

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

*На правах рукописи*

**КУЗНЕЦОВ ДЕНИС АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**ПОЛИЯДЕРНЫЕ МЕТОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА В  
РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ – КОМПОНЕНТЫ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ АЗОТФИКСИРУЮЩИХ СИСТЕМ: СИНТЕЗ,  
СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

02.00.01 – Неорганическая химия

**Диссертация**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Научный руководитель:** д.х.н., в.н.с. Баженова Тамара Александровна

Москва – 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| <b>Введение</b> .....   | 5  |
| <b>Глава 1. Обзор литературы</b> .....  | 9  |
| 1.1. <i>Восстановление азота в химических системах</i> .....  | 9  |
| 1.1.1. Комплексы молекулярного азота. Реакционная способность<br>координированной молекулы N <sub>2</sub> .....           | 9  |
| 1.1.1.1. Системы Вольпина – Шура.....   | 9  |
| 1.1.1.2. Модели координации и протонирования N <sub>2</sub> в<br>координационной сфере комплексов молибдена и железа..... | 10 |
| 1.1.2. Каталитическое получение азотсодержащих соединений,<br>исходя из N <sub>2</sub> .....                              | 18 |
| 1.1.3. Протонные азотфиксирующие системы.....   | 20 |
| 1.2. <i>Получение, строение и свойства алкоксидных и<br/>оксо-алкоксидных комплексов</i> .....                            | 24 |
| 1.2.1. Подходы к синтезу (оксо-)алкоксидных соединений.....   | 25 |
| 1.2.1.1. Подходы к синтезу алкоксидов.....  | 25 |
| 1.2.1.2. Подходы к синтезу оксо-алкоксидных соединений.....   | 30 |
| 1.2.1.3. Подходы к синтезу гетерометаллических<br>(оксо-)алкоксидов.....  | 33 |
| 1.2.2. Строение (оксо-)алкоксидов молибдена.....  | 34 |
| 1.2.2.1. Строение гомометаллических (оксо-)алкоксидов<br>молибдена.....   | 34 |
| 1.2.2.1.1. Строение оксо-алкоксидов высоковалентного<br>молибдена.....  | 34 |
| 1.2.2.1.2. Строение оксо-алкоксидов низковалентного<br>молибдена.....   | 43 |
| 1.2.2.2. Строение оксо-алкоксидов Mo с гетерометаллами<br>Li, Na, K, Mg, Ti.....  | 53 |
| <b>Глава 2. Экспериментальная часть</b> .....   | 61 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Глава 3. Метанолиз <math>\text{MoCl}_5</math> в присутствии различных основных агентов</b> .....   | 76  |
| 3.1. Синтез, строение и свойства (оксо-)метоксидных комплексов $\text{Mo(V)}$ , образующихся по реакции метанолиза $\text{MoCl}_5$ в присутствии различных щелочных агентов.....  | 76  |
| 3.1.1. Гомометаллические (оксо-)метоксиды $\text{Mo(V)}$ .....  | 76  |
| 3.1.2. Гетерометаллические (оксо-)метоксиды $\text{Mo(V)}$ с щелочными металлами.....   | 80  |
| 3.2. Анализ распределения электронной плотности, полученного из рентгеноструктурного эксперимента, в гетерометаллическом $\text{K-Mo}$ кластере $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_7]$ .....         | 87  |
| <b>Глава 4. Совместный метанолиз <math>\text{MoCl}_5</math> и <math>\text{Mg}^{2+}</math>. Гетерометаллические <math>\text{Mg-Mo}</math> оксо-алкоксидные комплексы: ретросинтетический анализ, синтез, молекулярное строение</b> ..... | 94  |
| 4.1. Анализ структурных особенностей $\text{Mg-Mo}$ комплексов.....   | 95  |
| 4.2. Ретросинтетический подход к получению гетерометаллических $\text{Mg-Mo}$ кластеров.....  | 101 |
| <b>Глава 5. Алкоксидные комплексы низковалентного молибдена: синтеза, строение, проверка активности как катализаторов восстановления <math>\text{N}_2</math></b> .....  | 109 |
| 5.1. Синтез и реакционная способность $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ . Редокс-взаимодействие $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ и соединений $\text{Mo(IV)}$ , $\text{Mo(V)}$ , $\text{Mo(VI)}$ .....  | 109 |
| 5.2. Оценка активности алкоксидных комплексов низковалентного молибдена в реакции восстановления азота.....   | 121 |
| <b>Выводы</b> .....   | 124 |
| <b>Список литературы</b> .....  | 126 |

## Введение

Полиядерные комплексы переходных металлов являются ключевыми компонентами многих биологических (ферментативных) и синтетических каталитических систем, отвечающих за протекание разнообразных редокс-трансформаций – от окисления воды и гидрирования различных органических субстратов до C-C сочетания, C-N активации и низкотемпературного восстановления молекулярного азота. Такой обширный спектр приложений кластерных структур обусловлен наличием у данного класса соединений практически уникального свойства – возможности широкого варьирования электронного состояния без значительного изменения геометрии кластера, что существенно облегчает протекание многоэлектронных редокс-реакций в таких системах. Катализируемое кластерными метоксидными комплексами низковалентного молибдена восстановление азота является одним из наиболее интересных и в то же время малоизученных примеров таких процессов, несмотря на то, что системы, содержащие полиядерные метоксиды молибдена в качестве активного центра, разработанные под руководством А.Е. Шилова, обладают непревзойденной на сегодняшний день каталитической активностью. Более того, полиядерное устройство активного центра и сходные кинетические закономерности реакций восстановления субстратов нитрогеназы на кофакторе фермента и в модельных системах позволяют считать последние наиболее точной моделью ферментативной системы. Детальная характеристика таких модельных систем, затруднительная в случае более сложного фермента, позволила бы визуализировать химические акты, проходящие в активном центре нитрогеназы.

Строение метоксидных соединений молибдена – компонентов данных систем - к настоящему моменту практически не исследовано, что не позволяет описать молекулярный механизм активации  $N_2$ , который не известен ни для модельных систем, ни для природных нитрогеназ. Более того, метоксиды молибдена, высоко- и низковалентного, гомо- и гетерометаллические, являются сравнительно слабо изученным классом соединений. Описано лишь небольшое количество структур данного типа, набор синтетических подходов также

ограничен. По этой причине необходимо изучение и развитие подходов к синтезу, систематическое исследование строения, физико-химических свойств и реакционной способности метоксидных комплексов молибдена в различном валентном состоянии, интересных, прежде всего, как уникальный класс соединений, способных к активации и восстановлению молекулярного азота в мягких условиях. Особый интерес представляет описание строения комплексов - как непосредственных катализаторов, так и предшественников, формирующихся на различных этапах получения активных в катализе восстановления азота соединений. Исследование данных систем позволило бы не только раскрыть принципиальные закономерности кластерного катализа восстановления  $N_2$ , но и, возможно, дало бы своего рода руководство к дизайну соединений, способных каталитически трансформировать  $N_2$  в органические продукты, что могло бы стать чрезвычайно ценным практическим приложением.

**Цель работы** – систематическое изучение строения и реакционной способности полиядерных гомо- и гетерометаллических метоксидных комплексов молибдена; установление химизма процессов, протекающих в ходе многостадийной процедуры получения каталитически активных протонных азотфиксирующих систем; разработка эффективных синтетических подходов, позволяющих осуществлять направленный синтез алкоксидных кластеров молибдена с желаемыми структурными свойствами; исследование физико-химических и редокс-свойств полученных соединений.

**Этапы исследования:**

1. Изучение молекулярного строения и процессов формирования оксоалкоксидных кластеров высоковалентного молибдена, образующихся в реакции метанолиза  $MoCl_5$  в присутствии различных основных агентов  $M^+A^-$ . Установление факторов, определяющих содержание тех или иных структурных фрагментов в продуктах реакции.

*Для решения этой задачи требовалось:*

- определить влияние соотношения  $MoCl_5/M^+A^-$  и типа катиона ( $M^+$ ) и аниона

(А<sup>-</sup>) основания на строение формирующихся оксо-кластеров с целью нахождения принципиальных факторов, обеспечивающих наличие тех или иных фрагментов в структуре образующегося комплекса;

- исследовать молекулярное строение и физико-химические свойства образующихся комплексов; провести анализ электронной структуры отдельных кластерных фрагментов формирующихся соединений;
- определить принципиальные условия образования гетерометаллических структур.

2. Изучение молекулярного строения и реакций формирования гетерометаллических Mg–Mo(V, VI) оксо-алкоксидных комплексов. Разработка подходов к дизайну таких структур.

*Для решения этой задачи требовалось:*

- провести исследование реакции метанолиза MoCl<sub>5</sub> в присутствии Mg<sup>2+</sup>, выделить и охарактеризовать продукты;
- разработать эффективные методики синтеза и выделения Mg–Mo(V, VI) алкоксидов, исходя из ретросинтетического анализа полученных структур.

3. Разработка синтетических подходов, изучение строения и редокс-поведения кластерных комплексов молибдена в низких степенях окисления.

*Для решения этой задачи требовалось:*

- разработать подходы к синтезу алкоксидных комплексов Mo(III, IV), исходя из легкодоступных соединений Mo(0), Mo(III), Mo(IV);
- исследовать редокс-свойства полученных соединений, а также оценить их каталитическую активность в реакции восстановления азота.

### **Научная новизна**

В работе впервые проведено систематическое исследование последовательных стадий получения протонных азотфиксирующих систем, сопровождающееся структурной характеристикой продуктов реакции. Проведено исследование реакции метанолиза MoCl<sub>5</sub> в присутствии различных оснований. Косвенным образом был получен и структурно охарактеризован моноядерный эфирный оксо-

хлоридный комплекс Mo(V), изоструктурный соединению, постулированному в литературе как основной продукт реакции MoCl<sub>5</sub> с метанолом.

Впервые были получены кристаллические структуры трех K–Mo комплексов. На основании анализа структурных особенностей ряда полученных K–Mo комплексов была найдена неожиданная реакция деалкилирования мостиковых метоксидных групп.

В работе найдены принципиальные условия получения Mg–Mo смешанных алкоксидных комплексов. Впервые применен ретросинтетический подход к анализу структурных закономерностей, а также к синтезу гетерометаллических Mg–Mo алкоксидов. Было получено 6 новых Mg–Mo алкоксидных комплексов, содержащих, согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА), магний как внутри скелета комплекса, так и в качестве противоиона.

Реализован оригинальный подход к синтезу алкоксидных кластеров низковалентного молибдена, основанный на редокс-реакциях легкодоступных соединений Mo(0), Mo(III), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), приводящий к получению ряда смешанновалентных Mo(III)–Mo(IV), Mo(III)–Mo(V) кластеров. Структурно охарактеризовано 3 новых кластера низковалентного молибдена, для одного из которых было показано принципиально новое устройство кластерного каркаса.

Было показано, что реакция восстановления некоторых охарактеризованных алкоксидных комплексов высоковалентного молибдена приводит к получению соединений, активных в реакции восстановления N<sub>2</sub>.

### **Практическая значимость**

В рамках данной работы проведено систематическое исследование структуры, свойств и реакционной способности ряда гомо- и гетерометаллических алкоксидных комплексов молибдена, что может быть использовано для последующего развития данного направления координационной химии. Практический интерес представляет разработка оригинальных методик синтеза полиядерных гомо- и гетерометаллических алкоксидных комплексов молибдена.

Выполненная работа составляет базис для дальнейшего изучения протонных молибденовых азотфиксирующих систем, понимание механизмов функционирования которых позволит вплотную подойти к решению ряда фундаментальных задач: установлению механизма активации  $N_2$  на полиметаллических центрах, к которым относятся как кофактор нитрогеназы, так и поверхность гетерогенного катализатора в процессе Габера-Боша, а также, возможно, даст руководство к дизайну систем, способных каталитически трансформировать  $N_2$  в органические продукты, что является исключительно важной практической задачей.



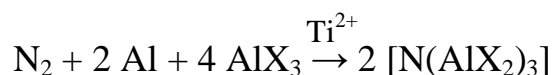
## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЗОТА В ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

#### *1.1.1. Комплексы молекулярного азота. Реакционная способность координированной молекулы N<sub>2</sub>*

##### 1.1.1.1. Системы Вольпина – Шура

Первые модельные азотфиксирующие системы были получены в 1964 г. Вольпиным М.Е. и Шуром В.Б. [1,2], которые показали, что растворы хлоридов некоторых переходных металлов (FeCl<sub>3</sub>, MoCl<sub>5</sub>, TiCl<sub>4</sub>, CrCl<sub>3</sub>, WCl<sub>6</sub>) в присутствии сильных восстановителей (LiAlH<sub>4</sub>, EtMgBr и др.) в апротонных средах (эфир, толуол, ТГФ) способны реагировать с молекулярным азотом. Наибольшую активность проявляют соединения IV, V и VI групп Периодической таблицы, Ti, V, Cr, Mo, W, причем особенно активны соединения титана. Возможно в данных системах также получение продуктов неполного восстановления азота – производных гидразина [3,4]. Долгое время для данных систем наблюдалось лишь стехиометрическое образование продуктов восстановления N<sub>2</sub>, что авторы связывали с высокой устойчивостью нитридных соединений, образующихся при разрыве связи N≡N в координированной на комплексе молекуле азота, что препятствовало организации каталитического цикла. Решить задачу удалось введением в систему сильной кислоты Льюиса, AlBr<sub>3</sub>, способной к образованию соединений состава N(AlX<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, образующихся при отрыве терминального нитрида от активного комплекса [5]. Восстановителем в данном случае был либо металлический алюминий, либо алюмогидрид лития. Суммарная стехиометрия каталитической реакции в случае восстановления алюминием выражается уравнением:

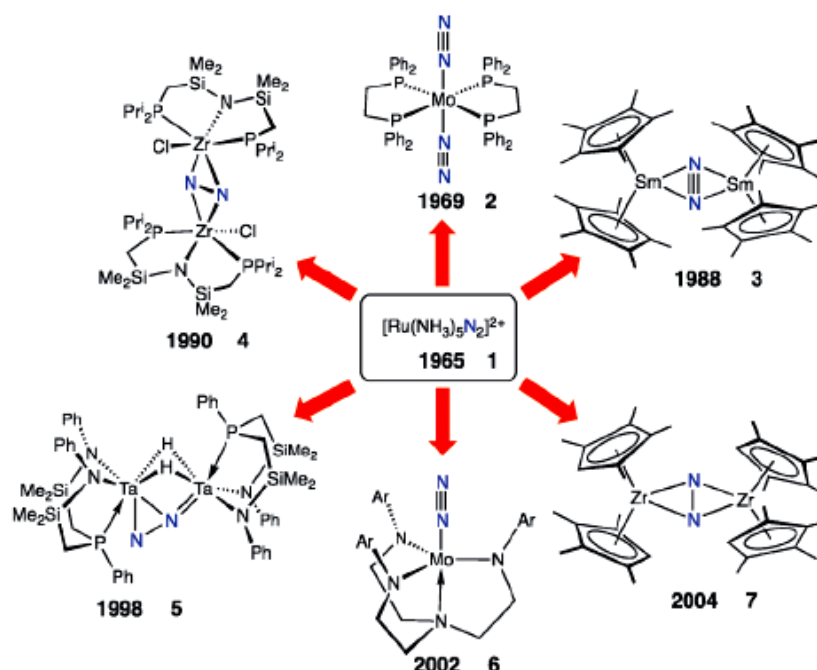


При проведении реакции при 130<sup>0</sup>С в системе (TiCl<sub>4</sub> + Al + AlCl<sub>3</sub>, молярное отношение 1/600/1000, P<sub>N<sub>2</sub></sub> ~ 100 атм, время реакции 30 ч) в отсутствие

дополнительного растворителя – в расплаве  $\text{AlBr}_3$  – выход аммиака после гидролиза продуктов реакции достигал 286 эквивалентов на моль катализатора. Использование в качестве среды реакции эвтектической смеси  $\text{AlBr}_3/\text{AlCl}_3$  ( $t_{\text{плавл}} = 67^\circ\text{C}$ ) позволяло понижать температуру до  $60\text{--}70^\circ\text{C}$ , выход продуктов при использовании  $\text{LiAlH}_4$  в качестве восстановителя при этом составлял  $\sim 100$  эквивалентов на моль катализатора. В бензоле при  $30^\circ\text{C}$  в ходе реакции также образуются сверхстехиометрические количества аммиака ( $\text{NH}_3/\text{Ti} = 5$ ) [6].

### 1.1.1.2. Модели координации и протонирования $\text{N}_2$ в координационной сфере комплексов молибдена и железа

Отправной точкой в развитии координационной химии азота принято считать 1965 г., когда Аллену (Allen) и Зенофу (Senoff) удалось получить [7] комплекс, содержащий  $\text{N}_2$  в качестве лиганда,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ .



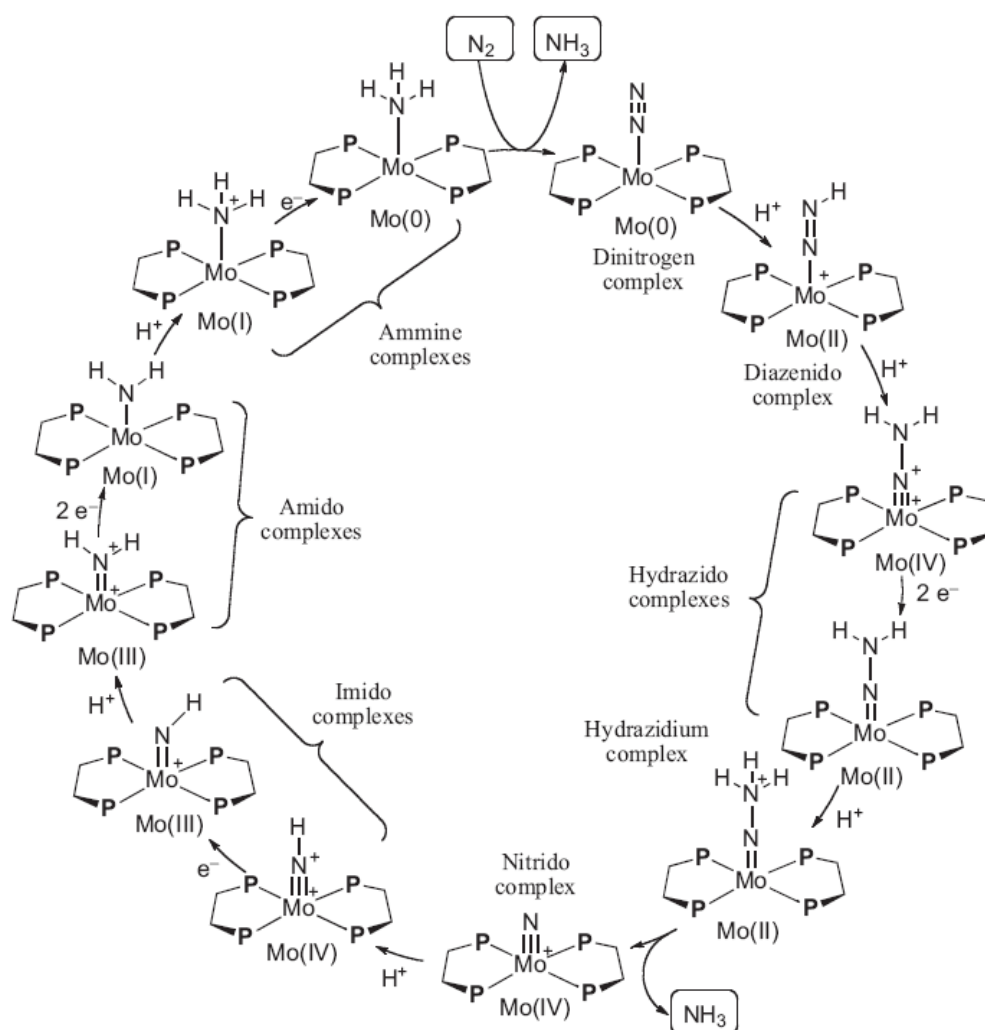
**Рисунок 1.1.** Некоторые diaзотные комплексы, полученные со времени открытия Алленом и Зенофом [7] первого комплекса, содержащего  $\text{N}_2$  в качестве лиганда. Рисунок взят из [8].

Это открытие стимулировало интерес к исследованию координационной

химии  $N_2$ , и за последующие годы было синтезировано большое количество комплексных соединений, содержащих  $N_2$  лиганд; в настоящий момент диазотные комплексы известны практически для каждого переходного металла [8] (рис. 1.1).

Хронологически одной из первых удачных моделей координации и протонирования азота были моноядерные диазотные комплексы элементов 6 группы – молибдена и вольфрама, стабилизированные набором из 4 фосфиновых лигандов (хелатных либо монодентатных) с общей формулой  $[P_4M(N_2)L]$  ( $M = Mo$  или  $W$ ,  $L$  – монодентатный лиганд), которые при протонировании серной кислотой способны выделять аммиак и гидразин с высокими выходами [9]. Важным достоинством этих систем была возможность непосредственного выделения из реакции или получение косвенным путем с последующим анализом методом РСА большого количества интермедиатов восстановления азота до аммиака; все стадии переноса электронов и протонов цикла, связывающие каждое из превращений, были охарактеризованы как отдельные реакции на металлоцентрах [10]. К сожалению, протонирование комплекса приводило к его разрушению, что исключало возможность организации каталитического цикла. Цикл Чатта [11] (рис. 1.2), названный по имени Джозефа Чатта (Chatt), основателя Лаборатории Азотфиксации в Университете Сассекса, представляет собой схему постадийного переноса протонов и электронов на координированный по концевому (end-on) типу  $N_2$  фрагмент и на момент открытия рассматривался как возможная модель протекания реакции в биологической системе с участием Мо центра кофактора нитрогеназы.

Аналогичный цикл был реализован в работах Шрока (Schrock), которому удалось, однако, осуществить каталитическое превращение молекулы  $N_2$  в  $NH_3$  в системе на основе моноядерного Мо(III) комплекса  $Mo[N(NAr)_3]$  ( $Ar = 3,5-(2,4,6-Pr^i_3C_6H_2)_2C_6H_3$ ) [12] (рис. 1.3). Активность данной системы чрезвычайно сильно зависит от периферийных заместителей в лиганде, поэтому полученные результаты вряд ли могут быть перенесены на другие системы.

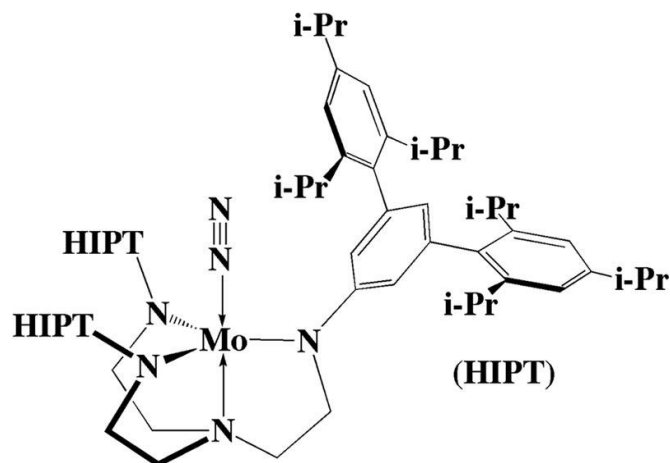


**Рисунок 1.2.** Цикл Чатта для протонирования и восстановления азота на моноядерном Mo или W центре, стабилизированном набором из четырех  $PR_3$  лигандов. Рисунок взят из работы [13].

Тщательный подбор строения скелета лиганда комплекса был необходим, чтобы:

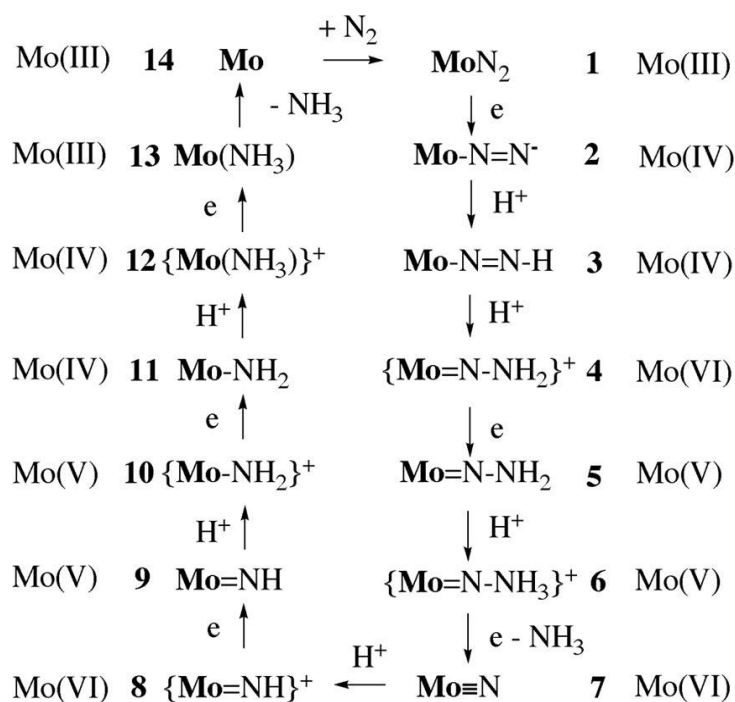
- избежать образования предположительно инертных биметаллических комплексов с мостиковым азотом;
- стерически защитить реакционный центр; исследованием соединений методами с использованием меченого азота  $^{15}N$ , ЯМР и РСА было показано, что атом Mo окружен 2,4,6- $iPr_3C_6H_2$  лигандами, образующими защитный карман, так что только малые реагенты, такие как азот и протоны, могут подходить к нему и претерпевать превращения внутри него;

- увеличить растворимость комплексов в углеводородных растворителях; использование гептана как реакционной среды позволяло поддерживать на низком уровне концентрацию источника протонов  $\{\text{LutH}\}\{\text{BAr}'_4\}$ , что давало возможность минимизировать расход восстановителя на побочную реакцию образования водорода.



**Рисунок 1.3.** Структура комплекса  $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ .

Из 13 возможных промежуточных соединений, образующихся в результате восстановления координированного по концевому (end-on) типу азота (рис. 1.4) последовательным попеременным добавлением 6 протонов и 6 электронов, авторами было охарактеризовано 8 [14, 15], ( $\text{Mo} = [\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}$ ): парамагнитный  $\text{Mo}(\text{N}_2)$  (**1**); диамагнитный  $\text{Mo}(\text{N}_2)^-$  (**2**); диамагнитный  $\text{Mo}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$  (**3**); диамагнитный  $\{\text{Mo}=\text{N}-\text{NH}_2\}\{\text{BAr}'_4\}$  ( $\text{Ar}' = 3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) (**4**); диамагнитный  $\text{Mo}\equiv\text{N}$  (**7**); диамагнитный  $\{\text{Mo}=\text{NH}\}\{\text{BAr}'_4\}$  (**8**); парамагнитный  $\{\text{Mo}(\text{NH}_3)\}\{\text{BAr}'_4\}$  (**12**) и парамагнитный  $\text{Mo}(\text{NH}_3)$  (**13**). Степень окисления Mo в цикле изменяется от III до VI, соединения аналогичны полученным Чатгом для фосфиновых комплексов Mo(0) и W(0). Данные комплексы были получены с высокими выходами путем взаимных превращений в некаталитических условиях. Активность такой системы в оптимальных условиях при использовании в качестве стартовых реагентов комплексов **1**, **3**, **7**, **12** составила 7–8 каталитических циклов за 7 часов [15], при этом около 65% электронов расходуется на восстановление  $\text{N}_2$  [13].

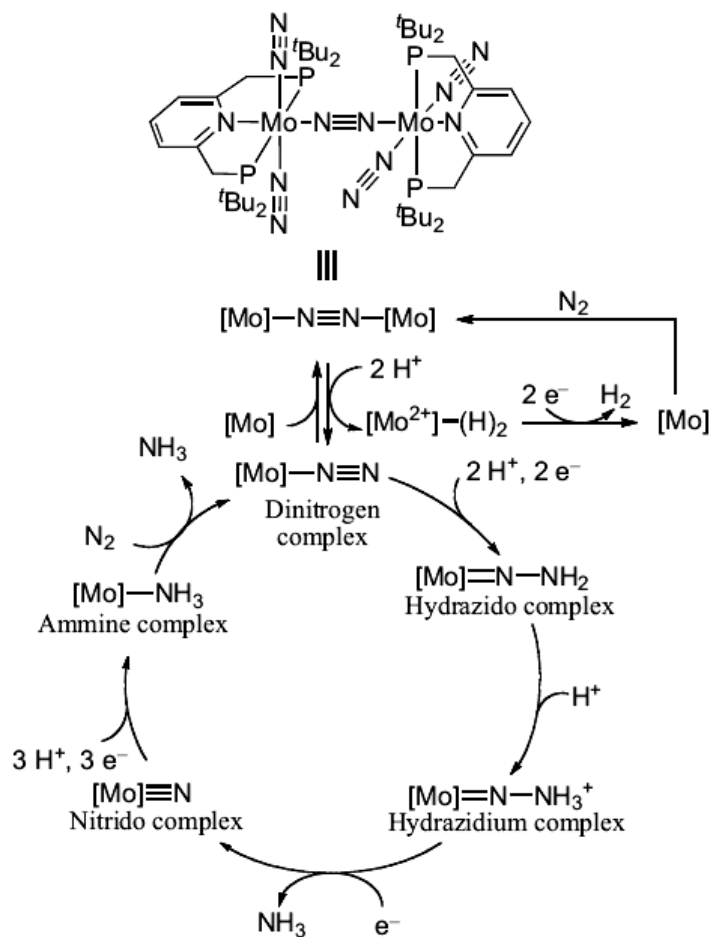


**Рисунок 1.4.** Предполагаемые интермедиаты цикла Шрока для каталитического восстановления  $N_2$  при участии комплексов, содержащих реакционный центр  $[HIPTN_3N]Mo$  ( $Mo$ ). Рисунок взят из [15].

Параметры катализа для систем Шрока удалось превзойти группе под руководством Нишибаяши (Nishibayashi), которые в схожих с предложенными Шроком условиях получили около 6 экв.  $NH_3$  на моль  $Mo$  за 20 ч при использовании в качестве катализатора  $[Mo(N_2)_2(PNP)]_2(\mu-N_2)$  ( $PNP = 2,6$ -бис(ди-третбутил-фосфинометил)пиридин) [16]. Использование большего количества восстановителя и источника протонов поднимает выход  $NH_3$  до  $\sim 12$  экв. на моль  $Mo$  (23 экв. на моль биядерного катализатора). (Предполагаемый механизм восстановления  $N_2$  показан на рис. 1.5).

Как и в случае системы Шрока, эффективность катализатора чрезвычайно сильно зависит от лигандного окружения металла. Так, при использовании соединений  $[\{Mo(CO)_2(PNP)\}_2(\mu-N_2)]$ ,  $[Mo(N_2)_2(PNP)(PMe_2Ph)]$ ,  $cis$ - $[Mo(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ ,  $trans$ - $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$  в качестве катализаторов в аналогичных условиях образовывались менее чем стехиометрические количества аммиака. Замещение третбутильного лиганда у атомов фосфора на менее объемные заместители ( $Ph$ ,  $Pr^i$ ,  $Cy$ ) также приводило к значительному падению

каталитической активности; при замене одного из Bu<sup>t</sup> заместителей на затрудненный адамантильный остаток выход аммиака, однако, составляет 19 экв. на моль катализатора [17].



**Рисунок 1.5.** Предполагаемый механизм каталитического восстановления азота на Mo катализаторе с PNP лигандом. Рисунок взят из работы [13].

Замена молибдена на вольфрам приводит к резкой потере активности в отношении протонирования координированного азота: комплекс состава [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PNP)(PMe<sub>3</sub>)] при добавлении избытка H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образует 0.17 экв. NH<sub>3</sub> и 0.62 экв. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, в то время для аналогичного молибденового комплекса образуется 1.38 экв. NH<sub>3</sub> и 0.13 экв. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [18].

Химия диазотных комплексов железа развивалась гораздо медленнее, чем химия соответствующих соединений ранних переходных металлов. Хотя примеры

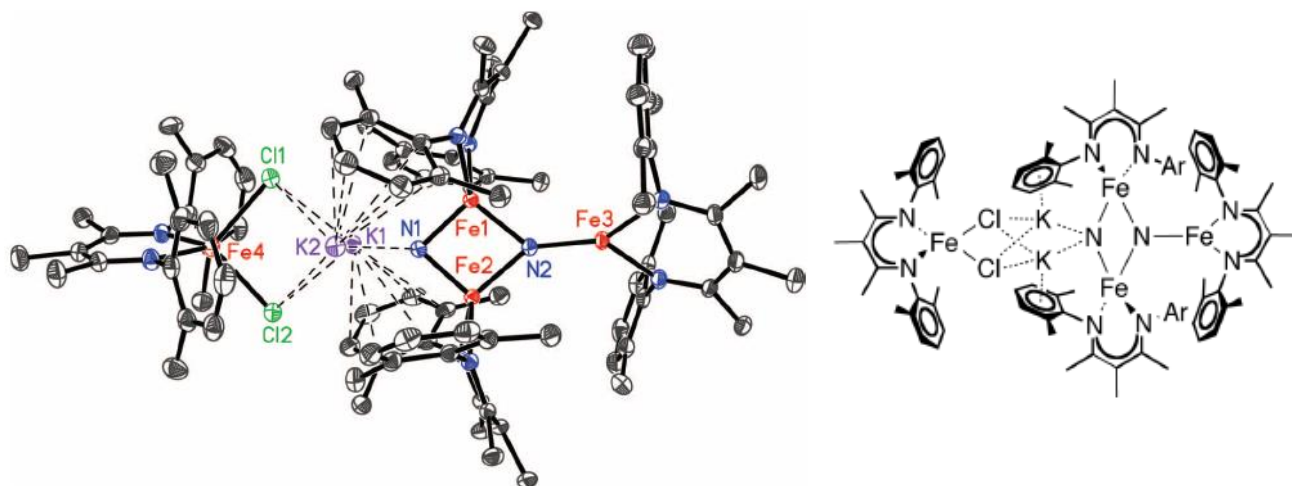
восстановления азота на комплексах железа известны еще с 1971 г., благодаря работам А.Е. Шилова и сотр., показавшим факт образования гидразина при протонировании комплекса, образующегося в системе  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{FeCl}_3 + \text{Pr}^i\text{MgCl} + \text{N}_2$  [19], примеров структурно охарактеризованного цикла превращения азота в ходе восстановления и протонирования  $\text{N}_2$  в координационной сфере Fe комплекса до 2011 г. в литературе не было [20, 21], и главными объектами исследований были соединения железа, имеющие  $\text{N}_x\text{H}_y$  [22-25] и, в частности, нитридный [26, 27] лиганды, которые гипотетически могли бы быть интермедиатами в цикле, аналогичному циклу Чатта для молибдена и вольфрама [11]. Тот факт, что реакция комплекса железа с  $\text{N}_2$  может привести к разрыву связи  $\text{N}\equiv\text{N}$ , был продемонстрирован в независимых работах Петерса (Peters) [28] и Холланда (Holland) [29].

Восстановлением  $\beta$ -дикетоиминатного хлоридного комплекса железа (II)  $\text{KC}_8$  в атмосфере  $\text{N}_2$  Холландом был получен [29] бис-нитридный комплекс  $\{\text{Fe}_4\text{K}_2\text{N}_2\}$ , в котором координация нитридных лигандов осуществляется как атомами железа, так и калия за счет  $\pi$ -взаимодействий с  $\text{K}^+$ , действующих как кислоты Льюиса (рис. 1.6). Реакция  $\{\text{Fe}_4\text{K}_2\text{N}_2\}$  с избытком  $\text{HCl}$  приводит к образованию аммиака (в виде  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) с выходом  $\sim 82\%$ , в результате реакции с  $\text{H}_2$  образуется  $\sim 42\%$  аммиака, что позволяет считать данный комплекс моделью не только биологического, но и промышленного процесса получения аммиака, осуществляемого путем газофазной реакции  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  на железных катализаторах, промотируемых добавками калия. Интересен факт необходимости тонкого тюнинга стерических свойств  $\beta$ -дикетоиминатного лиганда, поскольку при иной комбинации заместителей расщепления координированной молекулы  $\text{N}_2$  не происходит, наблюдается лишь уменьшение порядка связи  $\text{N}-\text{N}$  [30, 31].

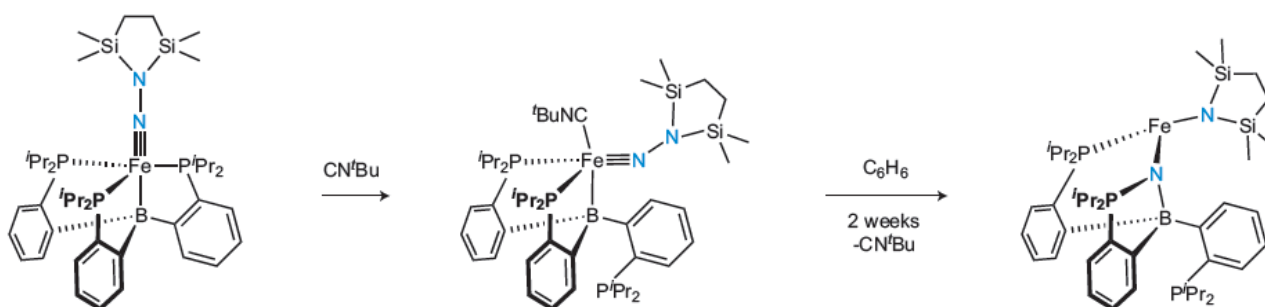
Петерсом было показано, что *in situ* образующийся моноядерный диазотный комплекс железа, стабилизированный (трис-фосфин)борановым лигандом, **ТВР** (**ТВР** = трис[2-(диизопропилфосфино)фенил]боран,  $\text{V}[\text{C}_6\text{H}_4\text{PPr}^i_2]_3$ ), вступает в реакцию с бис(хлородиметилсилил)этаном, образуя дисилилгидразидный комплекс, реакция которого с  $\text{Bu}^t\text{NC}$  приводит к замещению одной из



фосфиновых групп **TBP** на  $\text{Vu}^{\text{I}}\text{NC}$ . В последнем соединении при длительном стоянии при комнатной температуре происходит разрыв связи N–N, сопровождающийся образованием связей P–N и B–N с атомами **TBP** лиганда [28] (рис. 1.7).



**Рисунок 1.6.** Молекулярное строение  $\{\text{Fe}_4\text{K}_2\}$  комплекса. Рисунок взят из [29].



**Рисунок 1.7.** Разрыв связи N–N в дисилилгидразидном комплексе ‘Fe(**TBP**)’. Рисунок взят из работы [32].

Очевидно, что такая реакционная способность координированного азота, приводящая к разрушению лиганда, делает невозможным осуществление каталитического цикла в данных условиях.

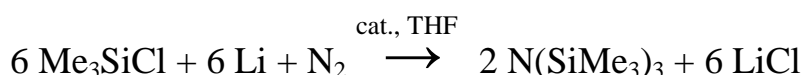
Петерсу, однако, удалось подобрать условия, в которых ‘Fe(**TBP**)’ комплекс может действовать как катализатор реакции восстановления азота под действием электронов и протонов. Этому открытию предшествовал ряд наблюдений:

- азот способен координироваться на ‘Fe(ТВР)’ платформе с образованием нейтрального (ТВР)Fe(N<sub>2</sub>) или анионного комплекса [(ТВР)Fe(N<sub>2</sub>)] [Na(12-crown-4)<sub>2</sub>] [33], который, в свою очередь, может быть получен при восстановлении как (ТВР)Fe(N<sub>2</sub>), так и [(ТВР)Fe][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>];
- ряд N<sub>x</sub>H<sub>y</sub> лигандов (NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) способен координироваться на ‘Fe(ТВР)’ центре [34];
- была показана возможность последовательного восстановления и протонирования (ТВР)Fe(NH<sub>2</sub>) с выделением NH<sub>3</sub> с последующей координацией N<sub>2</sub> [34].

Тщательный подбор условий реакции, восстановителя и протонирующего агента позволил осуществить реакцию восстановления азота в каталитическом режиме. В оптимальных условиях выход NH<sub>3</sub> на моль катализатора [(ТВР)Fe(N<sub>2</sub>)] [Na(12-crown-4)<sub>2</sub>] составлял 7 циклов ~ за 1 час [35].

### *1.1.2. Каталитическое получение азотсодержащих соединений, исходя из N<sub>2</sub>*

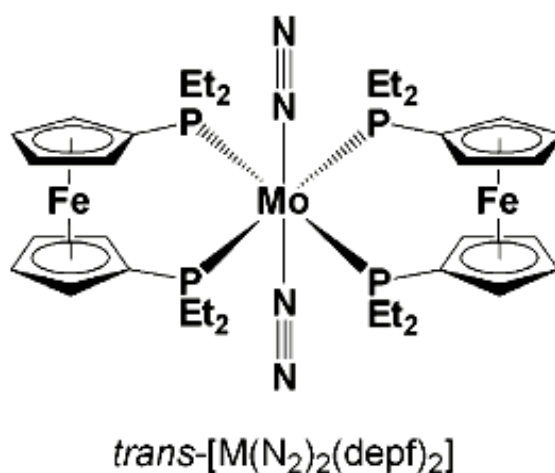
Первое сообщение о катализируемом соединениями металлов получении N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> было сделано в 1972 г. [36]. Автором было показано, что хлориды некоторых переходных металлов катализируют восстановление азота металлическим литием в присутствии Me<sub>3</sub>SiCl до N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:



Наибольшую активность в данных условиях показал CrCl<sub>3</sub>, выход N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> при этом составлял 5.4 экв. на моль металла. (В данной системе нельзя исключить участия Li<sub>3</sub>N как высореакционного интермедиата; аналогично, в работе [37] описаны каталитические превращения N<sub>2</sub> под действием металлического лития и соединений титана.) Хидаи (Hidai) и сотр. в 1989 г. описали более эффективную систему с числом циклов, достигавшим ~ 24, при использовании [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>] в качестве катализатора восстановления N<sub>2</sub> металлическим натрием [38].

Развитием работ Хидаи стали недавние публикации Нишибаяши, в которых

было показано [39], что мооядерный диазотный комплекс молибдена с редокс-активными ферроцинил-дифосфиновыми лигандами,  $\text{trans-[Mo(N}_2)_2(\text{depf})_2]$ , под действием Na и  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  в THF катализирует превращение азота в  $\text{N(SiMe}_3)_3$  (90 экв.) (60 экв. при замене Mo на W). Система сохраняет активность даже по истечении длительного реакционного периода: добавление дополнительного количества Na и  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  в реакционную систему в случае  $\text{trans-[Mo(N}_2)_2(\text{depf})_2]$  поднимает выход  $\text{N(SiMe}_3)_3$  до 226 экв.



**Рисунок 1.8.** Строение  $\text{trans-[Mo(N}_2)_2(\text{depfp})_2]$  [39].

Не только комплексы Mo и W, но и железа способны катализировать образование силиламина из азота и  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . В работе [40] показано, что некоторые соединения железа ( $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ ,  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Fe}]$ ,  $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{Fe}]$ ) способны катализировать восстановление азота до  $\text{N(SiMe}_3)_3$  в THF под действием Na и  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . Строение активных комплексов в данных системах неизвестно, однако из-за близкой активности прекурсоров считается, что в данных условиях образуются сходные комплексы железа. На основании DFT расчетов авторами сделано предположение о том, что активной частицей может являться бис(триметилсилильный) комплекс Fe (II), который координирует молекулу  $\text{N}_2$ , последовательно атакуемую  $\text{Me}_3\text{Si}$ -радикалами с образованием в итоге 2 экв.  $\text{N(SiMe}_3)_3$  в ходе каталитического цикла.

### *1.1.3. Протонные азотфиксирующие системы*

Первые результаты, показавшие возможность восстановления азота в протонных средах были получены в лаборатории Шилова Денисовым Н.Т., Шуваловым В.Ф., Шуваловой Н.И., которые наблюдали цветную реакцию на гидразин при анализе смесей, содержавших  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_3$  в протонной среде после их реакции с  $\text{N}_2$ . Первые эксперименты давали нестабильные результаты. Это затруднение было разрешено благодаря догадке о том, что  $\text{N}_2\text{H}_4$  образуется в ходе аналитической реакции, для проведения которой необходимо добавление щелочи [41]. Это указало на то, что восстановление азота следует проводить в щелочной среде. Первые воспроизводимые результаты, демонстрирующие эффективное восстановление азота в протонных средах, были получены в 1970 году [42, 43]. Азот был впервые восстановлен с помощью свежеприготовленных гидроксидов молибдена и ванадия, одновременно выполнявших функцию катализатора и восстановителя. Это открытие стало началом активно развивавшейся в последующие десятилетия под руководством Шилова А.Е. химии восстановления азота в протонных средах. В ходе исследований был расширен круг металлов, способных реагировать с молекулярным азотом, подобраны эффективные восстановители, обнаружены новые классы соединений (в дополнение к оксоалкоксидным комплексам) – участников реакции азотфиксации, найдены оптимальные условия для проведения катализа. Несмотря на многообразие найденных систем, можно выделить некоторые их общие свойства:

- электронная конфигурация иона металла в активном комплексе -  $d^3$ , реже -  $d^2$  или  $d^4$ ;
- необходимость добавок воды в реакционную среду;
- реакция восстановления азота проходит в щелочных средах;
- существование оптимума по  $\text{pH}$ , в котором система проявляет наибольшую активность.

Условно все протонные азотфиксирующие системы можно разделить на две группы – гидроксидные и амальгамные. Помимо различия в используемых

восстановителях (это гидроксиды  $Ti^{II}$ ,  $Ti^{III}$ ,  $V^{II}$ ,  $Cr^{II}$ ,  $Ta^{III}$ ,  $Nb^{III}$  либо амальгамы Na, Eu, соответственно), существует принципиальная разница в способе их приготовления: в первом случае защелачивается соединение металла в восстановленной форме, в случае амальгамных систем проводят восстановление щелочного раствора, содержащего комплекс предшественник.

Для каждой из систем был проведен всесторонний анализ кинетических зависимостей, были привлечены методы хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии для анализа свойств, на основании которых, главным образом, и делались выводы о строении активных комплексов и механизме реакций с его участием. Однако никаких структурных данных получено, к сожалению, не было, что и обусловило постановку задачи данной работы.

В системе  $Ti(OH)_3 - Mo(OH)_3$  в метиловом спирте с добавками воды в щелочной среде наблюдается восстановление азота до гидразина и аммиака [44]. Титан в этом случае не только играет роль восстановителя (процесс проходит на поверхности свежеприготовленного гидроксида (оксо-алкоксида?)  $Ti(OH)_3$ ), но и входит в состав активного комплекса.

Было установлено, что добавки солей  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Ti^{4+}$  к исходному раствору  $Ti^{III}$  повышали выходы  $N_2H_4$ , причем эффект солей магния был особенно большим. Гидразин при этом является основным продуктом реакции. При повышенной температуре и давлении система становится каталитической по отношению к молибдену: так, при  $180^{\circ}C$  и давлении азота 150 атм. ( $Ti/Mo \sim 40$ ) выход гидразина составляет  $\sim 200$  моль на моль молибдена [45]. В отсутствие азота система выделяет водород из растворителя даже без  $Mo^{III}$ , причем эту реакцию замедляют ионы  $Mg^{2+}$ . CO ингибирует восстановление  $N_2$ .

Введение амальгамы натрия в систему  $Ti(OH)_3 - Mo(OH)_3$  увеличивает ее активность, и значительные выходы гидразина и аммиака наблюдаются уже при комнатной температуре [46]. Было показано, что гидразин и аммиак получают по параллельным реакциям (т.е. свободный гидразин не является промежуточным при образовании аммиака) [47]. Увеличение соотношения  $Mo/Ti$  приводит к увеличению относительного содержания аммиака в смеси, по-

видимому, за счет образования различных реакционных центров. Гидразин образуется лишь при высоких значениях рН ( $pH > 12$ ), в то время как образование аммиака наблюдается во всем интервале щелочных сред. При соотношении  $Mo/Ti = 0.001$  и при рН 14.25 (что соответствует наибольшему выходу гидразина) зависимость выхода аммиака от  $P_{N_2}$  проходит через максимум [48].

