta. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 440 (1989)
155. S.Liu, J.Zubieta. *Polyhedron*, **8**, 537 (1989)
156. J.A.Samuels, W.-C.Chiang, J.C.Huffman, K.L.Trojan, W.E.Hatfield, D.V.Baxter, K.G.Caulton. *Inorg. Chem.*, **33**, 2167 (1994)
157. A.J.Blake, A.J.Downs, C.Limberg, S.Parsons. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3263 (1995)
158. R.Kuhlman, B.A.Vaartstra, W.E.Streib, J.C.Huffman, K.G.Caulton. *Inorg. Chem.*, **32**, 1272 (1993)
159. A.I.Yanovsky, M.I.Yanovskaya, V.K.Limar, V.G.Kessler, N.Ya.Turova, Yu.T.Struchkov. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1605 (1991)
160. З.А.Старикова, А.И.Яновский, Д.Е.Чебуков, Е.П.Туревская, Н.Я.Турова. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1308 (1998)
161. J.A.Samuels, B.A.Vaartstra, J.C.Huffman, K.L.Trojan, W.E.Hatfield, K.G.Caulton. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9623 (1990)
162. K.G.Caulton, M.H.Chisholm, S.R.Drake, K.Folting, J.C.Huffman. *Inorg. Chem.*, **32**, 816 (1993)
163. W.J.Evans, D.G.Griorikos, M.A.Greci, J.W.Ziller. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 453 (2002)
164. M.H.Chisholm, K.S.Kramer, W.E.Streib. *J. Cluster Sci.*, **6**, 135 (1995)
165. H.Bock, T.Hauck, C.Näther, N.Rösch, M.Staufer, O.D.Häberlen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1353 (1995)
166. C.M.Jones, M.D.Burkart, R.E.Bachman, D.L.Serra, S.J.Hwa, K.H.Whitmire. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1638 (1992)
167. M.Veith, F.Grätz, V.Huch. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 367 (2001)
168. F.M.Mackenzie, R.E.Mulvey, W.Clegg, L.Horsburgh. *Polyhedron*, **17**, 993 (1998)
169. M.I.Khan, Q.Chen, D.P.Goshorn, J.Zubieta. *Inorg. Chem.*, **32**, 672 (1993)
170. M.I.Khan, Q.Chen, D.P.Goshorn, H.Höpe, S.Parkin, J.Zubieta. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3341 (1992)
171. M.Cavaluzzo, Q.Chen, J.Zubieta. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 131 (1993)
172. S.Asirvatham, M.A.Khan, K.M.Nicholas. *Inorg. Chem.*, **39**, 2006 (2000)
173. З.А.Старикова, Н.Я.Турова, Д.Е.Чебуков, А.И.Яновский. *Журн. неорг. химии*, **48**, 1275 (2003)
174. M.Yu.Antipin, L.P.Didenko, L.M.Kachapina, A.E.Shilov, A.K.Shilova, Yu.T.Struchkov. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1467 (1989)
175. A.P.Purdy, C.F.George. *Polyhedron*, **17**, 4041 (1998)
176. U.M.Tripathi, A.Schier, H.Schmidbaur. *Z. Naturforsch. B*, **53**, 434 (1998)
177. U.Bemm, R.Norrestam, M.Nygren, G.Westin. *Inorg. Chem.*, **32**, 1597 (1993)
178. R.Papiernik, L.G.Hubert-Pfalzgraf, J.-C.Daran, Y.Jeannih. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 695 (1990)
179. D.P.Goldberg, A.Caneschi, S.J.Lippard. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9299 (1993)
180. Z.A.Starikova, V.G.Kessler, N.Ya.Turova, D.E.Tcheboukov, E.V.Suslova, G.A.Seisenbaeva, A.I.Yanovsky. *Polyhedron*, **23**, 109 (2004)
181. U.Bemm, R.Norrestam, M.Nygren, G.Westin. *J. Solid State Chem.*, **134**, 312 (1997)
182. V.G.Kessler, A.N.Panov, A.Yu.Borissevitch, N.Ya.Turova. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **12**, 81 (1998)
183. V.W.Day, T.A.Eberspacher, W.G.Klemperer, C.W.Park. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8469 (1993)
184. N.Steunou, F.Ribot, K.Boubekeur, C.Sanchez. *Inorg. Chim. Acta*, **279**, 144 (1998)
185. N.Steunou, F.Ribot, K.Boubekeur, J.Maquet, C.Sanchez. *New J. Chem.*, **23**, 1079 (1999)
186. U.Bemm, R.Norrestam, M.Nygren, G.Westin. *Inorg. Chem.*, **34**, 2367 (1995)
187. W.J.Evans, M.S.Sollberger. *Inorg. Chem.*, **27**, 4417 (1988)
188. W.J.Evans, M.S.Sollberger, T.P.Hanusa. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1841 (1988)
189. A.Mosset, J.Galy. *C.R. Acad. Sci., Ser. 2*, **307**, 1747 (1988)
190. M.I.Khan, Y.-S.Lee, C.J.O'Connor, J.Zubieta. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5001 (1994)
191. N.Steunou, G.Kickelbick, K.Boubekeur, C.Sanchez. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3653 (1999)
192. J.F.Campion, D.A.Payne, H.K.Chae, J.K.Maurin, S.R.Wilson. *Inorg. Chem.*, **30**, 3244 (1991)
193. C.F.Campana, Y.Chen, V.W.Day, W.G.Klemperer, R.A.Sparks. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 691 (1996)
194. T.Greiser, O.Jarchow, K.-H.Klaska, E.Weiss. *Chem. Ber.*, **111**, 3360 (1978)
195. I.A.M.Pohl, G.Westin, M.Kritikos. *Chem.-Eur. J.*, **7**, 3438 (2001)
196. G.Westin, M.Nygren. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1275 (1994)