Необходимо упомянуть также гетерогенные системы, получающиеся при защелачивании водно-метанольных растворов соединений  $Nb^{3+}$  [49] и  $Ta^{3+}$  [50] - продуктов восстановления соответствующих пентахлоридов амальгамой цинка. Для системы на основе тантала отмечено образование единственного продукта - гидразина (в случае ниобия получается смесь  $NH_3$  и  $N_2H_4$ ), а также очень непродолжительного периода ее функционирования, что связано, вероятно, с постепенным образованием инертного гидроксида [50].

Значительный рост активности в реакции восстановления азота был достигнут в случае титан-молибденовой и магний-титан-молибденовой систем при добавлении к ним амальгамы натрия как дополнительного источника протонов. Логично было попробовать использовать амальгаму как единственный восстановитель. Действительно, при попытке восстановления азота раствором, содержащим лишь соединения низковалентного Мо и амальгаму натрия в качестве восстановителя был зафиксирован гидразин, однако выход его был плохо воспроизводим и зависел от присутствия определенных примесей [51]. При поиске более эффективно работающих азотфиксирующих систем было обнаружено, что катализатор, полученный амальгамным восстановлением щелочных метанольных растворов  $MoCl_5$  в присутствии солей магния, в несколько раз активнее, чем катализатор, полученный без  $Mg^{2+}$ . Максимальные выходы гидразина (аммиака обнаружено не было) в такой системе наблюдались при соотношении  $Mo/Mg = 1$  и повышенном давлении азота [52].

При исследовании механизма каталитического действия данной системы было обнаружено, что восстановление азота осуществляется с участием комплексов, адсорбированных на поверхности амальгамы [53]. В связи с этим был начат поиск сокатализатора, который бы улучшал адсорбционные свойства Mg-

Mo комплекса. С этой целью в исследуемую систему вводились различные поверхностно-активные вещества. Наилучшие результаты были получены для фосфатидилхолина (лецитина). При этом наблюдалось сильное увеличение выхода гидразина, наблюдалось также образование аммиака по параллельной реакции [54]. Предположительно фосфолипид образует на поверхности амальгамы пленку, в которую встраиваются каталитически активные комплексы Mo(III).

В поисках путей дальнейшей интенсификации азотфиксирующей активности системы Mo(III) – Na/Hg – фосфатидилхолин авторами было обнаружено, что при введении в систему фосфинов значительно увеличивается скорость реакции и выход продуктов восстановления азота [55]. Выход продуктов превышает 100 экв. на моль катализатора при атмосферном давлении и не менее 1000 экв. – при давлении азота 50 атм. Основным продуктом реакции является гидразин, аммиака образуется порядка 10% от общего количества восстановленных продуктов [56]. Так как добавление фосфина не влияет на соотношение продуктов реакции ( $N_2H_4/NH_3$ ), а также на начальную скорость их образования [57], роль фосфинов в данной системе представляется неясной, авторами предполагается, что их введение блокирует один из путей разрушения активного комплекса.

В 1989 г. удалось выделить комплекс  $\{[Mg_2Mo_8O_{22}(MeO)_6(MeOH)_4]^{2-}[Mg(MeOH)_6]^{2+}\} \cdot 6MeOH$  [58], который, как было показано, является предшественником катализатора в данной системе [59]. Восстановление высоковалентного предшественника до активного по отношению к азоту комплекса Mo(III), по-видимому, сопровождается разрывом всех терминальных оксо-связей, однако точная структура восстановленного соединения, активного к субстратам, к настоящему времени не известна.

Важным исследованием, показавшим родство активных центров протонных азотфиксирующих систем и природного фермента, стало сравнительное исследование каталитического поведения полиядерного Mg–Mo комплекса и выделенного кофактора нитрогеназы [60, 61], которое показало близкое сходство

обоих полиядерных структур. Так, из исследования температурных зависимостей скоростей каталитических реакций в присутствии кофактора нитрогеназы и Mg-Mo-кластера было найдено [60], что оба типа кластеров как катализаторы благоприятствуют осуществлению многоэлектронных каталитических процессов: энергии активации образования продуктов 4-х электронного восстановления субстрата заметно меньше, чем продуктов 2-х электронного восстановления, что крайне важно для восстановления азота в мягких условиях.

Несмотря на известный факт кластерного устройства кофактора, а также кооперативного действия многих металлических центров на поверхности гетерогенного катализатора в процессе Габера-Боша, идея о необходимости организации полиядерной структуры для эффективной активации и многоэлектронного восстановления азота стала озвучиваться в литературе сравнительно недавно\* [32], [62-66]. В связи с этим особую актуальность имеет исследование строения активных центров протонных азотфиксирующих систем, катализаторами в которых являются полиядерные алкоксидные комплексы низковалентного молибдена. Значительную самостоятельную ценность имеет также синтез и исследование свойств оксо- и алкокси-соединений по причине широчайшего диапазона областей применения алкоксидных комплексов, а также полиоксометаллатов, включающего катализ [67-70], медицину [71], материаловедение [72-74].

## 1.2. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АЛКОКСИДНЫХ И ОКСО-АЛКОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Разработаны, структурированы и детально описаны [75, 76] набор подходов к синтезу (оксо-)алкоксидов большинства металлов и металлоидов, их химические свойства, области применения. В приводимом далее обзоре особое внимание будет уделено гомо- и гетерометаллическим алкоксидам молибдена и, в меньшей степени, вольфрама, подходам к их синтезу и дизайну, а также реакционной способности.

---

\* Одним из немногих исключений являются работы А.Е. Шилова.



## 1.2.1. Подходы к синтезу (оксо-)алкоксидных соединений

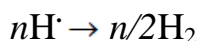
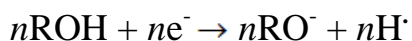
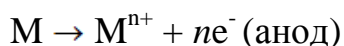
### 1.2.1.1. Подходы к синтезу алкоксидов

- **Реакция металлов со спиртами**



Характерна для сильно электроположительных металлов – щелочных, щелочно-земельных, лантаноидов – и легче протекает в случае более кислых спиртов (легких гомологов, а также содержащих фторированные алкильные группы).

- **Анодное окисление металлов**



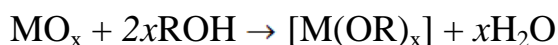
Электрохимический метод является перспективным способом получения алкоксидов сравнительно малоактивных металлов. В случае металлов с редокс-потенциалом, достаточным для непосредственного взаимодействия со спиртом, довольно наложения лишь небольшого дополнительного анодного потенциала, выход по току (отношение количества образовавшегося алкоксида к теоретически рассчитанному, исходя из количества электрического заряда, прошедшего через раствор) в этом случае будет превышать 100%.

Важным достоинством данного метода является доступность и удобство использования исходных соединений (свободного металла по сравнению с галогенидом), простота реализации метода, малоотходное производство (единственный побочный продукт – H<sub>2</sub>). В качестве недостатков такого подхода отмечается сильная зависимость хода реакции от условий ее проведения: природы спирта, чистоты металла, используемого в качестве анода, температуры и даже конструкции ячейки. Строение образующегося продукта зависит также от природы и концентрации проводящего электролита, катион которого способен

входить в структуру образующегося алкоксида, кроме того, часто наблюдается восстановление образующегося алкоксида в ходе катодной реакции.

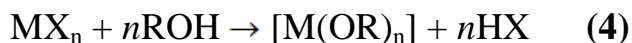
Так, в работе [77], в которой подробно исследовалась реакция анодного окисления металлических молибдена и вольфрама в метиловом и этиловом спиртах в присутствии LiCl, авторами было показано образование гетерометаллических LiMo оксо-алкоксидов и продемонстрировано протекание катодного восстановления *in situ* образующихся Mo(VI) алкоксидов, что затрудняет выделение целевых продуктов.

- **Реакция оксидов и гидроксидов металлов со спиртами**



В силу обратимости данных реакций для смещения равновесия в сторону продуктов необходимо постоянное удаление воды, что осуществляется, как правило, за счет отгонки H<sub>2</sub>O в виде различных азеотропов.

- **Реакция алкоголиза MX<sub>n</sub>**



Из большого набора анионных функциональных групп, связанных с металлом, наиболее широко в синтезе алкоксидов элементов 6 группы используется реакция метатезиса галогенидных (как правило, хлоридных) и амидных -NR<sub>2</sub> групп.

- ✓ **Алкоголиз амидов**



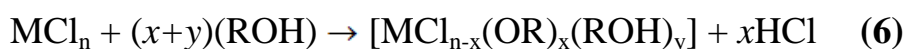
Такой подход особенно полезен для синтеза алкоксидов металлов, имеющих большее сродство к кислороду, чем к азоту. Достоинствами метода являются практически количественное протекание реакции, а также тот факт, что

образующиеся в ходе реакции амины, как правило, очень летучи и легко удаляются из среды реакции.

Плодотворность данного подхода к синтезу алкоксидных кластеров молибдена была продемонстрирована Чисхолмом (Chisholm), которому удалось получить большой набор (см. обсуждение ниже) алкоксидных кластеров, исходя из  $[\text{Mo}_2(\text{NMe})_6]$  и  $[\text{Mo}(\text{NMe})_4]$ . Интересно, что в случае аналогичного соединения вольфрама,  $[\text{W}_2(\text{NMe})_6]$ , данная реакция может проходить по более сложному маршруту. Так, в случае взаимодействия  $[\text{W}_2(\text{NMe})_6]$  с избытком  $\text{Bu}^t\text{OH}$  образуется изоструктурный молибденовому димер  $[\text{W}_2(\text{OBu}^t)_6]$ , содержащий тройную связь металл-металл [78]. Однако при замене реагирующего спирта на  $\text{Pr}^i\text{OH}$  реакция не заканчивается на образовании димера, и происходит окислительное присоединение  $\text{Pr}^i\text{OH}$  по тройной связи  $\text{W}\equiv\text{W}$  с образованием мостикового гидрида, приводя в итоге к  $[\text{W}_4(\mu\text{-H})_2(\text{OPr}^i)_{14}]$  [79, 80]. При использовании еще более кислых  $\text{EtOH}$  и  $\text{MeOH}$ , за счет более сильного электронодонорного действия  $-\text{OEt}$  и  $-\text{OMe}$  групп по сравнению с более тяжелыми гомологами, гидридные соединения перестают быть устойчивыми и, если и образуются, являются интермедиатами, и в данных условиях выделяются кластеры вольфрама (IV) состава  $\text{W}_4(\text{OR})_{16}$  [81].

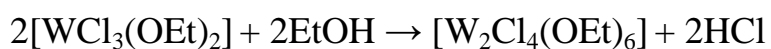
#### ✓ Алкоголиз галогенидов (хлоридов)

##### ▪ Реакция $\text{MHal}_n$ со спиртами



Замещение галогена алкокси-группой является наиболее распространенным подходом к синтезу алкоксидов. В случае галогенидов лантаноидов, актиноидов, щелочно-земельных и поздних переходных 3d металлов при взаимодействии со спиртом образуются кристаллические молекулярные аддукты типа  $[\text{MHal}_x(\text{ROH})_y]$ , подвергающиеся алкоголизу лишь в присутствии подходящего основания. Степень замещения галогена определяется кислотностью спирта и валентностью металла (замещение тем полнее, чем выше ионный характер, полярность связи  $\text{M}-\text{Cl}$ ).

Хлорид вольфрама (VI) восстанавливается в этаноле с выделением  $\text{Cl}_2$  и образованием галоген-алкоксида  $[\text{WCl}_3(\text{OEt})_2]$ , который может димеризоваться под действием дополнительного количества этанола [82]:



Реакция  $\text{WCl}_5$  с  $\text{MeOH}$  и  $\text{EtOH}$  дает аналогичные димерные продукты состава  $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OR})_6]$ .

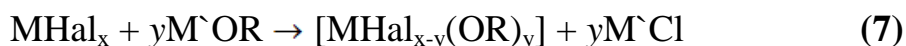
Первые попытки изучения комплексообразования  $\text{MoCl}_5$  в спирте были предприняты еще в 50 – 60-х гг. Несмотря на то, что надежных структурных доказательств в виде результатов РСА получено не было, некоторые детали, касающиеся механизма алкоголиза и влияния условий реакции на протекание процесса, были описаны. Так, стало понятно, что результатом первой стадии взаимодействия  $\text{MoCl}_5$  с избытком  $\text{MeOH}$  при  $-78^\circ\text{C}$  является образование координационно ненасыщенного соединения состава  $[\text{Mo}(\text{OMe})_2\text{Cl}_3]$ , которое стабилизируется либо за счет димеризации –  $[\text{Mo}_2(\text{OMe})_4\text{Cl}_6]$  [83], либо за счет присоединения дополнительного лиганда  $\text{Cl}^-$  при добавлении галогенида (то же происходит до нейтрализации раствора, содержащего  $\text{HCl}$ ) с образованием  $[\text{Mo}(\text{OMe})_2\text{Cl}_4]^-$  [84]. Согласно [85], при растворении  $\text{MoCl}_5$  в избытке метилового спирта при комнатной температуре в присутствии различных катионов также можно выделить соединение  $[\text{Mo}(\text{OMe})_2\text{Cl}_4]^-$ .

Первые систематические исследования *структуры* комплексов молибдена, образующихся по реакции алкоголиза (а именно этанолиза)  $\text{MoCl}_5$  были предприняты Лимбергом (Limberg), которому удалось выделить и структурно охарактеризовать ряд димерных и мономерных комплексов молибдена (V) и предложить механизм их взаимных превращений [86]. Так, при растворении  $\text{MoCl}_5$  в этаноле при температуре выше  $0^\circ\text{C}$  нуклеофильное замещение  $\text{Cl}^-$  на  $\text{EtO}^-$  заканчивается на стадии образования  $[\text{Mo}(\text{OEt})\text{Cl}_4]$ , при отщеплении от которого молекулы алкилгалогенида образуется соединение  $\text{MoOCl}_3 \cdot \text{EtOH}$ , которое в кислом этанольном растворе может выделяться в виде  $\text{H}[\text{MoOCl}_4] \cdot 2\text{EtOH}$ , образуя зеленые кристаллы (при добавлении  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl}$  в тех же условиях может быть

получено соединение  $[(C_2H_5)_4N]MoOCl_4$  [87]), переходящее в димерную форму  $[Mo_2O_2(\mu-OEt)_2(\mu-EtOH)Cl_4]$  при потере  $HCl$ . Присутствие оксо-групп на молибдене авторы объяснили элиминированием  $EtCl$  в  $[Mo(OEt)Cl_4]$ , хотя нельзя исключать возможности их появления за счет реакции гидролиза под действием воды, образующейся по реакции  $HCl$  с этанолом. При температуре  $-78^\circ C$  этанолиз идет, по-видимому, через стадию образования  $Mo(OEt)_2Cl_3$ , и растворение  $MoCl_5$  в этаноле в этих условиях приводит к образованию димерного алкоксида  $[Mo_2(OEt)_4Cl_6]$  [88].

Подводя итог, можно сказать, что растворение  $MoCl_5$  в этиловом (и в метиловом, как будет далее показано) спирте приводит к образованию, по-видимому, следующих устойчивых соединений – димеров состава  $Mo_2Cl_6(OR)_4$  и мономерных оксо-комплексов  $[MoOCl_3(ROH)_{1,2}] (MoOCl_4^-)$ , сообщающих раствору интенсивную зеленую окраску. Дальнейшее замещение хлоридных лигандов на алкоксидные возможно при добавлении к реакционной смеси основных реагентов.

▪ **Алкоголиз  $MHal_x$  в присутствии оснований**

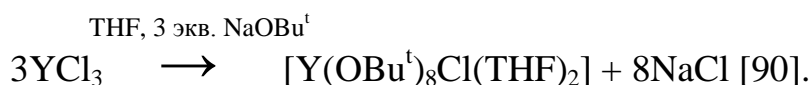
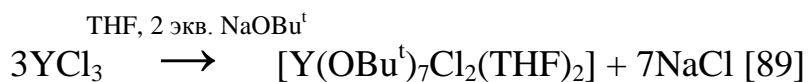


В большинстве случаев реакция взаимодействия галогенида металла со спиртом приводит лишь к частичному замещению галогенидных лигандов на алкоксидные. Для полноты протекания реакции необходимо введение в среду основных реагентов, облегчающих депротонирование спирта и уходящих из среды в виде солеобразных галогенидов.

Наиболее часто используемые основания –  $NH_3$  (удобен, когда нежелательно образование гетерометаллических алкоксидов), метилаты  $Li$  ( $LiCl$  достаточно хорошо растворим в большинстве спиртов, поэтому широко используется в синтезе нерастворимых алкоксидов),  $Na$ ,  $K$  (удаляются из среды в виде  $NaCl$ ,  $KCl$ ).

Варьирование соотношения  $y/x$  в уравнении 7 позволяет получить набор соединений, различающихся степенью замены галогенидных лигандов на

алкоксидные. Примером такой реакции является получение алкоксидов иттрия по реакциям:



По аналогичной реакции нагреванием  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  в метаноле с избытком  $\text{NaOCH}_3$  при рефлюксе были получены гетеролептические ( $[\text{Na}_2(\text{MeOH})_{10}][(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)(\text{OCH}_3)_6]$  – на алкоксид замещены только терминальные лиганды) и гомолептические ( $[\text{Na}_2(\text{MeOH})_{10}][(\text{Mo}_6(\text{OCH}_3)_8)(\text{OCH}_3)_6]$ ) анионные алкоксиды  $\text{Mo}(\text{II})$  [91, 92]. Данный подход оказался также пригоден для синтеза гомолептического алкоксида  $\text{W}(\text{V})$  по реакции:



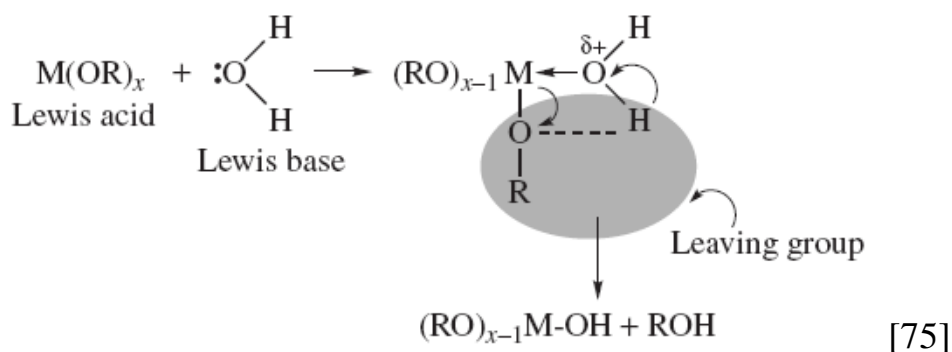
Нужно отметить, что аналогичное соединение молибдена не было получено.

Перспективным подходом к синтезу алкоксидов низковалентного молибдена кажется реакция метатезиса аниона в соединении, описанном как  $\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{DME})_2$ , под действием различных бинарных литиевых солей [93].

### 1.2.1.2. Подходы к синтезу оксо-алкоксидных соединений

#### *Гидролиз алкоксидов*

Реакция протекает, по-видимому, через координацию молекулы воды с последующей нуклеофильной атакой протона кислорода алкокси-группы:

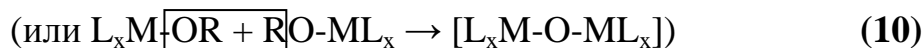
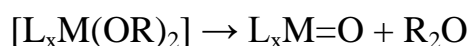


Образующееся гидроксо-соединение далее вступает в одну из следующих реакций конденсации:



*Негидролитические реакции алкоксидов*

- **Элиминирование простого эфира (реакция Брэдли (Bradley))**



Реакция образования оксо-алкоксида была впервые обнаружена Брэдли на примере алкоксидов ниобия [94]. Версию элиминирования эфира авторы не предлагали, но ими было показано, что реакция протекает легче в случае заместителей, образующих более стабильные карбокатионы  $\text{R}^+$ , что указывает на промежуточное образование  $\text{R}^+$  в результате гетеролитического разрыва связи O-R [95]. Механизм негидролитического образования оксо-групп за счет отщепления эфира дополнительно подтверждался Кесслером, показавшим возможность стехиометрического образования ацеталей из карбонильных соединений в реакции последних с алкоксидами молибдена [96]. Большую синтетическую ценность имеет реакция элиминирования эфира в ходе взаимодействия алкоксидов и карбоксилатов металлов. Данный подход является также удобным способом получения би- и даже триметаллических оксо-алкоксидов.

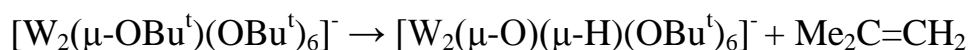
- **Элиминирование алкена**

Этот путь характерен для вторичных и особенно третичных алкокси-групп.



Чисхолмом была показана возможность протекания реакции отщепления алкена с образованием в качестве конечного продукта димера вольфрама с оксо- и

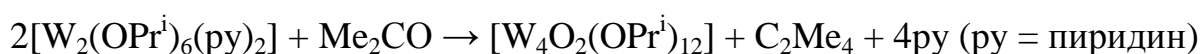
гидридным мостиком [97]:



- **Взаимодействие с O<sub>2</sub>, отщепление атома O от кислородсодержащего субстрата**

Числомом было показано, что реакция алкоксидов состава Mo<sub>2</sub>(OR)<sub>6</sub> (Mo≡Mo) или [Mo(OR)<sub>4</sub>]<sub>x</sub> с молекулярным кислородом приводит к получению оксо-MoO(OR)<sub>4</sub> и диоксо-MoO<sub>2</sub>(OR)<sub>2</sub> алкоксидов молибдена (VI) через промежуточное образование треугольных и {Mo(V)—Mo(V)} содержащих оксо-алкоксидных кластеров [98]. Так, в случае [Mo<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>6</sub>] реакция взаимодействия с O<sub>2</sub> протекает через промежуточное образование [Mo<sub>3</sub>O(OPr<sup>i</sup>)<sub>10</sub>] и [Mo<sub>6</sub>O<sub>10</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>12</sub>], давая в качестве конечного продукта неустойчивый комплекс [MoO<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>], который можно стабилизировать за счет координации 2,2'-бипиридила (bpy), получив [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>(bpy)]. При проведении данной реакции в присутствии пиридина (py) возможно выделение тетрамерного кластера [Mo<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>(py)<sub>4</sub>].

В той же группе были получены оксо-алкоксиды вольфрама по реакции димерных алкоксидов вольфрама (W≡W) со стехиометрическим количеством ацетона [99]:



Аналогичная реакция с неопентилалкоксидом вольфрама проходит через стадию образования μ-оксо-, μ-алкилиденового комплекса [W<sub>2</sub>(μ-CMe<sub>2</sub>)(μ-OCH<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup>)(O)(OCH<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup>)<sub>5</sub>(py) ]. При добавлении дополнительного количества ацетона также наблюдается реакция кросс-сочетания пропилиденовых фрагментов с образованием C<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> и диоксо-комплекса [W<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup>)<sub>6</sub>] [100].

Примечательна также реакция разрыва связи C≡O при участии [W<sub>2</sub>(OBu<sup>t</sup>)<sub>6</sub>], приводящая к получению тетрамерного кластера [W<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-C)(O)(OCH<sub>2</sub>-t-Bu)<sub>12</sub>], содержащего μ<sub>2</sub>-оксо- и μ<sub>4</sub>-карбидный лиганд, в котором W<sub>4</sub>C ядро имеет геометрию тригональной бипирамиды [101].



- **Реакция оксо-хлоридов металлов с алкоксидами щелочных металлов**



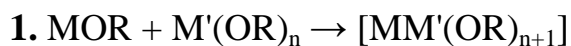
Данный подход был успешно применен для синтеза оксо-алкоксидов вольфрама (VI) общей формулы  $[\text{WO}(\text{OR})_4]$  [102].

- **Реакция оксидов металлов со спиртами**

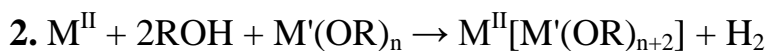


Так, при рефлюксе  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в избытке метанола были получены  $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OMe})_2]$  в качестве основного продукта и анионный комплекс  $\text{Na}_4[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{OMe})_4] \cdot 8\text{MeOH}$ , который под действием УФ-облучения или нагревания претерпевает редокс-превращения, выделяя формальдегид [103]. В работе [104] было показано образование  $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OCH}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  путем совместной конденсации паров  $\text{MoO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

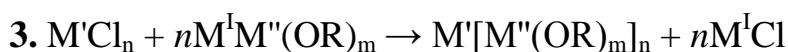
### 1.2.1.3. Подходы к синтезу гетерометаллических алкоксидов



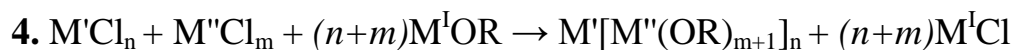
Образование биметаллических алкоксидов по реакции взаимодействия алкоксосоединений щелочного и менее основного металла является и в настоящий момент наиболее часто реализуемым способом синтеза данных соединений.



Реакция щелочно-земельных металлов и магния со спиртом в присутствии алкоксида другого металла приводит к образованию биметаллических алкоксидов.



Реакция галогенидов с биметаллическими алкоксидами, содержащими щелочной металл.



Реакция двух галогенидов с алкоксидом щелочного металла.

Этот подход является, в сущности, модификацией предыдущей реакции: в данном случае имеет место взаимодействие двух алкоксидов, образующихся *in situ* из галогенидов, вступающих в реакцию с алкоксидом щелочного металла.

### **1.2.2. Строение оксо-алкоксидов молибдена<sup>†</sup>**

Большой интерес представляет рассмотрение зависимости строения (оксо-) алкоксидных комплексов молибдена от степени окисления металла, их устойчивости, а также нахождение характерных структурных мотивов и определяемой структурой реакционной способности. Принято проводить границу между высоковалентными ( $Mo^{+5}$ ,  $Mo^{+6}$ ) и низковалентными соединениями молибдена. Такое деление не является искусственным по причине, как будет показано ниже, существенного различия как в структуре высоко- и низковалентных комплексов, так и в их реакционной способности.

Структурные закономерности, наблюдаемые для алкоксидов молибдена можно, как правило, продолжить и на соединения вольфрама, поэтому химия алкоксидов вольфрама затрагиваться практически не будет, внимание будет уделено лишь некоторым уникальным (по сравнению с Mo) структурам вольфрамовых алкокси-комплексов.

#### **1.2.2.1. Строение гомометаллических оксо-алкоксидов молибдена**

##### **1.2.2.1.1. Строение оксо-алкоксидов высоковалентного молибдена**

- **Мономерные комплексы**

Единственным структурно охарактеризованным мономерным алкоксидом Mo(VI) состава  $[Mo(OR)_6]$  является гексаметоксид  $[Mo(OMe)_6]$ , полученный в группе Кесслера [105] анодным окислением металла при контролируемо низкой температуре для подавления реакции элиминирования эфира, приводящей к

---

<sup>†</sup> Для общности внимание будет также уделено строению и свойствам родственных соединений вольфрама как электронного аналога молибдена.

образованию оксо-производных.

Алкоксиды Mo(V) склонны к димеризации и часто к последующей олигомеризации, редкими примерами охарактеризованных моноядерных оксо-алкоксидов являются  $[\text{MoO}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  [106] и  $[\text{MoO}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$  [107].

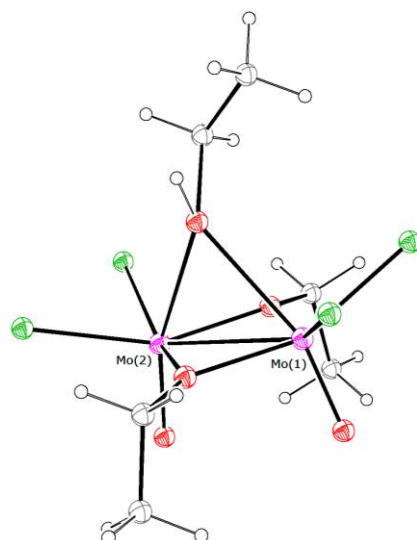
Интересно соединение  $[(\text{OR})_3\text{Mo}\equiv\text{N}]$  ( $\text{R} = \text{Bu}^t, \text{Pr}^i$ ), кристаллизующееся в виде полимерных цепей за счет действия нитрида как  $\mu_2$ -лиганда [108], вступающее в реакцию сопропорционирования с  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6]$  с образованием плоской структуры  $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-N})_2(\mu_2\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_{10}]$  [109].

- **Димерные комплексы**

При переходе от  $\text{MoCl}_x$  к  $[\text{MoCl}_{x-y}(\text{OR})_y]$ , по мере увеличения  $y$ , уменьшается устойчивость алкокси-групп к элиминированию эфира с образованием оксо-соединений. Так, в литературе практически нет примеров свободных от оксо-групп димерных алкоксидов молибдена (V), (VI) (исключениями являются галоген-алкоксидные соединения), поэтому охарактеризованные биядерные комплексы представлены, как правило, оксо-алкоксидами.

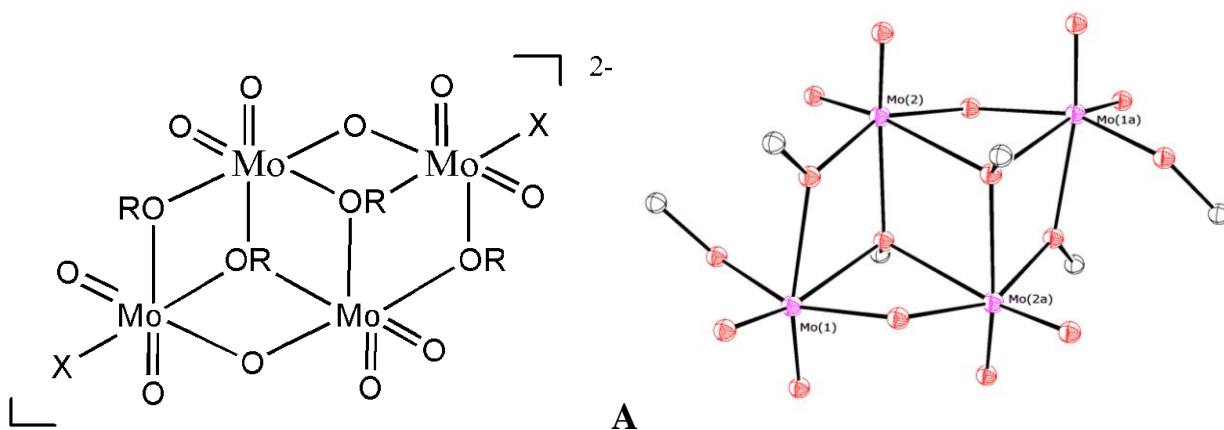
Кесслером в условиях, аналогичных получению  $\text{Mo}(\text{OMe})_6$  (см. выше), был выделен и структурно охарактеризован димерный комплекс состава  $[\text{MoO}(\text{OMe})_4]_2$  [110]. То же соединение, но как компонент кристаллической решетки, описан в работе [111], вторым компонентом в которой является хлор-метоксидный димер  $[\text{MoO}(\text{OMe})_3\text{Cl}]_2$ .

Выделены и охарактеризованы также хлор-алкоксидные димеры молибдена (V): образующийся при растворении  $\text{MoCl}_5$  в метаноле  $[\text{Mo}(\text{OMe})_3\text{Cl}_2]_2$  [112] и продукт более глубокого метанолиза (под действием  $\text{NaOCH}_3$ ) -  $[\text{Mo}(\text{OMe})_4\text{Cl}]_2$  [113]. Кроме того, Лимбергом была установлена [114] кристаллическая структура соединения, образующегося по реакции  $\text{MoCl}_5$  со стехиометрическим количеством этанола -  $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-OEt})_2(\mu\text{-EtOH})\text{Cl}_4]$  (рис 1.9).



**Рисунок 1.9.** Молекулярное строение  $[Mo_2O_2(\mu-OEt)_2(\mu-EtOH)Cl_4]$  [114].

- **Тетрамерные комплексы**

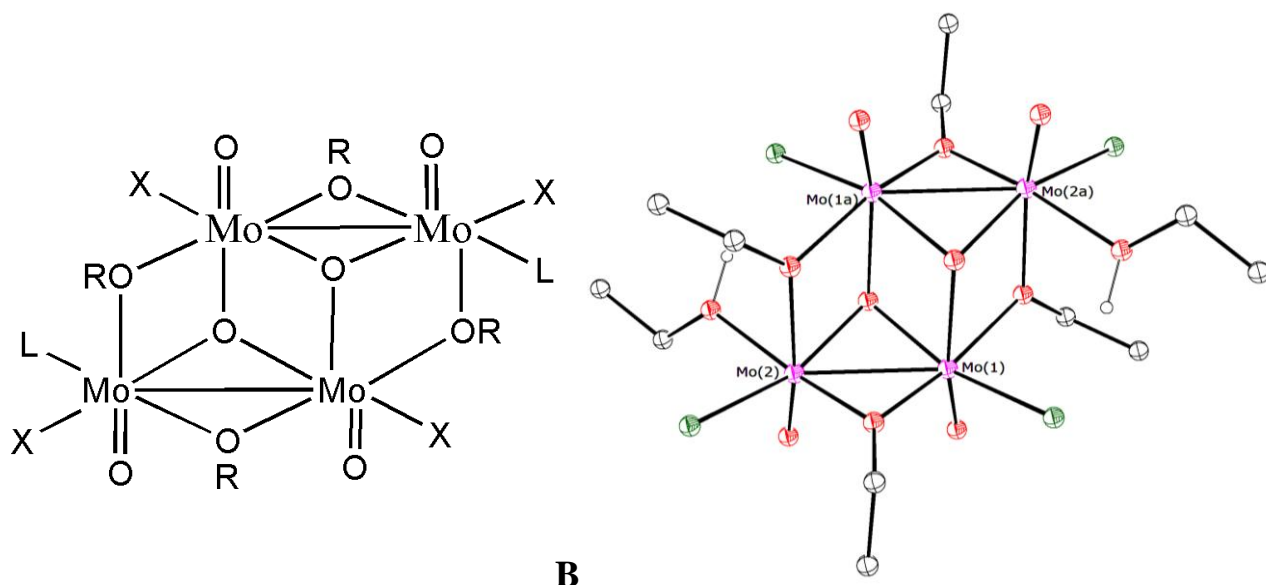


**Рисунок 1.10.** Схематичное представление  $[Mo^{VI}_4O_{10}(OR)_4X_2]^{2-}$  каркаса (слева).

Строение аниона  $[Mo^{VI}_4O_{10}(OCH_3)_6]^{2-}$  [115] (атомы водорода не показаны);

$R = Me, X = OCH_3$  [115, 116]

$R = Me, X = Cl$  [116, 117].



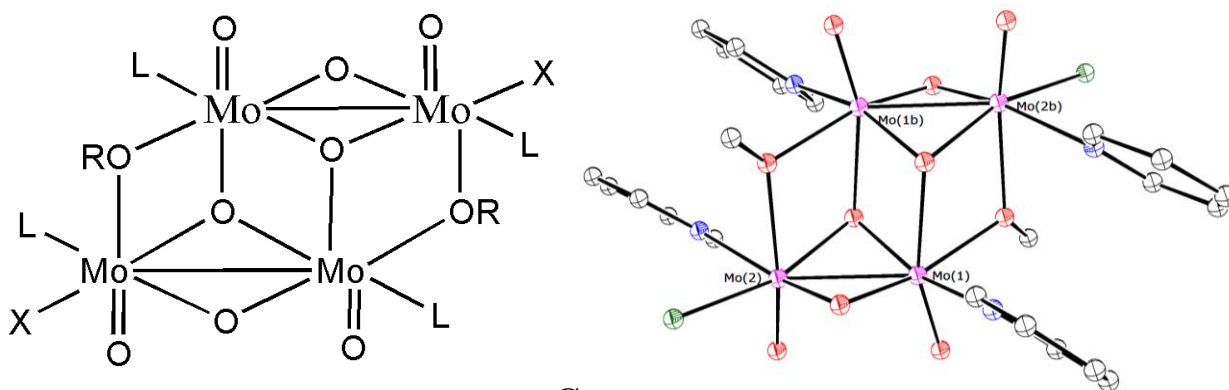
**В**

**Рисунок 1.11.** Схематичное представление  $[Mo^V_4O_6(OR)_4L_2X_4]$  каркаса (слева).  
Строение  $[Mo_4O_4Cl_4(\mu_2-OEt)_4(HOEt)_2(\mu_3-O)_2]$  (атомы водорода, за исключением гидроксильных, не показаны) [120];

$R = Pr, X = Cl, L = PrOH$  [118, 119]

$R = Et, X = Cl, L = EtOH$  [120]

$R = Et, X = Cl, L = PMe_3$  [121].



**С**

**Рисунок 1.12.** Схематичное представление  $[Mo^V_4O_8(OR)_2X_2L_4]$  каркаса (слева).  
Строение  $[Mo_4O_8(OCH_3)_2Cl_2Py_4] \cdot 2Py$  [123] (атомы водорода не показаны);

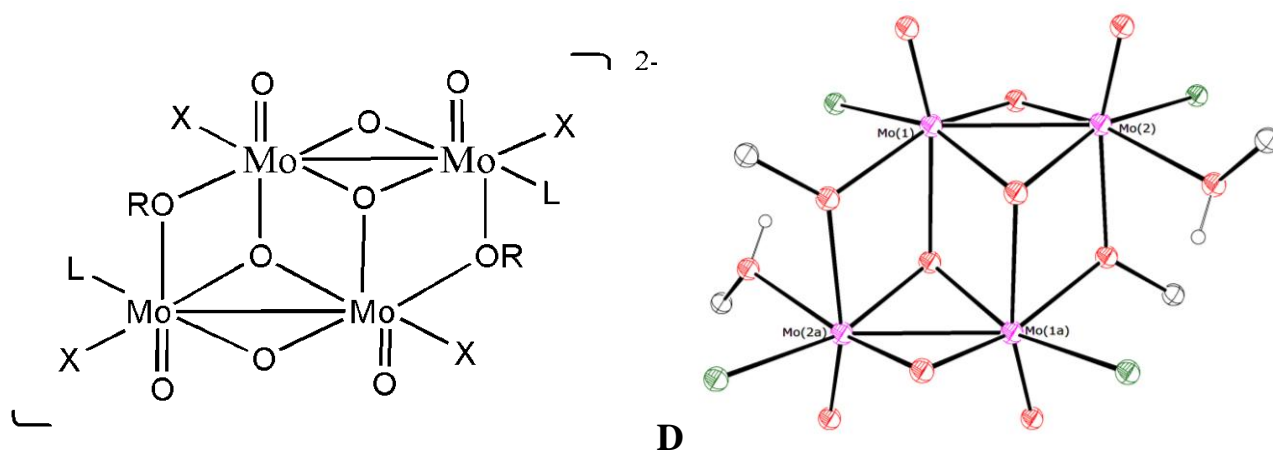
$R = Pr^i, X = OPr^i, L = \text{пиридин}$  [122]

$R = Me, X = Cl, L = \text{пиридин, 2-метилпиридин}$  [123]

$R = Me, X = OMe, L = \text{2-метилпиридин}$  [123]

$R = Et, X = Br, L = \text{пиридин}$  [124].

Тетраядерные алкоксиды молибдена (V) и (VI) являются продуктами конденсации двух димерных фрагментов, соединенных между собой посредством  $\mu_2$ - и  $\mu_3$ - оксо- и метоксо- мостиков. В литературе описано несколько способов организации биядерных фрагментов в тетрамерный комплекс [исключая комплексы типа **A**, приводимые соединения – агрегаты димеров Mo(V)–Mo(V)] (рис. 1.10-1.13).



**Рисунок 1.13.** Схематичное представление  $[Mo^V_4O_8(\mu-OR)_2L_2X_4]^{2-}$  каркаса (слева). Строение анионного фрагмента комплекса  $(PyH)_2[Mo_4O_8(OMe)_2(HOMe)_2Cl_4]$  (атомы водорода, за исключением гидроксильных, не показаны) [124];

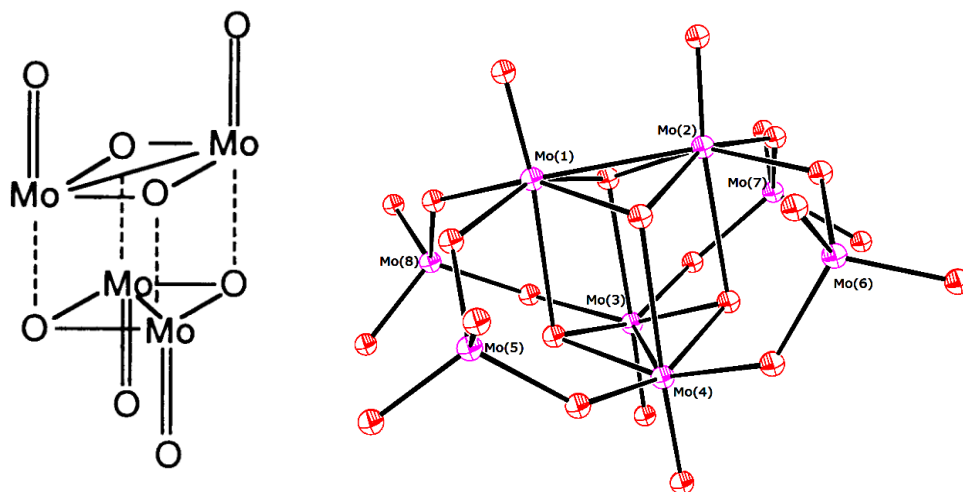
$R = Et, X = Cl, L = EtOH$  [119, 125]

$R = Me, X = Cl, L = MeOH$  [116, 124]

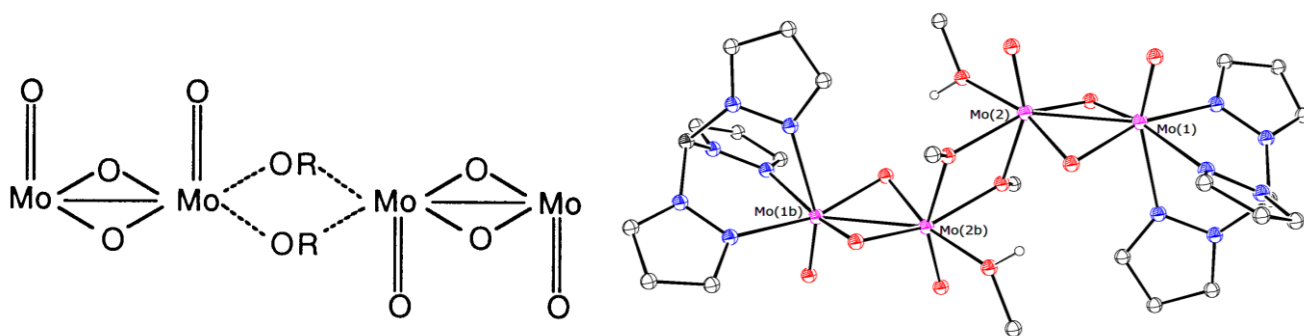
$R = Me, X = Br, L = MeOH$  [126]

$R = Et, X = Cl, L = MeOH$  [124]

$R = Et, X = Br, L = MeOH$  [124].



**Рисунок 1.14.** Схематичное представление кубанового ядра (слева). Структура аниона  $[Mo^V_4Mo^{VI}_4O_{24}]^{4-}$  [128].



**Рисунок 1.15.** Схематичное изображение линейного тетрамерного каркаса. Строение  $[Mo_4O_8(HB(pz)_3)_2(\mu_2-OCH_3)_2(CH_3OH)_2]$  (атомы водорода, за исключением гидроксильных, не показаны) [119].

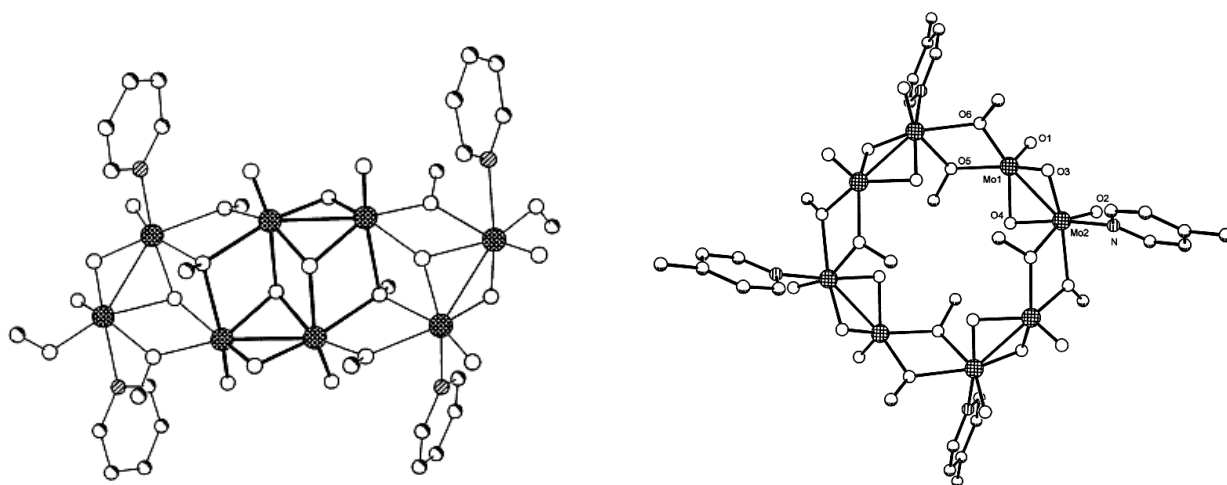
Известны также кубановые структуры (рис. 1.14), устойчивые, как правило, лишь в присутствии хелатных лигандов (в Кембриджской базе структурных данных (Cambridge Structural Database) представлена лишь одна подобная структура с монодентатными лигандами, описанная в работе [127]):  $MoO_4^{2-}$  [128],  $PR_2O_2^-$  [129],  $PO_4^{3-}$  [130],  $C_4O_4^{2-}$  [131] и др.

Примерами соединений, содержащих линейный тетрамерный остов (рис. 1.15), являются описанный выше  $[Mo_6O_{10}(OPr^i)_{12}]$  [98], комплекс состава  $[Mo_4O_8(OMe)_2(MeOH)_2(HB(pz)_3)_2]$  [132] [119], а также гетерометаллический

кластер  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OBut})_3\text{Li}(\text{THF})_2]_2 \cdot 4\text{THF}$  [133] (см. обсуждение ниже).

- **Гексамерные и октамерные комплексы**

Может наблюдаться дальнейшая агрегация димерных фрагментов в более крупные, гексаядерные –  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_6\text{py}_4]$  [123] и октаядерные [134-136] кластеры на основе приведенного выше (**B – D**) тетрамерного ядра. Интересным фактом является явление изомеризма приведенного октаядерного комплекса за счет возможности объединения димеров не в компактную, а в циклическую структуру [137] (см. рис. 1.16).



**Рисунок 1.16.** Кристаллическая структура  $[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{Py})_4]$  (слева) и  $[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{Me-Py})_4]$  (атомы водорода не показаны).

Агрегаты более крупного размера, составленные исключительно из оксо-алкоксидных  $\text{Mo(V)}\text{--}\text{Mo(V)}$  фрагментов, как правило, не образуются, устойчивые структуры более высокой ядерности формируются лишь под действием различных темплатных лигандов [138], рассмотрение этих соединений выходит за рамки данного обзора.

- **Смешанновалентные комплексы, молибденовая синь, полиоксомолибдаты**

Распространенным способом формирования полиядерных структур является агрегация разновалентных оксо-(алкокси-)фрагментов, например,



$\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$  (A) и  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  (B), через посредство оксо- и алкокси-мостиков. Наиболее простыми примерами являются комплексы  $[\text{Mo}_5\text{O}_{11}(\text{OCH}_3)_4\mu_4]$  (2A + B) [139] и  $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})_4][\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{OCH}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2A + 4B) [140] и упоминавшийся выше  $[\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{24}]^{4-}$  (2A + 4B) [55].

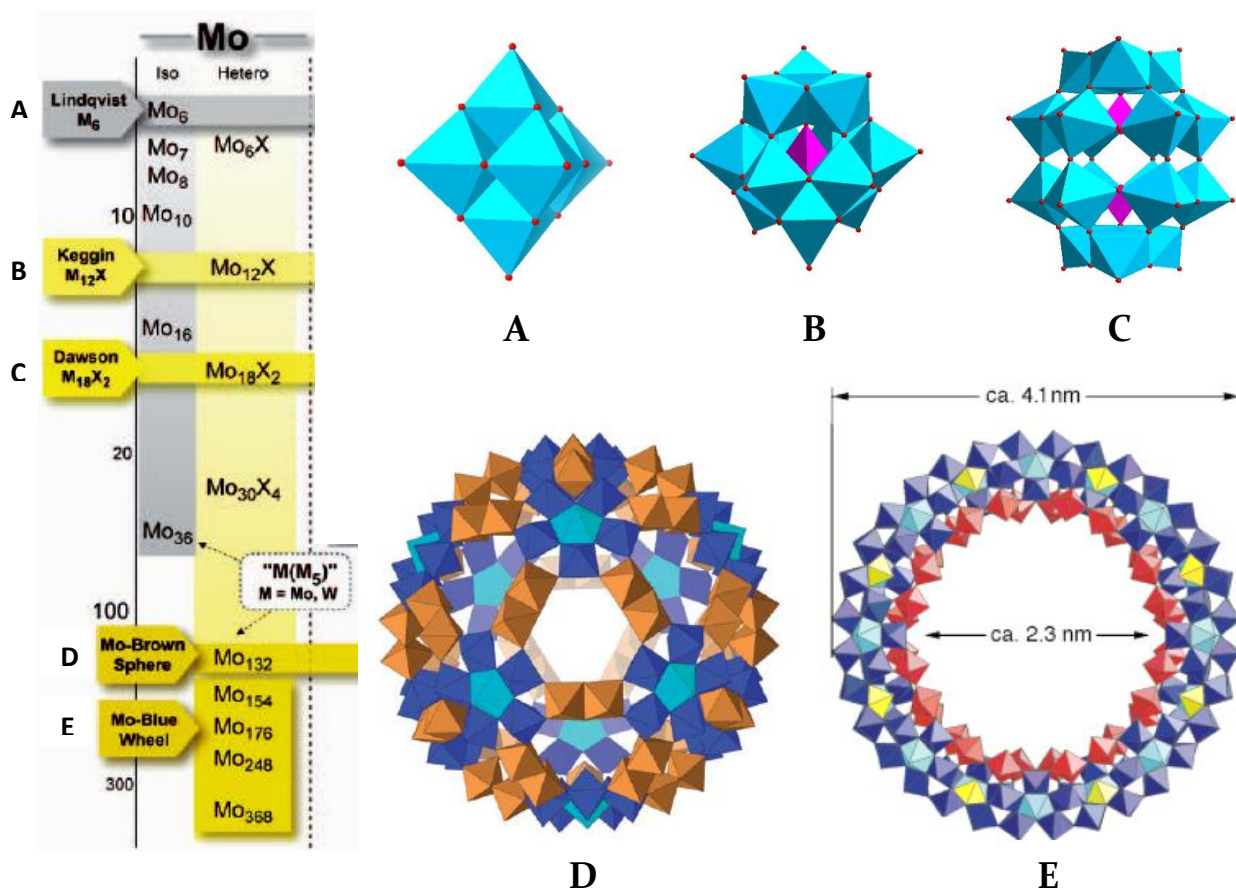
$\text{Mo}(\text{VI})$  в протонных средах склонен преимущественно к образованию оксо- (а не алкокси-) анионных гомо- и гетеро- (включающих Si, P, As, Bi, S и др.) кластеров, ядерность которых достигает сотен и объединенных в класс полиоксометаллатов (ПОМ).

Толчком к росту популярности химии ПОМ послужила публикация в 1991 г. [141] обзорной работы Поупом (Pope) и Мюллером (Müller), в которой они предсказали подобный бум. Под определение полиоксометаллатов, занимающих промежуточное место между моноядерными оксидными соединениями и объемными полимерными оксидами, попадают тысячи соединений различного размера и молекулярного строения. Тем не менее, в целом, соединения, относящиеся к данному классу, можно охарактеризовать как крупные агрегаты оксидных фрагментов  $\{\text{MO}_x\}$  (в частности,  $\{\text{MoO}_6\}$ ). Рисунок 1.17 иллюстрирует, как структуры ПОМ могут быть условно разделены на три класса.

1. **Гетерополианионы** – металл-оксидные кластеры, включающие гетероанионы, такие как  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Это самый распространенный тип ПОМ, включающий, помимо прочих, структуры Кеггина  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ , Уэллса-Доусона  $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{m-}$ .

2. **Изополианионы** построены из металл-оксидного каркаса и не содержат гетероатома. Как результат, они часто менее стабильны, чем их гетерополианионные аналоги.

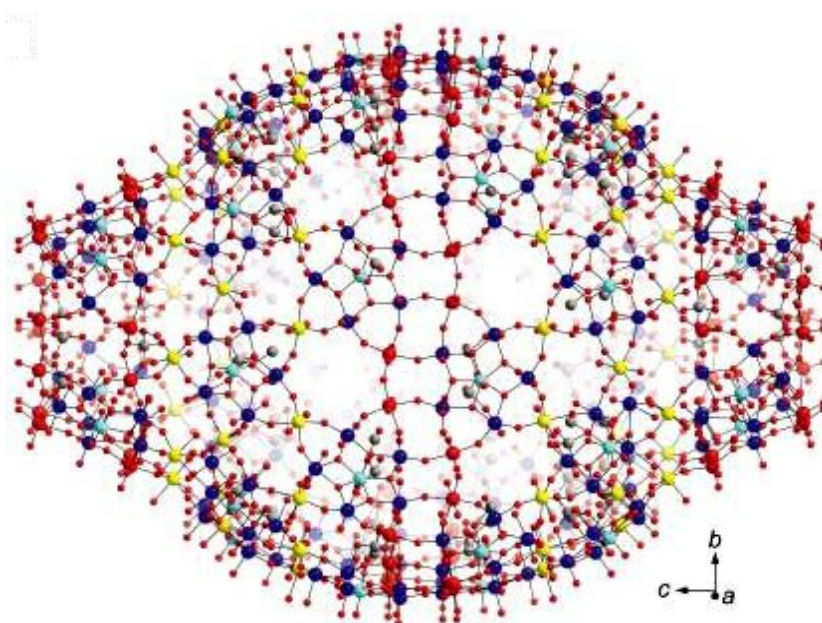
3. **Молибденовая синь**, кеплераты – частично восстановленные полиоксометаллатные кластеры.



**Рисунок 1.17.** Классификация изо- и геторополиоксомолибдатов. Полиэдрическое представление структур Линдквиста  $Mo_6O_{19}^{2-}$  (A), Кеггина  $XM_{12}O_{40}^{n-}$  (B), Доусона  $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$  (C), сферического кеплерата (Keplerate)  $[(Mo^{VI})Mo^V_5O_{21}(H_2O)_6]_{12}[Mo^V_2O_4(CH_3CO_2)]_{30}]^{42-}$  (D),  $[(MoO_3)_{176}(H_2O)_{80}H_{32}]$  (E).

Наиболее крупные смешанновалентные кластеры объединены в класс соединений под названием молибденовая синь. Соединения этого типа известны со времен открытия их Шееле в 1783 г. Строение их было неопределенным до работ Мюллера (Müller), сообщившего в 1995 г. об установлении структуры кластера  $\{Mo_{154}\}$ , кристаллизующегося из раствора молибденовой сини и имеющего топологию кольца [142]. Изменение pH, увеличение количества восстановителя и добавление хелатного ацетата позволило выделить сферический кластер  $\{Mo_{132}\}$ , названный авторами кеплератом – в честь Иоганна Кеплера – проводшими параллели между высокосимметричной структурой кластера (внутри сферической “оболочки” комплекса из 132 терминальных атомов кислорода можно выделить икосаэдр, вершины которого определяются положением

центрального атома молибдена внутри  $\{(Mo)/Mo_5\}$  пятиугольника, что сообщает комплексу икосаэдрическую симметрию) и представлениями Кеплера о соотношении размеров планетарных орбит [143]. Теми же авторами были выделены и охарактеризованы и более крупные комплексы:  $[(MoO_3)_{176}(H_2O)_{80}H_{32}]$  [144],  $[\{Mo^{VI}_2O_5(H_2O)_2\}_{16}\{Mo^{V/VI}_8O_{26}(\mu_3-O)_2H(H_2O)_3Mo^{V/VI}\}_{16}\{Mo^{V/VI}_{36}O_{96}(H_2O)_{24}\}_2]^{16-}$  [145], представляющий собой кластер  $\{Mo_{176}\}$ , “покрытый” с противоположных сторон двумя фрагментами  $\{Mo_{36}\}$  и крупнейший на сегодняшний день “молекулярный контейнер” из 368 атомов металла [146] (рис. 1.18).



**Рисунок 1.18.** Кристаллическая структура  $Na_{48}[H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}] \cdot ca. 1000H_2O$  [146].

### 1.2.2.1.2. Строение оксо-алкоксидов низковалентного молибдена

- **Мономерные комплексы**

Моноядерные структуры не типичны для алкоксидов в целом и, в особенности, для алкоксидов низковалентных металлов. Такие структуры устойчивы лишь в случае стерически затрудненных алкоксидных лигандов либо за счет блокирования координационных мест другими донорными молекулами, как в случаях  $[Mo(OSiMe_3)_4(HNMe_2)_2]$  [147],  $[Mo(OBu^t)_4(NNCPh_2)]$  [148],

$[\text{Mo}(\text{OBu}^t)_2(\text{CO})_2(\text{py})_2]$  [149].

- **Биядерные комплексы**

Химия такого рода соединений подробно описана в работах Чисхолма. Характерны димерные соединения двух типов: содержащие и не содержащие мостиковые лиганды. К первым относится ряд соединений Mo(IV), например,  $[\text{Mo}_2(\text{OPr}^i)_8]$  [150]. Более же распространены и всесторонне изучены уникальные соединения типа  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6]$ , диамагнитные, содержащие тройную связь металл-металл и не имеющие мостиковых лигандов. Исследование структуры  $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_6]$  показало, что  $\{\text{Mo}_2\text{O}_6\}$  фрагмент имеет аналогичную этану геометрию с приблизительно  $D_{3d}$  симметрией [151]. С менее стерически затрудненными группами (OMe, OEt) образуются полимерные (для OMe) либо олигомерные (для OEt) (что, впрочем, не подтверждено рентгеноструктурными исследованиями) соединения состава  $[\text{Mo}(\text{OR})_3]_n$  [151], в то время как использование более объемных лигандов ( $\text{OPr}^i$ ,  $\text{OBu}^t$ ,  $\text{OSiMe}_3$ ,  $\text{OSiEt}_3$ ) приводит к образованию биядерных Mo≡Mo соединений  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6]$  [147].

Соединения типа  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6]$  образуют аддукты  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6\text{L}_2]$  с различными основаниями Льюиса ( $\text{L} = \text{NH}_3$ ,  $\text{MeNH}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NH}$ ,  $\text{Me}_3\text{N}$ ,  $\text{Me}_2\text{PhP}$ ), а также проявляют активность в реакциях взаимодействия с различными малыми молекулами. Так, наблюдается обратимое внедрение  $\text{CO}_2$  по связи Mo–O, приводящее к образованию мостиковых  $\text{O}_2\text{COR}$  групп в соединении  $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{COBu}^t)_2(\text{OBu}^t)_4]$  [152]. Устойчивыми продуктами реакции  $[\text{Mo}_2(\text{OBu}^t)_6]$  с CO являются  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  и  $[\text{Mo}_2(\text{OBu}^t)_4]$ , кроме того, был выделен и охарактеризован нестабильный интермедиат – биядерный алкокси-карбонильный комплекс  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-OBu}^t)_2(\mu\text{-CO})(\text{OBu}^t)_4]$  [153, 154], содержащий двойную связь Mo=Mo. Добавление алкинов  $\text{R}'\text{C}_2\text{R}''$  к  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6]$  ( $\text{R} = \text{Pr}^i$ ,  $\text{Bu}^t$ ,  $\text{CH}_2\text{Bu}^t$ ) в присутствии пиридина приводит к образованию структур с алкиновым и алкоксидными мостами  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-R}'\text{C}_2\text{R}'')(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_4(\text{py})_2]$  [155]. Интересно, что при добавлении избытка  $\text{C}_2\text{H}_2$  к  $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_6]$  протекает реакция сочетания двух ацетиленовых фрагментов, и наблюдается образование  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_4)(\mu\text{-$

$\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_2(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_5(\text{py})_2]$ . Реакционноспособны данные соединения также и в отношении связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

Интересна реакция соединений  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6]$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Bu}^t, \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ) с  $\text{ZnMe}_2$ , приводящая к получению гетерометаллических кластеров, содержащих мостиковые  $\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3-$  лиганды, в которых наблюдаются агостические взаимодействия между мостиковой метильной группой и одним из атомов молибдена [156].

Добавление  $\text{KOR}$  к соединениям типа  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6]$  приводит, в зависимости от соотношения  $\text{KOR}/\{\text{Mo}_2\}$ , к образованию моно- и дианионных соединений, сохраняющих тройную связь  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  и содержащих в качестве противоиона сольватированный  $\text{K}^+$  [157].

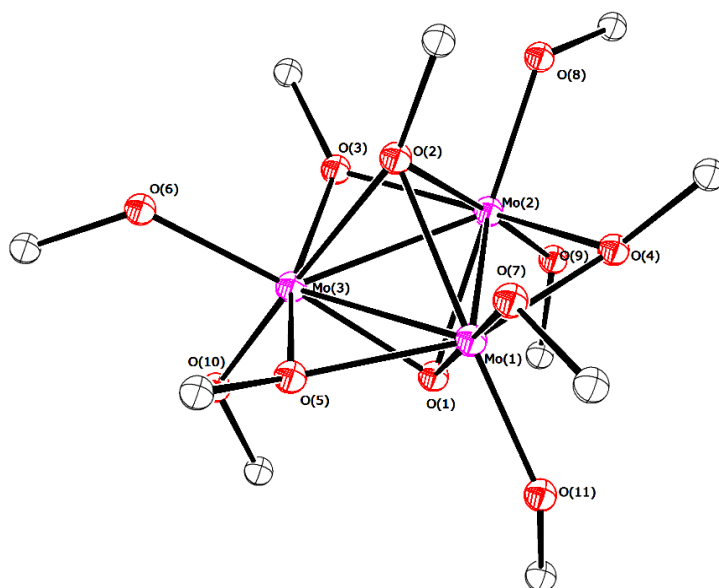
Известны также молибденовые алкоксиды с кратностью связи металл-металл, равной четырем:  $[\text{Mo}_2(\text{OPr}^i)_4(\text{py})_4]$ ,  $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_4(\text{PMe}_3)_4]$ ,  $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_4(\text{Me}_2\text{NH})_4]$ ,  $[\text{Mo}_2(\text{OPr}^i)_4(\text{PriOH})_4]$  ( $[\text{Mo}_2(\text{OR})_4\text{L}_4]$ ). Такого рода соединения, как и  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  аналоги, не имеют мостиковых лигандов,  $\text{OR}$  и  $\text{L}$  лиганды находятся в транс-положении, и комплекс в целом имеет заслоненную конформацию [158].

Интересен факт образования димерных комплексов с несимметричным лигандным окружением, что может приводить к различной формальной степени окисления атомов молибдена, как, например, в  $[(\text{Pr}^i\text{O})_4\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{dmpe})_2]$  ( $\text{Mo(IV)-Mo(0)}$ ) [159].

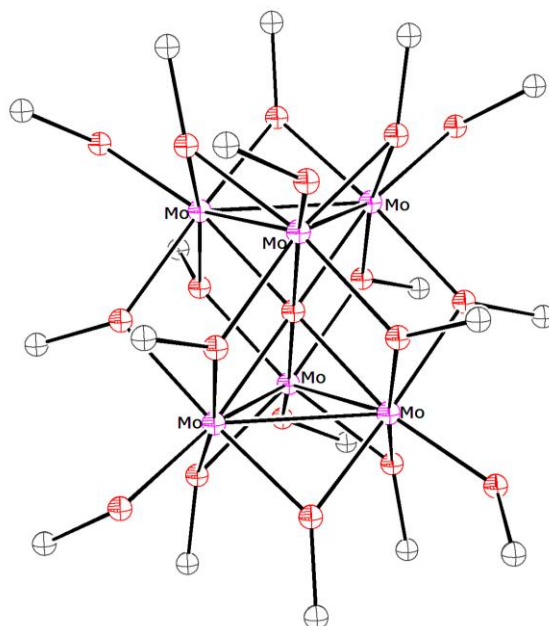
#### • Трехядерные комплексы

Для молибдена в степени окисления от +3 до  $< +5$  характерна треугольная организация комплексов (в случае алкоксидов такие структуры, впрочем, сравнительно редки). Такие соединения построены из трех  $\{\text{MoO}_n\}$  октаэдров, имеющих общие грани.

Известно 2 структурно охарактеризованных треугольных оксо-алкоксидных комплекса молибдена, имеющих общую формулу  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OR})(\mu_2\text{-OR})_3(\text{OR})_6]$  ( $\text{R} = \text{Pr}^i, \text{CH}_2\text{Bu}^t$  [160, 161]). Степень окисления металла +4, молибден находится в сильно искаженном октаэдрическом окружении, октаэдры объединены попарно через общую грань, представленную группами  $\mu_3\text{-O}$ ,  $\mu_3\text{-OR}$ ,  $\mu_2\text{-OR}$  (рис. 1.19).



**Рисунок 1.19.** Схематичное представление  $Mo_3O_{11}$  скелета в комплексах  $[Mo_3(\mu_3-O)(\mu_3-OR)(\mu_2-OR)_3(OR)_6]$ .



**Рисунок 1.20.** Молекулярное строение  $[Mo_6O(OEt)_{18}]$  [162] (метильные группы  $OEt$  лигандов и атомы водорода не показаны).

Интересным представителем данного класса соединений является комплекс  $[Mo_6O(OEt)_{18}]$ , образующийся при контролируемом гидролизе  $[Mo(OEt)_3]_4$ , сопровождающимся частичным окислением молибдена [162]. Кластер построен из двух металло-треугольников, объединенных через  $\mu_6$  кислородный атом (рис. 1.20).

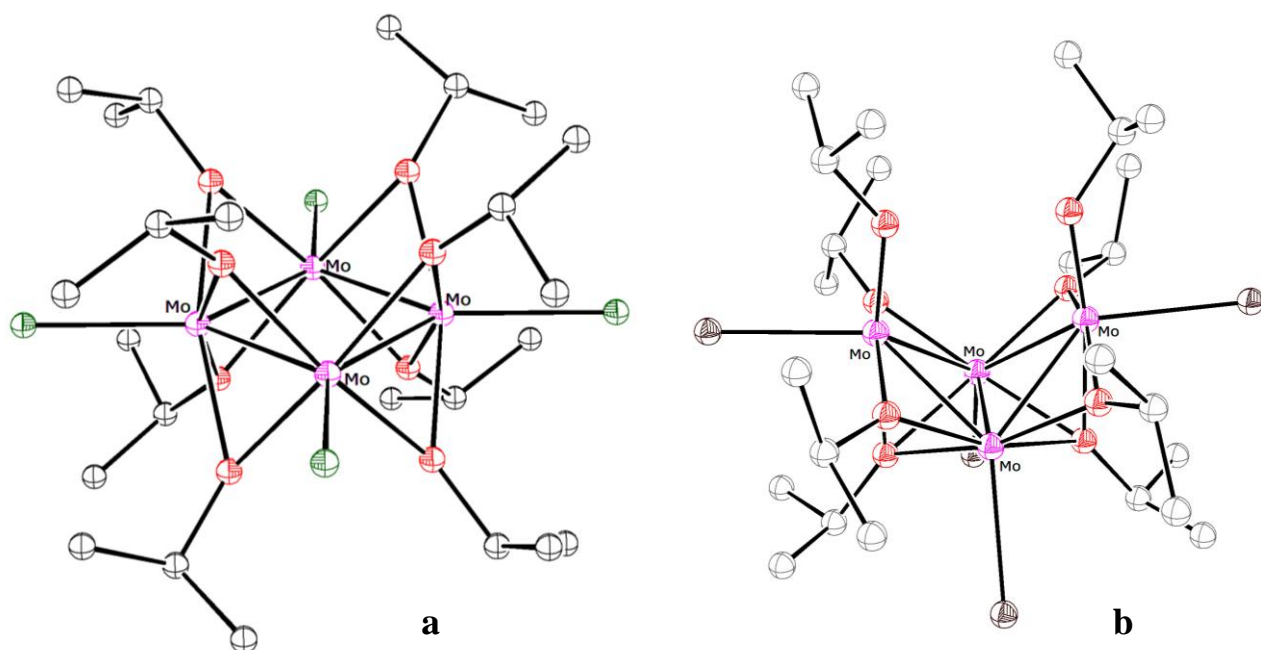
- **Тетраядерные комплексы**

Образование тетрамеров – наиболее распространенный способ сборки алкоксидных комплексов молибдена в низкой степени окисления в кластер. Возможны следующие способы организации тетраядерных фрагментов в оксо-соединениях молибдена:

- “бабочки” (их можно представить либо как открытый тетраэдр (одна из связей М-М отсутствует), либо как два треугольника, лежащие в разных плоскостях, имеющие общую грань)
- плоские циклические структуры, в которых атомы металла соединены М-М связями и мостиковыми группами
- кубановые молекулы  $[M_4(\mu_3-O)_4]$  (тетраэдр, каждая  $M_3$  грань которого имеет  $\mu_3-O$  группу)

Кубановые структуры характерны, как правило, для соединений нульвалентного молибдена, например, для карбонильных комплексов. Несмотря на то, что комплексы данного типа, содержащие гидроксо-лиганды ( $[Mo_4(OH)_4CO_{12}]^{4-}$ ), известны [163, 164], аналогичных алкоксидных производных получено не было (известны лишь биядерные (в случае объемных заместителей) и трехядерный (для OMe заместителей) [165] алкокси-карбонилы Mo(0)).

По реакции  $[Mo_2(OPr^i)_6]$  с  $Me_3SiCl$  или  $MeCOCl$  было получено соединение  $[Mo_4Cl_4(OPr^i)_8]$  [166], имеющее плоскочватратную организацию атомов и ось симметрии  $C_4$ , являющееся единственным молибденовым алкоксидным кластером, имеющим подобную геометрию. Комплекс содержит 4 терминальных хлоридных лиганда и 8  $\mu_2$ -мостиковых изопропильных, 4 из которых лежат над плоскостью связей и 4 – под плоскостью. Крайне любопытен тот факт, что аналогичная реакция с бромлирующими агентами приводит к получению соединения с той же брутто-формулой –  $[Mo_4Br_4(OPr^i)_8]$ , содержащему, однако,  $M_4$  кластер в виде бабочки [166] (такая форма кластера наиболее характерна для четырехядерных алкоксидных кластеров Mo) (рис. 1.21).



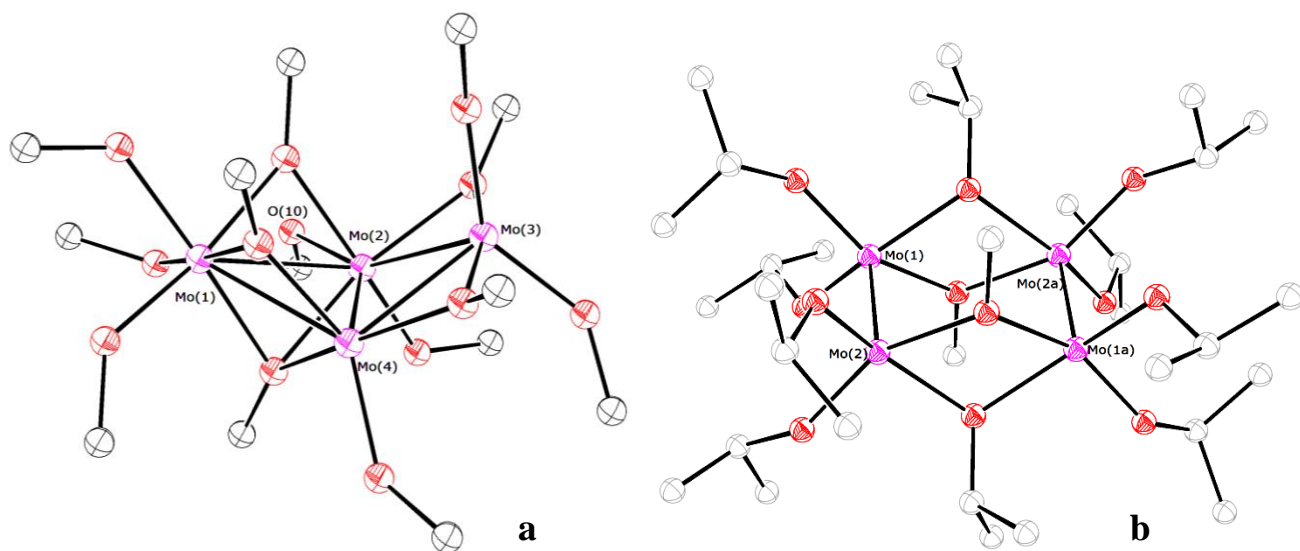
**Рисунок 1.21.** Молекулярное строение комплексов  $[Mo_4Cl_4(OPr^i)_8]$  (a) и  $[Mo_4Br_4(OPr^i)_8]$  (b) (атомы водорода не показаны) [166].

Аналогичное устройство имеет и комплекс  $[Mo_4Br_3(OPr^i)_9]$ , в котором один из осевых бромидных лигандов замещен на алкоксид [167]. Роднит два типа комплексов (кластер-“бабочку” и планарный) тот факт, что оба можно рассматривать как фрагменты известного шестиядерного кластера  $[M_6(\mu_3-X)_8L_6]$  [168].

Для  $Mo_4$  кластеров-“бабочек” характерно также асимметричное расположение алкокси-групп, примером является соединение  $[Mo_4(OCH_2-c-Bu)_{12}(HOCH_2-c-Bu)]$  [169] (рис. 1.22a). Несимметричное расположение лигандов подразумевает также, по-видимому, и неравномерное распределение зарядов внутри кластера.

В отличие от димеров вольфрама (см. ниже), димеризация  $Mo \equiv Mo$  соединений протекает лишь в случае первичных алкоксидов. В попытке изучить природу процесса димеризации была исследована реакция  $[Mo_2(OPr^i)_6]$  и  $MeOH$  [170]. Продукт этой реакции состава  $[Mo_2(OPr^i)_4(\mu-OMe)(\mu-OPr^i)]_2$  (рис. 1.22b) является продуктом димеризации исходных димерных соединений.



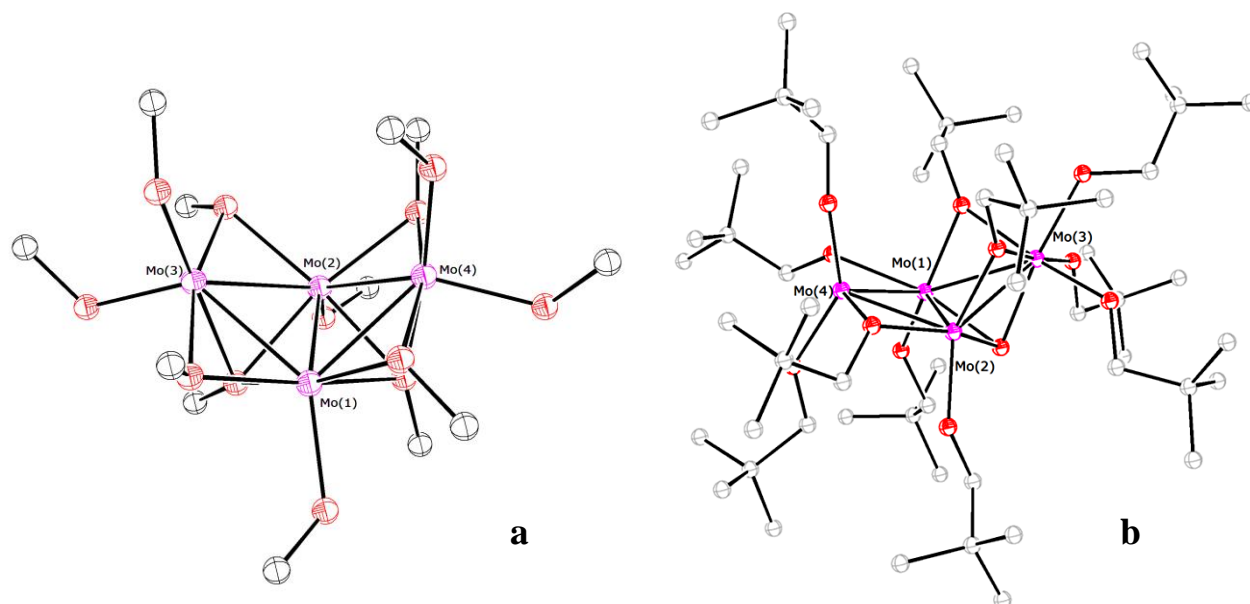


**Рисунок 1.22.** (a) Молекулярное строение  $[Mo_4(OCH_2-c-Bu)_{12}(HOCH_2-c-Bu)]$  [169]. Циклобутильные кольца и атомы водорода опущены; показан O10 атом спиртовой группы. (b) Молекулярное строение  $[Mo_2(OPr^i)_4(\mu-OMe)(\mu-OPr^i)_2]$  [170]. Атомы водорода опущены.

Реакция  $[Mo_2(OR)_6]$  с гидридами приводит к образованию кластерного аниона  $[Mo_4(\mu_4-H)(OR)_{12}]^-$  (рис. 1.23а), вероятно за счет ассоциации  $[Mo_2(OR)_6]$  с промежуточно образующейся нуклеофильной частицей  $[Mo_2(H)(OR)_6]$  [171]. Еще один гидридный  $\{Mo_4\}$  кластер,  $[Mo_4(H)_3(OBu^t)_7(HNMe_2)]$ , был получен в реакции последовательного алкоголиза и гидрирования  $[1,2-Mo_2(p-tolyl)_2(NMe_2)_4]$  [172]. Гидридные атомы в нем занимают два  $\mu_2$  и одно  $\mu_3$  мостиковое положение в одном из двух треугольников, средняя степень окисления металла +2.5.

Чисхолмом был описан еще один подход к модификации димерных молибденовых  $[Mo_2(OR)_6]$  комплексов – реакция их с щелочными агентами. Так, реакция  $[Mo_2(OCH_2Bu^t)_6]$  с алкоголятом калия в присутствии краун-эфира приводит, в зависимости от соотношения  $OR^-/Mo$ , к образованию моноанионного соединения с мостиковым алкоксидом и противоионом  $K^+(\text{crown})$  либо к дианионному комплексу, который при замене крауна на пиридин кристаллизуется в виде нейтрального K-Mo комплекса [157] (см. также обсуждение ниже). При замене алкоголята на гидроксид по аналогичной реакции образуется

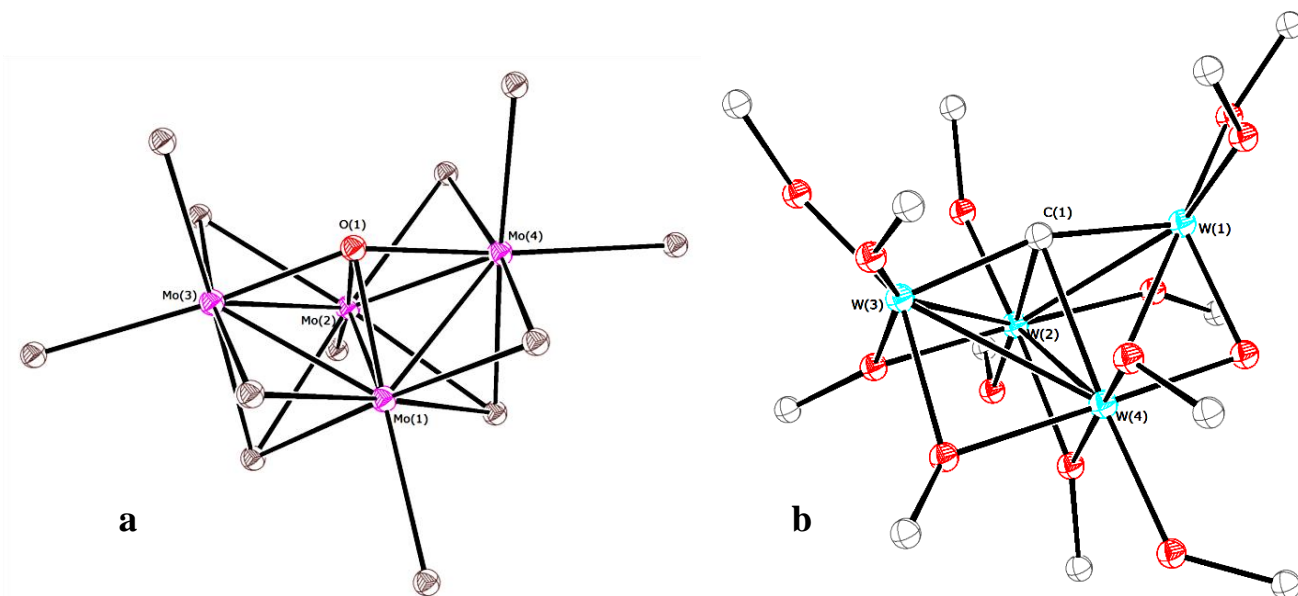
несимметричный Mo<sub>4</sub> кластер состава [K(18-crown-6)<sub>2</sub>][Mo<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(OCH<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup>)<sub>11</sub>] [173] (рис. 1.23b).



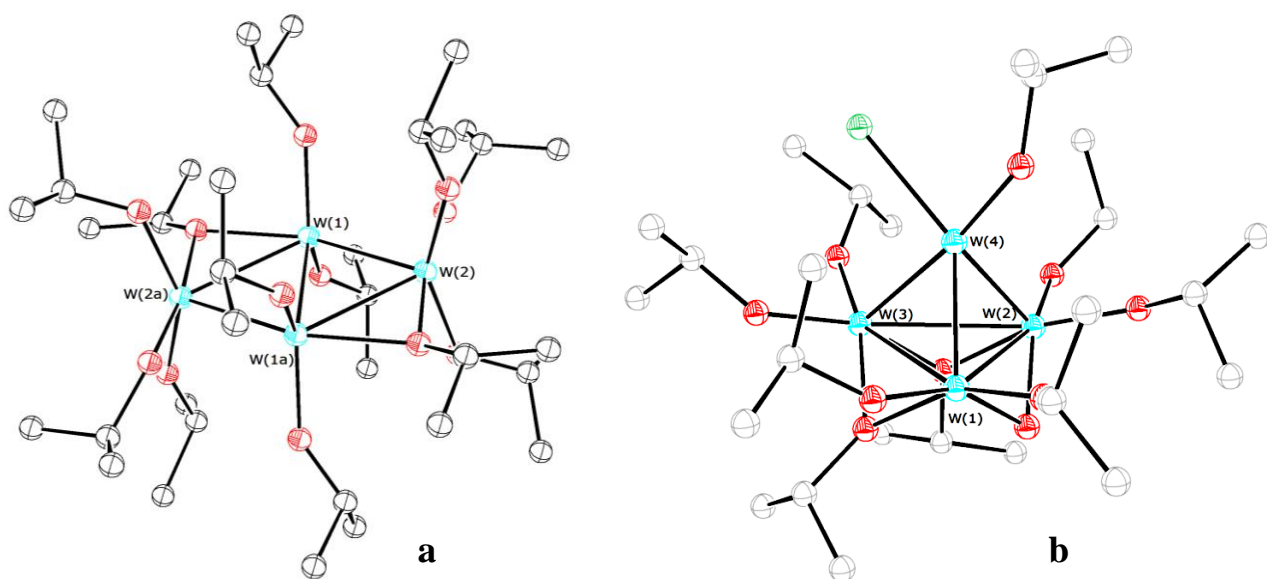
**Рисунок 1.23.** (a) Молекулярная структура аниона [Mo<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-H)(OCH<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup>)<sub>12</sub>]<sup>-</sup> в молекуле [K(crown)·2THF][Mo<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-H)(OCH<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup>)<sub>12</sub>] [171]. Трет-бутильные заместители OCH<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup>, и μ<sub>4</sub>- гидридный атом не показаны. (b) Молекулярное строение анионной части комплекса [K(18-crown-6)<sub>2</sub>][Mo<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(OCH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>11</sub>] [173] (атомы водорода не показаны).

Появление оксо-группы в {Mo<sub>4</sub>} кластерах наблюдается также в результате реакции MoVr<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O с избытком уксусной кислоты и ее ангидрида. В этом случае атом кислорода занимает положение μ<sub>4</sub>-мостика в соединении [N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Mo<sub>4</sub>OBr<sub>12</sub>] [174] (рис. 1.24a). Аналогичное μ<sub>4</sub> положение занимает атом углерода в серии карбидных кластеров {W<sub>4</sub>}, получаемых в том числе и по реакции разрыва связи C≡O [175] (рис. 1.24b).

В случае димерного комплекса вольфрама [W<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>6</sub>] может наблюдаться обратимая реакция димеризации, приводящая к получению плоского ромбического кластера [W<sub>4</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>12</sub>] [176] (рис. 1.25a) (димеризация Mo≡Mo соединений протекает лишь в случае первичных алкоксидов (см. выше)).



**Рисунок 1.24.** Структура анионного фрагмента в  $[N(C_4H_9)_4]_2[Mo_4OBr_{12}]$  [174] (a) и скелета комплекса  $[W_4(\mu_4-C)(O)(O-i-Pr)_{12}]$  [175] (b).

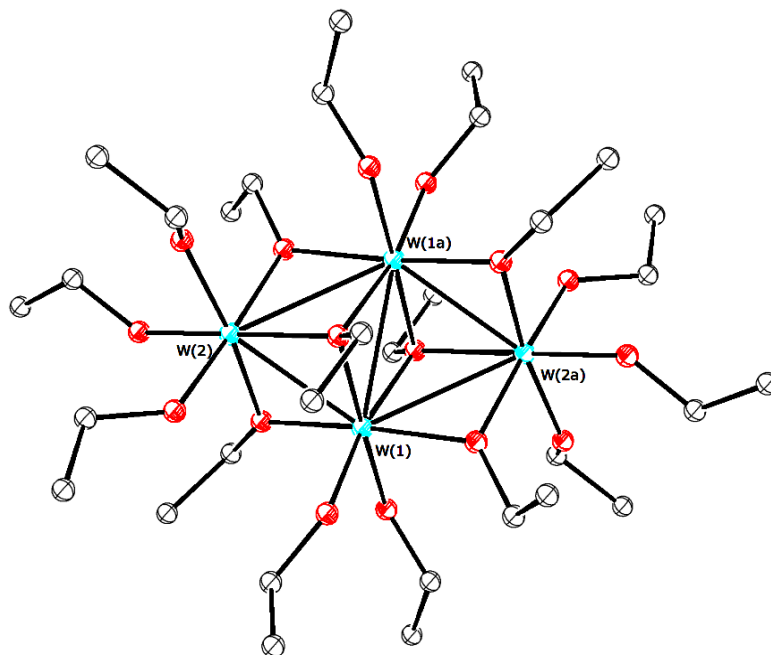


**Рисунок 1.25.** Молекулярное строение комплексов  $[W_4(OPr^i)_{12}]$  [176] (a) и  $[W_4(\mu_2-O)Cl(OPr^i)_9(Et_2O)]$  [177] (b). (Атомы водорода не показаны).

Интересный 12-электронный  $W_4$  тетраэдрический кластер  $[W_4(\mu_2-O)(Cl)(OPr^i)_9]$  был получен как побочный продукт в синтезе гидридного соединения  $[W_4(H)_2(OPr^i)_{14}]$  [177].  $\{W_4\}$  остов в нем можно рассматривать как треугольник  $[W_3(\mu_2-OPr^i)(\mu_2-O)(OPr^i)_6]$ , дополненный  $\{WClOPr^i\}$  фрагментом (рис. 1.23b).

Для вольфрама известны также четырехядерные кластеры, содержащие

металл в степени окисления +4:  $[W_4(OMe)_{16}]$  [178],  $[W_4(OEt)_{16}]$  [179],  $[W_4(OPr^i)_{16}]$  [180] (рис. 1.26), которые можно рассматривать как продукты димеризации W=W димерных соединений. Эти комплексы образуются по реакции окисления  $[W_2(NMe)_6]$  соответствующим спиртом, возможно, через образование гидридных соединений, аналогичных  $[W_2(\mu-H)(OR)_7]_2$  [181].

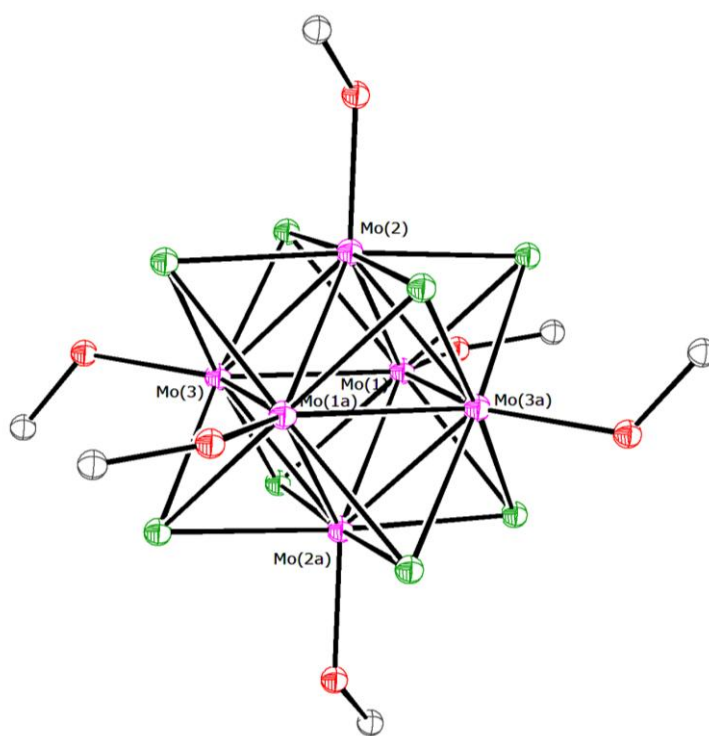


**Рисунок 1.26.** Молекулярное строение центросимметричной молекулы  $[W_4(OEt)_{16}]$  [179] (атомы водорода не показаны).

- **Гексаядерные комплексы**

Образование шестиядерных кластеров характерно для Mo(II). Известные гексаядерные алкоксидные комплексы (см., например, рис. 1.27) являются производными  $[Mo_6Cl_{12}]$  соединения и образуются по реакции метанолиза последнего в жестких условиях в присутствии  $NaOCH_3$  [91, 92] (см. обсуждение выше).

Несмотря на низкую степень окисления металла, кластер  $[Mo_6Cl_{12}]$  является устойчивым. Реакция с  $HCl$  приводит к образованию анионного производного  $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ , используемого в металлоорганическом синтезе в качестве стабильного аниона, сообщающего соединению кристаллизуемость [182, 183].



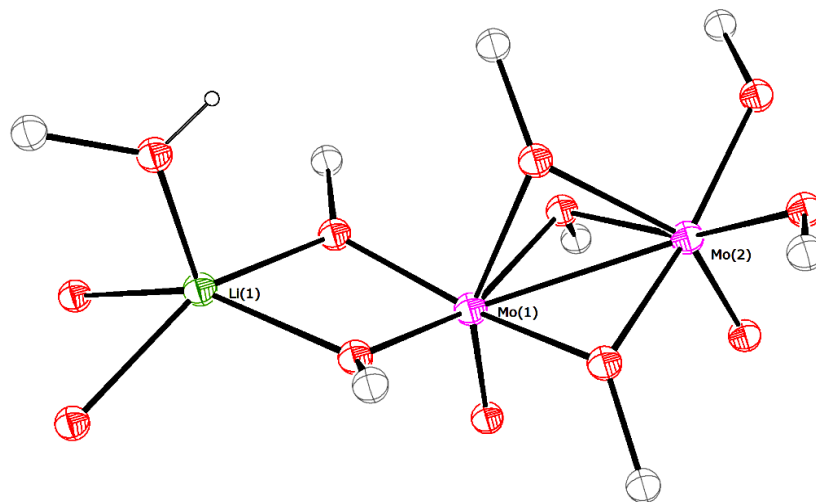
**Рисунок 1.27.** *Строение аниона  $[Mo_6Cl_8(OCH_3)_6]^{2-}$  [92] (атомы водорода не показаны).*

### **1.2.2.2. Строение оксо-алкоксидов Mo с гетерометаллами Li, Na, K, Mg, Ti**

Отправной точкой в развитии химии гетерометаллических алкоксидных соединений считается открытие Меервейном (Meerwein) и Берсином (Bersin) в 1929 г. реакции образования соединений состава  $M'M''(OR)_n$ , получавшихся при титровании кислых алкоксидных производных металлов основными алкоксидами щелочных металлов в нейтральном растворителе [184]. С тех пор число структурно охарактеризованных соединений данного класса различного строения значительно выросло, было найдено множество подходов к их синтезу и найдены области их применения и описаны перспективы потенциального приложения. Одним из наиболее актуальных приложений гетерометаллических алкоксидов является их использование в качестве прекурсоров для получения полиметаллических пленок с определенным соотношением металлов методами MOCVD и золь-гель синтеза [72, 185-187]. Наше внимание к биметаллическим алкоксидам молибдена с магнием (а также титаном) обусловлено тем, что они

являются истинными катализаторами восстановления азота до аммиака и гидразина в т.н. протонных азотфиксирующих системах, разработанных А.Е. Шиловым и сотр. [188]. Объектами настоящего исследования являлись также оксо-алкоксидные комплексы молибдена с гетерометаллами первой группы, в связи с этим интересно рассмотрение имеющейся структурной информации, касающейся такого рода соединений.

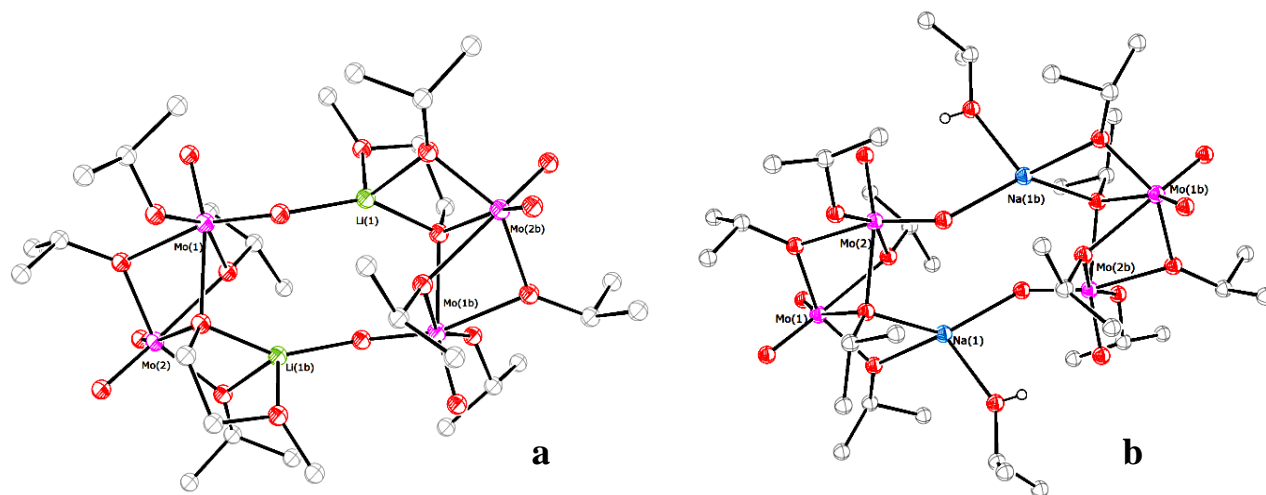
Li-Mo оксо-алкоксиды известны лишь для молибдена в высокой степени окисления: +5, +6. Два соединения были получены и охарактеризованы Кесслером и сотр., изучавшими реакцию электрохимического окисления молибдена в различных спиртах [77]. Авторами было показано, что реакция анодного окисления молибдена в присутствии LiCl приводит к получению смеси молибденсодержащих комплексов:  $[\text{MoO}(\text{OMe})_4]$  (выход 71%) и  $[\text{LiMo}_2\text{O}_2(\text{OMe})_7(\text{MeOH})]$  (17%). Последнее соединение представляет собой полимерную цепочечную структуру с чередующимися  $[(\text{OCH}_3)_2\text{Mo}(\mu_2\text{-OCH}_3)\text{Mo}(\text{OCH}_3)_2]^-$  и  $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$  фрагментами (рис. 1.28).