197. M.I.Khan, J.Zubieta. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10058 (1992)
198. U.Bemm, K.Lashgari, R.Norrestam, M.Nygren, G.Westin. *J. Solid State Chem.*, **108**, 243 (1994)
199. M.H.Chisholm. *Polyhedron*, **2**, 681 (1983)
200. M.H.Chisholm, K.Folting, J.C.Huffman, C.C.Kirkpatrick, A.L.Ratermann. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1305 (1981)
201. V.G.Kessler, E.P.Turevskaya, S.I.Kucheiko, N.I.Kozlova, N.Ya.Turova, I.E.Obvintseva, M.I.Yanovskaya. In *Better Ceramics through Chemistry VI. (MRS Proceedings). Vol. 346*. Boston, 1994. P. 3
202. В.Г.Кесслер, С.Ю.Васильев, А.И.Белоконов, Н.Я.Турова. *Журн. общ. химии*, **60**, 2629 (1990)
203. Т.Г.Брилкина, В.А.Шушунов. *Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями*. Наука, Москва, 1966
204. Н.Я.Турова, Е.П.Туревская, М.И.Яновская, Н.М.Котова, Р.Р.Шифрина. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1137 (1993)
205. E.C.Ashby, A.B.Goel, J.N.Argyropoulos. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2273 (1982)
206. Н.Я.Турова, Н.И.Козлова, М.И.Яновская. *Коорд. химия*, **6**, 508 (1980)
207. E.Amberger, R.Hönigschmidt-Grossich. *Chem. Ber.*, **98**, 3795 (1965)
208. М.И.Карповская, Н.Я.Турова, А.В.Новоселова. *Коорд. химия*, **3**, 1296 (1977)
209. D.C.Bradley, B.N.Chakravarti, A.K.Chatterjee, W.Wardlaw, A.Whitley. *J. Chem. Soc.*, 99 (1958)
210. S.R.Drake, W.E.Streib, M.H.Chisholm, K.G.Caulton. *Inorg. Chem.*, **29**, 2707 (1990)
211. S.C.Goel, M.A.Matchett, M.Y.Chiang, W.E.Buhro. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1844 (1991)
212. K.G.Caulton, M.H.Chisholm, S.R.Drake, K.Folting, J.C.Huffman, W.E.Streib. *Inorg. Chem.*, **32**, 1970 (1993)
213. K.G.Caulton, M.H.Chisholm, S.R.Drake, K.Folting. *Inorg. Chem.*, **30**, 1500 (1991)
214. S.R.Drake, D.J.Otway, M.B.Hursthouse, K.M.A.Malik. *Polyhedron*, **11**, 1995 (1992)
215. Е.П.Туревская, М.И.Яновская, В.К.Лымарь, Н.Я.Турова. *Журн. неорг. химии*, **38**, 609 (1993)
216. E.P.Turevskaya, V.G.Kessler, N.Ya.Turova, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2303 (1994)
217. O.Poncelet, L.G.Hubert-Pfalzgraf, J.-C.Daran, R.Astier. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1846 (1989)
218. L.G.Westin, M.Kritikos, A.Caneschi. *Chem. Commun.*, 1012 (2003)
219. S.Daniele, L.G.Hubert-Pfalzgraf, J.Vaisermann. *Polyhedron*, **17**, 4249 (1998)
220. O.Poncelet, L.G.Hubert-Pfalzgraf. *Polyhedron*, **8**, 2183 (1989)
221. W.J.Evans, T.J.Deming, J.M.Olofson, J.W.Ziller. *Inorg. Chem.*, **28**, 4027 (1989)
222. R.Papiernik, L.G.Hubert-Pfalzgraf, M.C.Massiani. *Inorg. Chim. Acta*, **165**, 1 (1989)
223. R.Papiernik, L.G.Hubert-Pfalzgraf, M.C.Massiani. *Polyhedron*, **10**, 1657 (1991)
224. Е.П.Туревская, В.Б.Берго, М.И.Яновская, Н.Я.Турова. *Журн. неорг. химии*, **41**, 721 (1996)
225. Е.П.Туревская, Н.И.Козлова, Н.Я.Турова, А.И.Белоконов, Д.В.Бердыев, В.Г.Кесслер, Ю.К.Гришин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 752 (1995)
226. V.W.Day, W.G.Klemperer, M.M.Pafford. *Inorg. Chem.*, **40**, 5738 (2001)
227. А.М.Большаков, М.А.Глушкова, Ю.А.Буслаев. *Коорд. химия*, **4**, 1075 (1978)
228. E.Jacob. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 142 (1982)
229. G.A.Seisenbaeva, L.Kloo, P.Werndrup, V.G.Kessler. *Inorg. Chem.*, **40**, 3815 (2001)
230. G.Tatzel, M.Greune, J.Weidlein, E.Jacob. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **533**, 83 (1986)
231. Н.Я.Турова, В.Г.Кесслер. *Журн. общ. химии*, **60**, 113 (1990)
232. D.C.Bradley, M.H.Chisholm, M.W.Extine, M.E.Stager. *Inorg. Chem.*, **16**, 1794 (1977)
233. F.A.Cotton, W.Schwotzer, E.S.Shamshoum. *Inorg. Chem.*, **23**, 4111 (1984)
234. С.И.Кучейко, Н.Я.Турова, Н.И.Козлова. *Коорд. химия*, **11**, 1656 (1985)
235. Д.Е.Чебуков, Н.Я.Турова, А.В.Королев, А.И.Белоконов. *Журн. неорг. химии*, **42**, 1642 (1997)
236. Н.Я.Турова, Е.П.Туревская, В.Г.Кесслер, Н.И.Козлова, А.И.Белоконов. *Журн. неорг. химии*, **37**, 50 (1992)
237. H.Schmidbaur, M.Bergfeld, F.Schindler. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **363**, 73 (1968)
238. C.D.Chandler, G.D.Fallon, B.O.West. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1063 (1990)
239. D.C.Bradley, I.M.Thomas. *J. Chem. Soc., A*, 3404 (1959)
240. J.Caruso, M.J.Hampden-Smith. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 35 (1997)
241. L.G.Hubert-Pfalzgraf, V.Abada, J.Waisermann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2407 (1999)
242. H.Ulich, W.Nesipal. *Z. Phys. Chem.*, **165**, 294 (1933)
243. E.P.Turevskaya, D.V.Berdyev, N.Ya.Turova, Z.A.Starikova, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov, A.I.Belokon. *Polyhedron*, **16**, 663 (1997)
244. Т.В.Рогова, Н.Я.Турова, Н.И.Козлова. *Коорд. химия*, **12**, 762 (1986)
245. D.C.Bradley, H.Chudzynska, M.B.Hursthouse, M.Motavalli. *Polyhedron*, **10**, 1049 (1991)
246. Д.Е.Чебуков, Н.Я.Турова, А.И.Белоконов. *Журн. неорг. химии*, **44**, 869 (1999)
247. M.Veith, S.Mathur, V.Huch. *Inorg. Chem.*, **36**, 2391 (1997)
248. W.R.Russo, W.H.Nelson. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1521 (1970)
249. И.Е.Обвинцева, М.И.Яновская, С.И.Кучейко, Н.Я.Турова, Р.Р.Шифрина. *Неорг. материалы*, **24**, 790 (1988)

METAL OXOALKOXIDES. SYNTHESIS, PROPERTIES AND STRUCTURES

N.Ya.Turova

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932-8846*

The review considers formation pathways for the crystalline oligomeric oxoalkoxides $M_mO_n(OR)_p$, the products of partial controlled (or uncontrolled) hydrolysis, oxidation, thermal decomposition and elimination of ethers from mono- and bimetallic alkoxides of the ortho-series $M(OR)_n$ and $M_mM'_n(OR)_p$. The physicochemical properties of oxoalkoxides such as solubility, volatility and behaviour in solutions are considerably different from those of the corresponding alkoxides. Thus, the former can be considered as the precursors of single-phase samples of oxides in sol-gel technology. The compounds $M_mO_n(OR)_p$ are classified according to the size of associates, and the key regularities of their crystal chemistry are considered.

Bibliography — 249 references.

Received 16th June 2003