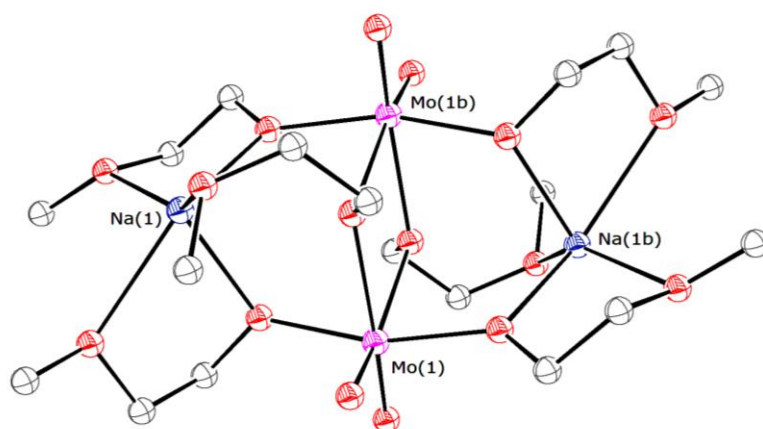
**Рисунок 1.28.** Молекулярное строение  $[\text{LiMo}_2\text{O}_2(\text{OMe})_7(\text{MeOH})]$  (атомы водорода, за исключением гидроксильных, не показаны) [77].

Аналогичная реакция в этаноле приводит к иному результату – наблюдается образование продуктов, содержащих молибден лишь в высшей степени окисления:  $[\text{MoO}(\text{OEt})_4]$  и  $[\text{LiMo}_2\text{O}_4(\text{OEt})_5(\text{EtOH})]$ . Закристаллизовать последнее

соединение не удалось, однако был получен и охарактеризован продукт его последовательных реакций с  $\text{Pr}^i\text{OH}$  и  $\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{OH}$  –  $[\text{LiMo}_2\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$ . Аналогичное соединение, в котором бидентатный  $\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{O}^-$  лиганд заменен на  $\text{Pr}^i\text{OH}$  и  $\text{Pr}^i\text{O}^-$ , описан теми же авторами [189] (рис 1.29).



**Рисунок 1.29.** Молекулярное строение димеров  $[\text{LiMo}_2\text{O}_4(\text{OPr}^i)_4(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})]$  [77] (a) и  $[\text{NaMo}_2\text{O}_4(\text{OPr}^i)_5(\text{Pr}^i\text{OH})]$  [189] (b) (атомы водорода, за исключением OH групп, не показаны).

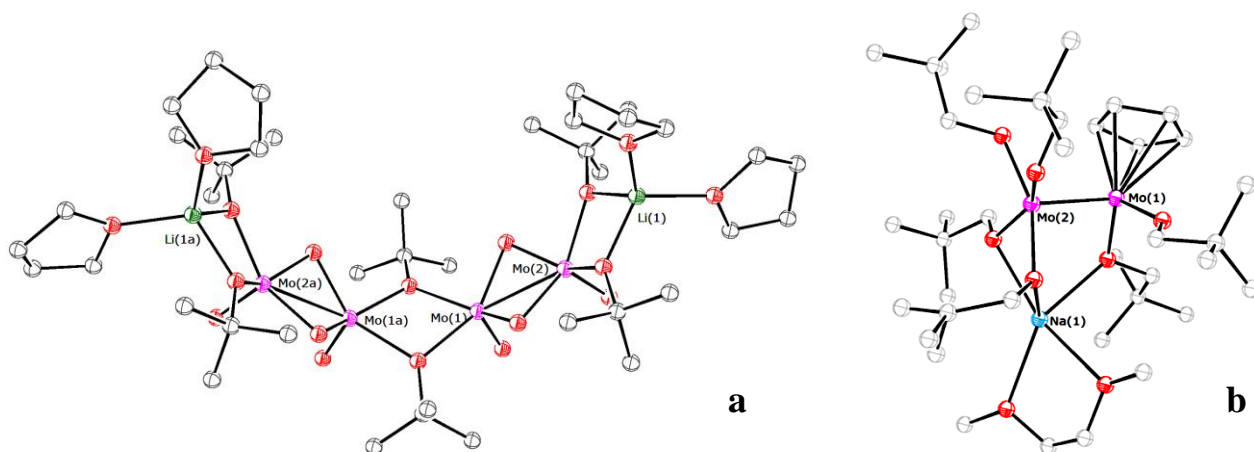


**Рисунок 1.30.** Димерный фрагмент бесконечной цепи в структуре  $[\text{NaMoO}_2(\text{OR})_3]_2$  [107] (атомы водорода не показаны).

По реакции взаимодействия алкоксидов молибдена и натрия ( $\text{MoO}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})$  и  $\text{NaOC}_2\text{H}_4\text{OMe}$ ) был получен биметаллический комплекс

$[\text{NaMo}_2\text{O}_2(\text{OR})_3]$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OMe}$ ), в котором метоксиэтоксидный заместитель действует как тридентатный лиганд, связывающий два или три металлоцентра [107] (рис. 1.30).

Соединение состава  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OBu}^t)_3\text{Li}(\text{THF})_2]_2 \cdot 4\text{THF}$  (рис. 1.31a) было получено в результате реакции  $\text{Li}(\text{OBu}^t)$  с продуктом окисления  $[\text{Mo}_2(\text{OBu}^t)_6]$  трет-бутилгидропероксидом,  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  (на основании совокупности аналитических данных предположено, что это соединение состава  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OBu}^t)_2]_n$ ) [133].

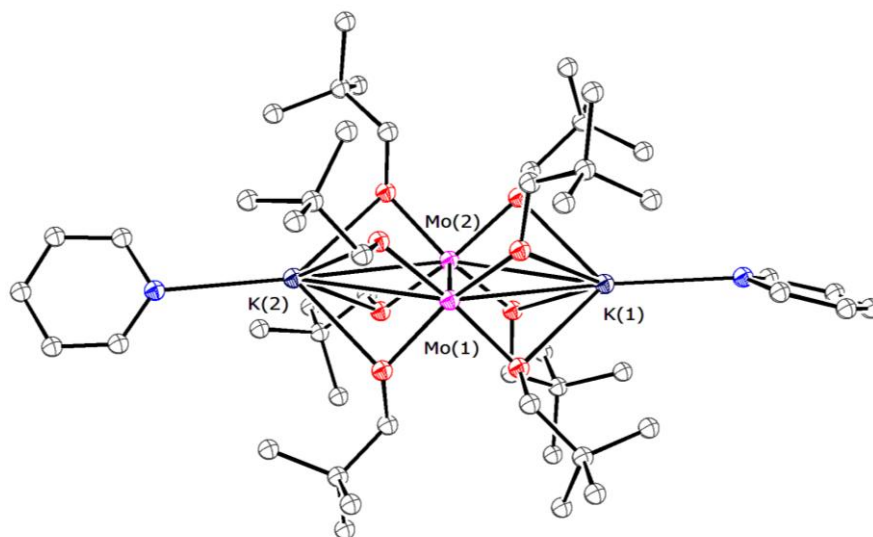


**Рисунок 1.31.** Молекулярное строение  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OBu}^t)_3\text{Li}(\text{THF})_2]_2$  [133] (a) и  $[\text{Na}(\text{DME})\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_6(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  [190] (b) (атомы водорода не показаны).

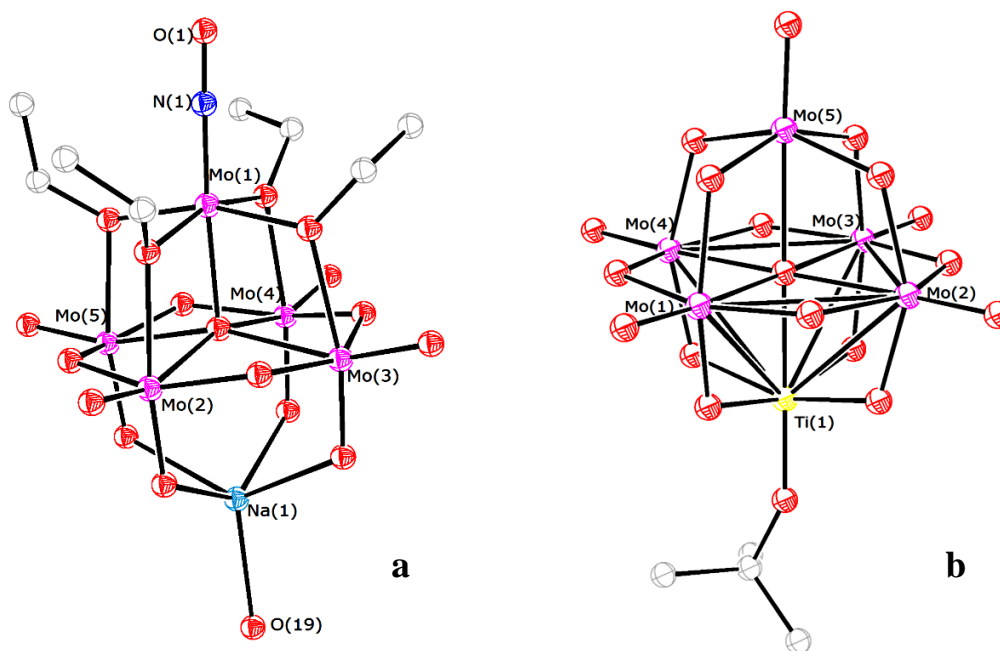
Числом описано строение несимметричного анионного димера низковалентного молибдена, координирующего циклопентадиенильный и шесть алкоксидных лигандов, соединенного с  $[\text{Na}(\text{DME})]^+$  через посредство мостиковых -OR групп [190] (рис. 1.31b). Было также выделено соединение состава  $[\text{K}_2(\text{py})_2\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_8]$ , получающееся по реакции  $[\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{Bu}^t)_6]$  с соответствующим алкоголятом калия (см. рис. 1.32 и обсуждение выше) и являющееся единственным охарактеризованным алкоксидом молибдена и калия.

Na-Mo оксо-алкоксиды представлены также рядом производных аниона Линдквиста,  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ , в котором один из апикальных атомов молибдена замещен на натрий. Второй апикальный атом, координирующий нитрозильный [191-193] (рис. 1.33a) или диазенидный [194] лиганд, связан с четырьмя  $\text{Mo}^{+6}$  центрами через посредство алкоксидных лигандов, и обладает формальной степенью окисления +2.





**Рисунок 1.32.** Молекулярное строение  $[K_2(py)_2Mo_2(OCH_2Bu^t)_8]$ . Атомы водорода не показаны.



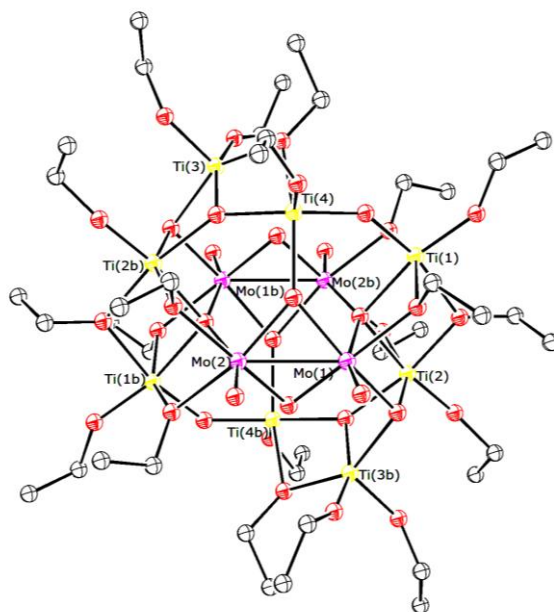
**Рисунок 1.33.** (a) Строение аниона  $[Mo_5O_{13}(OEt)_4(NO)\{Na(H_2O)_{0.5}(DMF)_{0.5}\}]^{2-}$  [193] (атомы водорода и  $=CHN(CH_3)_2$  заместитель у атома O(19) опущены. (b) Строение анионного фрагмента комплекса  $[{}^nBu_4N]_3[(Bu^tO)TiMo_5O_{18}]$  [196].

Производные лакунарного аниона Линдквиста известны также и для титана. Так, при совместном гидролизе  $[({}^nBu)_4N]_2[Mo_2O_7]$  и  $[({}^nBu)_4N]_4\alpha-[Mo_8O_{26}]$  и  $Ti(OR)_4$  ( $R = Pr^i$  [195],  $Bu^i$  [196]) в ацетонитриле наблюдается образование полиоксометаллатов – производных дефектного аниона  $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ , в котором одна

из  $\{\text{Mo}=\text{O}\}^{4+}$  групп замещена на  $\{\text{Ti}(\text{OR})\}^{3+}$  (рис. 1.33b). Взаимодействие этих соединений со спиртами приводит к замещению OR группы на титане на соответствующий алкоксид.

По реакции  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  и  $\text{MoCl}_5$  с этанолом в жестких условиях был получен комплекс  $[\text{Ti}_4\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{OEt})_{10}]_2$  [197] (рис. 1.34). Комплекс состоит из двух димеров молибдена (V),  $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ , концевые и мостиковые оксо- и метоксо-группы которых дополнительно координируются фрагментами  $\text{Ti}(\text{OR})_n^{(4-n)+}$ .

Интересным фактом является то, что при умозрительном удалении атомов Ti(3) и Ti(3b) с координированными на них алкоксидными лигандами образуется гипотетическая структура, каркас которой фактически повторяет металло-кислородный остов анионного фрагмента комплекса  $[\text{Mg}_2\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{OMe})_6(\text{MeOH})_4]^{2-}[\text{Mg}(\text{MeOH})_6]^{2+}$  [58], с основным различием, заключающемся в выходе атомов Ti(4) и Ti(4b) из плоскости, образуемой Ti(1), Ti(2), Ti(1b), Ti(2b) (рис. 1.35).

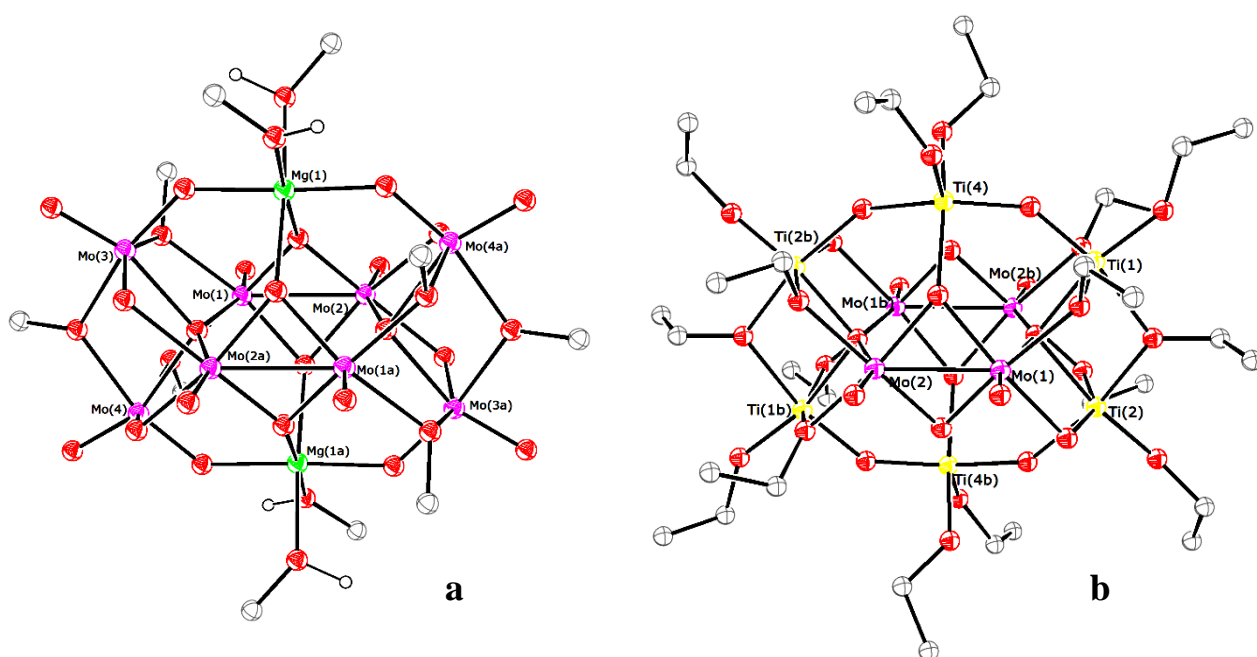


**Рисунок 1.34.** Молекулярное строение  $[\text{Ti}_4\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{OEt})_{10}]_2$  [197].

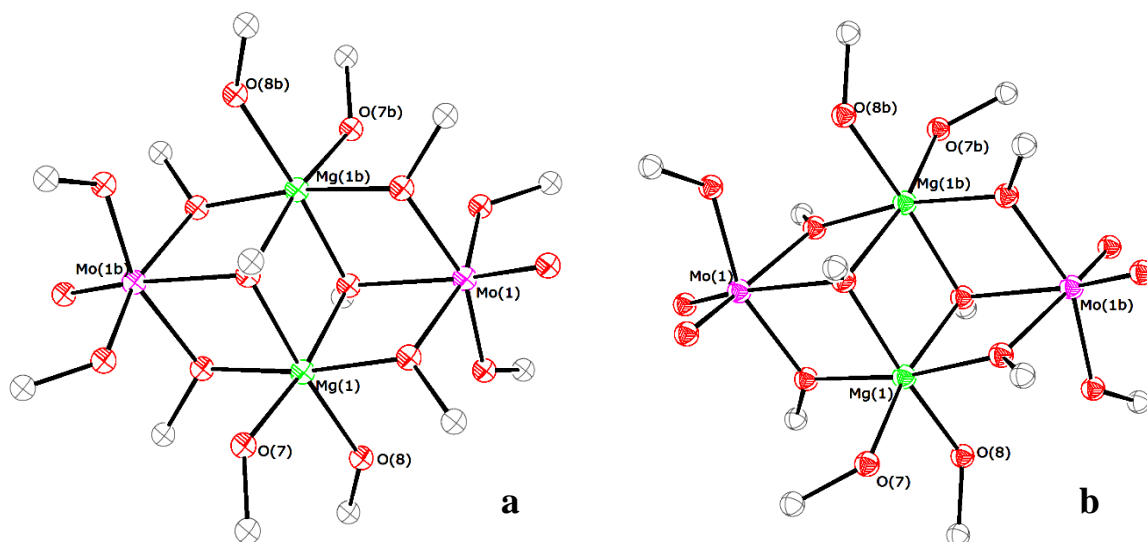
Комплекс  $[\text{Mg}_2\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{OMe})_6(\text{MeOH})_4]^{2-}[\text{Mg}(\text{MeOH})_6]^{2+}$  был синтезирован А.К. Шиловой в 1989 г. по реакции взаимодействия смеси  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{MgCl}_2$  с метанолом в щелочной среде, созданной  $\text{NaOH}$ , и является первым структурно охарактеризованным оксо-алкоксидным комплексом молибдена с магнием [58].

Анионный фрагмент представляет собой centrosимметричную структуру, в которой атомы металла  $\text{Mo}^{+5}$ ,  $\text{Mo}^{+6}$ , Mg связаны между собой посредством  $\mu_2$ -,  $\mu_3$ - и  $\mu_4$ - оксо- и метоксо- мостиковых групп (рис. 1.35a). Восстановление данного соединения амальгамой натрия в метаноле приводит к получению комплекса, активного в отношении восстановления азота в протонной среде в присутствии фосфина и фосфатидилхолина [59].

Теми же авторами в сходных условиях были получены еще два Mg-Mo алкоксидных соединения – похожим образом устроенные  $[\text{Mg}_2(\text{MeOH})_4\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_{10}]$  и  $[\text{Mg}_2(\text{MeOH})_4\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_4(\text{OCH}_3)_8]$  (рис. 1.36) [59].



**Рисунок 1.35.** Структура анионной части комплекса  $[\text{Mg}_2\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{OMe})_6(\text{MeOH})_4]^{2-}$   $[\text{Mg}(\text{MeOH})_6]^{2+}$  [58] (a) и гипотетической структуры  $[\text{Ti}_6\text{Mo}_4\text{O}_{16}(\text{OEt})_{16}]^{4-}$  (b) (атомы водорода метильных групп опущены).



**Рисунок 1.36.** Молекулярное строение  $[Mg_2(MeOH)_4Mo^V_2O_2(OCH_3)_{10}]$  (a) и  $[Mg_2(MeOH)_4Mo^{VI}_2O_4(OCH_3)_8]$  [59] (b) (отмечены атомы кислорода  $CH_3OH$  лигандов).

Из приведенного обзора видно, что вся информация, касающаяся устройства активных центров протонных азотфиксирующих систем, фактически ограничивается описанием строения одного полиядерного высоковалентного предшественника, что, очевидно, недостаточно для понимания механизма функционирования истинного катализатора. Исследование химических свойств оксо-алкоксидных соединений молибдена в различных степенях окисления даст прочную основу для анализа причин уникальной активности протонных азотфиксирующих систем, каталитический комплекс в которых формируется в ходе длинной последовательности реакций комплексообразования и редокс-превращений, понимание деталей которых позволит не только проникнуть в химическую сущность процесса восстановления  $N_2$  на полиметаллическом центре, но и, по-видимому, разработать механизмы влияния на активность такого рода систем.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. РЕАКТИВЫ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ РЕАГЕНТОВ

Без дополнительной очистки в работе использовали следующие реактивы: пентахлорид молибдена (х.ч.), хлорид магния (Aldrich), карбонат калия (х.ч.), метилат калия (Aldrich, 95%), гидроксид натрия (Chemapol), гидроксид калия (Chemapol), натрий (Aldrich), магний (Aldrich), европий (Aldrich), цинк, ртуть р0, трибутилфосфин (Aldrich), фосфатидилхолин (Харьков, завод бактериальных препаратов), азот (о.с.ч.), аргон (о.с.ч.).

Молекулярные сита  $4\text{\AA}$  (Fluka) активировали вакуумированием при нагревании, хранили в аргоне.

В качестве растворителей в работе использовали: метанол (ч., Реахим), диметилформамид (DMF) (ч, Реахим), тетрагидрофуран (THF), диэтиловый эфир (ч.д.а.), диметоксиэтан (DME) (Aldrich,  $\geq 99.5\%$ ), пентан (Aldrich, 99+ %), ацетонитрил. Метанол абсолютизировали кипячением с метилатом магния и перегоняли в токе инертного газа. ДМФА осушали, выдерживая над молекулярными ситами  $4\text{\AA}$ , и перегоняли в вакууме (15 мм рт.ст.). Диэтиловый эфир перегоняли над  $\text{LiAlH}_4$ . THF перемораживали из синего раствора, содержащего Na/бензофенон. Ацетонитрил ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) перегоняли над  $\text{CaH}_2$ . Хлороформ  $\text{CHCl}_3$  очищали перегонкой. Обезгаживание растворителей проводили либо путем пропускания аргона через растворитель, либо трехкратным повторением процедуры: замораживание растворителя – вакуумирование – размораживание. Растворители (DME,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) дополнительно сушили над молекулярными ситами  $4\text{\AA}$ . Все растворители хранили в атмосфере аргона.

Растворы метилата натрия и метилата магния в метаноле получали растворением соответствующего металла в  $\text{CH}_3\text{OH}$  в инертной атмосфере с последующим фильтрованием.

Амальгаму натрия получали растворением металлического натрия в ртути в атмосфере аргона. Амальгаму европия получали растворением металлического Eu в нагретой до  $80\text{ }^\circ\text{C}$  ртути в атмосфере аргона. Амальгаму цинка получали

растворением гранулированного металлического Zn в ртути при нагревании с добавлением разбавленной серной кислоты [198]. Концентрации амальгам определяли титриметрически после разложения их 0.1 н серной кислотой. Готовые амальгамы хранили в атмосфере аргона.

Карбонатсодержащий раствор метилата калия (далее  $\text{KOCH}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ ) готовили следующим образом:  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (10 г, 0.07 моль) был растворен в 200 мл метилового спирта, реакционная смесь была оставлена при перемешивании при комнатной температуре на 12 ч. Осадок, содержащий гидрокарбонат калия  $\text{KHCO}_3$  и непрореагировавший  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , был удален фильтрованием. Раствор затем концентрировался до общей щелочности 0.7 М (по данным титрования стандартным раствором  $\text{HCl}$  в присутствии индикатора Тошера), осадок вновь отфильтровывался (см. также [199]).

*Синтез  $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$*  проводили по методике, описанной в работе [200]. Навески  $\text{MoCl}_5$  (4.06 г, 14.86 ммоль) и мелкодисперсного металлического олова (3.56 г, 29.99 ммоль) помещали в колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой. В колбу добавляли 40 мл диэтилового эфира и оставляли при перемешивании на 1 час. За это время в колбе выпадало большое количество коричнево-оранжевого осадка ( $[\text{MoCl}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ). Пересыщенный раствор оранжевого цвета с более или менее ярко-выраженным зеленым оттенком фильтровался в отдельную колбу<sup>‡</sup>. К осадку в реакционной колбе добавляли 40 мл THF и оставляли при перемешивании еще на 3 часа. По истечении этого времени раствор над выпавшим осадком декантировали, осадок промывали диэтиловым эфиром (15 + 15 мл) и THF (15 мл) и сушили. В синтезах использовали либо THF экстракт, либо оранжевые кристаллы, выпадающие при охлаждении насыщенного THF экстракта, PCA которых подтвердил состав  $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ .

---

<sup>‡</sup> Из этого раствора при стоянии в течение нескольких дней при  $-4^\circ\text{C}$  выпадали желтые в форме пластинок и крупные зеленые в форме призм кристаллы. Рентгеноструктурный анализ желтых кристаллов показал состав  $[\text{SnCl}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ , зеленых –  $[\text{MoOCl}_3(\text{Et}_2\text{O})_2]$  (**2**). Появление соединения **2** авторы методики [200] связывают либо с наличием примесей в исходном  $\text{MoCl}_5$ , либо с присутствием некоторого количества воды в растворителе.

*Синтез*  $[MoCl_4(CH_3CN)_2]$  проводили по методике, описанной в работе [201]. В основной сосуд трехгорлой колбы, снабженной “сосудом-перевертышем”, вносили 14 мл  $CH_3CN$ . К этому объему растворителя порциями в течение 30 мин через “сосуд-перевертыш” добавляли 2.8 г  $MoCl_5$  и оставляли на ночь при перемешивании. Коричневый раствор над коричневым осадком декантировали, осадок мыли ацетонитрилом (2.5 + 2.5 мл), сушили.

*Синтез*  $[Mo_2Cl_2(OCH_3)_8]$  (**3**) проводили по методике, описанной в работе [113]. Навеску  $MoCl_5$  (4.89 г, 17.9 ммоль) помещали в круглодонную колбу Шленка и растворяли в 27 мл метанола при  $-15^{\circ}C$  и оставляли на 1 час при перемешивании, не давая температуре подниматься выше  $0^{\circ}C$ . К ярко-зеленому раствору при  $-5^{\circ}C$  добавляли 46 мл 1.17 М  $NaOCH_3$  (53.8 ммоль) и снимали охлаждение. После 2 часов перемешивания раствор фильтровали, колбу с фильтратом оставляли на несколько дней при  $-4^{\circ}C$ . Раствор декантировали, образовавшиеся крупные черные кристаллы промывали холодным метанолом, сушили. ИК-спектр кристаллов: 2914 w, 2805 w, 1445 w, 1420 w, 1152 m, 1096 s, 1059 vs, 1024 vs, 1006 vs.

## 2.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕДУРЫ

Для приготовления всех аналитических растворов использовали тридистиллированную воду.

Концентрацию молибдена определяли спектрофотометрически в виде роданидного комплекса  $Mo(V)$  ( $\lambda = 460$  нм) [202].

Концентрацию магния определяли титрованием раствором трилона Б в аммиачном буферном растворе ( $pH = 10$ ) в присутствии индикатора хромогена черного специального ET-00 [203].

Определение гидразина проводили спектрофотометрически по методике [204], основанной на реакции с пара-диметиламинобензальдегидом. Оптическую плотность раствора измеряли при 458 нм.

Концентрацию кислоты (щелочи) определяли кислотно-основным титрованием в присутствии индикатора Тошера.

Редокс-титрование молибденсодержащих растворов проводили, используя кислый раствор  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (стандартизованный с помощью растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{FeCl}_2$  в  $\text{HCl}$ ) в качестве окисляющего агента и N-фенилантраниловую кислоту в качестве индикатора. К 20 мл деаэрированной и продуваемой аргоном 6 н серной кислоты добавляли аликвоту анализируемого раствора и небольшое количество индикатора. Точка эквивалентности фиксировалась, когда цвет раствора менялся с зеленого на фиолетовый.

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре Hewlett Packard 8451A Diode Array Spectrophotometer.

ИК-спектры регистрировали при помощи ИК-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100. Расшифровка обозначений сигналов: v – очень; w – слабый; m – средний; s – сильный; br – широкий.

ESI-MS исследования проводили на хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2020. Образцы вводились в источник ионизации через капилляр при помощи 50 мкл шприца и анализировались в интервале  $m/z$  200–2000 как для положительных, так и отрицательных ионов.

Исследования ЯМР для твердотельных образцов проводили на спектрометре Bruker Avance III, сила магнитного поля – 9.4 Тл ( $\nu_0(^{13}\text{C})=100.64$  MHz). Адамantan использовался в качестве внешнего стандарта (положение сигналов: 38.48 и 29.44 ppm).

Данные по кристаллическим структурам комплексов **2**, **4**, **5**, **7-9**, **11**, **13**, **14**, **16-21** собраны на дифрактометре Bruker Apex DUO либо Bruker Apex II в центре Рентгеноструктурных исследований Института элементоорганических соединений РАН и обработаны И.В. Федяниным, К.А. Лысенко. Прецизионный рентгеноструктурный эксперимент для соединения **7** и анализ полученных данных в рамках QTAIM проведен К.А. Лысенко. Данные по кристаллическим структурам комплексов **22**, **23** собраны на CCD дифрактометре Agilent XCalibur с детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England) в лаборатории структурной химии Института проблем химической физики РАН и обработаны Г.В. Шиловым.



## 2.3. СИНТЕЗЫ МОЛИБДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Все синтетические процедуры проводили строго анаэробно с использованием техники Шленка.

$[Mo_2Cl_4(OCH_3)_6]$  (1).

Навеску  $MoCl_5$  (0.29 г, 1.1 ммоль) растворяли при  $-50^{\circ}C$  в 10 мл метанола и убирали охлаждение. Изначально образовавшийся желтый раствор менял свой цвет на зеленый по мере нагревания. Когда температура достигала  $0^{\circ}C$ , перемешивание отключалось, и колбу оставляли на ночь при комнатной температуре, что приводило к выпадению коричневых хорошо ограненных кристаллов. Кристаллы промывали метанолом. Выход –  $20\div 25\%$  после двух выпадений. ИК-спектр ( $cm^{-1}$ ): 1447 w, 1410 w, 1147 w, 1095 m, 1048 vs, 1013 s, 976 m.  $^{13}C$  CP-MAS NMR: 73.70 (s, 2C), 70.60 (s, 4C). Элементный анализ: рассчитано для  $C_6H_{18}O_6Cl_4Mo_2$ , (%): C, 13.85; H, 3.49; Cl, 27.28; Mo, 36.91; найдено, (%): C, 14.76; H, 3.22; Cl, 28.2; Mo, 37.15.

$[MoOCl_3(Et_2O)_2]$  (2).

Процедура получения монокристаллов описана выше (см. также сноску на стр. 62). Проведение каких-либо аналитических процедур с кристаллами 2 затруднительно, поскольку кристаллы разрушаются через короткое время после извлечения из раствора с интенсивным выделением газообразных веществ ( $Et_2O$ ).

$[Mo_8O_8(\mu_3-O)_4(\mu_2-O)_4(\mu_3-OCH_3)_2(\mu_2-OCH_3)_4Cl_2(CH_3OH)_4]$  (4)

Навеску  $MoCl_5$  (1.21 г, 4.4 ммоль) помещали в круглодонную колбу Шленка и растворяли при  $-40^{\circ}C$  в 12 мл метилового спирта. К образовавшемуся раствору ярко-зеленого цвета при  $-35^{\circ}C$  порциями при интенсивном перемешивании добавляли метанольный раствор КОН (4 М, 5.4 мл, 21.6 ммоль), цвет при этом изменился на темно-коричневый. Примерно через 10 мин., когда температура в колбе достигла комнатной, цвет раствора менялся на ярко-оранжевый, выпадал белый осадок. Образовавшийся белый осадок соли KCl отфильтровывали. Из маточного раствора через несколько суток выпало заметное количество

оранжевого вещества. Раствор был отфильтрован, из фильтрата вновь выпало оранжевое вещество, которое после высушивания было несколько раз промыто метиловым спиртом и перекристаллизовано из метанола. Через несколько суток в колбе наблюдалось выпадение светло-оранжевых кристаллов  $4\cdot6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в форме палочек. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3450 w br, 2937 w, 2825 vw, 1449 w, 1359 vw, 1122 w, 1007 m, 971 vs, 742 m, 707 s, 684 s.

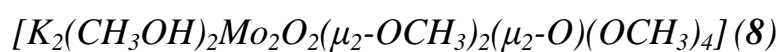
*[Na(CH<sub>3</sub>OH)Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]* (5)

К образцу  $\text{MoCl}_5$  (2 г, 7.3 ммоль), помещенному в круглодонную колбу Шленка, при  $-15^\circ\text{C}$  приливали 9.5 мл метанола. К полученному ярко-зеленому раствору добавляли 11.5 мл метанольного раствора  $\text{NaOCH}_3$  (3.2 М, 36.8 ммоль). Раствор оставляли при перемешивании на 1 час. Затем в колбу добавляли 4 мл пентана и отфильтровывали белый осадок. Растворитель удаляли под вакуумом. Полученное красное вещество представляло собой образовавшееся с выходом ~ 80% соединение **5**, загрязненное  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaOCH}_3$ . Промывание двумя порциями смеси ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{пентан}$ , 1:1) (4 + 4 мл) позволяло удалить непрореагировавший  $\text{NaOCH}_3$ , что подтверждалось исчезновением линии  $828\text{ cm}^{-1}$  в ИК-спектре. Перекристаллизация из метанола приводила к образованию чистого соединения **5**, выпадающего в виде подходящих для РСА кристаллов с низким выходом при охлаждении насыщенного раствора. UV-vis ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 210, 235 и 318. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3486 w, 2918 w, 2809 m, 1427 w, 1377 w, 1166 w, 1089 w, 1060 s, 1030 s, 1016 vs, 942 s, 914 m. Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_8\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{Mo}_2\text{Na}$ , (%): С, 19.35; Н, 5.08; Мо, 38.68; найдено, (%): С, 19.05; Н, 4.57; Мо, 38.96.

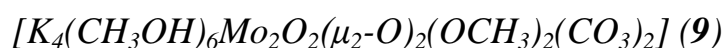
*[K(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]* (7)

Навеску  $\text{MoCl}_5$  (0.66 г, 2.4 ммоль) помещали в круглодонную двугорлую колбу, приливали 5 мл метилового спирта при температуре  $5^\circ\text{C}$  при перемешивании. К полученному ярко-зеленому раствору добавляли при той же температуре 28 мл метанольного раствора  $\text{KOCH}_3$  (0.45 М, 12.6 ммоль). После 30 мин перемешивания при комнатной температуре отфильтровывали красно-коричневый раствор от выпавшего светлого осадка. По индикаторной бумаге

раствор имел нейтральную реакцию. После добавления дополнительного количества  $\text{KOH}$  (0.45 М, 2.1 мл, 0.95 ммоль) цвет раствора менялся на ярко-красный. Метиловый спирт удаляли почти досуха вакуумированием, и твердый красный осадок экстрагировали смесью диэтиловый эфир/метанол (3:1 по объему) и фильтровали от нерастворившегося в этой смеси осадка. К фильтрату добавляли 20÷25 об. % пентана. При стоянии в течение нескольких дней при  $-15^\circ\text{C}$  из этого раствора выпадали прозрачные хорошо ограненные красно-оранжевые пластинки, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Выход не оптимизирован. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2925 w, 2816 w, 1429 w, 1157 w, 1085 m, 1025 vs, 943 vs, 740 m.



К навеске  $\text{MoCl}_5$  (0.44 г, 1.6 ммоль) помещенной в круглодонную колбу Шленка, при  $-20^\circ\text{C}$  приливали 10 мл метанола. К полученному ярко-зеленому раствору добавляли 23.6 мл метанольного раствора  $\text{KOH}$  (0.45 М, 10.6 ммоль). Образовавшийся ярко-красный раствор имел основную реакцию (согласно индикаторной бумаге). После 1 часа перемешивания при комнатной температуре осадок  $\text{KCl}$  был удален фильтрованием. Раствор затем был сконцентрирован до  $\sim 1/10$  начального объема. Кристаллы в форме крупных красных пластинок, пригодные для рентгеноструктурного анализа, выпадали из раствора после продолжительного стояния при  $-15^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2923 w, 2909 w, 2793 w, 1435 w, 1162 w, 1048 vs, 1036 s, 1028 s, 933 vs, 715 m. Выход не превышает 15÷20%, несмотря на то, что маточный раствор содержит **8** (как следует из ИК-спектра образца, полученного удалением растворителя). Из данных ESI-MS следует, что полученный продукт загрязнен **7**.



К навеске  $\text{MoCl}_5$  (0.9 г, 3.3 ммоль), помещенной в круглодонную колбу Шленка, при  $-50^\circ\text{C}$  приливали 3 мл метилового спирта. К полученному ярко-зеленому раствору при  $-20^\circ\text{C}$  порциями в течение 30 минут добавляли 32 мл метанольного раствора  $\text{KOH}/\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.7 М, 22.4 ммоль). Полученный таким образом красно-коричневый раствор, содержащий светлый осадок, был нагрет до

45<sup>0</sup>С и оставлен при перемешивании. Затем раствор перемешивался еще 1 час при комнатной температуре. После добавления дополнительного количества метанольного раствора КОСН<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> (0.7 М, 10 мл, 7 ммоль) раствор вновь нагревали до 45<sup>0</sup>С в течение 20 мин. Затем раствор перемешивался еще 1 час для завершения реакции. Красно-коричневый раствор был отфильтрован и оставлен при 15<sup>0</sup>С. Через 1 неделю в колбе наблюдалось образование кристаллов **9**, а также бесцветного неорганического вещества (KCl). Осадок в реакционной колбе был промыт метанолом. Общий выход (кристаллы + вещество, выпавшее в реакционной колбе, имеющие идентичный ИК-спектр) – ~75% на взятый молибден. Каких-либо других молибденсодержащих соединений нами не обнаружено. Элементный анализ не был проведен, так как нам не удалось очистить продукт **9** ни экстракцией, ни перекристаллизацией. ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 3473 vv, 2920 vv, 2799 w, 1671 m, 1612 s, 1588 s, 1429 w, 1318 s 1307 s, 1159 w, 1073 m, 1056 s, 1037 m, 924 vs, 899 m, 838 vs, 827 s, 747 sh, 733 vs, 685 m.

*Совместный метанолиз (MoCl<sub>5</sub> + Mg<sup>2+</sup>). Синтез [Mo<sub>6</sub>O<sub>12</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Mg<sub>2</sub>(DMF)<sub>4</sub>] (**11**), [Mo<sub>6</sub>O<sub>12</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Mg<sub>2</sub>(DMF)<sub>4</sub>]·2CH<sub>3</sub>OH (**11**·2CH<sub>3</sub>OH), [Mo<sub>6</sub>O<sub>12</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>Mg<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>6</sub>] (**12**), [Mo<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>(DMF)<sub>8</sub>] (**13**), [Mg(DMF)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [Mo<sub>22</sub>Mg<sub>4</sub>O<sub>48</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>28</sub>(DMF)<sub>6</sub>] (**14**), [Mg<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>] (**15**).*

Синтезы Mg-Mo комплексов по реакции совместного метанолиза MoCl<sub>5</sub> + Mg<sup>2+</sup> проводили следующим образом. К навеске MoCl<sub>5</sub> (1.14 г, 4.2 ммоль), помещенной в круглодонную колбу Шленка, при -20<sup>0</sup>С приливали 15 мл метилового спирта. К полученному ярко-зеленому раствору добавляли 2.4 мл метанольного раствора Mg(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.89 М, 2.1 ммоль) и 30.5 мл раствора NaOCH<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>OH (0.5 М, 15.3 ммоль), что обеспечивало слабощелочную среду (рН ≈ 8). Реакционную смесь оставляли при перемешивании на ночь при комнатной температуре. Затем красный раствор декантировали с белого осадка (NaCl) и добавляли 5 мл диэтилового эфира (в некоторых случаях использовался DME), что вызывало выпадение дополнительного количества белого осадка, который удаляли фильтрованием. Из фильтрата происходило постоянное

выпадение желтого осадка. Этот осадок собирался фильтрованием до тех пор, пока концентрация молибдена не упала до  $\sim 0.02$  М. С этого момента удавалось наблюдать выпадение в фильтрате бирюзовых кристаллов  $[\text{Mg}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_{10}]$  (**15**) и желтого кристаллического вещества  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_{16}\text{Mg}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]$  (**12**) (идентифицированного на основании известного [205] ИК-спектра). Все выпадения желтого осадка были экстрагированы смесью  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{DMF} + \text{DME}$  ( $\sim 3:1:1$  объемное соотношение). Из экстракта выпадали кристаллы соединений **11**, **11**· $2\text{CH}_3\text{OH}$ , **13**, **14** в виде индивидуальных веществ. Выход каждого из соединений не превышал 10%.

ИК-спектры, ( $\text{cm}^{-1}$ ):

**11**: 2932 w, 2822 w, 1673 vs, 1655 vs, 1503 w, 1436 w, 1420 w, 1384 m, 1255 w, 1156 w, 1112 m, 1052 vs, 1024 m, 1000 s, 963 vs, 950 m, 926 vs, 899 vs, 734 s, 692 vs.

**13**: см. ниже.

$[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_{16}\text{Mg}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]$  (**12**)

В колбу, снабженную магнитной мешалкой, приливали 1.24 мл свежеприготовленного раствора  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (0.19 М, 0.236 ммоль). К этому раствору добавляли 0.75  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (0.78 М, 0.585 ммоль), что приводило к немедленному выпадению белого осадка. Полученную взвесь разбавляли 4 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ . После 30 мин перемешивания в колбу вносили 10 мл раствора **5** в метаноле ( $[\text{Mo}] = 0.047$  М, 0.470 ммоль). Полученный оранжевый раствор оставляли при перемешивании на 2 часа, после чего к нему добавляли 0.47 мл раствора  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1 М, 0.470 ммоль). При этом наблюдалось помутнение раствора, и цвет его менялся с красного на желтый. После 30 мин перемешивания большая часть изначально выпавшего желтого осадка переходила в раствор. Реакционная смесь была отфильтрована. Желтые кристаллы, выпавшие через 2–3 недели, были промыты метанолом (5 + 5 мл) и высушены под вакуумом. Выход 45÷50% на взятый  $\text{Mo}^{+5}$  (после двух дней стояния выход составлял 32%). ИК-спектр, ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2940 w, 2824 w, 1635 w, 1442 w, 1052 s, 1023 vs, 1012 vs, 955 vs, 929 s, 910 s, 880 vs, 749 m, 700 s. UV-Vis [DMF;  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 304 (12 500),

272 (10 400). Элементный анализ<sup>§</sup>: рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>72</sub>O<sub>34</sub>Mo<sub>6</sub>Mg<sub>4</sub>, (%): Mo, 37.1; Mg, 6.3; найдено, (%): Mo, 36.7; Mg, 6.0.



1.24 мл свежеприготовленного раствора MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>OH (0.19 M, 0.236 ммоль), 0.39 мл раствора Mg(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>OH (0.78 M, 0.304 ммоль) и 4 мл CH<sub>3</sub>OH были последовательно внесены в колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой. После 30 мин перемешивания (за это время раствор приобретал бледно-желтую окраску) в колбу вносили 10 мл раствора **5** в CH<sub>3</sub>OH ([Mo] = 0.047 M, 0.470 ммоль). Полученный раствор оставляли при перемешивании на 2 часа, после чего к нему добавляли 0.47 мл раствора H<sub>2</sub>O в CH<sub>3</sub>OH (1 M, 0.470 ммоль). Реакционную смесь оставляли при перемешивании на ночь, после чего к ней добавляли 0.06 мл Mg(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>OH (0.78 M, 0.047 ммоль). Через 4 дня наблюдали выпадение в колбе оранжевого кристаллического осадка, который промывали метанолом (5 + 5 мл) и сушили под вакуумом. Выход 51÷56% на взятый Mo<sup>+5</sup>. ИК-спектр, (см<sup>-1</sup>): 2939 w, 2828 w, 1638 m, 1452 w, 1032 s, 1012 s, 993 s, 956 s, 937 vs, 917 s, 898 s, 746 s, 695 s. Элементный анализ: рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>56</sub>O<sub>29</sub>Mo<sub>6</sub>Mg<sub>2</sub> (соответствует потере 50% сокристаллизующихся молекул CH<sub>3</sub>OH), (%): Mo, 42.7; Mg, 3.6; найдено, (%): Mo, 42.7; Mg, 3.9.



Навеску **16**·2CH<sub>3</sub>OH (20 мг) растворяли в 5 мл смеси DMF + DME + CH<sub>3</sub>OH (10 : 2 : 1 по объему), что приводило к образованию оранжевого раствора, из которого оранжевые кристаллы **13** выпадали в течение 2 недель с выходом > 70%. Кристаллы промывали DMF (3 + 3 мл) и затем DME (3 мл) и сушили под вакуумом. IR (cm<sup>-1</sup>): 2932 vw, 2817 vw, 1689 m, 1651 vs, 1503 w, 1435 w, 1384 m, 1254 w, 1110 m, 1054 s, 955 vs, 941 m, 921 m, 892 s, 800 vs, 777 vs, 736 s, 686 m. UV-Vis [CH<sub>3</sub>OH; λ<sub>max</sub>/нм (ε/M<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>): 306 (13 300), 206 (96 300). Элементный

<sup>§</sup> В случае CH<sub>3</sub>OH-содержащих комплексов (**12**, **16**) стандартный C, H, N анализ давал заниженные результаты содержания углерода, поэтому для этих соединений измеряли содержание Mo и Mg.

анализ: рассчитано для  $C_{28}H_{68}O_{28}N_8Mo_6Mg_2$ , (%): C, 21.15; H, 4.31; N, 7.05; найдено, (%): C, 20.90; H, 4.47; N, 6.96.

$[Mo_2O_2(\mu_2-O)_2Cl_4][Mg(DMF)_6]$  (**18**)

К 5 мл раствора **5** в метаноле ( $[Mo] = 0.029$  М, 0.074 ммоль), помещенного в колбу Шленка, добавили 0.2 мл 0.568 М метанольного раствора  $MgCl_2$  (0.114 ммоль) и 0.39 мл 0.38 М  $MoO_2Cl_2$  в  $CH_3OH$  (0.148 ммоль). Цвет раствора при этом изменился с ярко-красного на оранжевый. Колбу оставляли при перемешивании на 12 ч. Затем растворитель удалили вакуумированием и твердый остаток темно-зеленого цвета экстрагировали смесью DMF- $CH_3OH$ -DME (1:2:4, всего 3.5 мл). Далее растворитель вновь удалили откачкой и добавили к образовавшемуся маслу минимальное количество смеси DMF-DME (1:2, всего 0.6 мл). Через 2 ч наблюдали образование в колбе крупных оранжевых кристаллов в форме пластинок. ИК-спектр, ( $cm^{-1}$ ): 3352 br, 2938 vw, 1650 vs, 1496 vw, 1439 w, 1388 w, 1367 w, 1253 vw, 1113 vw, 1062 wv, 967 s, 735 s, 687 s.

$[Mo_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2]$  (**19**)

(a) Из  $MoCl_5$ . К навеске  $MoCl_5$  (5.0 г, 18.3 ммоль), помещенной в 250 мл круглодонную колбу Шленка, добавили 25 мл ацетонитрила. Полученный коричневый раствор перемешивали в течение 2 часов, затем перемешивание останавливали и колбу оставляли на 24 часа при комнатной температуре. Раствор над осадком декантировали и добавляли к нему 200 мл  $CH_3OH$ . Полное растворение осадка происходило через ~ 30 мин, после чего наблюдалось выпадение розово-фиолетового кристаллического осадка. Реакционную смесь оставляли при перемешивании на 12 ч для завершения реакции. Раствор на осадком затем был декантирован в другую колбу, в которой через 1 неделю наблюдалось выпадение 2 порции кристаллического вещества. Оба выпадения были объединены, что дало итоговый выход продукта **19** 2.25 г (47%). ИК-спектр, ( $cm^{-1}$ ): 1455 w, 1421 w, 1327 w, 1152 w, 1128 w, 1003 vs, 989 s, 979 vs.  $^{13}C$  CP-MAS NMR: 73.77 (s, 2C), 72.10 (s, 2C), 68.58 (s, 2C). UV-vis [ $CHCl_3$ ;  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ): 328sh (8200), 278sh (16500), 246 (21500). ESI-MS(-) ( $CHCl_3$ ):  $m/z$  520.8 ( $[M - H]^-$ ),

488.8 ( $[M - H, - CH_3OH]^+$ ). Элементный анализ: рассчитано для  $C_6H_{20}Cl_4Mo_2O_6$ , (%): C, 13.80; H, 3.86; Cl, 27.17; найдено, (%): C, 13.88; H, 3.41; Cl, 26.81.

(b) Из выделенного  $[MoCl_4(CH_3CN)_2]$ . К навеске  $[MoCl_4(CH_3CN)_2]$  (200 мг, 0.625 ммоль), помещенной в круглодонную колбу Шленка, добавили 10 мл метанола. Реакционную смесь оставляли при перемешивании на 12 ч, после чего декантировали раствор с кристаллического осадка, который далее сушили под вакуумом. Выход – 58%. Дополнительное количество продукта (~ 5%) выпадает из маточного раствора в течение 1 недели.

*Реакция 19 с THF. Синтез  $[Mo_2O_2Cl_4(OCH_3)_2(THF)_2]$  (21) and  $[Mo_2Cl_4(OCH_3)_4(THF)_2] \cdot [Mo_2O_2Cl_4(OCH_3)_2(THF)_2]$  (20·21)*

В колбу Шленка помещали навеску **19** (50 мг, 0.096 ммоль) и намораживали 35 мл THF. Когда реакционная смесь достигала комнатной температуры, колбу снова замораживали на бане с жидким азотом, откачивали и заполняли аргоном. Полученный коричневый раствор оставляли на 12 ч при 4<sup>0</sup>С. Раствор затем концентрировали до ~ 2 мл и оставляли на 12 ч при -18<sup>0</sup>С. В колбе наблюдалось образование оранжевых кристаллов **21**, а также темного кристаллического вещества, идентифицированного PCA как сокристаллит **20·21**. Промывание этой смеси THF (3 мл) и пентаном (3 + 3 мл) приводит к образованию оранжевого кристаллического продукта **21**, выход которого не превышал 19% (средний выход – 5÷10%). Удовлетворительного элементного анализа не было проведено из-за нестабильности соединения на воздухе – оранжевое вещество быстро темнеет при контакте с атмосферой. ИК-спектр, (см<sup>-1</sup>): 2987 wv, 1456 w, 1340 w, 1035 m, 1007 s, 985 vs, 930 w, 854 s, 842 s, 735 m.

*$[Mo_4Cl_4O_2(OCH_3)_6(CH_3OH)_4]$  (22)*

(a) Из  $[MoCl_3(THF)_3]$ . В трехгорлую колбу, снабженной “сосудом-перевертышем” приливали 24 мл раствора  $MoCl_3(THF)_3$  в THF (0,026 М, 0.624 ммоль). Растворитель удаляли откачкой под вакуумом. Затем добавляли 30 мл  $CH_3OH$  и оставляли при перемешивании на 30 мин; за это время происходило полное растворение твердого вещества. К полученному таким образом



коричневому раствору через “сосуд-перевертыш” добавляли 80 мг  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_6]$  (**1**) (0.154 ммоль). Через 12 часов перемешивания раствор отфильтровывали и концентрировали раствор откачкой под вакуумом до ~ 5 мл. Через несколько дней в колбе наблюдалось образование крупных коричневых кристаллов. При дальнейшем концентрировании раствора происходило выпадение дополнительного количества кристаллического вещества. Кристаллы промывали холодным метанолом и сушили вакуумированием. Выход после трех выпадений – 56 мг, 28%. ИК-спектр, ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2926 w, 2855 vw, 1440 w, 1367 vw, 1148 vw, 1124 vw, 1049 s, 1020 vs, 999 vs, 855 w, 697 s.  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR: 70.30 (s, 2C), 69.58 (s, 2C), 66.76 (s, 2C), 58.38 (s, 2C), 57.34 (s, 2C). UV-vis  $[\text{CH}_3\text{OH}; \lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 274 (43000), 226sh (37000), 204 (62000). ESI-MS(-) ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $m/z$  870.8 ( $[\text{M} - \text{H}]^-$ ), 838.8 ( $[\text{M} - \text{H}, - \text{CH}_3\text{OH}]^-$ ), 806.8 ( $[\text{M} - \text{H}, - 2 \text{CH}_3\text{OH}]^-$ ) 774.7 ( $[\text{M} - \text{H}, - 3 \text{CH}_3\text{OH}]^-$ ). Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{10}\text{H}_{34}\text{O}_{12}\text{Cl}_4\text{Mo}_4$ , (%): C, 13.76; H, 3.93; Cl, 16.27; найдено, (%): C, 13.88; H, 3.65; Cl, 15.87.

(b) Из  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (**19**). К навеске **19** (100 мг, 0.192 ммоль), помещенной в круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, добавляли 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Реакционную смесь оставляли при перемешивании на 12 ч. Раствор концентрировали до ~ 2 мл и оставляли при комнатной температуре. Крупные коричневые кристаллы, образовавшиеся через 2÷3 недели, промывали холодным метанолом (3 + 3 мл) и сушили под вакуумом. Выход – 27 мг (32%). Редокс-титрование маточного раствора после отделения выпавших кристаллов **19** показало, что средняя степень окисления оставшегося в растворе молибдена равна ~ +4.4, что подтверждает образование **19** в реакции диспропорционирования.

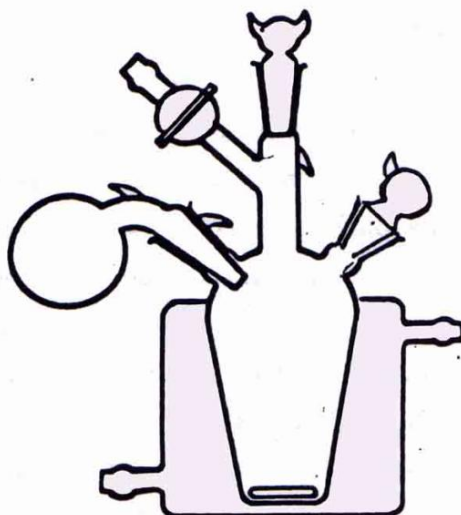
#### $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{DME})_2]$ (**23**)

В колбу Шленка помещали 17 мг  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_6]$  (**1**) (0.065 ммоль Mo) и приливали 5 мл раствора  $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$  в THF (0,026 M, 0.130 ммоль). Колбу оставляли при перемешивании на ночь. Затем раствор фильтровали и растворитель удаляли откачкой в вакууме. К образовавшемуся маслу добавляли 3 мл DME и концентрировали образовавшийся коричневый раствор до масла, из

которого через несколько дней выпадала смесь оливково-зеленых (19) и коричневых кристаллов, которые были промыты DME, разделены механически и высушены. ИК-спектр, ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2947 w, 1444 m, 1292 vw, 1280 vw, 1238 w, 1189 w, 1063 s, 1020 vs, 997 s, 975 m, 846 vs, 813 w.

#### 2.4. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА

Эксперименты проводили в специально сконструированном [54] термостатируемом стеклянном сосуде с плоским дном и магнитной мешалкой, позволяющим работать с амальгамами металлов (рис. 2.1).



**Рисунок 2.1.** Реакционный сосуд для исследования каталитической активности растворов комплексов молибдена.

Сосуд предварительно вакуумировали, затем в боковой “сосуд-перевертыш” вносили 1 мл амальгамы натрия ( $C \approx 3.5 M$ ) и снова вакуумировали. Затем в основной сосуд вносили 9 мл метилового спирта, 0.85 мл метанольного раствора  $\text{NaOCH}_3$  (1.17 M), 0.05 мл раствора фосфатидилхолина в метаноле ( $\sim 1.3 \cdot 10^{-2} M$ ), 0.064 мл трибутилфосфина (4 M). Далее в основной сосуд через “сосуд-перевертыш” вносили амальгаму. Примерно через 10 мин происходило разбиение амальгамы на очень мелкие капли, которые не слипались в течение долгого времени даже после остановки перемешивания. Затем в колбу добавляли  $\sim 0.2$  мл

раствора исследуемого комплекса в метаноле с концентрацией молибдена  $\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$  М (итоговая концентрация молибдена в реакционном растворе  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  М). Реакционный раствор интенсивно перемешивался в течение 50 мин, затем оттуда отбиралась проба на анализ на гидразин.

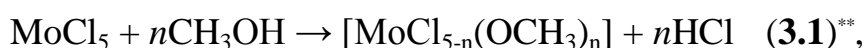
## ГЛАВА 3. МЕТАНОЛИЗ $\text{MoCl}_5$ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ОСНОВНЫХ АГЕНТОВ

В данной главе приведены результаты исследования молекулярного строения и механизма формирования оксо-алкоксидных кластеров высоковалентного молибдена, образующихся в реакции метанолиза  $\text{MoCl}_5$  в присутствии различных основных агентов. Определено влияние соотношения  $\text{MoCl}_5/\text{M}^+\text{A}^-$  и типа катиона и аниона основания на строение формирующихся кластеров, установлены принципиальные условия, обеспечивающие наличие тех или иных фрагментов в структуре образующегося комплекса, проведен анализ электронной структуры одного из формирующихся соединений, структурно и спектрально охарактеризованы образующиеся комплексы.

### 3.1. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА (ОКСО-)МЕТОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\text{Mo(V)}$ , ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПО РЕАКЦИИ МЕТАНОЛИЗА $\text{MoCl}_5$ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ АГЕНТОВ

#### 3.1.1. Гомометаллические (оксо-)метоксиды $\text{Mo(V)}$

Растворение  $\text{MoCl}_5$  в метаноле приводит к образованию ярко-зеленого кислого раствора вследствие протекания реакции:

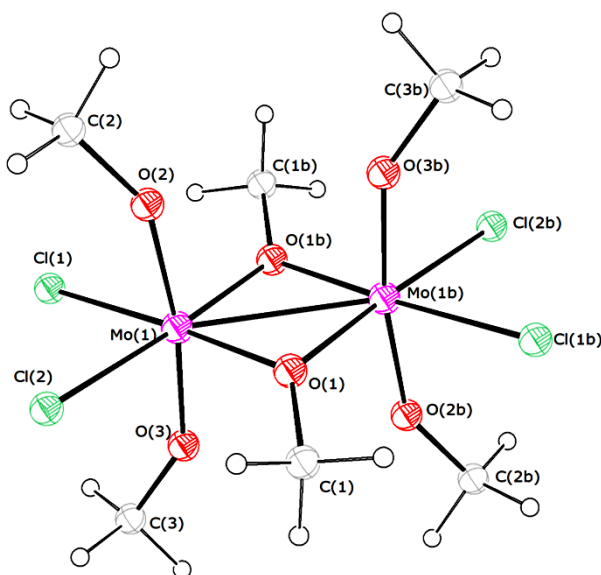


из которого при стоянии при комнатной температуре через несколько часов выпадают коричневые хорошо ограненные кристаллы, рентгеноструктурный и элементный анализ которых соответствует соединению  $[\text{Cl}_2(\text{OCH}_3)_2\text{Mo}(\mu_2\text{-OCH}_3)_2\text{Mo}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2]$  (**1**) (рис. 3.1.), описанному в работе [112]. Выход соединения **1** не превышает 20÷25%, основным компонентом смеси является (см. обсуждение), по видимому, моноядерный оксо-галогенид молибдена (V) состава  $[\text{MoOCl}_3\text{L}_n]$  ( $n = 1, 2$ ) (см. литобзор), сообщающий раствору зеленую окраску.

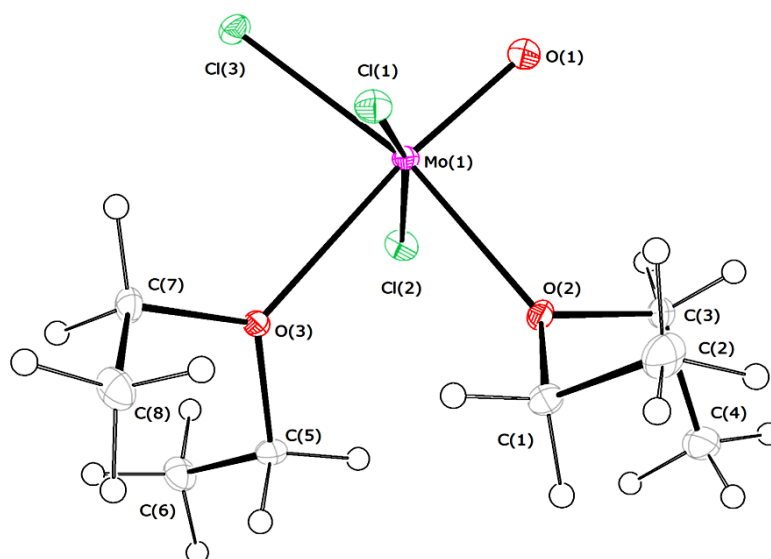
---

\*\* Приведенная схема иллюстрирует лишь один из процессов, реализующихся в данной системе.

Косвенным путем удалось получить<sup>††</sup> и структурно охарактеризовать родственное соединение, в котором нейтральными лигандами L выступают две молекулы диэтилового эфира:  $[\text{MoOCl}_3(\text{OEt}_2)_2]$  (**2**) (рис. 3.2.).



**Рисунок 3.1.** Молекулярное строение  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_6]$  (**1**) [112].

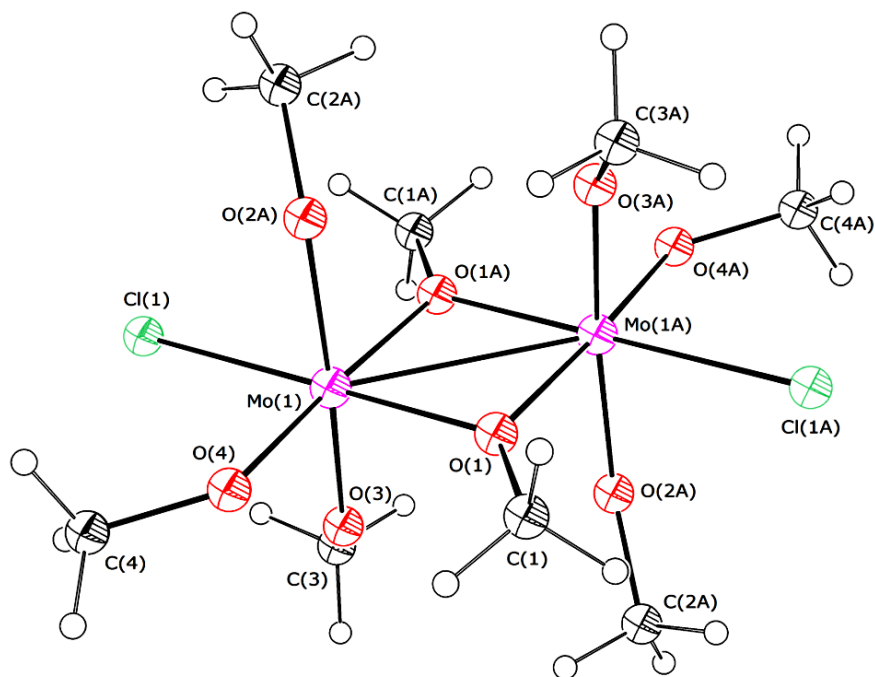


**Рисунок 3.2.** Молекулярное строение  $[\text{MoOCl}_3(\text{OEt}_2)_2]$  (**2**).

Частичная нейтрализация кислоты, образующейся в ходе метанолиза  $\text{MoCl}_5$ , за счет добавления метилата натрия в отношении  $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{MoCl}_5 = 3$  приводит к

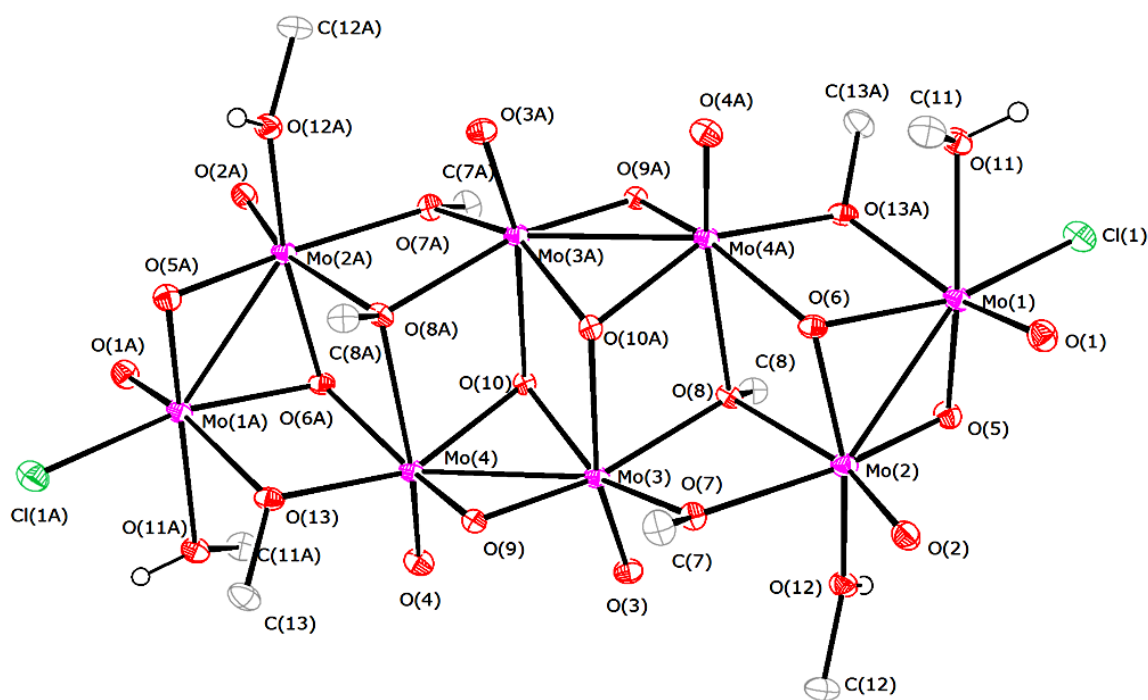
<sup>††</sup>Соединение **2** было получено как побочный продукт в синтезе  $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$  по методике, описанной в [200] (подробное описание дано в экспериментальной части).

образованию еще одного димерного соединения –  $[\text{Cl}(\text{OCH}_3)_3\text{Mo}(\mu_2\text{-OCH}_3)_2\text{Mo}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}]$  (**3**) (рис. 3.3.) [113], аналогичного по строению комплексу **1**, но содержащему меньшее число галогенидных лигандов, которые замещаются в ходе реакции метанолиза на метоксо-группы. Необходимо отметить, что использование метилатов калия и магния вместо  $\text{NaOCH}_3$  приводит к образованию того же продукта.



**Рисунок 3.3.** Молекулярное строение  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_2(\text{OCH}_3)_8]$  (**3**) [113].

При замене метилатов Na, K и Mg на гидроксиды в реакции:  $\text{MoCl}_5 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{M}^+\text{A}^-$  ( $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$ ;  $\text{A}^- = \text{OCH}_3^-, \text{OH}^-$ ) при соотношении  $\text{KOH}/\text{MoCl}_5 \approx 4.9$  наблюдается образование нейтрального октаядерного оксо-метоксидного комплекса Mo(V) –  $[\text{Mo}_8\text{O}_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu_2\text{-O})_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_4\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$  (**3**· $6\text{CH}_3\text{OH}$ ) [206] (рис. 3.4), по-видимому, за счет изменения механизма реакции метанолиза в результате замены  $\text{OCH}_3^-$  нуклеофила на  $\text{OH}^-$ . Как и в случае использования метилатов, при замене катиона основания (при использовании  $\text{NaOH}$  вместо  $\text{KOH}$ ) при прочих равных условиях также образуется соединение **4**.

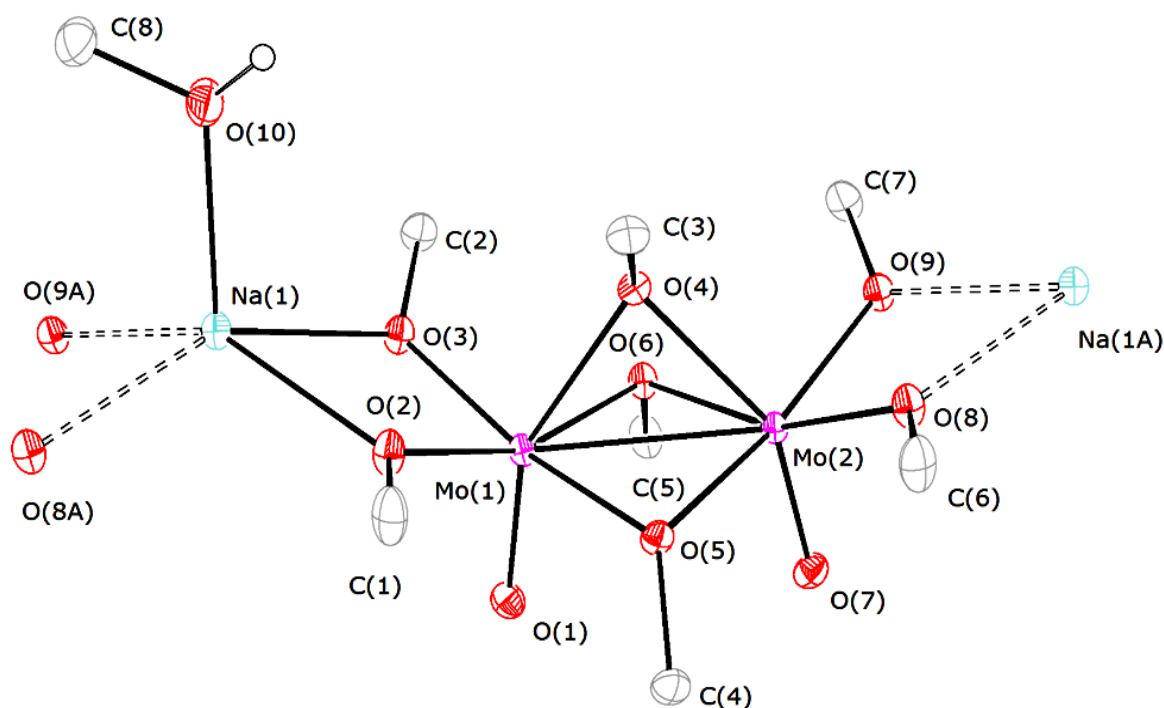


**Рисунок 3.4.** Молекулярное строение  $[Mo_8O_8(\mu_3-O)_4(\mu_2-O)_4(\mu_3-OCH_3)_2(\mu_2-OCH_3)_4Cl_2(CH_3OH)_4]$  (**4**) (атомы водорода метильных групп не показаны).

Можно сделать вывод, что в кислой среде ( $pH < 7$ ) в реакции метанолиза  $MoCl_5$  в присутствии оснований не происходит образования гетерометаллических соединений, и строение образующихся комплексов зависит от значения щелочности среды (другими словами, от соотношения  $M^+A^-/MoCl_5$ ) и типа аниона основания. Так, в случае использования метилатов удастся наблюдать образование продуктов реакции замещения хлоридных лигандов на метоксидные в исходно образующихся димерных комплексах молибдена. При использовании гидроксидов такого рода соединения не удастся выделить, основным продуктом реакции  $MoCl_5 + CH_3OH + KOH$  ( $NaOH$ ) в слабокислой среде является объемный восьмиядерный комплекс **4** – продукт конденсации димерных  $Mo^V-Mo^V$  кластеров, образовавшихся, в свою очередь, либо по реакции комплексов типа  $[Cl_n(OCH_3)_{4-n}Mo(\mu_2-OCH_3)_2Mo(OCH_3)_{4-n}Cl_n]$  с  $OH^-$ , либо через стадию димеризации соединений состава  $[MoOCl_n(OCH_3)_{3-n}]$ , которые могли бы образовываться из  $[MoOCl_3L_n]$  при защелачивании среды.

### 3.1.2. Гетерометаллические (оксо-)метоксиды Mo(V) с щелочными металлами

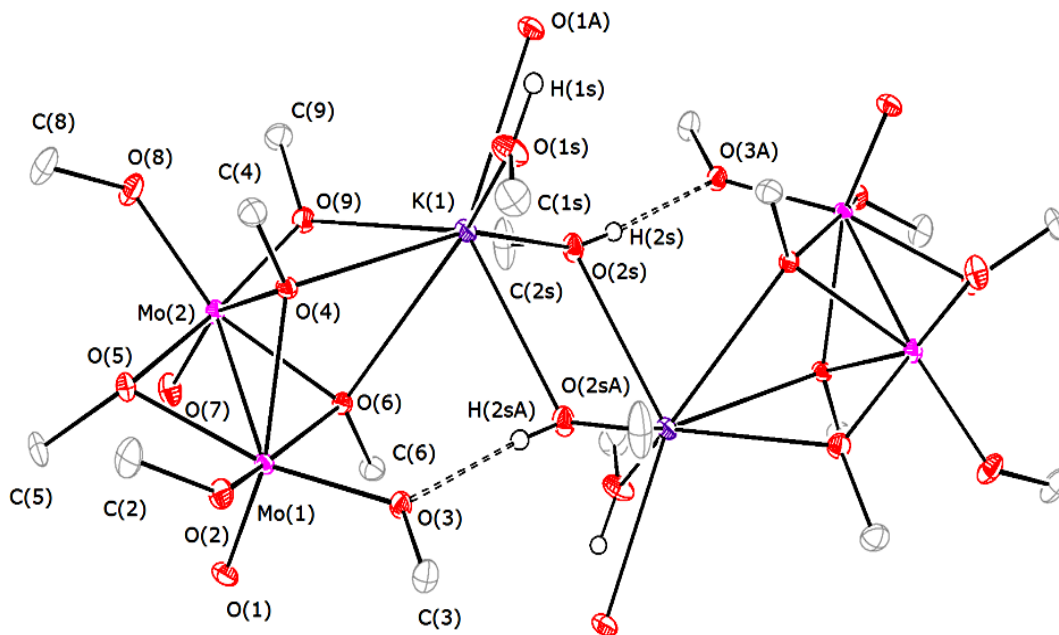
Полная нейтрализация кислоты, образующейся по реакции метанолиза  $\text{MoCl}_5$ , приводит к образованию с высоким выходом Na-Mo гетерометаллического кластера  $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_7]$  (5) (рис. 3.5.).



**Рисунок 3.5.** Молекулярное строение  $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_7]$  (5). Показан способ организации комплекса в полимерные цепи. Атомы водорода метильных групп не показаны.

Аналогичное соединение с литием в качестве гетероатома,  $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_7]$  (6) (см. рис. 1.28), было описано ранее Кесслером [77] как побочный продукт реакции анодного окисления молибдена в присутствии  $\text{LiCl}$ . В то же время замена  $\text{NaOCH}_3$  на  $\text{KOCH}_3$  приводит к образованию  $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_7]$  (7), имеющего сходную организацию молибденового димерного фрагмента, но организованного из-за больших координационных возможностей калия в иную пространственную структуру.





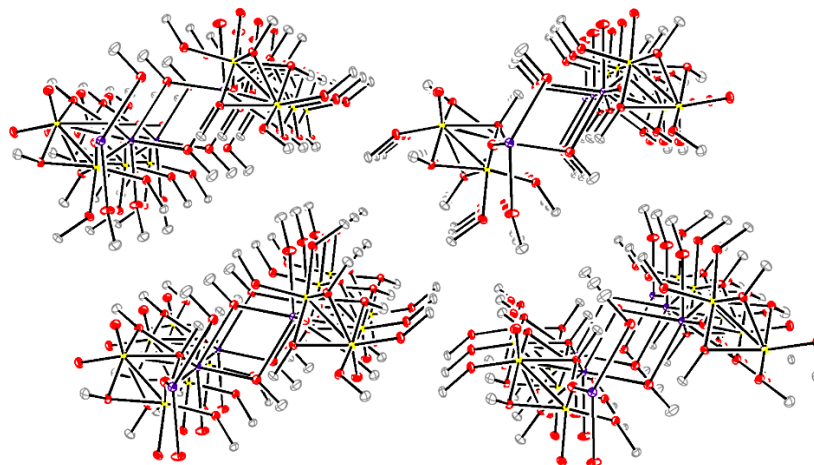
**Рисунок 3.6.** Фрагмент кристаллической решетки  $[K(CH_3OH)_2Mo_2O_2(OCH_3)_7]$  (7), показывающий объединение димерных молибденовых и  $[K(CH_3OH)_2]^+$  фрагментов в полимерную структуру (атомы водорода метильных групп не показаны).

Поскольку соединения **5**, **6**, **7** можно рассматривать как состоящие из аналогичных анионных димеров  $[Mo_2O_2(OCH_3)_7]^-$  и катионных фрагментов  $[Li(CH_3OH)]^+$ ,  $[Na(CH_3OH)]^+$ ,  $[K(CH_3OH)_2]^+$ , объединенных в различные супрамолекулярные агрегаты, было интересно проанализировать, как природа щелочного металла влияет на геометрию  $[Mo_2O_2(OCH_3)_7]^-$  кластера.

Во всех случаях анионный фрагмент имеет приблизительно  $C_s$  симметрию с зеркальной плоскостью, проходящей через связи  $Mo=O$  и одну из метоксо-групп ( $O(4)-C(4)$  атомы) (см. рис. 3.5., 3.6.). Без учета  $Mo \cdots Mo$  взаимодействий координационный полиэдр атома металла можно описать как сильно искаженную тетрагональную бипирамиду (октаэдр) с двумя терминальными и двумя мостиковыми метоксо-группами, находящимися в экваториальном положении, и  $=O$  и  $O(4)-C(4)$ , занимающими апикальные позиции.

В случае комплексов **6** (**Li**) и **5** (**Na**) щелочной металл координируется

всеми метоксо-группами таким образом, что катионный и анионный фрагменты организуются в бесконечные полимерные цепи, объединенные между собой за счет O-H...O связей между молекулой сольватного метанола и кислородным атомом Mo=O связи. Прочность водородной связи в двух комплексах сопоставима; соответствующие расстояния O...O равны 2.911(5) для **6 (Li)** и 2.841(4) Å для **5 (Na)**.



**Рисунок 3.7.** Фрагмент кристаллической решетки в кристалле **7**, показывающий формирование полимерных двойных цепей. Mo – желтый, K – фиолетовый, O – красный, C – серый; атомы водорода не показаны.

В комплексе **7 (K)**  $[K(MeOH)_2]^+$  фрагмент имеет короткие контакты только с одной терминальной метоксо-группой, двумя мостиковыми группами и кислородным атомом Mo=O фрагмента соседнего димера. Данные взаимодействия приводят к организации катион-анионных агрегатов в двойные цепи (рис. 3.7). Дополнительно стабилизируются такие двойные цепи за счет водородных O-H...O связей (расстояния O(3)...O(2sA) и O(2)...O(1sA) равны 2.708(2) и 2.804(2) Å, соответственно). Длина связи M—O ожидаемо увеличивается в ряду **Li—K** в соответствии с ростом ионного радиуса щелочного металла. Во всех соединениях Mo—O(4)C(4) связь (группа, занимающая апикальное положение) длиннее, чем Mo—O(5) и Mo—O(6) связи, вследствие транс-влияния =O групп. Длина связи Mo—Mo практически неизменна в серии **Li—K**: 2.6545-2.6648(3) Å. Несмотря на различную природу щелочных металлов,

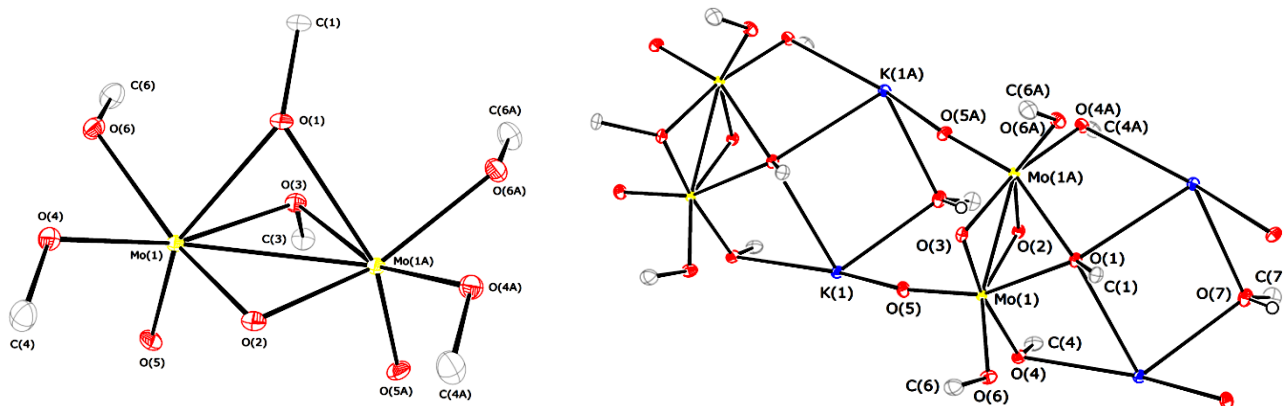
а также на то, что в катион-анионных взаимодействиях принимают участие разные атомы, изменения в геометрии анионных димерных фрагментов незначительны (см. табл. 3.1).

**Таблица 3.1.** Некоторые длины связей (Å) в соединениях **5**, **6**, **7**.

|                                   | <b>6 (Li)</b>     | <b>5 (Na)</b>     | <b>7 (K)</b>      |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Mo(1)-Mo(2)                       | 2.6545(7)         | 2.6577(4)         | 2.6648(3)         |
| Mo(1)-O(1)                        | 1.692(3)          | 1.712(2)          | 1.6906(16)        |
| Mo(2)-O(7)                        | 1.681(3)          | 1.695(2)          | 1.6848(17)        |
| Mo(1)-O(4)                        | 2.132(3)          | 2.128(2)          | 2.1477(15)        |
| Mo(1)-O(5)                        | 2.070(3)          | 2.1267(19)        | 2.0920(15)        |
| Mo(1)-O(6)                        | 2.108(3)          | 2.0790(19)        | 2.0884(15)        |
| Mo(2)-O(4)                        | 2.154(3)          | 2.128(2)          | 2.1810(16)        |
| Mo(2)-O(5)                        | 2.072(3)          | 2.1182(19)        | 2.1003(16)        |
| Mo(2)-O(6)                        | 2.102(3)          | 2.0840(19)        | 2.1089(16)        |
| Mo-OCH <sub>3</sub><br>(terminal) | 1.944(3)-1.963(3) | 1.951(2)-1.970(2) | 1.918(2)-1.963(2) |
| M...O                             | 2.075(9)-2.130(9) | 2.315-2.334(2)    | 2.692(2)-2.757(2) |
| M...O <sub>solv</sub>             | 1.972(9)          | 2.281(3)          | 2.676(2)-2.797(2) |

Увеличение щелочности среды в реакции  $\text{MoCl}_5 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{KOCN}_3$  за счет добавления дополнительного эквивалента  $\text{KOCN}_3$  ( $\text{KOCN}_3/\text{MoCl}_5 \approx 6.5$ ) приводит к образованию  $\mu_2$ -оксо-, бис-( $\mu_2$ -метоксо-) комплекса  $[\text{K}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_2(\mu_2\text{-O})(\text{OCH}_3)_4]$  (**8**), отличающегося от **7** замещением одной  $\mu_2$ -метоксо-группы на  $\mu_2$ -оксо мост (рис. 3.8), что приводит к росту заряда кластера до -2.

Такого рода реакция довольно неожиданна, так как, несмотря на то, что элиминирование эфира в алкоксидах, приводящее к образованию оксо-групп, является довольно распространенным процессом [96, 207-210], результатом является, как правило, образование терминальных =O групп, в случае же соединения **8** наблюдается непосредственная трансформация  $\mu_2\text{-OCH}_3$  в  $\mu_2\text{-O}$  мост.



**Рисунок 3.8.** Анионная часть  $[K_2(CH_3OH)Mo_2O_2(\mu_2-OCH_3)_2(\mu_2-O)(OCH_3)_4]$  (**8**) и фрагмент кристаллической решетки, показывающий объединение катионных и анионных фрагментов в полимерную структуру (атомы водорода метильных групп не показаны).

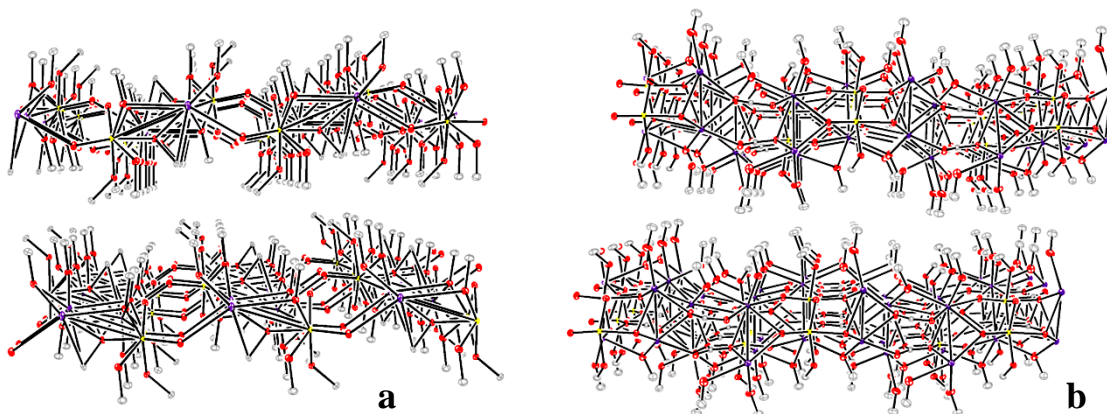
По-видимому, как и в случае реакции образования  $=O$  групп в ходе реакции происходит гетеролитический разрыв связи  $O-CH_3$ . Можно предположить, что первым шагом трансформации **7** в **8** является диссоциация слабо связанной  $\mu_2-OCH_3$  группы, находящейся в транс-положении к  $Mo=O$ , от одного из атомов молибдена (например,  $Mo(1)$ ), сопровождающаяся координацией новой  $OCH_3^-$  группы на вакантной позиции, с образованием интермедиата  $[Mo_2O_2(\mu_2-OCH_3)_2(OCH_3)_6]^{2-}$ , который распадается с образованием диметилового эфира и  $\mu_2-O$  группы. Такой механизм, однако, приводил бы к получению соединения, содержащего  $\mu_2-O$  лиганд, находящийся в транс-положении по отношению к  $Mo=O$ , что не соответствует структуре **8**. Поэтому более вероятной выглядит нуклеофильная атака внешней  $OCH_3^-$  группы на мостиковый метоксид.

Интересно было провести сравнение структурных параметров соединений **7** и **8** и оценить, как замещение метоксо-группы на  $\mu_2$ -оксо-лиганд отразится на геометрии комплекса. Необходимо отметить удлинение связей  $Mo-(\mu_2-OCH_3)$  в соединении **8** по сравнению с **7**, что вызвано сильным транс-влиянием появившейся в структуре  $\mu_2-O$  группы. Наблюдается также удлинение  $Mo-O$  терминальных метоксо-групп (1.984(2)–2.006(2) Å в соединении **8** и 1.918(2)–

1.963(2) Å в **7**), что вкупе с уменьшением валентных углов Mo-O<sub>terminal</sub>-C (123.2(2) - 126.2(2)<sup>0</sup> в **8** и 124.67(14) - 132.13(16)<sup>0</sup> в соединении **7**) указывает на ослабление связи Mo–O за счет уменьшения π-донирования с кислорода на металл.

Все терминальные метоксо-группы в комплексе **8** координируются двумя атомами калия, что приводит к образованию бесконечных полимерных цепей. Координационная сфера щелочного металла дополнена оксо- и метоксо-группами Mo–Mo димеров, делая возможным объединение цепочек в 2D слои (рис. 3.9а).

Было интересно проверить, возможны ли последующие реакции dealкилирования образующихся гетерометаллических алкоксидных димеров. Нам сопутствовала удача, и уже первые эксперименты по исследованию реакции метанолиза MoCl<sub>5</sub> в присутствии KOCH<sub>3</sub> дали интересные результаты: ИК-спектр образующегося соединения помимо линий, соответствующих различным колебаниям оксо- и метоксо-групп, содержал следующий неожиданный ряд полос: 1671, 1612, 1588, 1318, 1307 см<sup>-1</sup>.

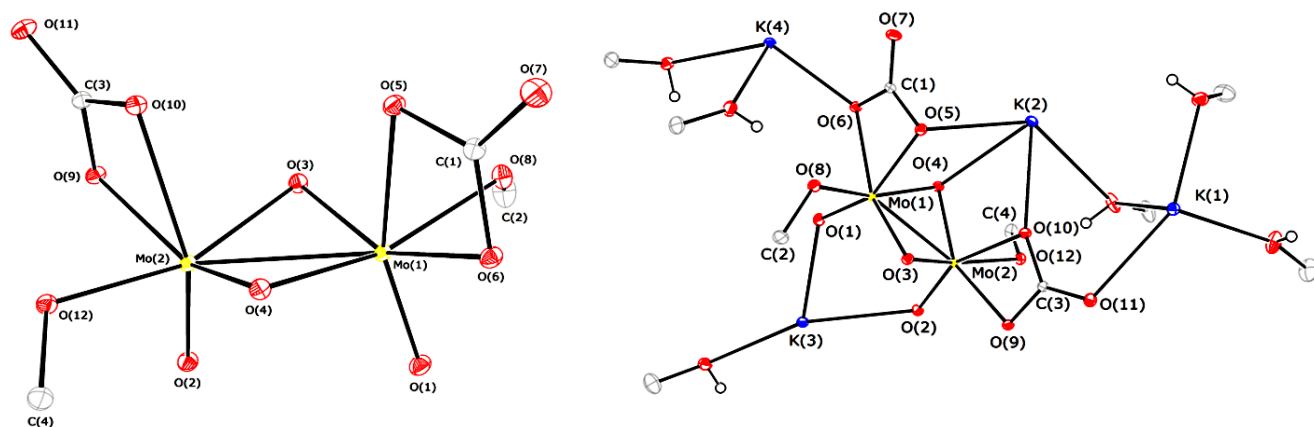


**Рисунок 3.9.** Фрагмент кристаллической упаковки K-Mo комплексов **8** (a) и **9** (b), показывающий формирование бесконечных 2D слоев. Mo – желтый, K – фиолетовый, O – красный, C – серый; атомы водорода не показаны.

Объяснить такие результаты оказалось, впрочем, достаточно просто, поскольку раствор KOCH<sub>3</sub>, используемый для данного синтеза, получали по реакции K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с метанолом<sup>‡‡</sup>, соответственно реакционный раствор мог содержать некоторое количество непрореагировавшего карбоната, который

<sup>‡‡</sup> Подробное описание синтетической процедуры дано в экспериментальной части.

оказался неинертным участником данной реакции, что и привело к получению соединения, содержащего  $\text{CO}_3^{2-}$  фрагмент, что объясняло наблюдаемый ИК-спектр. Основываясь на известной растворимости  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в метаноле [211], можно оценить соотношение  $\text{MoCl}_5/\text{K}_2\text{CO}_3$  в использованных экспериментальных условиях (описание см. в экспериментальной части), как примерно равное 1,25. Рентгеноструктурный анализ данного соединения показал, что полученный комплекс представляет собой гетерометаллический К-Мо оксо-алкоксидный кластер  $[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-O})_2(\text{OCH}_3)_2(\text{CO}_3)_2]$  (9), содержащий также карбонатные лиганды (рис. 3.10).



**Рисунок 3.10.** Анионная часть  $[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-O})_2(\text{OCH}_3)_2(\text{CO}_3)_2]$  (9) и общий вид катион-анионных агрегатов в кристалле 9 (атомы водорода метильных групп не показаны).

Соединение 9 содержит распространенное в химии оксо-соединений Mo(V) ядро  $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$  [118-133], образовавшееся, вероятно, в результате полного деалкилирования метоксидных мостов. Димер характеризуется коротким расстоянием  $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$  (2.5748(2) Å), содержит по два терминальных  $\text{OCH}_3^-$  и бидентатных  $\text{CO}_3^{2-}$  лиганда, образуя, таким образом,  $\{\text{Mo-Mo}\}^{4-}$  фрагмент, противоионами которого являются 4 различно координированных иона калия. Без учета Mo-Mo связи координационный полиэдр атома металла представляет собой сильно искаженный октаэдр с =O группой и одним из двух атомов кислорода карбонатной группы, занимающими апикальные позиции. Значительное транс-

влияние =O группы отражается в заметном удлинении связей Mo–OCO, находящихся в транс-положении к =O лиганду: 2.2369(9) и 2.2496(9) Å – для транс-связей, 2.1374(9) и 2.1459(9) Å – для цис-связей.

Ожидаемо для такого типа координации, C–O<sub>exo</sub> связи (C(3)–O(11) и C(1)–O(7)) в CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> фрагментах короче, чем C–O<sub>endo</sub> (1.2438(15) и 1.2549(15) Å для C(1)–O(7) и C(3)–O(11), соответственно, и 1.2952(15) - 1.3197(15) Å для C(1)–O(5), C(1)–O(6), C(3)–O(9), C(3)–O(10)). Значения углов захвата (bite angle) бидентатно связанных карбонатных лигандов (угол O(5)–Mo(1)–O(6) = 59.87(3)<sup>0</sup>, угол O(9)–Mo(2)–O(10) = 59.46(3)<sup>0</sup>) близки к наблюдаемым в аналогичных комплексах молибдена [212-215]. Mo–Mo димеры организованы в сложную 2D структуру (рис. 3.9b) за счет координации всех кислородных атомов (исключая O атомы метоксидных групп) [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> фрагмента ионами калия, связанных между собой через посредство общих молекул метанола.

Особенностью наблюдаемой реакционной способности является также то, как растущее отношение KOCH<sub>3</sub>/MoCl<sub>5</sub> влияет на стехиометрию K/Mo в получаемых биметаллических соединениях. Этот аспект представляет значительный интерес с точки зрения материаловедения, поскольку описанные трансформации дают потенциально полезный инструмент регулирования состава смешанных оксидов, получаемых при помощи золь-гель или CVD технологии. Так, соотношение K/Mo в соединениях **7-9** можно легко менять от 1 до 2 и 4 путем добавления дополнительного эквивалента KOCH<sub>3</sub> и введения простого лиганда.

### 3.2. АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА, В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОМ K-Mo КЛАСТЕРЕ [K(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]

Выше, на примере структур **1, 3-9**, было показано, что димерный Mo–Mo мотив характерен для оксо-соединений молибдена (V), для гомо- и гетерометаллических, нейтральных и анионных, и сохраняется в ходе различных реакций метоксидных лигандов. В связи с этим интересно было провести

исследование электронного строения такого рода димеров, что позволило бы перенести результаты на целый класс молибденовых соединений. Одним из самых информативных подходов к исследованию структурных особенностей кристаллических соединений является рентгенодифракционный эксперимент, результатом которого является получение распределения зарядовой (электронной) плотности в кристалле, что, в силу периодичности устройства последнего, позволяет установить молекулярную структуру соединений, составляющих кристалл. Область применения данных, получаемых из рентгеноструктурного эксперимента, не ограничивается, однако, установлением кристаллических структур. Одним из наиболее интересных приложений является анализ распределения зарядовой плотности, непосредственно получаемого из прецизионного эксперимента, в рамках теории “Атомы в молекулах” Бейдера (QTAIM) [216]. Достоинством метода является, например, то, что топологический анализ функции  $\rho(\mathbf{r})$  позволяет дать оценку энергии межатомных взаимодействий: от слабых Н...Н контактов до водородных [217] и даже координационных связей [218-222], используя корреляционную схему, предложенную Espinosa, Mollins и Lecomte (EML) [223, 224]. Кроме того, необходимо отметить, что, хотя данный подход становится довольно рутинным в исследовании органических соединений, применение его к изучению соединений тяжелых переходных металлов 5 периода является редким случаем.

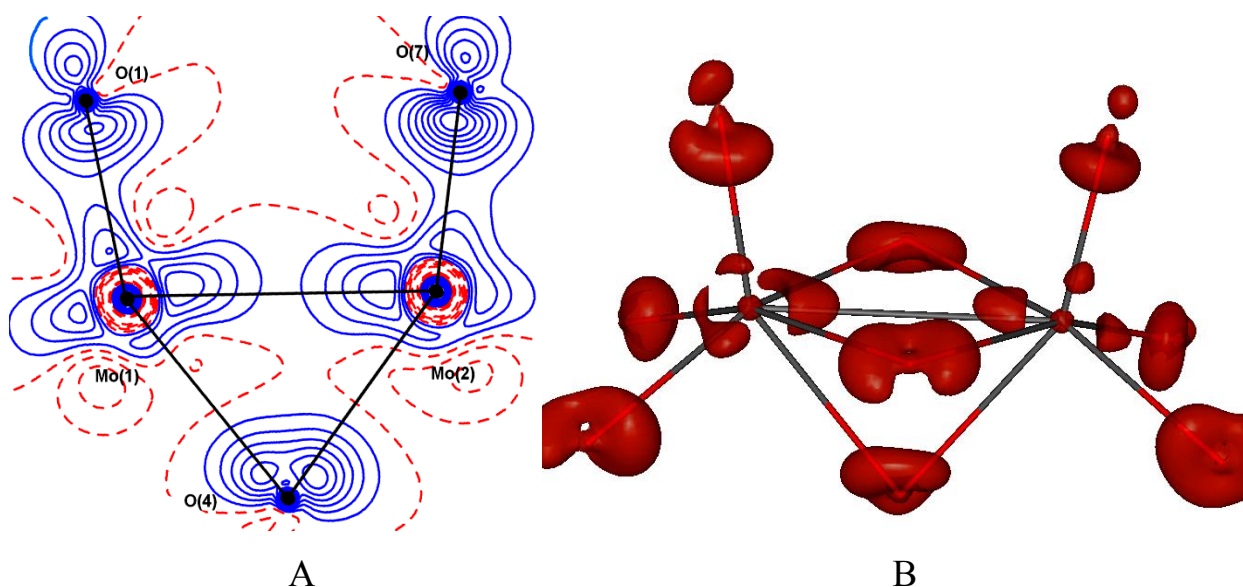
Литературные данные показывают, что для комплексов переходных 3d металлов, содержащих мостиковые лиганды, несмотря на ожидаемое наличие М–М связи, QTAIM анализ как теоретически рассчитанной, так и экспериментальной функции  $\rho(\mathbf{r})$  в большинстве случаев не предсказывает ее наличия [225]. Тем не менее возможно, что в случае связи Мо—Мо ситуация иная. Так, исследование [226] ряда молибденовых кластеров, функция  $\rho(\mathbf{r})$  для которых была рассчитана в рамках теории функционала плотности, с применением метода QTAIM показало для всех случаев наличие Мо–Мо связи (т.е. наличие критической точки(3, -1)) для расстояний Мо–Мо в интервале 2.13–2.568 Å.



В рамках данной работы было проведено исследование одного из калий-молибденовых димерных комплексов (7), давшего кристаллы отличного дифракционного качества.

### *Анализ распределения электронной плотности в кристалле 7 в рамках QTAIM*

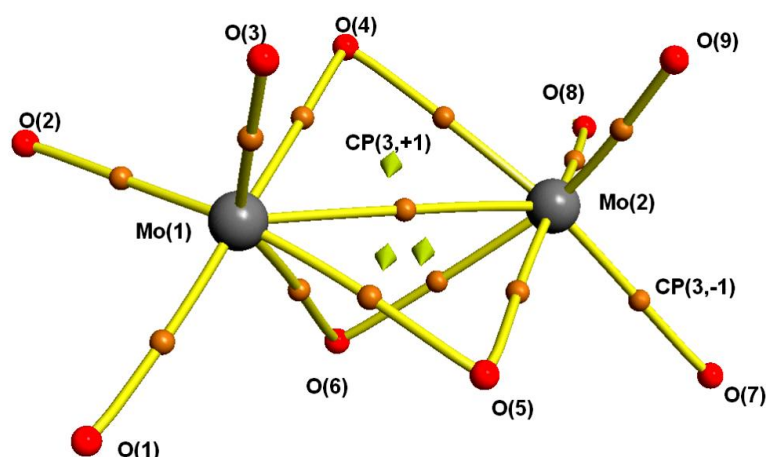
Основные закономерности распределения электронной плотности в 7 около атомов Мо типичны для комплексов переходных металлов. Анализ распределения 3D деформационной электронной плотности (ДЭП), равно как и ДЭП, лежащей в плоскости, определяемой атомами O(1), O(7) и O(4), показывает наличие преимущественно двойной связи в случае контактов Mo(1)-O(1) и Mo(2)-O(7). Это следует, в частности, из положения неподеленных электронных пар на атомах кислорода, которые расположены вдоль линии Mo–O связи. Карта распределения ДЭП (рис. 3.11) также иллюстрирует транс-влияние O(1) и O(7) атомов, приводящее к удлинению связи Mo–O(4) (см. обсуждение выше).



**Рисунок 3.11.** Карта распределения электронной плотности в области O(1), O(7) и O(4) атомов; метильные группы опущены для ясности.

Поиск критических точек (СР) показал, что все ожидаемые связи, в том числе и Mo...Mo контакты могут быть отнесены к аттрактивным

взаимодействиям, т.е. для всех были найдены CP (3, -1) (рис. 3.12). Необходимо отметить, что данный эксперимент дал первое экспериментальное доказательство наличия Mo–Mo связи в димолибденовом кластере. В дополнение к O–C, O–H, Mo–O и Mo–Mo связям, CP (3, -1) были найдены для двух обсуждавшихся выше водородных связей и семи K⋯O взаимодействий. Ряд CP (3, -1) был найден для H⋯H и O⋯H контактов, которые обычно относят к Ван-дер-Ваальсовым взаимодействиям и которые определяют значительную часть энергии кристаллической упаковки [217]. Расстояния между CP (3,-1) для Mo(1)-Mo(2) связи и CP (3,+1) для трехчленных циклов Mo–O–Mo лежат в интервале 0.53-0.73 Å, что говорит о стабильности данных CP (3,-1) в отношении вариации геометрии кластера.



**Рисунок 3.12.** Молекулярный граф анионного  $[Mo_2O_2(OMe)_7]^-$  фрагмента.  $CH_3$  группы опущены для ясности; CP (3,+1) выделены желтым.

Хотя значения  $\rho(\mathbf{r})$  в CP (3,-1) коррелируют с энергией взаимодействий каждого отдельного типа, сравнение значений  $\rho(\mathbf{r})$  для разного рода взаимодействий может привести к не имеющим смысла результатам, поскольку значения  $\rho(\mathbf{r})$  зависят не только от порядка связи, но и от числа остовных электронов взаимодействующих атомов. Так, для количественной оценки силы K–O взаимодействий, H-связей и связей внутри молибденового кластера была использована энергия взаимодействия  $E_{int}$ , которая оценивалась как  $-0.5v(\mathbf{r})$ ,

согласно EML корреляции [223, 224]. Внутри анионного кластера самое слабое взаимодействие – это Mo–Mo связь, самое сильное – Mo=O (табл. 3.2). Нужно отметить ослабление связи Mo–O(4) вследствие транс-эффекта: соответствующее значение  $E_{\text{int}}$  приблизительно на 10 ккал/моль ниже, чем для остальных Mo-( $\mu$ -O) связей. И K...O, и H-связи довольно слабые (2.5-4.2 и 5.6-9.1 ккал/моль, соответственно), что оказывает лишь слабое влияние на Mo=O и Mo–O связи, что и следовало из анализа геометрических параметров в серии соединений 5–7 (см. обсуждение выше).

**Таблица 3.2.** Топологические параметры в CP (3, -1) для Mo–Mo и Mo–O связей в соединении 7.

| Связь       | $\rho(\mathbf{r})$ ,<br>$e\text{\AA}^{-3}$ | $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ,<br>$e\text{\AA}^{-3}$ | d1, $\text{\AA}$ | d2, $\text{\AA}$ | $h_e(\mathbf{r})$ ,<br>a.u. | $v(\mathbf{r})$ ,<br>a.u. | $E_{\text{int}}$ ,<br>ккал/моль |
|-------------|--|--|------------------|------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| Mo(1)-Mo(2) | 0.41                                       | 4.2  | 1.332            | 1.334            | -0.0119                     | -0.0674                   | -21.1                           |
| Mo(1)-O(1)  | 1.78                                       | 23.7   | 0.948            | 0.75             | -0.2297                     | -0.7050                   | -221.2                          |
| Mo(2)-O(7)  | 1.80                                       | 25.1   | 0.938            | 0.755            | -0.2308                     | -0.7224                   | -226.6                          |
| Mo(1)-O(2)  | 0.88                                       | 14.6   | 1.058            | 0.894            | -0.0460                     | -0.2436                   | -76.4                           |
| Mo(1)-O(3)  | 0.87                                       | 14.5   | 1.065            | 0.904            | -0.0449                     | -0.2399                   | -75.3                           |
| Mo(2)-O(8)  | 1.05                                       | 14.7   | 1.057            | 0.867            | -0.0777                     | -0.3082                   | -96.7                           |
| Mo(2)-O(9)  | 0.92                                       | 14.7   | 1.055            | 0.899            | -0.0530                     | -0.2586                   | -81.1                           |
| Mo(1)-O(4)  | 0.53                                       | 8.9  | 1.143            | 1.008            | -0.0110                     | -0.1146                   | -36.0                           |
| Mo(1)-O(5)  | 0.64                                       | 10.6   | 1.12             | 0.977            | -0.0194                     | -0.1487                   | -46.7                           |
| Mo(1)-O(6)  | 0.62                                       | 10.8   | 1.112            | 0.98             | -0.0167                     | -0.1459                   | -45.8                           |
| Mo(2)-O(4)  | 0.51                                       | 8.0  | 1.161            | 1.028            | -0.0104                     | -0.1040                   | -32.6                           |
| Mo(2)-O(5)  | 0.58                                       | 10.9   | 1.117            | 0.986            | -0.0107                     | -0.1340                   | -42.0                           |
| Mo(2)-O(6)  | 0.67                                       | 9.6  | 1.138            | 0.979            | -0.0276                     | -0.1551                   | -48.7                           |

Необходимо отметить, что, хотя абсолютные значения  $E_{\text{int}}$  необходимо использовать с осторожностью, имеющиеся экспериментальные данные по

энергии связи Mo–Mo в кластере  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$  (12.6 ккал/моль) [227] подтверждают достоверность полученных значений  $E_{\text{int}}$ .

### Основные промежуточные результаты и выводы по этапу работы.

Реакция метанолиза  $\text{MoCl}_5$  в присутствии различных оснований – первый этап приготовления т.н. протонных азотфиксирующих систем. Определение состава образующейся смеси позволит описать механизмы дальнейших превращений компонентов.

В рамках проведенного исследования было показано, что состав раствора, образующегося при растворении  $\text{MoCl}_5$  в метиловом спирте очень чувствителен к конечной щелочности среды. Так, взаимодействие  $\text{MoCl}_5$  с  $\text{CH}_3\text{OH}$  приводит к образованию смеси по меньшей мере двух соединений –  $[\text{MoOCl}_3\text{L}_n]$  ( $n = 1, 2$ ) (соединение состава  $[\text{MoOCl}_3(\text{OEt}_2)_2]$  удалось выделить косвенным образом) и димерного хлорметоксида  $[\text{Cl}_2(\text{OCH}_3)_2\text{Mo}(\mu_2\text{-OCH}_3)_2\text{Mo}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Уменьшение кислотности среды за счет добавления метилатов натрия, калия, магния приводит к образованию димерных соединений состава  $[\text{Cl}_n(\text{OCH}_3)_m\text{Mo}(\mu_2\text{-OCH}_3)_{2,3}\text{Mo}(\text{OCH}_3)_m\text{Cl}_n]^{0,-1}$ , содержащих с ростом соотношения  $\text{M}^+\text{OCH}_3^-/\text{MoCl}_5$  меньшее число хлоридных лигандов. При  $\text{M}^+\text{OCH}_3^-/\text{MoCl}_5 > 5$  происходит полное замещение  $\text{Cl}^-$  лигандов на метоксидные, и наблюдается образование гетерометаллических соединений –  $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_7]$  и  $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_7]$ , содержащих идентичные димерные анионные молибденсодержащие фрагменты, но формирующие в кристаллах различные супрамолекулярные агрегаты.

При дальнейшем увеличении соотношения  $\text{M}^+\text{OCH}_3^-/\text{MoCl}_5$  в случае метилата калия удалось наблюдать реакцию образования оксо-производных, формирующихся по негидролитическому пути (за счет деалкилирования метоксо-мостов), приводящую к получению  $(\mu_2\text{-оксо})\text{-бис-}(\mu_2\text{-метоксо-})$  и  $\text{бис-}(\mu_2\text{-оксо-})$  соединений.

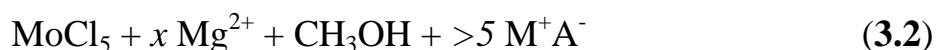
При использовании гидроксидов в реакции  $\text{MoCl}_5 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{M}^+\text{A}^-$  ( $\text{M}^+\text{OH}^-/\text{MoCl}_5 < 5$ ) наблюдается образование объемного восьмиядерного комплекса –

продукта агрегации биядерных  $\mu_2$ -оксо-  $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$  фрагментов, образовавшихся в данном случае, по-видимому, в результате гидролиза алкоксидных соединений.

Проведенный анализ распределения электронной плотности в кристаллах двух К-Mo комплексов позволил дать первое экспериментальное доказательство наличия связи Mo-Mo, а также оценить энергетические параметры различных межатомных взаимодействий в кристалле.

## ГЛАВА 4. СОВМЕСТНЫЙ МЕТАНОЛИЗ $\text{MoCl}_5$ И $\text{Mg}^{2+}$ . ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ $\text{Mg-Mo}$ ОКСО-АЛКОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: РЕТРОСИНТЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ

В работе [228] было показано, что некоторые алкоксидные комплексы молибдена с магнием, охарактеризованные различным соотношением  $\text{Mg/Mo}$  (0,25; 0,37; 0,5) являются высоковалентными предшественниками активных в катализе восстановления азота комплексов. Структура одного из этих комплексов была установлена методом рентгеноструктурного анализа, который показал, что исследуемое соединение представляет собой объемный биметаллический  $\text{Mg-Mo}$  оксо-метоксидный анионный комплекс  $\{[\text{Mg}_2\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{MeO})_6(\text{MeOH})_4]^{2-} [\text{Mg}(\text{MeOH})_6]^{2+}\} \cdot 6\text{MeOH}$  (10) [58], который при восстановлении (предположительно до состояния  $\text{Mo(III)}$ ) [58], [188]) проявляет высокую активность в отношении восстановления азота амальгамой натрия (более 100 экв.  $\text{N}_2\text{H}_4$  на моль  $\text{Mo}$  [59]). Молекулярная структура активного соединения (комплекса низковалентного молибдена) при этом неизвестна. Соединения неизвестного строения, охарактеризованные соотношением  $\text{Mg/Mo}$  0,25 и 0,5 (а также гомометаллический комплекс  $[\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{24}(\text{OMe})_4]^{4-}$  [103]) после восстановления  $\text{Na/Hg}$  в метаноле тоже проявляют каталитическую активность [228]. В связи с этим, актуальным казалось проведение исследования строения  $\text{Mg-Mo}$  комплексов, образующихся в условиях приготовления активных растворов (т.е. при проведении метанолиза в присутствии  $\text{Mg}^{2+}$  в условиях получения соединений, описанных в Главе 3):



с тем чтобы установить структуры и некоторые закономерности формирования такого рода соединений и разработать более эффективные подходы к их синтезу и дизайну. По нашему мнению, установление корреляций между условиями синтеза

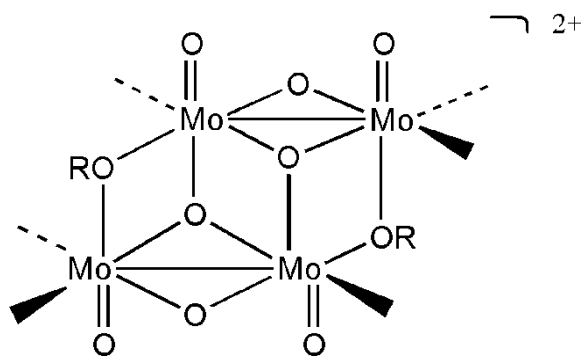
и строением образующихся продуктов дало бы возможность контролировать каталитические свойства системы за счет тюнинга структуры высоковалентных предшественников каталитических комплексов.

Как и в случае метанолиза  $\text{MoCl}_5$  в отсутствие магния (см. выше), при наличии ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в условиях кислой среды (т.е. при соотношении  $\text{MoCl}_5/\text{Na}^+\text{A}^- < 5$  в уравнении 3.2) образования гетерометаллических комплексов не происходит, и наличие магния в смеси не влияет на ее состав, другими словами, реакции между 1, 2, 3, 4 и  $\text{Mg}^{2+}$  не наблюдается, формирование гетерометаллических комплексов ( $\text{Mg-Mo}$ , равно как и  $\text{Na-Mo}$  и  $\text{K-Mo}$ ) происходит в щелочной среде.

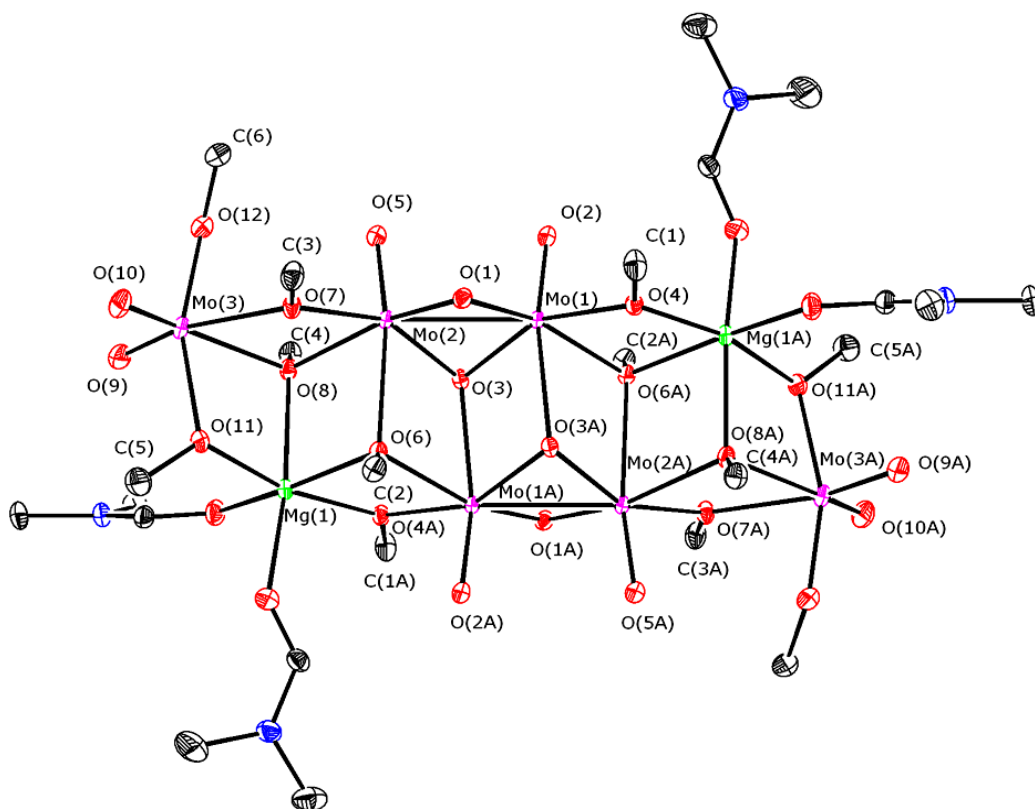
#### 4.1. АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ $\text{Mg-Mo}$ КОМПЛЕКСОВ

Путем процедур перекристаллизации и экстракции удалось выделить и структурно охарактеризовать ряд гетеробиметаллических магний-молибденовых оксо-метоксидных комплексов разной геометрии и ядерности:  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_{12}\text{Mg}_2(\text{DMF})_4]$  (11),  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_{12}\text{Mg}_2(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (11)  $\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_{16}\text{Mg}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]$  (12),  $[\text{Mo}_6\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_4\text{Mg}_2(\text{DMF})_8]$  (13),  $[\text{Mg}(\text{DMF})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mo}_{22}\text{Mg}_4\text{O}_{48}(\text{OCH}_3)_{28}(\text{DMF})_6]$  (14),  $[\text{Mg}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_{10}]$  (15), образующихся в условиях, показанных в уравнении 3.2 ( $x = 0.6$ ,  $\text{A}^- = \text{OCH}_3^-$ , близкая к нейтральной среда<sup>§§</sup>). Несмотря на кажущееся структурное многообразие полученных соединений, можно проанализировать их структуры с точки зрения устройства их как состоящих из различных  $\text{Mo-}$  и  $\text{Mg-}$ содержащих “строительных блоков”. Так, структуру соединений 11, 12, 13 можно интерпретировать как содержащую тетрамерное ядро  $\{\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OCH}_3)_2\}^{2+}$  [122-126] (рис. 4.1), составленное из двух  $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{Mo}^{\text{V}}$  димеров, объединенных через посредство  $\mu_2$ -метоксо- и  $\mu_3$ -оксо-групп. Это ядро имеет 6 координационных вакансий, которые в рассматриваемых соединениях занимаются атомами кислорода  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ - и/или  $\text{Mg}$ -содержащих фрагментов.

<sup>§§</sup> Приведенные условия – одни из наиболее оптимальных для приготовления активных систем, поэтому исследовались нами наиболее подробно.



**Рисунок 4.1.** Схематичное изображение  $\{Mo_4O_8(OCH_3)_2\}^{2+}$  фрагмента.



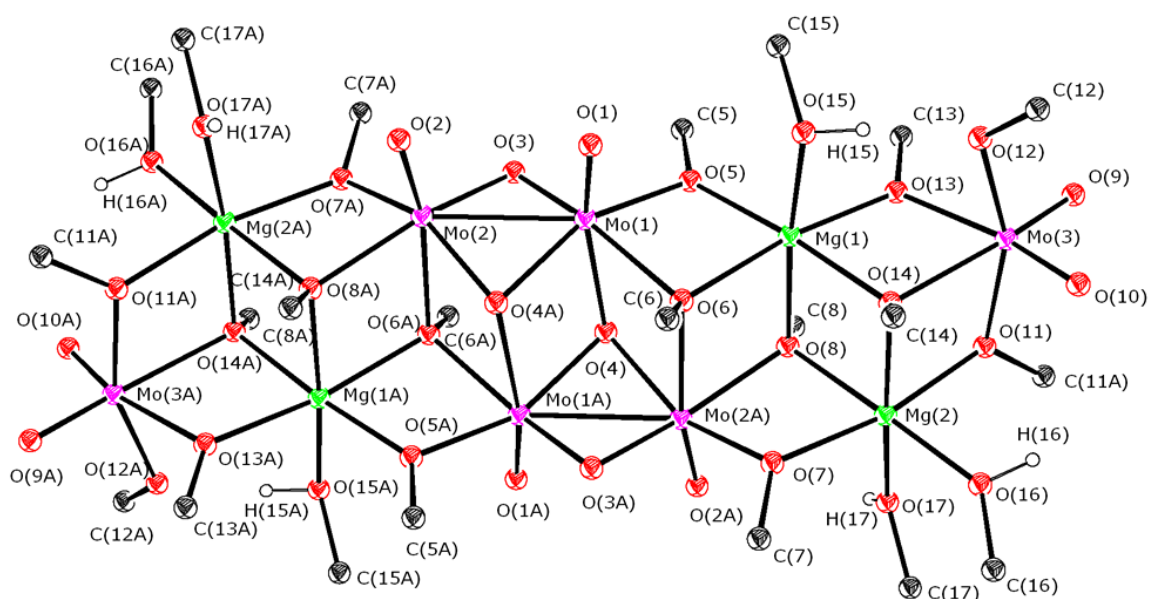
**Рисунок 4.2.** Молекулярное строение  $[Mo_6O_{12}(OCH_3)_{12}Mg_2(DMF)_4]$  (**11**) (атомы водорода не показаны).

В случае комплекса  $[Mo_6O_{12}(OCH_3)_{12}Mg_2(DMF)_4]$  (**11**) (рис. 4.2) координационное окружение Mo атомов центрального  $\{Mo_4\}$  ядра дополнено координацией трех метоксидных групп (6 с обеих сторон)  $[MoO_2(OCH_3)_4]^{2-}$  и  $[Mg(DMF)_2(OCH_3)]^+$  моноядерных фрагментов, координационные октаэдры которых объединены, в свою очередь, общим ребром ( $\mu$ -OCH<sub>3</sub>).

В соединении  $[Mo_6O_{12}(OCH_3)_{16}Mg_4(CH_3OH)_6]$  (**12**) (рис. 4.3) лигандное



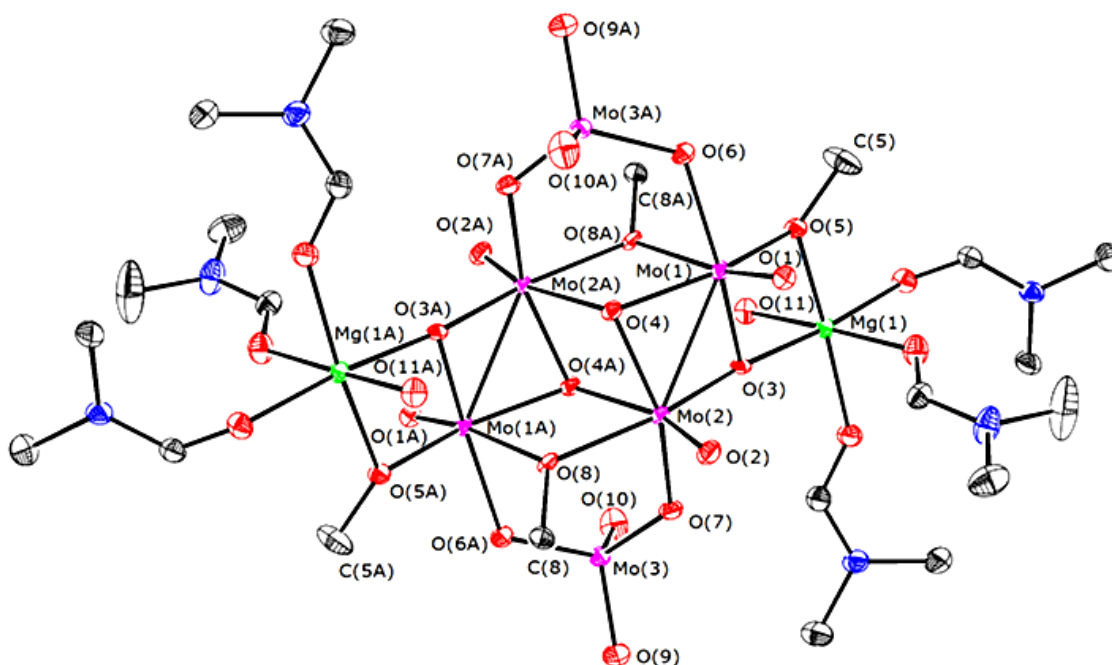
окружение  $\{\text{Mo}_4\}$  фрагмента практически аналогично **11**, исключением является замена  $[\text{MoO}_2(\text{OCH}_3)_4]^{2-}$  фрагмента на  $[\text{Mg}(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2-}$ .



**Рисунок 4.3.** Молекулярное строение  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_{16}\text{Mg}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]$  (**12**) (атомы водорода метильных групп не показаны).

К образованному таким образом практически плоскому  $\{\text{Mg}(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Mg}\}$  циклу бидентатно присоединен  $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2]$  фрагмент, образуя неполный (из-за отсутствия одной из вершин) кубан. Координационный полиэдр всех атомов металлов – октаэдр. Наибольшее искажение октаэдрического окружения наблюдается для атома молибдена Mo(3) и выражается, прежде всего, в низком значении величины угла  $\text{O}(11)\text{—Mo}(3)\text{—O}(12)$ , равном  $158.08(12)^\circ$ . Это искажение, по-видимому, возникает как из-за наличия двух двойных связей  $\text{Mo}=\text{O}$ , так и из-за образования прочной внутримолекулярной водородной связи с расстоянием  $\text{O}(15)\cdots\text{O}(12)$ , равным  $2.657(4)$  Å. Атомы водорода двух других координированных молекул спирта образуют межмолекулярные водородные связи с расстояниями  $\text{O}(17)\cdots\text{O}(10)$  и  $\text{O}(16)\cdots\text{O}(2)$ , соответственно равными  $2.706(5)$  и  $2.841(4)$  Å. В кристаллической структуре кластеры связаны в цепочки за счет  $\text{C—H}\cdots\text{O}$  и  $\text{H}\cdots\text{H}$  взаимодействий, которые, в свою очередь, объединены в трехмерную структуру за счет описанных межмолекулярных водородных связей.

Любопытной особенностью соединений **11** и **12** является тот факт, что замещение (формальное) молибдена на магний практически не сказывается на геометрии комплекса. Так, единственное существенное отклонение в длинах связи внутри  $\{(\text{OCH}_3)\text{Mg}(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{M}(\text{OCH}_3)_2\}$  фрагмента ( $\text{M} = [\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{OCH}_3)]^+$ ) – это удлинение  $\text{M}-\text{O}$  связей, находящихся в транс-положении к оксо-группе в **11**. Остальные длины связей имеют примерно те же значения. Эта интересная особенность обеспечивает возможность протекания реакций изоморфного замещения, что применяется в синтезе гетерометаллических алкоксидов [229].

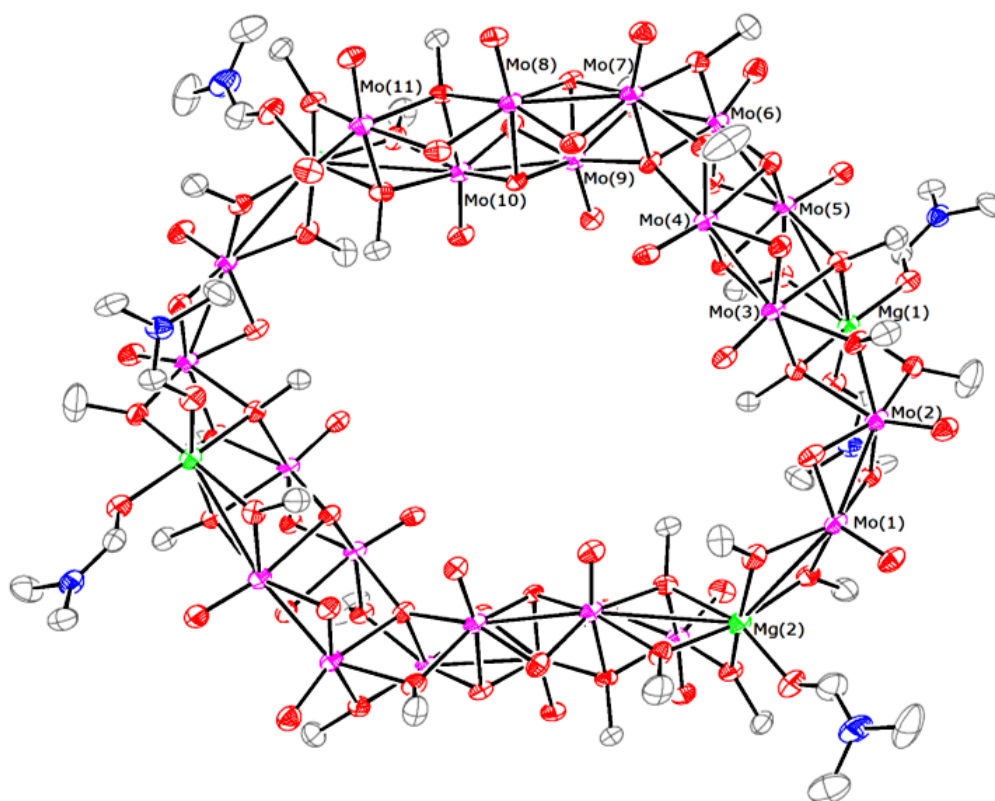


**Рисунок 4.4.** Молекулярное строение  $[\text{Mo}_6\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_4\text{Mg}_2(\text{DMF})_8]$  (**13**) (атомы водорода и  $=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$  фрагмент одной из молекул DMF, соединенной с  $\text{O}(11)$  и  $\text{O}(11\text{A})$  не показаны).

В соединении  $[\text{Mo}_6\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_4\text{Mg}_2(\text{DMF})_8]$  (**13**) (рис. 4.4) лигандами  $\{\text{Mo}_4\}$  ядра являются два бидентатно координированных молибдат-иона. Оставшиеся вакансии заняты мостиковыми метоксидными группами, соединенными также с атомами магния, которые дополнительно координируют  $\mu_2\text{-O}$  группы  $\text{Mo}-\text{Mo}$  фрагментов. Октаэдрическая координация атомов магния дополнена четырьмя молекулами диметилформаида. В отличие от других полученных

смешанновалентных соединений, **13** – единственный комплекс, содержащий тетраэдрически координированные атомы Mo, окруженные исключительно оксо-группами.

Структура соединения  $[\text{Mg}(\text{DMF})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mo}_{22}\text{Mg}_4\text{O}_{48}(\text{OCH}_3)_{28}(\text{DMF})_6]$  (**14**) (рис. 4.5) является интересной в том смысле, что комплекс **14** представляет собой редкий пример полиоксометаллата, содержащего инкорпорированные в полимолибденовый каркас полиэдры металла главной группы.



**Рисунок 4.5.** *Строение кольцевого фрагмента в соединении  $[\text{Mg}(\text{DMF})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mo}_{22}\text{Mg}_4\text{O}_{48}(\text{OCH}_3)_{28}(\text{DMF})_6]$  (**14**) (атомы водорода не показаны).*

Независимая часть этой центросимметричной молекулы может быть представлена состоящей из трех типов молибденсодержащих “строительных блоков”:  $\{\text{Mo}_8\}$ ,  $\{\text{Mo}_2\}$  и  $\{\text{Mo}_1\}$ .  $\{\text{Mo}_8\}$  фрагмент соответствует двум  $\{\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OCH}_3)_2\}^{2+}$  субъединицам, объединенным через посредство  $\mu_2$ -метоксо- и  $\mu_3$ -оксо-групп, замещающих  $\mu_2$ - $\text{OCH}_3$  в  $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OCH}_3)_2]^{2+}$  фрагменте.  $\{\text{Mo}_2\}$

представляет собой распространенный  $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-O})_2(\text{OCH}_3)_4]^{2-}$  фрагмент, в то время как  $\{\text{Mo}_1\}$  – это октаэдрически координированная  $\text{MoO}_2^{2+}$  частица. Пары  $\{\text{Mo}_8\}$ ,  $\{\text{Mo}_2\}$  и  $\{\text{Mo}_1\}$  фрагментов, а также четыре  $\text{Mg}^{2+}$  атома объединены через посредство оксо- и метоксо-мостов, что приводит к образованию биметаллического полиоксометаллатного соединения, имеющего форму кольца, дополненного двумя катионными  $[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{DMF})_4]^{2+}$  фрагментами.

Что касается воспроизведения условий приготовления каталитической смеси с использованием  $\text{NaOH}$  в качестве основания, нами ранее было обнаружено, что в условиях  $\text{MoCl}_5 + >5 \text{NaOH} + \text{MgCl}_2$  (щелочная среда) с высоким выходом образуется комплекс, анализ элементного состава и спектральных характеристик которого позволяет предположить следующее строение:  $[\text{Mg}_2\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OCH}_3)_8(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{***}$ . Анализ совокупности экспериментальных данных наглядно показывает, что выбор типа основания в присутствии магния перестает быть принципиальным фактором, определяющим структуру образующихся комплексов в близкой к нейтральной среде: так соединение  $[\text{Mo}_6\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_4\text{Mg}_2(\text{DMF})_8]$  (**13**) удалось получить как при использовании  $\text{NaOCH}_3$ , так и  $\text{NaOH}$ . Влияние типа основания ( $\text{OCH}_3^-$  либо  $\text{OH}^-$ ) проявляется в том, что в сильнощелочной среде, создаваемой  $\text{NaOH}$ , происходит образование  $[\text{Mg}_2\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OCH}_3)_8(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ , а под действием  $\text{NaOCH}_3$  (либо  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$  – с более высоким выходом) –  $[\text{Mg}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_{10}]$  (**15**), которые являются, возможно, единственными устойчивыми  $\text{Mg-Mo}^{\text{V}}$  метоксидами.

#### *Комментарии по поводу образования $\text{Mo}^{+6}$*

Все описанные выше  $\text{Mg-Mo}$  комплексы содержат часть атомов молибдена в высшей степени окисления - +6, в то время как в реакции использовался  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{Cl}_5$ , окислители в среду не вводились, реакция проводилась строго анаэробно.

В литературе имеются указания на то, что метанолиз  $\text{Mo}^{+5}$  может сопровождаться образованием соединений, содержащих  $\text{Mo}^{+6}$  [124, 230, 231],

\*\*\* Данные результаты получены Манакиным Ю.В. и более подробно описаны автором в дипломной работе.

однако убедительных объяснений механизма окислительных процессов нет. Принимая, однако, во внимание тот факт, что реакция окисления  $\text{Mo}^{+5}$  до  $\text{Mo}^{+6}$  ускоряется в присутствии воды [124], можно предположить, что в ходе этой редокс-реакции происходит окисление  $\text{Mo}$  соединений, содержащих координированный гидроксид (обладающих, таким образом, бóльшим электрофильным характером по сравнению с алкоксидными производными и, как следствие, более чувствительных к окислению). Можно предположить, что образующиеся гидроксо-соединения молибдена (которые могут образовываться по реакции  $\text{Mo}^{+5}$  со следами воды, неизбежно присутствующей в растворителе) могут восстанавливать протоны, образуя  $\text{H}_2$  и  $\text{Mo}^{+6}$ . Для подтверждения такого механизма, однако, необходимы дальнейшие эксперименты. Но по-нашему мнению, внутренняя реакционная способность системы, а не наличие каких-либо примесей, вызывает наблюдаемые превращения.

#### 4.2. РЕТРОСИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Mg-Mo КЛАСТЕРОВ

Синтезы, основанные на реакции 3.2, приведшие к получению описанного спектра соединений, позволяют получать целевые продукты лишь с низкими выходами, кроме того, процедура выделения довольно продолжительна и недостаточно хорошо воспроизводима. Так как исследованные Mg-Mo комплексы являлись объектами дальнейших исследований, необходимо было разработать эффективные способы их получения.

Как было отмечено выше, умозрительное разбиение сложного комплексного соединения на более простые структурные фрагменты удобно применять для анализа его строения. Однако более значительным достоинством данной стратегии явилось то, что такого рода “строительные блоки” можно рассматривать как ретроны в так называемом ретросинтетическом анализе – стратегии, разработанной Э. Кори (Corey) для планирования многостадийных синтезов сложных органических молекул [232-234].

Принимая во внимание известную тенденцию алкоксидных соединений

формировать крупные агрегаты, включая гетерометаллические, из более мелких фрагментов (часто довольно непредсказуемым образом, несмотря на попытки систематизировать реакционную способность алкоксидов [75, 229, 235]), и учитывая известную реакционную способность [205] димерного Mo–Mo комплекса  $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_7]$ , было интересно проверить применимость ретросинтетического подхода к планированию рациональных синтезов Mg–Mo комплексов – структурно охарактеризованных продуктов реакции совместного метанолиза  $\text{MoCl}_5$  и соединений магния.

Поскольку соединения  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_{12}\text{Mg}_2(\text{DMF})_4]$  (11),  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_{12}\text{Mg}_2(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (11·2CH<sub>3</sub>OH),  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_{16}\text{Mg}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]$  (12),  $[\text{Mo}_6\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_4\text{Mg}_2(\text{DMF})_8]$  (13),  $[\text{Mg}(\text{DMF})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mo}_{22}\text{Mg}_4\text{O}_{48}(\text{OCH}_3)_{28}(\text{DMF})_6]$  (14) содержат  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , образующийся в реакционной среде за счет окисления  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , логично было дополнить систему источником  $\text{Mo}^{+6}$  в виде  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , чтобы ускорить реакцию образования смешанновалентных соединений.

На рисунках 4.6 и 4.7 дано схематичное изображение разбиения соединений **12** и **16**<sup>†††</sup> (рис. 4.8) на набор ретронов (в терминологии Кори [232-234]) и показаны соответствующие синтетические эквиваленты. Необходимо отметить, что изображение  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$  и  $\text{MgCl}_2$  как Mg-содержащих синтонов – это демонстрация формы существования последних в условиях реакции, а не отображение используемых реагентов. В действительности сдвиг равновесия в реакции  $\{\text{Mg}_1\}^{2+} \leftrightarrow \{\text{Mg}(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Mg}\}^{2+}$  определяется щелочностью среды: в нейтральной среде устойчив  $\{\text{Mg}_1\}^{2+}$  фрагмент, и наблюдается образование **14**, в щелочной среде предпочтительно образование  $\{\text{Mg}(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Mg}\}^{2+}$  фрагмента (являющегося “половинкой” молекулы метилата магния  $[\text{Mg}_4(\text{OMe})_8(\text{MeOH})_8]$ ), и комплекс **12** – основной продукт в этих условиях.

<sup>†††</sup> Необходимо отметить, что при проведении реакции, приводящей к образованию **16**, в присутствии DMF, нам не удалось получить комплекс **11**.

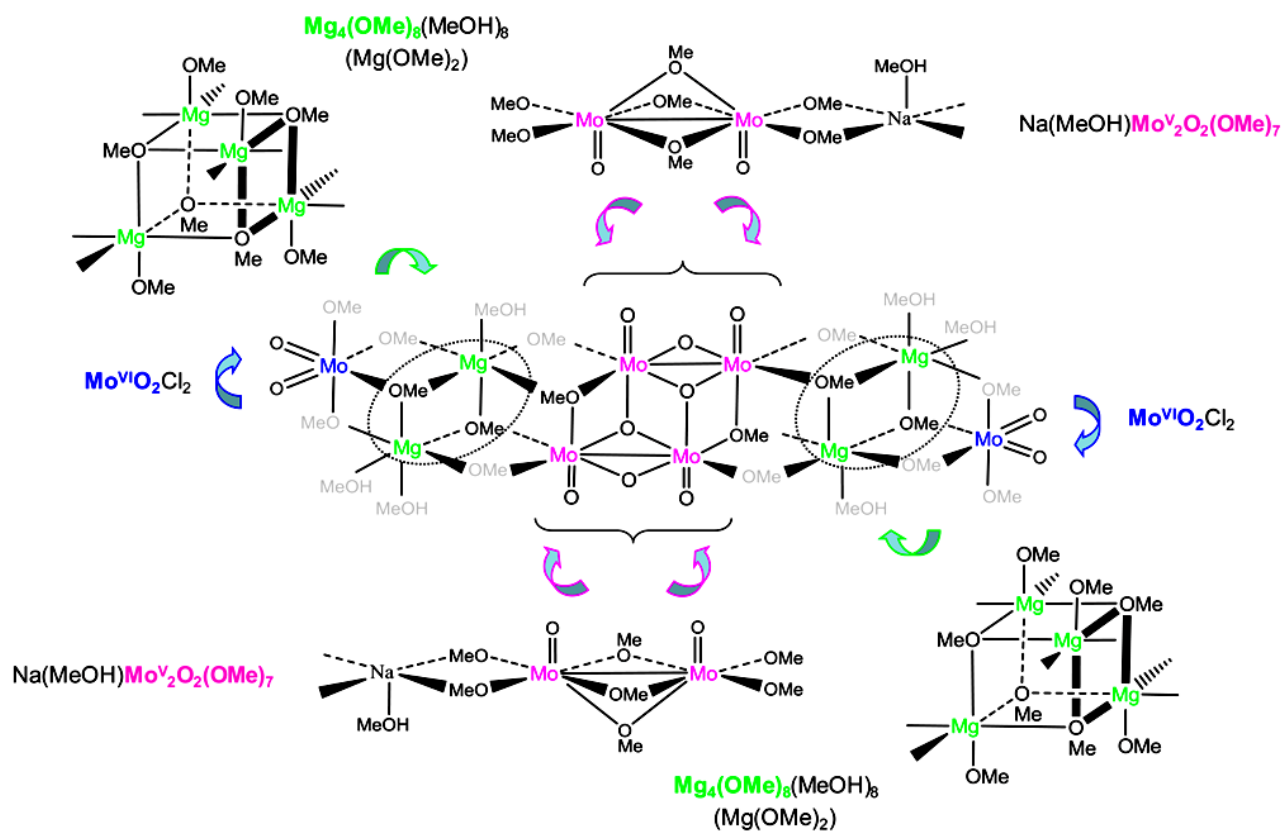


Рисунок 4.6. Схема образования  $[Mo_6O_{12}(OCH_3)_{16}Mg_4(CH_3OH)_6]$  (12) путем объединения подходящих “строительных блоков”.

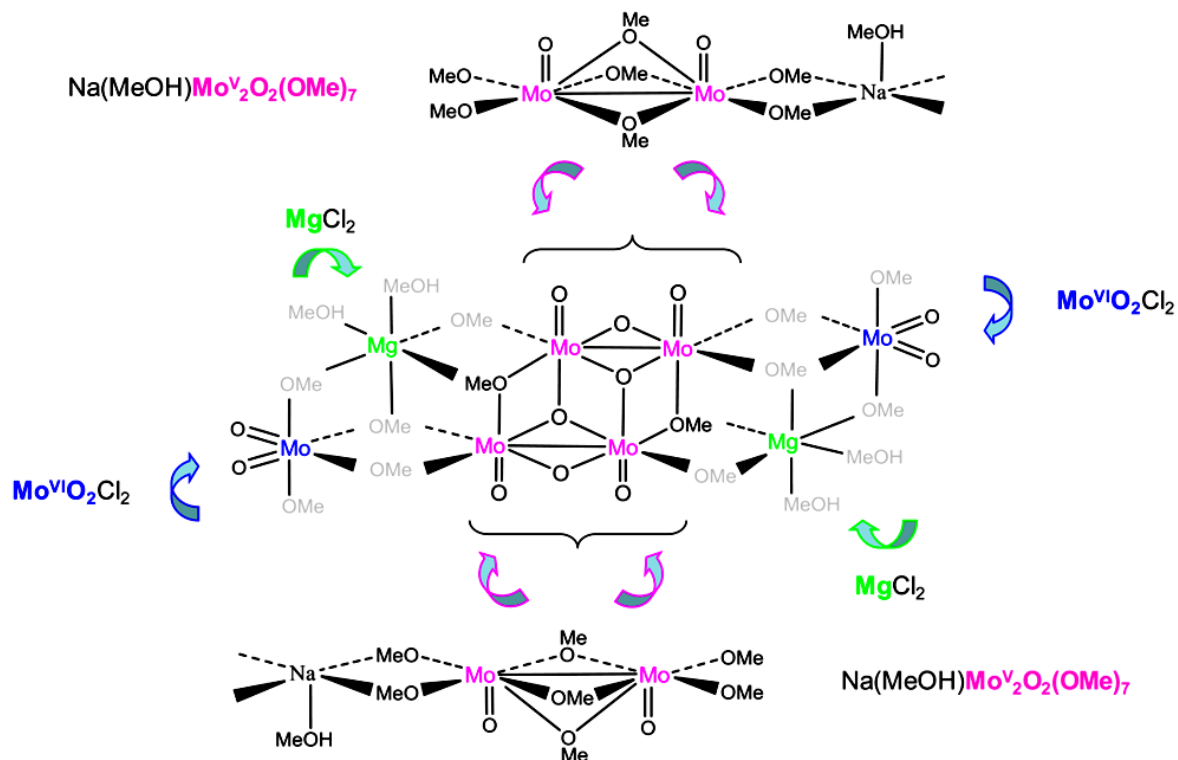
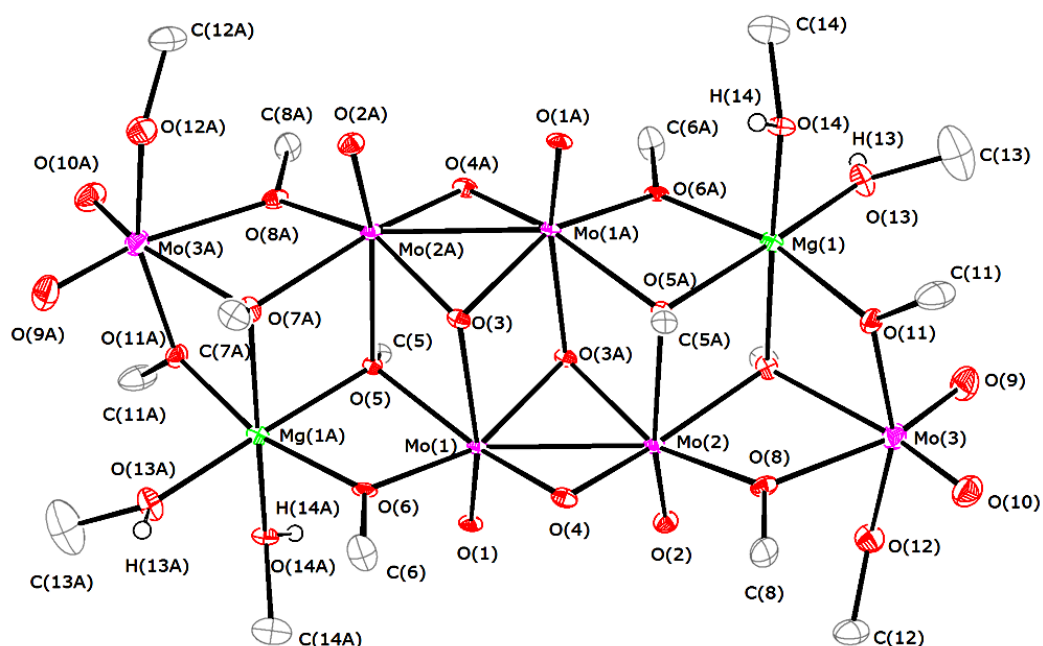


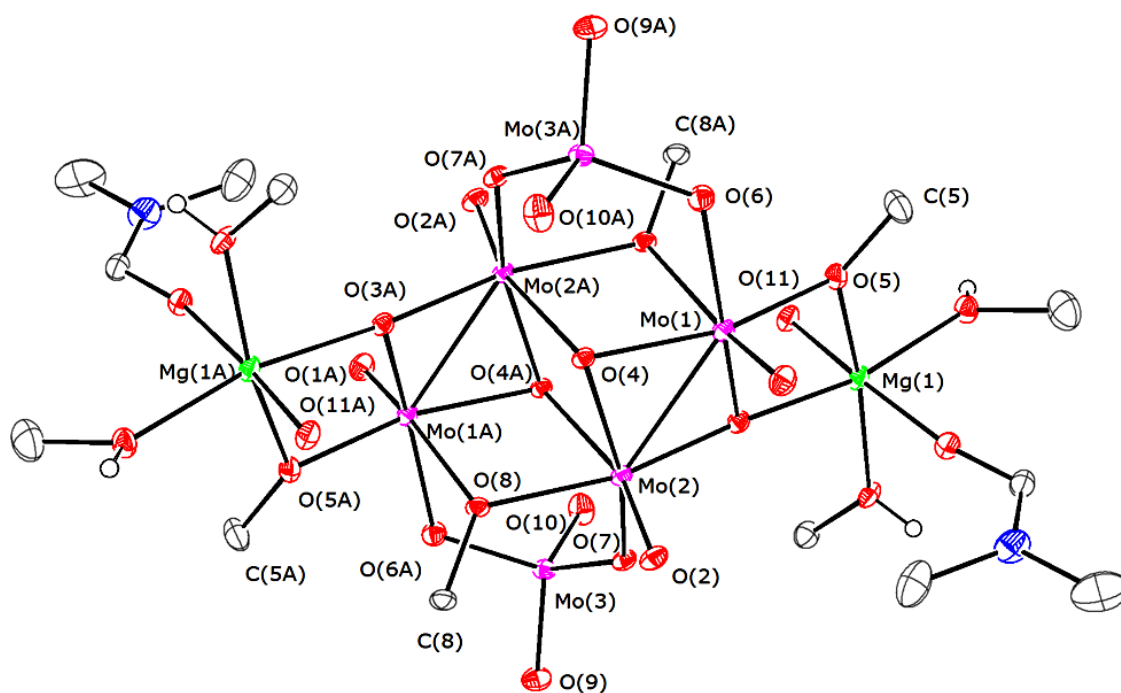
Рисунок 4.7. Схема образования  $[Mo_6O_{12}(OCH_3)_{16}Mg_4(CH_3OH)_6]$  (16) путем агрегации фрагментов меньшей ядерности.



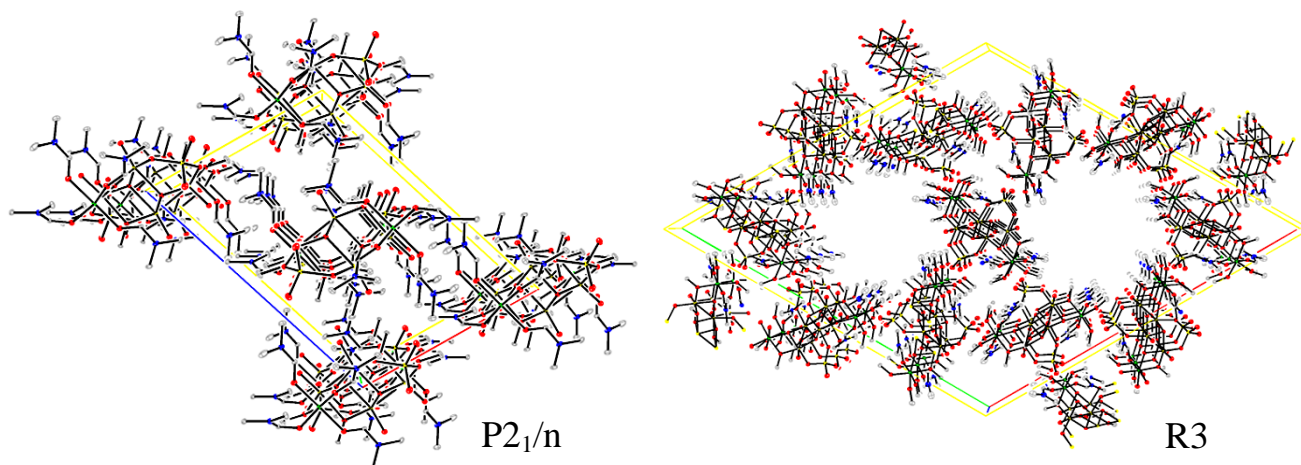
**Рисунок 4.8.** Молекулярное строение  $[Mo_6O_{12}(OCH_3)_{12}Mg_2(CH_3OH)_4]$  (**16**) (атомы водорода метильных групп не показаны).

Та же схема, что и для синтеза **16** (рис. 3.21), казалась применимой и для получения **13**, но с заменой Mo(VI)-содержащего синтона  $MoO_2Cl_2$  на молибдат  $MoO_4^{2-}$ . Это предположение было подтверждено, так как удалось получить комплекс **13** таким образом. Кроме того, нам удалось аналогичное по структуре соединение  $[Mo_6O_{16}(OCH_3)_4Mg_2(DMF)_4(CH_3OH)_4]$  (**17**) (рис. 4.9), отличие которого от **13** состоит в том, что лигандами магния в **17** являются 2 молекулы DMF и 2 молекулы  $CH_3OH$ ; кристаллическая упаковка **13** и **17** также различна (рис. 4.10). К сожалению, такая синтетическая процедура оказалась плохо воспроизводимой. Нам удалось, однако, показать, что растворение **11** в DMF приводит к образованию с высоким выходом комплекса **13**. Можно предположить, что механизм этой реакции включает в себя диссоциацию **11** на фрагменты, близкие по структуре синтонам, изображенным на схеме образования изоструктурного комплекса **16** (рис. 3.21), так как данная реакция представляет собой, в сущности, структурную перегруппировку молекулы **11** сопровождающуюся деалкилированием части метоксо-групп. Практически полная трансформация может быть объяснена с позиций принципа Ле Шателье, поскольку комплекс **13** нерастворим в DMF.





**Рисунок 4.9.** Молекулярное строение  $[Mo_6O_{16}(OCH_3)_4Mg_2(DMF)_4(CH_3OH)_4]$  (17) (атомы водорода и  $=CHN(CH_3)_2$  заместители у атомов O(11) и O(11A) не показаны).

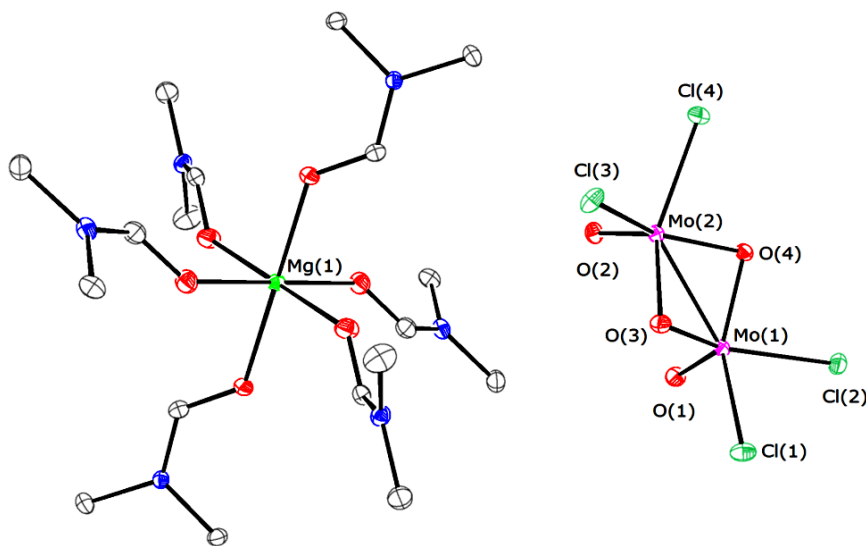


**Рисунок 4.10.** Фрагменты кристаллических упаковки комплексов 13 -  $P2_1/n$  (сверху) (вид вдоль оси  $b$ ) и 17 -  $R3$  (вид вдоль оси  $c$ ). Mo – желтый, Mg – зеленый, O – красный, C – серый, атомы водорода не показаны.

Интересно, что в отличие от негидролитического пути (см. выше, комплексы 8, 9), реакция обмена алкоксид-оксид во фрагменте  $[Mo_2O_2(\mu_2-$

$\text{OCH}_3)_3(\text{OCH}_3)_4]^-$ , осуществляемая в ходе контролируемого гидролиза, хотя и протекает также через образование оксо-соединений, приводит в итоге к образованию комплексов, содержащих тетрамерное  $\{\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OCH}_3)_2\}^{2+}$ , а не димерное ядро и обладающих иной стехиометрией гетерометалл/Мо.

Аналогичный подход был применен нами и к планированию синтеза  $\{[\text{Mg}_2\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{MeO})_6(\text{MeOH})_4]^{2-}[\text{Mg}(\text{MeOH})_6]^{2+}\} \cdot 6\text{MeOH}$  (**10**) [58]. Использование различных  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ -содержащих синтонов не привело к получению желаемого продукта, что, по-видимому, связано с необходимостью использования иных  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -содержащих реагентов для реализации данного синтеза. В результате одного из таких синтезов нами был получен и охарактеризован димерный  $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{Mo}^{\text{V}}$  анионный комплекс с сольватированным магнием в качестве противоиона -  $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-O})_2\text{Cl}_4][\text{Mg}(\text{DMF})_6]$  (**18**) (рис. 4.11).



**Рисунок 4.11.** Молекулярное строение  $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-O})_2\text{Cl}_4][\text{Mg}(\text{DMF})_6]$  (**18**) (атомы водорода не показаны).

Анионная часть **18** представлена оксо-хлоридным димером  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_4(\mu_2\text{-O})_2]^{2-}$ , в котором каждый атом молибдена находится приблизительно в плоскоквадратном пирамидальном окружении с вакантным местом в транс-положении к терминальной оксо-группе. Две такие пирамиды соединены общим ребром (O(3), O(4)) с двугранным углом между основаниями пирамид (O(3), O(4)),

$\text{Cl}_t) \sim 159.2^0$ . Анион обладает приблизительно  $\text{C}_{2v}$  симметрией с псевдоосью второго порядка, лежащей в плоскости  $\text{Mo}(1), \text{Mo}(2), \text{O}(1), \text{O}(2)$  перпендикулярно связи  $\text{Mo-Mo}$ .

Аналогичный анион (с другими катионами) описан в работах [236, 237], при этом геометрические параметры аниона в кристалле **18** в пределах погрешностей не отличаются от приведенных в указанных работах. Катион в структуре **18** представляет собой комплекс  $\text{Mg}^{2+}$  с молекулами DMF, координационный полиэдр атома Mg — почти идеальный октаэдр с диапазоном расстояний Mg-O от 2.006(12) до 2.0739(18) Å. Взаимодействие анионов с катионами в кристалле осуществляется за счет слабых C-H...O и C-H...Cl взаимодействий.

Необходимо отметить, что образование данного соединения еще раз подтверждает тезис о том, что инкорпорирование магния в скелет молибденового алкоксидного кластера происходит лишь в щелочных средах (реакционная среда при получении **18** была кислой (см. экспериментальную часть)).

### Основные промежуточные результаты и выводы по этапу работы.

Приведенные в данной Главе исследования показали, что реакция  $\text{MoCl}_5 + x \text{Mg}^{2+} + \text{CH}_3\text{OH} + >5 \text{M}^+\text{A}^-$  в условиях близкой к нейтральной среды приводит к образованию ряда новых биметаллических Mg-Mo(V, VI) оксо-метоксидных кластерных соединений различной ядерности и геометрии:  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_{12}\text{Mg}_2(\text{DMF})_4]$  (**11**),  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_{16}\text{Mg}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]$  (**12**),  $[\text{Mo}_6\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_4\text{Mg}_2(\text{DMF})_8]$  (**13**),  $[\text{Mg}(\text{DMF})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2$  (**14**),  $[\text{Mg}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_{10}]$  (**15**).

Влияние типа основания ( $\text{OCH}_3^-$  либо  $\text{OH}^-$ ) на строение образующихся в данной реакции продуктов нам удалось наблюдать лишь в сильнощелочной среде. Так, при использовании NaOH происходит образование  $[\text{Mg}_2\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OCH}_3)_8(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ , а под действием  $\text{NaOCH}_3$  либо  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$  —  $[\text{Mg}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_{10}]$  (**15**). В близкой к нейтральной среде при использовании обоих типов оснований образуется сходный набор соединений, что может быть связано с меньшей устойчивостью алкоксидных соединений в

отношении образования оксо-комплексов в данных условиях, что нивелирует роль ОН групп как источника воды в этой системе.

Анализ структурных особенностей некоторых полученных комплексов с позиций ретросинтетической философии показал, что соединения,  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_{16}\text{Mg}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]$  (12),  $[\text{Mo}_6\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_4\text{Mg}_2(\text{DMF})_8]$  (13),  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_{12}\text{Mg}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]$  (16) могут быть рациональным образом синтезированы путем сборки из подходящих “строительных блоков”.

## ГЛАВА 5. АЛКОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИЗКОВАЛЕНТНОГО МОЛИБДЕНА: СИНТЕЗЫ, СТРОЕНИЕ, ПРОВЕРКА АКТИВНОСТИ КАК КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ N<sub>2</sub>

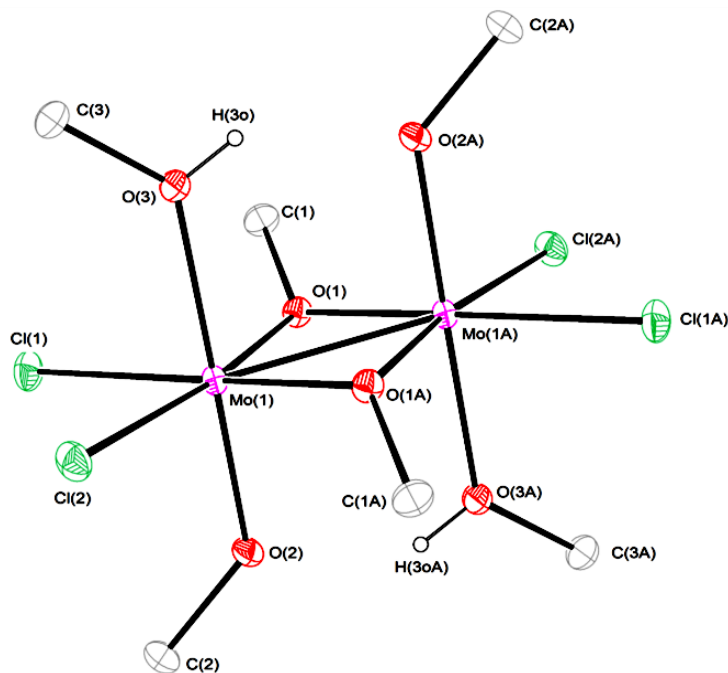
Следующим шагом работы было восстановление охарактеризованных соединений высоковалентного молибдена, поиск условий проведения данных реакций, а также разработка альтернативных подходов к синтезу алкоксидных кластеров Mo(III) и Mo(IV), являющихся истинными катализаторами восстановления N<sub>2</sub>. Альтернативой реакции восстановления соединений молибдена (V, VI) виделись 2 пути:

- подход, основанный на комплексообразовании простых соединений Mo(III), Mo(IV);
- мягкое окисление соединений Mo(0) в присутствии источников метоксидных групп.

### 5.1. СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]. РЕДОКС-ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ [MoCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] И СОЕДИНЕНИЙ Mo(IV), Mo(V), Mo(VI)

Одним из наиболее эффективных способов синтеза алкоксидных кластеров молибдена +3 и +4 является реакция алкоголиза амидных соединений [Mo(NR<sub>2</sub>)<sub>x</sub>]. В случае метанола, однако, данная реакция приводит к образованию некристаллизующихся, по-видимому, полимерных, соединений состава [Mo(OMe)<sub>3</sub>]<sub>x</sub> [151] и [Mo(OMe)<sub>4</sub>]<sub>x</sub> [147]. В отличие от амидов, алкоголиз галогенидных соединений в отсутствие основных агентов протекает, как правило, не полно, приводя к образованию гетеролептических галоген-алкоксидных соединений. В этой связи было интересно оценить реакционную способность хлоридов Mo<sup>+3</sup> и Mo<sup>+4</sup> в отношении реакции метанолиза, с тем чтобы получить хлор-метоксидные комплексы, которые могли бы стать ценными синтонами для последующих трансформаций за счет присутствия лабильного хлоридного лиганда.

Реакция  $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$  с  $\text{CH}_3\text{OH}$  не приводит к образованию устойчивых кристаллизуемых продуктов, в то время как взаимодействие  $[\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  с метанолом заканчивается образованием розово-фиолетового кристаллического вещества (выход  $\sim 60\%$ ), РСА которого показало следующее строение:  $[\text{Mo}^{\text{IV}}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (**19**) (рис. 5.1).



**Рисунок 5.1.** Молекулярное строение  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (**19**) (атомы водорода метильных групп не показаны).

**19** – центросимметричная молекула с центром инверсии, лежащим между атомами молибдена, соединенными двойной связью ( $2.5107(3)$  Å). Фрагмент  $\text{Mo}(1)\text{-O}(1)\text{-Mo}(1\text{A})\text{-O}(1\text{A})$  практически плоский, что типично для молибденовых димеров с  $-\text{OR}$  мостами. Координационный полиэдр атома металла представлен октаэдром, апикальные позиции которого заняты терминальными метоксидными и спиртовыми группами. Интересно, что в аналогичном  $\text{Mo}=\text{Mo}$  комплексе, содержащем более объемные изопропоксидные лиганды,  $[\text{Mo}_2(\text{OCHMe}_2)_8]$  [150], атомы молибдена находятся в тригонально-бипирамидальном окружении, по-видимому, из-за стерических затруднений, препятствующих координации нейтральной молекулы спирта. Пара  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $-\text{OCH}_3$  лигандов соседних атомов молибдена участвует в образовании водородной связи с расстоянием  $\text{O}\cdots\text{O}$   $2.530$  Å.

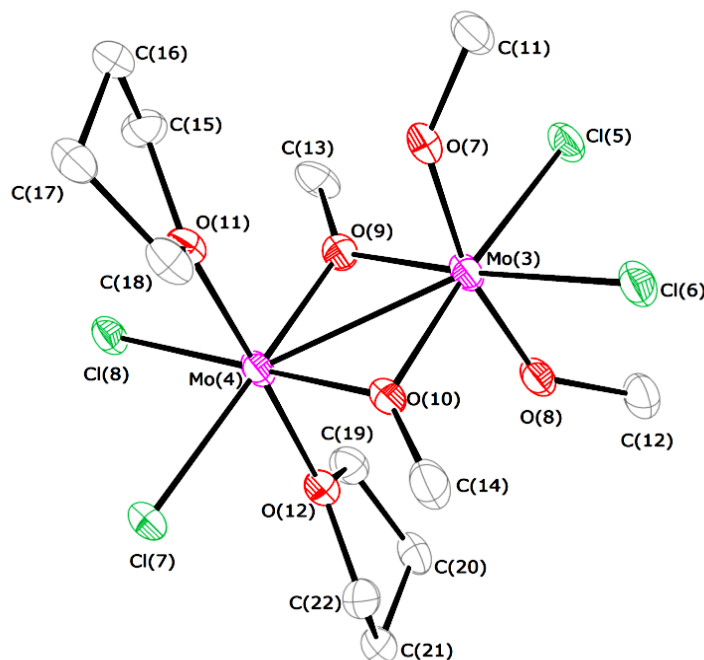
В то время как соединение **19** является уникальным представителем алкоксидов Mo(IV) состава  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_n\text{X}_{8-n}\text{L}_2]$ , оно имеет вольфрамовый аналог  $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  [238], полученный путем окисления соединения  $[\text{W}_2(\text{dmhp})_4]$  (dmhp = 2,4-dimethyl-6-hydroxypyrimidine) в метаноле в качестве альтернативы реакции алкоголиза  $\text{WCl}_4$ , приводящей к образованию смеси соединений W(IV) и W(V).

Интересно также сравнить соединение **19** с его Mo(V) аналогом,  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_6]$  (**1**), получаемого похожим образом – по реакции метанолиза  $\text{MoCl}_5$  (см. обсуждение выше). Расстояние Mo...Mo в **19** существенно короче (2.511 и 2.732 Å в **1**), что говорит о наличии двойной связи металл-металл в **19**. Терминальные связи Mo-O(C) в **19** значительно длиннее, чем в **1** (1.908-2.072 и 1.801-1.811 Å), что указывает на уменьшение  $\pi$ -донирования с кислорода на металл при понижении степени окисления молибдена с +5 до +4.

С целью получить подходящие для РСА кристаллы **19** мы предприняли попытки его перекристаллизации из набора доступных O-донорных растворителей. Эти эксперименты дали неожиданные результаты, так как использованные  $\text{CH}_3\text{OH}$  и THF вступали в реакцию с **19**, приводя к образованию неожиданного набора продуктов. Так, концентрирование насыщенного раствора **19** в THF приводит к образованию двух соединений, выделяющихся с низким, но воспроизводимым выходом. Проведение РСА показало, что, вместо ожидаемого лигандного обмена метанола на THF, в системе протекает редокс-процесс. Наиболее вероятное объяснение трансформации  $\text{Mo}^{+4}$  в  $\text{Mo}^{+5}$  – диспропорционирование молибдена. Анализ молекулярной структуры соединения  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{THF})_2]$  (**20**) укрепляет данное предположение.

**20** – димерное соединение с несимметричным расположением лигандов вокруг металлических центров. Экваториальные позиции координационных октаэдров атомов Mo(1) и Mo(2) заняты одинаковым набором лигандов (парой терминальных хлоридов и мостиковых метоксидных групп), координация апикальных положений отличается: атом Mo(1) дополнительно координирует 2 нейтральных молекулы THF, атом Mo(2) – два метоксидных лиганда.

Неэквивалентность лигандного распределения дает основания приписать различные формальные степени окисления атомам молибдена – +3 и +5. Образование соединения  $[\text{Mo}^{+5}_2\text{Cl}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{THF})_2]$  (**21**) можно объяснить, по-видимому, протеканием реакции диспропорционирования.

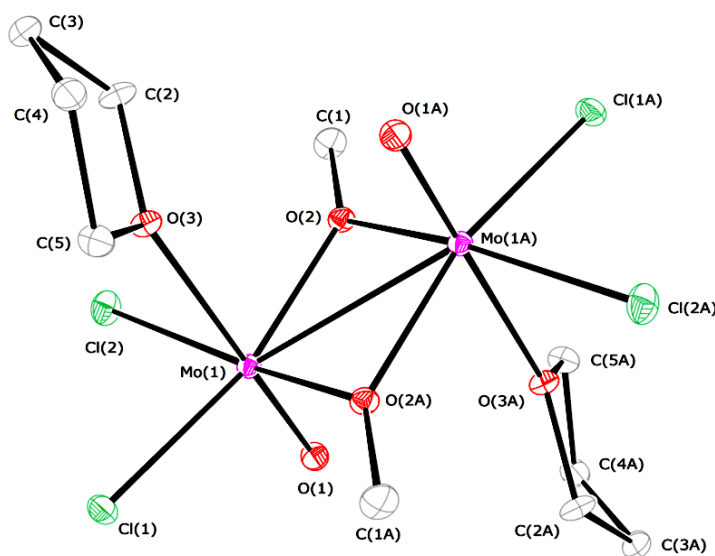


**Рисунок 5.2.** Молекулярное строение  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{THF})_2]$  (**20**) (атомы водорода метильных групп не показаны).

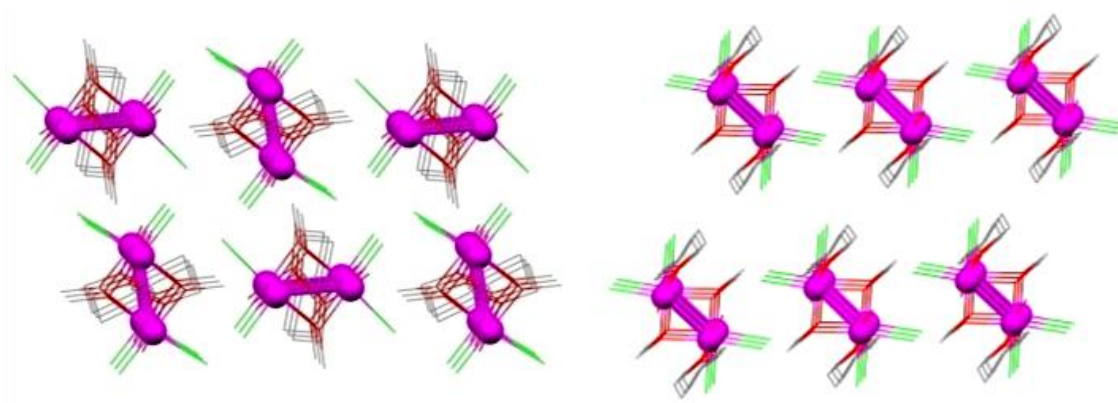
В отличие от несимметрично замещенного комплекса **20**, соединение **21** – centrosymmetric димерная молекула (рис. 5.3), кристаллизующаяся в одной из двух полиморфных модификаций со следующими параметрами ячейки:  $a=7.5095(4)$ ,  $b=9.5206(5)$ ,  $c=12.8160(6)$  Å,  $\alpha=90.00$ ,  $\beta=91.7960(10)$ ,  $\gamma=90.000$  (полиморф **21a**);  $a=8.5890(5)$ ,  $b=9.0868(5)$ ,  $c=12.5742(7)$  Å,  $\alpha=90.00$ ,  $\beta=106.7520(10)$ ,  $\gamma=90.000$  (полиморф **21b**). В обоих полиморфах димеры **21** упакованы в бесконечные “цепи”, объединенные сложной системой водородных связей. Различие между полиморфами – во взаимной ориентации цепочек димеров. Это различие можно увидеть, если сравнить расположение димеров вдоль оси, ортогональной параллельным плоскостям, определяемым Mo(1)-O(2)-Mo(1A)-O(2A) фрагментами (ось  $c$  для **21a**, ось  $b$  для **21b**) (рис. 5.4). Так, в кристаллической решетке **21a** угол между плоскостями, задаваемыми атомами



Mo(1) и Mo(1A) соседних рядов димеров, выстроенных вдоль соответствующей оси, равен  $\sim 86^\circ$ , в то время как в случае **21b** эти плоскости строго параллельны.



**Рисунок 5.3.** Молекулярное строение  $[Mo_2Cl_4O_2(OCH_3)_2(THF)_2]$  (**21**) (атомы водорода метильных групп не показаны).



**Рисунок 5.4.** Кристаллическая упаковка **21a** (слева) (проекция вдоль оси *c*) и **21b** (проекция вдоль оси *b*). Mo – пурпурный, Cl – зеленый, O – красный, C – серый, атомы водорода не показаны.

Координационные полиэдры атомов молибдена в **21** представлены искаженными октаэдрами с общей гранью. Длины связей и углы близки к соответствующим значениям для комплекса **19**. Помимо увеличения длины связи Mo-Mo за счет уменьшения порядка с 2 до 1, единственное существенное различие состоит в сильном транс-влиянии терминальных оксо-групп,

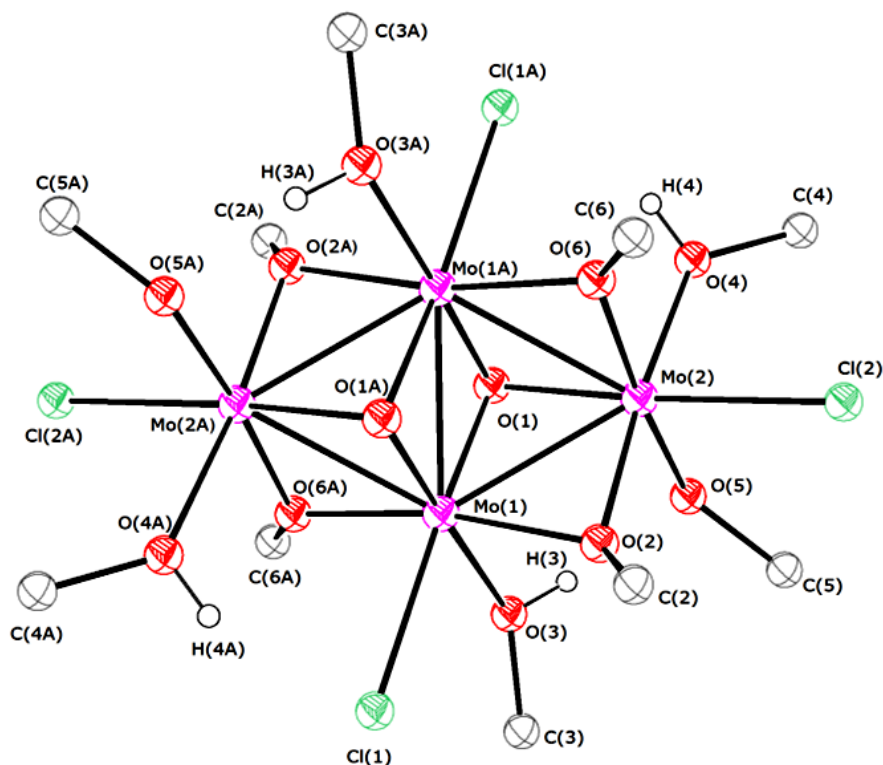
проявляющимся в заметном удлинении связи Mo(1)–O(3)(THF) по сравнению с соответствующими значениями в комплексе [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(THF)<sub>2</sub>] [239] (2.115(2) Å и 2.2809(14) Å для **21a**), в котором THF лиганды находятся в транс-положении к хлориду. Происхождение оксо-группы в структуре дискуссионно: ее образование возможно как по негидролитическому пути (в результате деалкилирования метоксидных групп, сопровождающимся образованием простого эфира), так и в ходе неконтролируемого гидролиза.

Более интересные превращения, приводящие к образованию еще более необычных продуктов, наблюдались при взаимодействии **19** с метанолом. Таким путем нам удалось получить тетраядерный кластер [Mo<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>4</sub>] (**22**), который был уже выделен нами ранее по реакции [Mo<sup>+3</sup>Cl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] и [Mo<sup>+5</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (**1**).

Один из самых элегантных подходов к синтезу кластеров низковалентного молибдена был описан в работах Чисхолма [160, 240] и Коттона (Cotton) [241], показавшим, что правильно подобранные соединения молибдена (а также вольфрама), содержащие металл в различных степенях окисления, проявляют склонность к агрегации с образованием треугольных кластеров в реакции сопропорционирования. Было интересно проверить, применим ли такой подход к синтезу кластеров Mo<sup>+3</sup>, Mo<sup>+4</sup>, исходя из доступных соединений [MoCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] and [NaMo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>(CH<sub>3</sub>OH)] (**5**), [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>] (**3**), [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (**1**). Развитие подхода за счет нахождения корреляций между строением окисляющего агента и структурой образующихся кластеров Mo(III, IV) представляется очень перспективным подходом к дизайну и тюнингу комплексов молибдена с целью придания им желаемых структурных и электронных свойств.

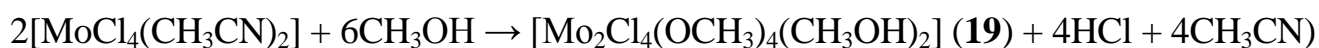
Реакция [MoCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] как с **3**, так и с **5** приводит к образованию смеси соединений: [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>] (**19**), [Mo<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>4</sub>] (**22**), [Mo<sub>8</sub>O<sub>16</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>4</sub>]·6CH<sub>3</sub>OH (**4**) (состав смеси зависит от конкретных условий). В то же время реакция [MoCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] с **1** протекает сравнительно чище и позволяет получить продукт **22** (рис. 5.5) с умеренным выходом. Далекий от количественного выход может указывать на то, что механизм реакции включает

сложный редокс-процесс между  $\text{Mo}^{+3}$  и  $\text{Mo}^{+5}$  соединениями с последующим сопропорционированием образующихся  $\text{Mo}^{+4}$ -содержащих фрагментов и  $\text{Mo}^{+3}$  соединений, а не непосредственную ассоциацию исходных молекул.



**Рисунок 5.5.** Молекулярное строение  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_6(\text{CH}_3\text{OH})_4]$  (**22**) (атомы водорода метильных групп не показаны).

Как было отмечено выше, комплекс **22** также может быть получен с выходом 32% по реакции диспропорционирования **19** в метаноле. Поскольку реакция образования **19** из  $[\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  также протекает в среде метанола, и комплекс **19** устойчив в этих условиях, наблюдаемая реакция вызывается, очевидно, изменением кислотности среды. (В ходе реакции метанолиза  $[\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  среда становится кислой за счет образующегося  $\text{HCl}$ :



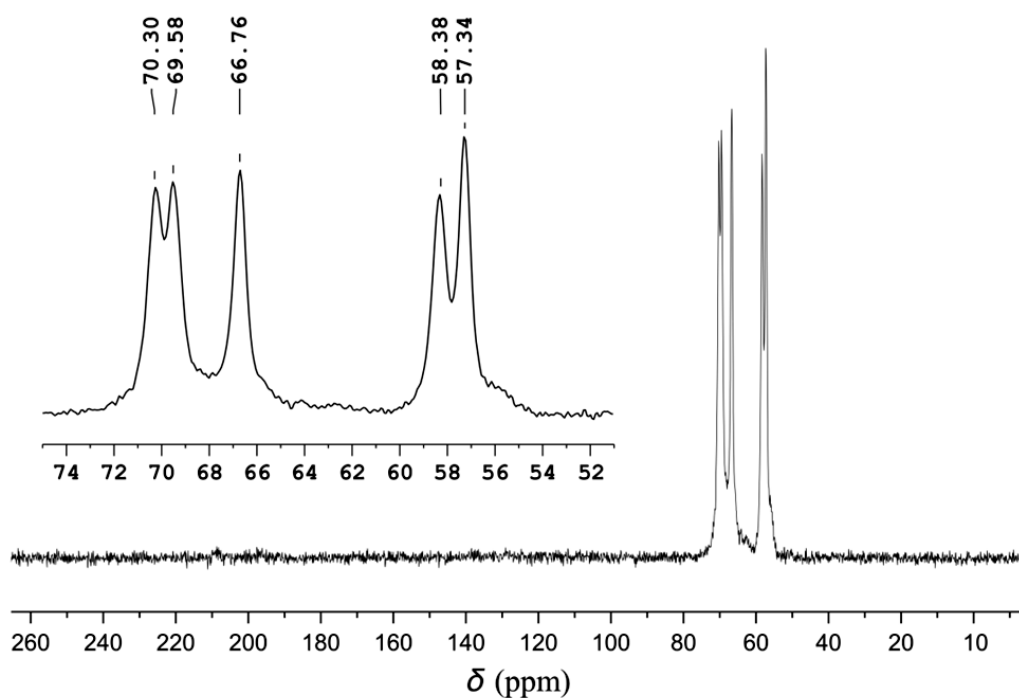
Таким образом, взаимодействие **19** с метанолом в нейтральной среде приводит, по-видимому, к более глубокому замещению хлорида на алкоксид. Поскольку  $\text{OCH}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$  лиганды отличаются, помимо прочего, в  $\pi$ -донорных способностях, изменения эффективного заряда на металле может инициировать

диспропорционирование молибдена(+4) с образованием  $\text{Mo}^{+3}$  соединений, что приводит в итоге к формированию кластера **22**.

Интересно, что синтез **22** можно осуществить путем диспропорционирования кластера **19**, который, в свою очередь, может быть получен в результате последовательных реакций сольволиза. Таким образом, полный путь, ведущий от  $\text{Mo}^{+5}\text{Cl}_5$  к  $[\text{Mo}^{+3.5}_4\text{Cl}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_6(\text{CH}_3\text{OH})_4]$  (**22**), заключается в серии реакций взаимодействия  $\text{MoCl}_5$  и образующихся из него продуктов с доступными растворителями (ацетонитрил, метанол) в отсутствие восстановителя (в общем смысле), приводящей в итоге к образованию **22** с выходом  $\sim 20\%$ .

Планарная ромбическая структура кластера **22** уникальна в химии тетраядерных алкоксидных комплексов молибдена. Четыре координационных октаэдра молибденовых атомов объединены через посредство  $\mu$ -O,  $\mu$ -OCH<sub>3</sub> мостиков. {Mo<sub>4</sub>} фрагмент можно рассматривать как два треугольника с общей гранью, каждый из которых имеет  $\mu_3$ -O лиганд – один лежащий над плоскостью цикла, другой – под плоскостью {Mo<sub>4</sub>}. Кластер фрагмент – 10 электронный, таким образом, средняя степень окисления атомов молибдена +3.5. С учетом наличия пяти коротких расстояний Mo...Mo (2.5495(4)÷2.6244(3) Å) внутри {Mo<sub>4</sub>} фрагмента, можно утверждать, что комплекс **22** пять локализованных одинарных связей Mo-Mo.

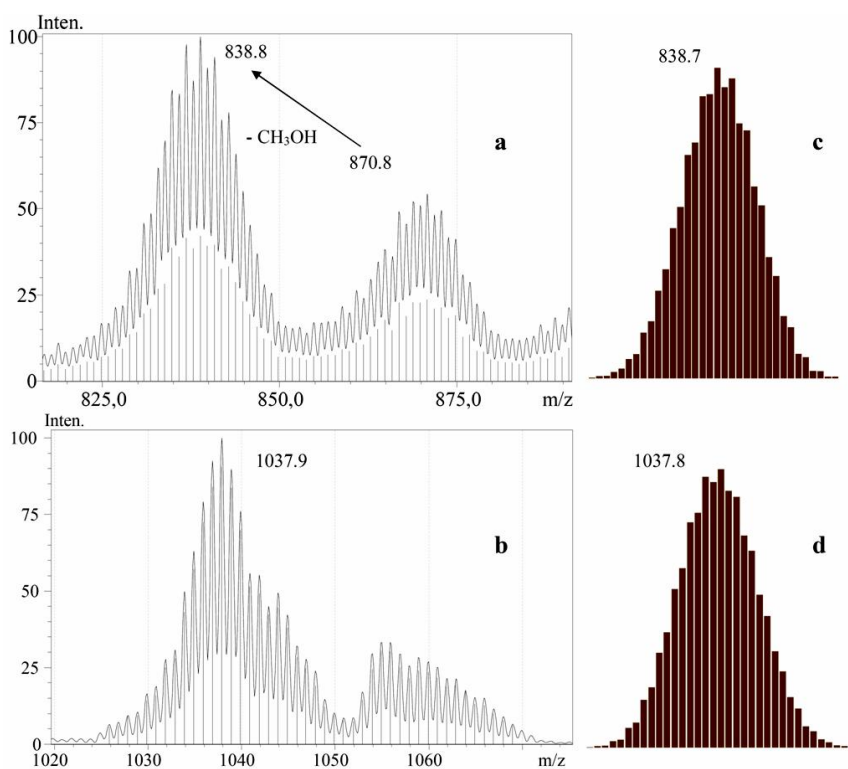
Помимо связей Mo-Mo и мостиковых  $\mu_3$ -оксо-лигандов, соседние атомы молибдена объединены посредством  $\mu_3$ -оксо-мостов. Терминальные хлоридные и метанольные лиганды дополняют координационную сферу молибдена, кроме того, атомы Mo(2) и Mo(2A), не образующие диагональной связи, дополнительно координируют метоксидную группу. В <sup>13</sup>C CP-MAS ЯМР спектре 5 сигналов одинаковой интегральной интенсивности (рис. 5.6), что согласуется с описанной геометрией комплекса. В ИК-спектре области валентных колебаний C-O связей наблюдается 3 полосы (1049, 1020, 999 см<sup>-1</sup>), соответствующих, по-видимому, трем типам метоксо-лигандов на молибдене – терминальным и мостиковым метоксидам и координированному метанолу.



**Рисунок 5.6.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР CP спектр **22** с вращением образца под магическим углом.

Было интересно провести исследование редокс-поведения кластера **22**, поскольку его полиядерная природа и сходство структуры тетраядерного скелета с центральным фрагментом магний-молибденовых (V, VI) комплексов, предшественников азотфиксирующих катализаторов, предполагали возможность участия данного кластера в каталитическом редокс-процессе (возможно, после модификации, например, за счет введения гетерометалла в скелет).

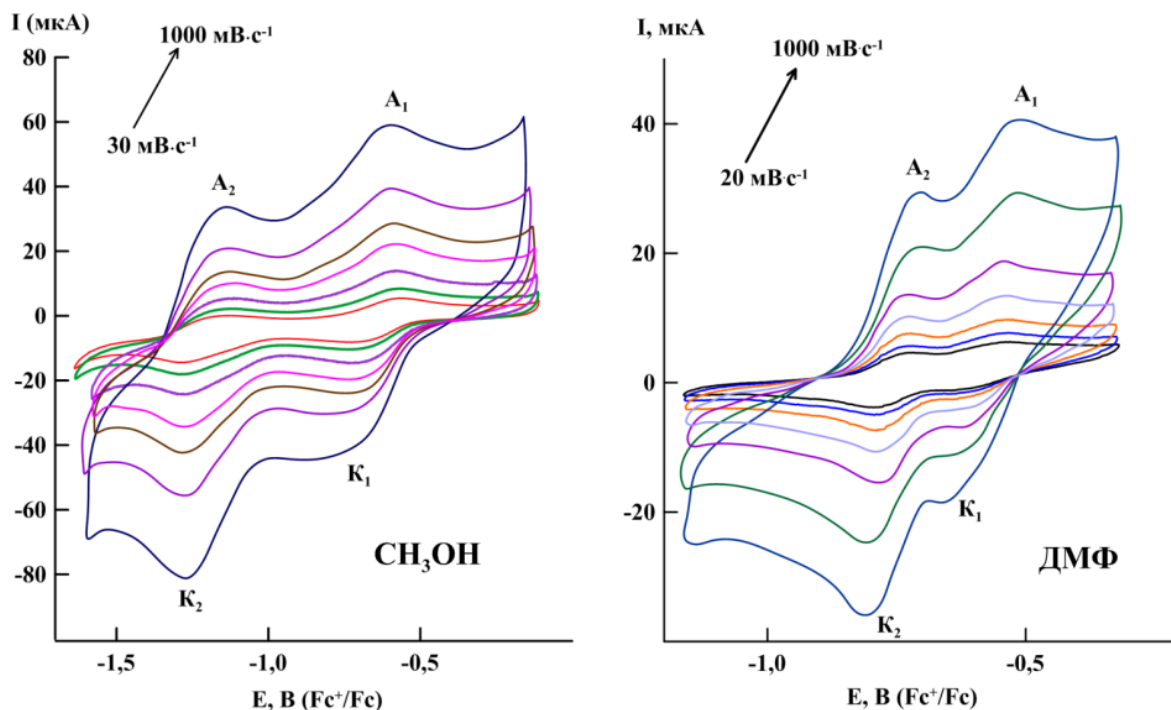
Мы провели циклические вольтамперометрические исследования комплекса **22** как в протонной (метанол), так и в апротонной (диметилформамид) средах. Известно, что среда метанола необходима для функционирования шиловских протонных азотфиксирующих систем. Очевидно, метанол в них действует как протонирующий агент, однако его роль может быть двойственной, так как возможно, что восстановление/окисление активного кластера в ходе каталитического процесса может сопровождаться протонированием/депротонированием  $-\text{OR}/\text{ROH}$  лигандов, сдвигая таким образом окислительно-восстановительный потенциал конкретного шага.



**Рисунок 5.7.** (a) ESI масс-спектр **22** в  $\text{CH}_3\text{OH}$  в области базового пика и квазимолекулярного иона  $[\mathbf{22} - \text{H}]^-$ ; (b) ESI MS спектр **22** в ДМФ (показан пик, соответствующий иону  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_6(\text{DMF})_4] + 2\text{H}^+$ ); (c) Рассчитанное изотопное распределение для иона  $[\mathbf{22} - \text{H}, -\text{CH}_3\text{OH}]^+$ , соответствующее базовому пику в метанольном растворе и (d) для иона  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_6(\text{DMF})_4] + 2\text{H}^+$ , соответствующее базовому пику в растворе ДМФ.

Метод электроспреей масс-спектрометрии был использован для характеристики состояния комплекса **22** в растворах метанола и ДМФ, т.е. для подтверждения его целостности после растворения. В обоих случаях в спектрах были обнаружены квазимолекулярные ионы, соответствующие  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_6(\text{CH}_3\text{OH})_4 - \text{H}]^-$  (метанол) и  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_6(\text{DMF})_4] + 2\text{H}^+$  (диметилформаид). Экспериментальное изотопное распределение находится в соответствии с теоретическим (рис. 5.7). В случае метанольного раствора соотношение пиков осуществить достаточно просто, и полученный спектр можно однозначно трактовать как соответствующий депротонированию и последовательному отщеплению нейтральных метанольных лигандов в **22**. В

случае раствора в ДМФ картина более сложная, и однозначно трактовать можно лишь базовый пик ( $m/z$  1037.8), соответствующий квазимолекулярному иону  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_6(\text{DMF})_4 + 2\text{H}]^+$  (рис. 5.7).

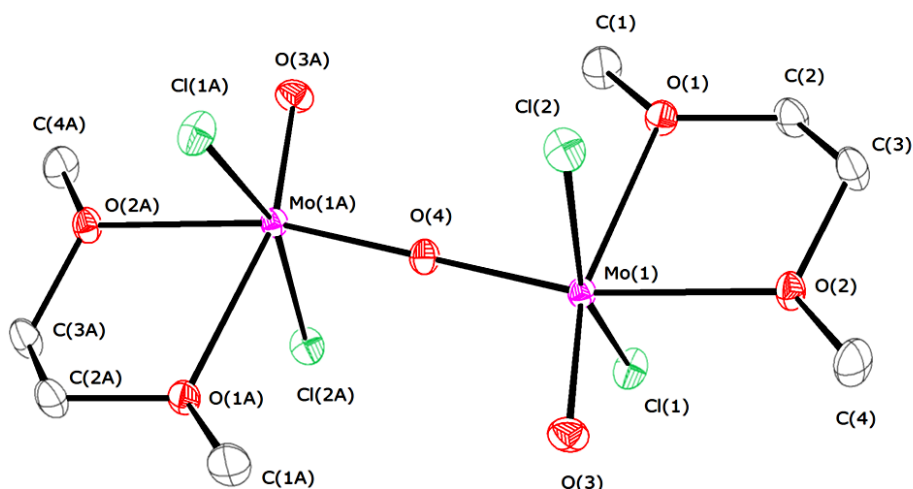


**Рисунок 5.8.** Циклические вольтамперограммы растворов **22** в  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  M,  $0.1$  M  $\text{Vi}_4\text{NPF}_6$ ) (слева) и в ДМФ ( $7.5 \cdot 10^{-4}$  M,  $0.1$  M  $\text{Vi}_4\text{NPF}_6$ ) при различных скоростях развертки.

Электрохимические данные показывают, что **22** может подвергаться двухэлектронному восстановлению при сравнительно высоких потенциалах в обоих растворителях (рис. 5.8). Две последовательных реакции восстановления – квазиобратимые, диффузионно-контролируемые одноэлектронные реакции. Обратимость процесса, очевидно, указывает на то, что восстановление протекает с сохранением тетраядерного скелета. Первая волна восстановления наблюдается при потенциале  $\sim -0.6$  В в обоих растворителях ( $-0.67$  В в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $-0.57$  В в  $\text{DMF}$  относительно  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). Неожиданным фактом является то, что перенос второго электрона в ДМФ протекает при более высоких значениях  $E_{1/2}$ , чем в случае метанола ( $-0.76$  В в ДМФ,  $-1.20$  В в  $\text{CH}_3\text{OH}$  относительно  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), в то время как при протонировании алкоксидной группы, сопровождающей восстановление

кластера (с образованием нейтральных соединений типа  $[\text{Mo}^{+3}_4\text{Cl}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]$ ), ожидалась бы иная зависимость. Таким образом, реакция протекает, по-видимому, по иному механизму. Сканирование при более низких потенциалах в ДМФ показало наличие двух дополнительных необратимых волн при  $\sim -1.5$  и  $\sim -1.7$  В ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), что указывает, очевидно, на разрушение  $\{\text{Mo}_4\}$  кластера при восстановлении молибдена до  $\text{Mo}^{+2}$ . Окисление **22** в метаноле также необратимо ( $\sim +0.1$  В относительно  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ).

Интересно отметить, что соединение **22** является также одним из продуктов реакции взаимодействия  $\text{Cs}_4[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{CO})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , что, по-видимому, характеризует **22** как устойчивую форму существования  $\text{Mo(III)}$ ,  $\text{Mo(IV)}$  в метаноле. Описанная реакция является первой демонстрацией возможности реализации подхода, заключающегося в мягком окислении соединений  $\text{Mo(0)}$ , позволяющей, однако, предположить, что такой путь также может быть успешно применен к получению кластеров  $\text{Mo}^{+3, +4}$ .



**Рисунок 5.9.** Молекулярное строение  $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{DME})_2]$  (**23**).

Проведение реакции, аналогичной синтезу **22** ( $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3] + [\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_6]$  (**1**)), в THF не приводит, по-видимому, к редокс-превращениям молибденсодержащих реагентов. При перекристаллизации образовавшего масла из DME, наблюдается образование оливково-зеленых кристаллов описанного ранее [242] димерного  $\text{Mo}^{\text{V}}$  комплекса  $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{DME})_2]$  (**23**), в котором два



(DME)Cl<sub>2</sub>Mo=O фрагмента связаны через  $\mu_2$ -мостиковый кислород (рис. 5.9), и являющегося, по-видимому, продуктом реакции комплекса **1** с THF.

## 5.2. ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ АЛКОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИЗКОВАЛЕНТНОГО МОЛИБДЕНА КАК КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЗОТА

Первым очевидным шагом казалось восстановление выделенных Mg-Mo(V, VI) соединений, которые рассматривались как потенциальные высоковалентные предшественники активных в катализе соединений. Надежной характеристики продуктов таких редокс-превращений осуществить пока не удалось, однако были проведены предварительные эксперименты по проверке их активности в реакции восстановления азота в условиях, описанных, например, в [56]. Так, восстановление соединения [Mo<sub>6</sub>O<sub>12</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Mg<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>4</sub>] (**16**) (в присутствии  $\sim 6$  экв. Mg<sup>2+</sup>), а также [Mo<sub>8</sub>O<sub>16</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>4</sub>] (**4**) (+  $\sim 8$  экв. Mg<sup>2+</sup>) (далее – **red4**) в метаноле Eu/Hg приводит к образованию растворимых в CH<sub>3</sub>OH соединений (далее – **red16** и **red4**, соответственно), для которых была оценена активность как катализаторов восстановления N<sub>2</sub> амальгамой натрия. Компоненты обоих растворов имеют сопоставимую активность в расчете на моль Mo:  $\sim 0.3$  экв. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в случае катализа **red4**,  $\sim 0.6$  экв. – для **red16** (при 1 атм. N<sub>2</sub>, T = 20<sup>0</sup>C). Каталитическая активность низка, что можно связать либо с неоптимальной структурой данных соединений, либо с недостаточно благоприятными условиями проведения каталитической реакции, либо, что более вероятно, с низким удельным содержанием активного комплекса в смеси.

Соединение **22** не показало активности как катализатор азотвосстановления. Однако модификация **22** за счет внедрения магния в структуру (что, по-видимому, и происходит в щелочной среде в присутствии Mg<sup>2+</sup>), дает комплекс, введение которого в азотфиксирующую систему позволяет в мягких условиях активировать и восстанавливать молекулярный азот до гидразина с каталитическими выходами (> 5 экв. на моль Mo). Интересно, что восстановление кластера [Mo<sub>8</sub>O<sub>16</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>4</sub>] (**4**), содержащего тот же

тетрамерный  $\{Mo_4\}$  остов амальгамой европия в присутствии  $Mg^{2+}$  приводит к получению соединения (соединений), характеризуемого(ых) практически идентичным *uv/vis* спектром (208, 230, 278, 330 нм), что позволяет предположить, что активным компонентом в обоих растворах является одно и то же соединение. Таким образом, можно считать, что оба пути (восстановление высоковалентных алкоксидов и сборка кластеров, исходя из соединений  $Mo(III)$ ) являются перспективными подходами к синтезу активных в катализе восстановления азота соединений.

### Основные промежуточные результаты и выводы по этапу работы.

Был получен реакционноспособный димерный гетеролептический хлор-алкоксидный комплекс  $[Mo_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2]$  (**19**), содержащий двойную связь  $Mo=Mo$ , с высоким выходом по реакции метанолиза  $[MoCl_4(CH_3CN)_2]$ . Исследована его реакционная способность в отношении некоторых O-донорных молекул – метанола и THF. Было показано, что в случае реакции с THF, вместо ожидаемого обмена нейтральных лигандов, происходят редокс-трансформации молибдена, приводящие к образованию двух димерных соединений  $[Mo^{+3,+5}_2Cl_4(OCH_3)_4(THF)_2]$  (**20**) и  $Mo^{+5}_2O_2Cl_4(OCH_3)_2(THF)_2]$  (**21**).

Был синтезирован тетраядерный комплекс  $[Mo_4Cl_4O_2(OCH_3)_6(CH_3OH)_4]$  (**22**), содержащий ранее не описанный ромбический  $\{Mo_4\}$  кластерный фрагмент. Соединение **22** может быть получено различными способами: (а) диспропорционированием **19** в метаноле, (б) редокс-взаимодействием соединений  $Mo^{+3}$  и  $Mo^{+5}$ . Было обнаружено, что комплекс **22** может подвергаться обратимому двухэлектронному восстановлению с сохранением  $\{Mo_4\}$  кластерного ядра.

Было показано, что модификация **22**, а также восстановление некоторых  $Mo(V, VI)$  комплексов приводит к образованию близких по структуре соединений, активных в отношении восстановления азота.

.....

В целом, настоящую работу можно рассматривать как этап на пути к решению фундаментальной задачи по исследованию механизма реакции каталитического восстановления молекулярного азота на полиметаллическом центре в мягких условиях. Полученные результаты предоставляют прочный базис для дальнейших исследований в рамках предложенной идеологии, основанной на детальном изучении модельных систем на основе метоксидных комплексов молибдена – класса соединений, обладающих непревзойденной активностью в отношении каталитического восстановления  $N_2$ . В рамках проведенного исследования были разработаны эффективные методики синтеза различных представителей исследуемого класса соединений, были изучены и систематизированы данные об их структурных характеристиках и физико-химических свойствах, была исследована их реакционная способность, в частности, в отношении вариации условий, определяющих каталитическую активность систем на их основе.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на установление состава и структуры соединений, введение которых в оптимальные для катализа условия приводит к образованию *in situ* каталитического комплекса и выяснение геометрического и электронного строения последнего. Необходимо установление структуры диазотных и  $N_xH_y$ -связанных полиядерных комплексов молибдена. Выяснение тонких механистических деталей реакции восстановления азота в исследуемых системах не только приблизит к пониманию фундаментальных закономерностей функционирования природного азотфиксирующего фермента, но и даст инструмент для создания систем и технологий, эффективно трансформирующих молекулярный азот в ценные азотсодержащие продукты.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом РСА было установлено строение ряда сложных Mg–Mo оксо-метоксидных комплексов различной геометрии и ядерности, продуктов совместного метанолиза  $\text{MoCl}_5$  с  $\text{Mg}^{2+}$ , являющихся высоковалентными предшественниками гетерометаллических кластеров – катализаторов восстановления азота в мягких условиях. Разработан подход к рациональному синтезу таких полиметаллических структур, основанный на ретросинтетической стратегии, впервые реализованный на примере двух Mg–Mo оксо-метоксидов.
2. Систематическое исследование реакции метанолиза  $\text{MoCl}_5$  в присутствии различных оснований показало, что итоговая щелочность среды и тип основания (как катиона, так и аниона) определяют строение образующихся комплексов Mo(V). Найдено, что принципиальным условием образования гетерометаллических соединений в реакции метанолиза  $\text{MoCl}_5$  является pH среды: образование биметаллических (Na–Mo, K–Mo, Mg–Mo) алкоксидов наблюдается только в щелочных средах.
3. Разработан подход к синтезу кластеров низковалентного молибдена, основанный на редокс-взаимодействии легкодоступных соединений Mo(III), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI). В рамках данного подхода синтезирован и структурно охарактеризован тетраядерный комплекс  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_6(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ , обладающий уникальным в химии алкоксосоединений молибдена планарным ромбическим кластерным ядром. Проведено исследование его редокс-поведения методом циклической вольтамперометрии, показавшее возможность реализации двух последовательных обратимых реакций переноса электрона, что потенциально может найти применение в катализе редокс-реакций.
4. Впервые получены и охарактеризованы методом РСА 3 гетерометаллических оксо-метоксидных комплексов молибдена с калием;

показана зависимость их строения от щелочности среды реакции.

- а) Обнаружено, что в присутствии карбонат-ионов наблюдается образование алкоксидных соединений состава  $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-O})_2(\text{OCH}_3)_2(\text{CO}_3)_2]^{4-}$ , упакованных в сложную кристаллическую решетку за счет возможности полидентатной координации  $\text{CO}_3^{2-}$  ионами калия.
- б) Проведен анализ функции распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  в кристалле  $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_7]$  в рамках теории QТАИМ, давший прямое экспериментальное доказательство наличия связи Мо–Мо в димерном молибденовом кластере.
5. На примере реакций деалкилирования метоксидных групп в исследованных К–Мо кластерах и реакциях образования полиядерных Mg–Мо комплексов показана возможность реализации для данного класса соединений двух путей образования оксо-комплексов: негидролитического и гидролитического.
6. Показано, что как восстановление выделенных комплексов Мо(V, VI), так и подход, основанный на сборке кластеров, исходя из моноядерных соединений Мо(III), Мо(IV), приводит к получению сходных соединений, проявляющих активность в катализе восстановления азота амальгамой натрия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольпин М. Е., Шур В. Б. Фиксация азота на комплексных катализаторах // ДАН СССР. 1964. Т. 156. № 5. С. 1102-1104.
2. Vol'pin M.E., Shur V.B. Nitrogen Fixation by Transition Metal Complexes // Nature. 1966. V. 209. P. 1236.
3. Van Tamelen E.E., Fechter R.B., Schneller S.W. Conversion of Molecular Nitrogen to Hydrazine // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 7196.
4. Shilov A.E., Shilova A.K., Kvashina E.F. Kinet. Katal. 1969. V. 10. P. 1402.
5. Vol'pin M.E., Ilatovskaya M.A., Kosyakova L.V., Shur V.B. Catalytic fixation of nitrogen // Chem. Commun. 1968. P. 1074-1075.
6. Vol'pin M.E., Shur V.B. Nitrogen Fixation by Transition Metal Compounds: Results and Prospects // J. Organomet. Chem. 1980. V. 200. P. 319-334.
7. Allen A.D., Senoff C.V. Nitrogenopentammineruthenium(II) complexes. Chem. Commun. 1965. P. 621-622.
8. Fryzuk M.D. N<sub>2</sub> Coordination // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 4866-4868.
9. Chatt J., Pearman A.J., Richards R.L. The reduction of mono-coordinated molecular nitrogen to ammonia in a protic environment // Nature. 1975. V. 253. P. 39-40.
10. Chatt J., Richards R.L. The Reactions of Dinitrogen in Its Metal Complexes // J. Organomet. Chem. 1982. V. 239. P. 65-77.
11. Pickett C.J. The Chatt cycle and the mechanism of enzymic reduction of molecular nitrogen // J. Biol. Inorg. Chem. 1996. V. 1. P. 601-606.
12. Yandulov D.V., Shrock R.R. Catalytic reduction of dinitrogen to ammonia at a single molybdenum center // Science. 2003. V. 301. P. 76-78.
13. Tanabe Y., Nishibayashi Y. Developing more sustainable processes for ammonia synthesis // Coord. Chem. Rev. 2013. V. 257. P. 2551-2564.
14. Yandulov D.V., Schrock R.R. Studies Relevant to Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia by Molybdenum Triamidoamine Complexes // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 1103 – 1117.

15. Schrock R.R. Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia at a Single Molybdenum Center // *Acc. Chem. Res.* 2005. V. 38. P. 955-962.
16. Arashiba K., Miyake Y., Nishibayashi Y. A molybdenum complex bearing PNP-type pincer ligands leads to the catalytic reduction of dinitrogen into ammonia // *Nat. Chem.* 2011. V. 3. P. 120-125.
17. Kinoshita E., Arashiba K., Kuriyama S., Miyake Y., Shimazaki R., Nakanishi H., Nishibayashi Y. Synthesis and Catalytic Activity of Molybdenum-Dinitrogen Complexes Bearing Unsymmetric PNP-Type Pincer Ligands // *Organometallics.* 2012. V. 31. P. 8437-8443.
18. Arashiba K., Sasaki K., Kuriyama S., Miyake Y., Nakanishi H., Nishibayashi Y. Synthesis and Protonation of Molybdenum- and Tungsten-Dinitrogen Complexes Bearing PNP-Type Pincer Ligands // *Organometallics.* 2012. V. 31. P. 2035-2041.
19. Borodko Y.G., Broitman M.O., Kachapina L.M., Shilov A.E., Ukhin L.Y. Reduction of Nitrogen to Hydrazine in a Binuclear Complex of Iron // *J. Chem. Soc. D.* 1971. P. 1185–1186.
20. Hazari N. Homogeneous iron complexes for the conversion of dinitrogen into ammonia and hydrazine // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 4044–4056.
21. Crossland J. L., Tyler D. R. Iron-dinitrogen coordination chemistry: dinitrogen activation and reactivity // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. P. 1883–1894.
22. Crossland J.L., Balesdent C.J., Tyler D.R. Coordination of a Complete Series of N<sub>2</sub> Reduction Intermediates (N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and NH<sub>3</sub>) to an Iron Phosphine Scaffold // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 439-445.
23. Saouma C.T., Müller P., Peters J.C. Characterization of Structurally Unusual Diiron N<sub>x</sub>H<sub>y</sub> Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 10358-10359.
24. Field L.D., Li H.L., Dalgarno S.J., Turner P. The first side-on bound metal complex of diazene, NH=NH // *Chem. Commun.* 2008. P. 1680-1682.
25. Lee Y., Mankad N.P., Peters J.C. Triggering N<sub>2</sub> uptake via redox-induced expulsion of coordinated NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub> silylation at trigonal bipyramidal iron // *Nat. Chem.* 2010. V. 2. P. 558-565.

26. Scepaniak J.J., Young J.A., Bontchev R.P., Smith J.M. Formation of Ammonia from an Iron Nitrido Complex // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 3158–3160.
27. Scepaniak J. J., Vogel C.A., Khusniyarov M.M., Heinemann F.W., Meyer K., Smith J.M. Synthesis, structure, and reactivity of an iron(V) nitride // *Science*. 2011. V. 331. P. 1049–1052.
28. Moret M.-E., Peters J.C. N<sub>2</sub> functionalization at iron metallaboratranes // *J. Amer. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 18118–18121.
29. Rodriguez M.M., Bill E., Brennessel W.W., Holland P.L. N<sub>2</sub> Reduction and hydrogenation to ammonia by a molecular iron-potassium complex // *Science*. 2011. V. 334. P. 780–783.
30. Smith J.M., Lachicotte R.J., Pittard K.A., Cundari T.R., Lukat-Rodgers G., Rodgers K.R., Holland P.L. Stepwise Reduction of Dinitrogen Bond Order by a Low-Coordinate Iron Complex // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 9222-9223.
31. Smith J.M., Sadique A.R., Cundari, T.R., Rodgers K.R., Lukat-Rodgers G., Lachicotte R.J., Flaschenriem C.J., Vela J., Holland P.L. Studies of Low-Coordinate Iron Dinitrogen Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 756-769.
32. MacLeod K.C., Holland P.L. Recent developments in the homogeneous reduction of dinitrogen by molybdenum and iron // *Nat. Chem.* 2013. V. 5. P. 559-565.
33. Moret M.-E., Peters J. C. Terminal iron dinitrogen and iron imide complexes supported by a tris(phosphino)borane ligand // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 2063–2067.
34. Anderson J.S., Moret M.-E., Peters J.C. Conversion of Fe–NH<sub>2</sub> to Fe–N<sub>2</sub> with release of NH<sub>3</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 534–537.
35. Anderson J.S., Rittle J., Peters J.C. Catalytic conversion of nitrogen to ammonia by an iron model complex // *Nature*. 2013. V. 501. P. 84-87.
36. Shiina K. Reductive Silylation of Molecular Nitrogen via Fixation to Tris(trialkylsilyl)amine // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 9266-9267.
37. Mori M. Activation of nitrogen for organic synthesis // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689. P. 4210–4227.



38. Komori K., Oshita H., Mizobe Y., Hidai M. Catalytic Conversion of Molecular Nitrogen into Silylamines Using Molybdenum and Tungsten Dinitrogen Complexes // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 1939-1940.
39. Tanaka H., Sasada A., Kouno T., Yuki M., Miyake Y., Nakanishi H., Nishibayashi Y., Yoshizawa K. Molybdenum-Catalyzed Transformation of Molecular Dinitrogen into Silylamine: Experimental and DFT Study on the Remarkable Role of Ferrocenyldiphosphine Ligands // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 3498-3506.
40. Yuki M., Tanaka H., Sasaki K., Miyake Y., Yoshizawa K., Nishibayashi Y. Iron-catalysed transformation of molecular dinitrogen into silylamine under ambient conditions // Nat. Commun. 2012. V. 3. 1254.
41. Шилова А.К., персональное сообщение, май 2011.
42. Денисов Н. Т., Шувалов В. Ф., Шувалова Н. И., Шилова А. К., Шилов А. Е. Каталитическое восстановление молекулярного азота в протонных средах. Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 3. С. 813-817.
43. Shilov A.E., Denisov N.T., Efimov O.N., Shuvalov V.F., Shuvalova N.I., Shilova A.K. New nitrogenase model for reduction of molecular nitrogen in protic media. Nature. 1971. V. 231. P.460-461.
44. Денисов Н.Т., Кобелева С.И., Шувалова Н.И. Восстановление молекулярного азота гидроокисью  $Ti(OH)_3 - Mo(OH)_3$  // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 1251-1256.
45. Кобелева С.И., Денисов Н.Т. Восстановление азота магнийтитановой гидроокисью // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 794-797.
46. Николаева Г.В., Ефимов О.Н., Денисов Н.Т., Брикенштейн Х-М. А. Восстановление  $N_2$  на системе  $Ti(OH)_3 - Mo(OH)_3$  – амальгама натрия // Ж. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 3009-3012.
47. Nikolaeva G.V., Efimov O.N., Brikenshtein Kh.-M. A., Shilov A.E. Parallel formation of hydrazine and ammonia in dinitrogen reduction in the system  $Na(Hg)-Ti(OH)_3-Mo(III)$  // React. Kinet. Catal. Lett. 1977. V. 6. P. 349-356.
48. Денисов Н.Т., Бурбо Е.М., Кобелева С.И., Шувалова Н.И., Шилов А.Е. Влияние рН среды на восстановление молекулярного азота

молибденсодержащими гидроокисями металлов // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 874-880.

49. Бурбо Е.М., Денисов Н.Т., Шувалова Н.И., Шилов А.Е. Восстановление молекулярного азота гидроокисью трехвалентного ниобия // Кинетика и катализ, 1983. Т. 24. С. 1505-1506.

50. Денисов Н.Т., Шувалова Н.И., Шилов А.Е. Восстановление молекулярного азота гидроокисью тантала (III) // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 1493-1494.

51. Shilov A.E., Shilova A.K., Vorontsova T.A. Molybdenum complexes as catalysts for the reduction of molecular nitrogen in protic media // React. Kinet. Catal. Lett. 1975. V. 3. P. 143-148.

52. Диденко Л.П., Овчаренко А.Г., Шилов А.Е., Шилова А.К. Каталитическое восстановление азота под действием амальгамы натрия // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 1078-1079.

53. Диденко Л.П., Шилов А.Е., Шилова А.К. Кинетика и механизм каталитического восстановления азота амальгамой натрия с участием комплексов молибдена. Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 6. С. 1488-1493.

54. Didenko L.P., Gavrilina O.K., Yablonskaya E.E., Shilova A.K., Shilov A.E. Phospholipid-dependent catalytic dinitrogen reduction in the presence of molybdenum complexes // Nouv. J. Chim. 1983. V. 7. P. 605-611.

55. Шилова А.К., Махаев В.Д., Шилов А.Е. Каталитическое восстановление азота при комнатной температуре и атмосферном давлении // ДАН СССР. 1984. Т. 277. С. 1414-1417.

56. Didenko L.P., Gavrilov A.B., Shilova A.K., Strelets V.V., Tsarev V.N., Shilov A.E., Makhaev V.D., Banerjee A.K., Pospíšil L. Dinitrogen fixation. Fast amalgam and electrochemical catalytic N<sub>2</sub> reduction at ambient temperature and pressure // Nouv. J. Chim. 1986. V. 10. P. 583-588.

57. Шилова А.К., Ефимов О.Н., Махаев В.Д., Шилов А.Е. Роль сокатализаторов в каталитическом восстановлении азота амальгамой натрия // Кинетика и катализ. 1995. Т. 26. С. 249-252.

58. Antipin M.Yu., Didenko L.P., Kachapina L.M., Shilov A.E., Shilova A.K., Struchkov Yu.T. J. Polynuclear Molybdenum(VI)–Molybdenum(V) Complex: A Precursor of the Catalyst for Dinitrogen Reduction // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989. P. 1467-1468.
59. Antipin M. Yu., Struchkov Yu.T., Shilov A.E., Shilova A.K. Heterometallic Bi-Molybdenum and Polymolybdenum Complexes: Precursors of the Catalysts for Dinitrogen Reduction // *Gazz. Chim. Ital.* 1993. V. 123. P. 265-270.
60. Бардина Н.В. Сравнительное экспериментальное изучение механизма восстановления субстратов нитрогеназы при катализе модельным MgMo комплексом и природным кластером FeMoco, выделенным из фермента: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15. – Черноголовка, 2008. – 134 с.
61. Бардина Н.В., Баженова Т.А., Петрова Г.Н., Шилова А.К., Шилов А.Е. Сравнительное изучение каталитического поведения синтетического полиядерного Mg-Mo комплекса и активного центра нитрогеназы (FeMoco), выделенного из фермента, в реакциях с C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и CO. *Изв. АН, Сер. хим.* 2006. Т. 55. С. 766-774
62. Shima T., Hu S., Luo G., Kang X., Luo Y., Hou Z. Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex // *Science.* 2013. V. 340. P. 1549-1552.
63. Fryzuk M.D. More Can Be Better in N<sub>2</sub> Activation // *Science.* 2013. V. 340. P. 1530-1531.
64. Powers T.M., Betley T.A. Testing the Polynuclear Hypothesis: Multielectron Reduction of Small Molecules by Triiron Reaction Sites // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 12289-12296.
65. Figg T.M., Holland, P.L., Cundari T.R. Cooperativity Between Low-Valent Iron and Potassium Promoters in Dinitrogen Fixation // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 7546-7550.
66. Rodriguez M.M., Bill E. Brennessel W.W., Holland P.L. N<sub>2</sub> Reduction and Hydrogenation to Ammonia by a Molecular Iron-Potassium Complex // *Science.* 2011. V. 334. P. 780-783.

67. Hill C.L. Progress and challenges in polyoxometalate-based catalysis and catalytic materials chemistry // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 262. P. 2-6.
68. Mizuno N., Yamaguchi K., Kamata K. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 1944-1956.
69. Chisholm M.H., Eilerts N.W., Huffman J.C., Iyer S.S., Pacold M., Phomphrai K. Molecular design of single-site metal alkoxide catalyst precursors for ring-opening polymerization reactions leading to polyoxygenates. 1. Polylactide formation by achiral and chiral magnesium and zinc alkoxides,  $(\eta^3\text{-L})\text{MOR}$ , where L = trispyrazolyl- and trisindazolylborate ligands // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 11845-11854.
70. Chisholm M.H., Zhou Z.P. New generation polymers: the role of metal alkoxides as catalysts in the production of polyoxygenates // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. P. 3081-3092.
71. Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A., Schinazi R.F. Polyoxometalates in medicine // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 327-357.
72. Kessler V.G., Spijksma G.I., Seisenbaeva G.A., Hakansson S., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: A possibility to approach new classes of materials // *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 163-179.
73. Furdala K.L., Tilley T.D. Dimolybdenum(III) Complexes of  $-\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ,  $-\text{O}_2\text{P}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ , and  $-\text{OB}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$  as Single-Source Molecular Precursors to Molybdenum-Containing, Multi-Component Oxide Materials // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 1035-1047.
74. Schubert U. Organically Modified Transition Metal Alkoxides: Chemical Problems and Structural Issues on the Way to Materials Syntheses // *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. P. 730-737.
75. Bradley D. C., Mehrotra R., Rothwell I., Singh A. Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals / Bradley D. C.- Academic Press, San Diego, 2001.- 704 p.
76. Turova N.Y., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I. The Chemistry of Metal Alkoxides / Turova N.Y.- Kluwer AP, Dordrecht, 2002.- 568 p.

77. Kessler V.G., Panov A.N., Turova N.Ya., Starikova Z.A., Yanovsky A.I., Dolgushin F.M., Pisarevsky A.P., Struchkov Yu.T. Anodic oxidation of molybdenum and tungsten in alcohols: isolation and X-ray single-crystal study of side products // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998. P. 21-29.
78. Akiyama M., Chisholm M.H., Cotton F.A., Extine M.W., Haitko D.A., Little D., Fanwick P.E. The Tungsten-Tungsten Triple Bond. 8.1 Dinuclear Alkoxides of Tungsten(III) and Structural Characterization of Hexaisopropoxybis(pyridine)ditungsten, the First Compound with Four-Coordinated Tungsten Atoms United by a Triple Bond // *Inorg. Chem.* 1979. V. 18. P. 2266-2270.
79. Akiyama M., Little D., Chisholm M.H., Haitko D.A., Cotton F.A., Extine M.W. Tetradecaisopropoxydihydridotetratungsten(IV). Oxidative Addition of PrO-H across a Tungsten-to-Tungsten Triple Bond // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 2504-2506.
80. Akiyama M., Chisholm M.H., Cotton F.A., Extine M.W., Haitko D.A., Leonelli J., Little D. The Tetradecaisopropoxydihydridotetratungsten Story // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 779-784.
81. Chisholm M.H., Huffman J.C., Kirkpatrick C.C., Leonelli J., Folting K. Metal Alkoxides - Models for Metal Oxides. 1. Preparations and Structures of Hexadecaalkoxytetratungsten Compounds,  $W_4(OR)_{16}$ , Where R = Me and Et, and Octaoxotetraisopropoxytetrapyridinotetramolybdenum,  $Mo_4(O)_4(\mu-O)_2(\mu_3-O)_2(O-i-Pr)_2(\mu-O-i-Pr)_2(py)_4$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 6093-6099.
82. Klejnot O.J. Chloride Alkoxides of Pentavalent Tungsten // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. P. 1668-1670.
83. Bradley D.C., Multani R.K., Wardlaw W. Some chloride alkoxides quadrivalent vanadium and quinquevalent molybdenum // *J. Chem. Soc.* 1958. P. 4647-4651.
84. Rillema D.P., Brubaker C.H., Jr. Complexes of molybdenum (V) and tungsten (V). Far-infrared spectra and some other properties. *Inorg. Chem.* 1969. V.8. P. 1645-1649.
85. McClung D.A., Dalton L.R., Brubaker C.H., Jr. The preparation and optical and spin resonance spectra of some trans-tetrachlorodialkoxomolybdates(V). *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. P. 1985-1988.

86. Limberg C., Boese R., Schiemenz B.. Intermediates and products of the reaction of  $\text{MoCl}_5$  with ethanol: crystal structures of  $[\text{MoOCl}_3(\text{EtOH})]$  and  $\text{H}[\text{MoOCl}_4] \cdot 2\text{EtOH}$ . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997. P. 1633-1637.
87. Rillema D.P., Brubaker C.H., Jr. Complexes of molybdenum (V) and tungsten (V). Far-infrared spectra and some other properties. *Inorg. Chem.* 1969. V.8. P. 1645-1649.
88. Bradley D.C., Multani R.K., Wardlaw W. Some chloride alkoxides quadrivalent vanadium and quinquevalent molybdenum // *J. Chem. Soc.* 1958 P. 4647-4651.
89. Evans W.J., Sollberger M.S. Synthetic and Structural Studies on the Formation of a Tetradecametallic Yttrium Oxide Alkoxide Chloride Complex: An Example of How Molecular Yttrium Oxygen Frameworks Form Extended Arrays // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. P. 4417-4423.
90. Evans W.J., Sollberger M.S., Hanusa T.P. Synthesis and Structure of the Polymetallic Yttrium Alkoxide Complex  $\text{Y}_3(\mu_3\text{-OCMe}_3)(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-OCMe}_3)_3(\text{OCMe}_3)_4(\text{THF})_2$  and Related Complexes:  $\text{Ln}_3(\mu_3\text{-OR})(\mu_3\text{-X})(\mu\text{-OR})_3$ , Building Blocks in Yttrium and Lanthanide Alkoxide Chemistry // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 1841-1850.
91. Nannelli P., Block B.P. Molybdenum (II) Cluster Compounds Involving Alkoxy Groups // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7. P. 2423-2426.
92. Chisholm M.H., Heppert J.A., Huffman J.C. Octahedral  $\text{Mo}_6$  Clusters Supported By Methoxide Ligands // *Polyhedron.* 1984. V. 3. P. 475-478.
93. Gilbert T.M., Landes A.M., Rogers R.D. Synthesis and Electronic Properties of Triply Bonded Hexakis(fluoroalkoxy)dimolybdenum Complexes. Structure of  $\text{Mo}_2[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_6$  and Investigation of the Nature of the Frontier Orbitals in Triply Bonded  $\text{M}_2\text{X}_6$  Compounds // *Inorg. Chem.* 1992. V. 31. P. 3438-3444.
94. Bradley D.C., Chakravarti B.N., Wardlaw W. Structural Chemistry of the Alkoxides. Part VIII. Isomeric Butoxides and Pentylloxides of Niobium // *J. Chem. Soc.* 1956. P. 4439-4442.
95. Bradley D.C., Chakravarti B.N., Chatterjee A.K., Wardlaw W., Whitley A. Niobium and Tantalum Mixed Alkoxides // *J. Chem. Soc.* 1958. 99-101.

96. Kessler V.G., Nikitin K.V., Belokon A.I. A new argument in favor of the ether elimination mechanism: formation of acetals on action of molybdenum alkoxides on carbonyl compounds // *Polyhedron*. 1998. V. 17. P. 2309-2311.
97. Budzichovski T.A., Chisholm M.H., Streib W.E. Direct Observation of the Conversion of a Tertiary Butoxide Ligand to Hydrido-Oxo Ligands with the Liberation Isobutylene at a Ditungsten Center // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 389-390.
98. Chisholm M.H., Folting K., Huffman J.C., Kirkpatrick C.C. Reactions of Metal-Metal Multiple Bonds. 10. Reactions of  $\text{Mo}_2(\text{OR})_6$  ( $\text{M}\equiv\text{M}$ ) and  $[\text{Mo}(\text{OR})_4]_x$  Compounds with Molecular Oxygen. Preparation and Characterization of Oxo Alkoxides of Molybdenum:  $\text{MoO}_2(\text{OR})_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OR})_2(\text{bpy})$ ,  $\text{MoO}(\text{OR})_4$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}(\text{OR})_{10}$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OR})_4(\text{py})_4$ , and  $\text{Mo}_6\text{O}_{10}(\text{OR})_{12}$  // *Inorg. Chem.* 1984. V. 23., P. 1021-1037.
99. Blatchford T.P., Chisholm M.H., Folting K., Huffman J.C. Dioxododecaisopropoxytungsten. Oxygen Atom Abstraction from Acetone in Reactions with Hexaisopropoxyditungsten( $\text{W}\equiv\text{W}$ ) // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984. P. 1295-1296.
100. Chisholm M.H., Folting K., Klang J.A. Reductive Cleavage of Ketonic Carbon-Oxygen Bonds in the Reactions between Ketones and Ditungsten Hexaalkoxides. Structural Characterization of a Ditungsten  $\mu$ -Propylidene Derivative // *Organometallics*. 1990. V. 9. P. 602-606.
101. Chisholm M.H., Hammond C.E., Johnston V.J., Streib W.E., Huffman J.C. Reductive Cleavage of Carbon Monoxide to Carbide and Oxide Ditungsten and Tetratungsten Alkoxides. Crystal and Molecular Structures of  $\text{W}_4(\mu_4\text{-C})(\text{OCH}_2\text{-c-Pen})_{14}$ ,  $\text{W}_4(\mu_4\text{-C})(\text{O})(\text{OCH}_2\text{-t-Bu})_{12}$ , and  $\text{W}_4(\mu_4\text{-C})(\text{O})(\text{O-i-Pr})_{12}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 7056-7065.
102. Clegg W., Errington R.J., Kraxner P., Redshaw C. Solid State and Solution Studies of Tungsten(VI) Oxotetraalkoxides // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992. P. 1431-1438.
103. McCarron III, E.M., Harlow I, R.L. Synthesis and Structure of  $\text{Na}_4[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{OMe})_4]\cdot 8\text{MeOH}$ : A Novel Isopolymolybdate That Decomposes with the Loss of Formaldehyde // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 6179-6181.

104. DeKock C.W., McAfee L.V. Cocondensation Products of Molybdenum Trioxide Vapor with Methanol, Water, and Tetrahydrofuran // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. P. 4293-4298.
105. Seisenbaeva G.A., Kloo L., Werndrup P., Kessler V.G. Electrochemical Synthesis, X-ray Single Crystal, IR Spectroscopic, and Quantum Chemical Investigation of Molybdenum and Tungsten Hexamethoxides // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 3815-3818.
106. Johnson D.A., Taylor J.C., Waugh A.B. Crystal and Molecular Structure of Tetra(Tert-Perfluoro Butoxy) Oxo Mo(VI) // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1979. V. 42, P. 1271-1275.
107. Kessler V.G., Turova N.Ya., Korolev A.V., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T. Molybdenum(VI) Methoxyethoxides. Synthesis and Structure of  $\text{MoO}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2$  and Polymeric  $\text{NaMoO}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3$  // *Mend. Comm.* 1991. V. 1. P. 89-91.
108. D.M.-T. Chan, M.H. Chisholm, K. Folting, J.C., Huffman, N.S., Marchant N.S. Trialkoxynitridomolybdenum Compounds:  $(\text{RO})_3\text{Me}\equiv\text{N}$ . Preparation, Structures ( $\text{R} = t\text{-Bu}$  and  $i\text{-Pr}$ ), and Comparisons with a Tungsten Analogue ( $\text{R} = t\text{-Bu}$ ) *Inorg. Chem.* 1986. V. 25. P. 4170-4174.
109. M.H. Chisholm, K. Folting, J.C., Huffman, N.S., Leonelli J., Marchant N.S. Smith C.A., Taylor L.C.E. Tetranuclear Carbido-tungsten and Nitridomolybdenum Clusters Supported by Alkoxide Ligands:  $\text{W}_4(\text{C})(\text{O}-i\text{-Pr})_{12}(\text{NMe})$  and  $\text{Mo}_4(\text{N})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_{12}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 3722-3724.
110. Kessler V.G., Mironov A.V., Turova N.Ya., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T. The synthesis and crystal structure of molybdenum oxomethoxide  $[\text{Mo}(\text{OMe})_4]_2$  // *Polyhedron.* 1993. V. 12. P. 1573-1576.
111. Clegg W., Elsegood M.R.J., Errington R.J., Bakri R. A 3:1 Disordered Solid Solution of Di- $\mu$ -methoxy-O:O-bis[trimethoxooxo-molybdenum(VI)] and Di- $\mu$ -methoxy-O:O- bis[chlorodimethoxooxomolybdenum(VI)] // *Acta Cryst.* 1996. C52. P. 2145-2148.
112. Kamenar B., Koprar-Colig B., Penavic M., Cindric M. Structure of Di- $\mu$ -methoxy-bis[dichlorodimethoxomolybdenum(V)] // *Acta Cryst.* 1990. C46. P. 195-197.



113. Bardina N.V., Bazhenova T.A., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Shulga Yu.M., Filina T.A., Shestakov A.F. Unusual binuclear alkoxomolybdenum(V) complex free of oxo groups: synthesis, structure and IR spectra // *Mend. Commun.* 2006. V. 6. P. 307-308.
114. Limberg C., Parsons S., Downs A.J., Watkin D.J. Isolation and Crystal Structure of a Dimeric Oxomolybdenum(v) Complex containing Two Ethoxy Bridges and One Ethanol Bridge // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1994. P. 1169-1174.
115. Liu S., Shaikh S.N., Zubieta J. Coordination Complexes of Polyoxomolybdate Anions. Characterization of a Tetranuclear Core from Reactions in Methanol: Syntheses and Structures of Two Polyoxomolybdate Alcoholates,  $(\text{MePPh}_3)_2[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$  and  $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]$ , and Their Relationship to a General Class of Tetranuclear Cluster Types  $[\text{Mo}_4\text{O}_x(\text{OMe})_2(\text{L})_y(\text{LL})_z]^{2-}$  // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 4303-4305.
116. Kang H., Liu S., Shaikh S.N., Nicholson T., Zubieta J. Synthesis and Structural Investigation of Polyoxomolybdate Coordination Compounds Displaying a Tetranuclear Core. Crystal and Molecular Structures of  $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OMe})_4\text{X}_2]$  ( $\text{X} = -\text{OMe}, -\text{Cl}$ ) and Their Relationship to the Catecholate Derivative  $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OMe})_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]$  and to the Diazenido Complexes of the *o*-Aminophenolate and the Naphthalene-2,3-diolate Derivatives  $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4\text{O}_6(\text{OMe})_2(\text{HNC}_6\text{H}_4\text{O})_2(\text{NNC}_6\text{H}_5)_4]$  and  $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4\text{O}_6(\text{OMe})_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{NNC}_6\text{H}_5)_4]$ . Comparison to the Structure of a Binuclear Complex with the  $[\text{Mo}_2(\text{OMe})_2(\text{NNC}_6\text{H}_5)_4]^{2+}$  Core,  $[\text{Mo}_2(\text{OMe})_2(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O})(\text{NNC}_6\text{H}_5)_4]$  // *Inorg. Chem.* 1989. V. 28. P. 920-933.
117. Strukan N., Cindrič M., Kajfež T., Kamenar B., Giester G. The polyoxometallate  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$  // *Acta Cryst. Sect. C.* 2000. C56. P. e443-e444.
118. Beaver J.A., Drew M.G.B. Crystal and Molecular Structure of Tetrachloro-di- $\mu_3$ -oxo-tetra- $\mu$ -propoxo-tetraoxodipropoxotetramolybdenum ( $2\text{Mo-Mo}$ ) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973. P. 1376-1370.

119. Lincoln S., Koch S.A. Synthesis, Structure, and Interconversion of Polypyrazolylborate Complexes of Molybdenum(V) // *Inorg. Chem.* 1986. V. 25. P. 1594-1602.
120. Limberg C., Downs A.J. Modeling the Formation of Molybdenum Oxides from Alkoxides: Crystal Structures of  $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{Cl}_4(\mu_2\text{-OEt})_4(\text{HOEt})_2(\mu_3\text{-O})_2]$  and  $[\text{PPN}]^+[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Cl}_2(\text{O})\text{Mo}(\mu_2\text{-O})_2\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2]^{2-}$  // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. P. 4439-4448.
121. Limberg C., Büchner M., Heinze K., Walter O. The  $[\text{Cl}_2\text{OMo}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)_2(\mu\text{-HOC}_2\text{H}_5)\text{MoOCl}_2]/\text{PMe}_3$  System: A Chameleon Yielding the X-ray Structures of  $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ ,  $\text{MoOCl}_3(\text{PMe}_3)_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_4\text{Cl}_4(\mu_2\text{-OEt})_4(\text{PMe}_3)_2(\mu_3\text{-O})_2$ , and  $\text{MoOCl}_3(\text{OPMe}_3)(\text{PMe}_3)$  // *Inorg. Chem.* 1997. V. 36. P. 872-879.
122. Chisholm M.H., Huffman J.C., Kirkpatrick C.C., Leonelli J., Folting K. Metal Alkoxides-Models for Metal Oxides. 1. Preparations and Structures of Hexadecaalkoxytetratungsten Compounds,  $\text{W}_4(\text{OR})_{16}$ , Where R = Me and Et, and Octaoxotetraisopropoxytetrapyridinotetramolybdenum,  $\text{Mo}_4(\text{O})_4(\mu\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O-i-Pr})_2(\mu\text{-O-i-Pr})_2(\text{py})_4$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 6093-6099.
123. Modec B., Brenčič J.V., Golič L., Giester G. Oxomolybdenum coordination compounds with pyridine. Syntheses and structures of  $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2\text{L}_4]\cdot 2\text{L}$  (L = Py, 4-MePy),  $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OCH}_3)_4(4\text{-MePy})_4]$ ,  $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_6\text{Py}_4]$  and  $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{26}\text{Py}_8]\cdot 7\text{Py}$  // *Inorg. Chim. Acta.* 2000. V. 307. P. 32-40.
124. Modec B., Brenčič J.V., Zubieta J. A template synthesis of tetranuclear polyoxoalkoxymolybdates(V). Bromo coordinated oxomolybdenum(V) clusters: known core structure with new ligands. Oxidation to the Lindquist anion // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002. P. 1500-1507.
125. Belicchi M.F., Fava G.G., Pelizzi C. Synthesis and X-Ray Structure of the Tetrameric Molybdenum Complex  $[\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2]^+_2[\text{Mo}_4\text{Cl}_4\text{O}_8(\text{OEt})_4]^{2-}$  // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983. P. 65-69.
126. Modec B., Brenčič J.V. Novel Methanol-Containing Oxomolybdate(V) Complexes: Synthesis and Structural Characterisation of Intermediates in the Formation

- of  $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$  Clusters from  $[\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$  and  $[\text{MoOBr}_4]^-$  Precursors // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. P. 1698-1709.
127. Kim G.S., Keszler D.A., DeKock C.W. The Cubane Structure of  $\text{Mo}_4\text{O}_4(\mu_3\text{-O})_4\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_4(\text{HN}(\text{CH}_3)_2)_4$  // *Inorg. Chem.* 1991. V. 30. P. 574-577.
128. Wang L., Yin P., Zhang J., Hao J., Lv C., Xiao F., Wei W.  $\chi$ -Octamolybdate  $[\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{24}]^{4-}$ : An Unusual Small Polyoxometalate in Partially Reduced Form from Nonaqueous Solvent Reduction // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. P. 4796-4801.
129. Jimtaisong A., Feng L., Sreehari S., Bayse C.A., Luck R.L. Rational Synthesis of Molybdenum(V) Tetramers Consisting of  $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$  Dimers Held Together by Bridging Phosphinate Ligands and the Tungsten(VI) Dimer  $[(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{O})\text{W}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\text{W}(\text{O})(\text{CH}_3\text{O})_2]$ : Structural and Theoretical Considerations // *J. Clust. Sci.* 2008. P. 181-195.
130. Mundi L.A., Haushalter R.C. Peculiar Chirality in a Hydrothermally Synthesized One-Dimensional Molybdenum Phosphate Polymer: Structure of  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{PO}_4)_{2/2}(\text{H}_{1.5}\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 6340-6341.
131. Modéc B., Brenčič J.V., Burkholder E.M., Zubieta J. Novel molybdenum(V) squarato complexes based on the dinuclear metal–metal bonded unit: syntheses and structural characterization of dinuclear  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{R-Py})_4]$  and tetranuclear  $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{C}_4\text{O}_4)_4]^{4-}$  // *Dalton Trans.* 2003. P. 4618-4625.
132. Koch S.A., Lincoln S. Structures of Molybdenum(V) Tetramers: A Solid-state Fragment with a Zigzag Chain and Reformulation of a Mixed-Valence Tetramer // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. P. 2904-2905.
133. Krackl S., Company A., Enthaler S., Driess M. Low-Valent Molybdenum-Based Dual Pre-Catalysts for Highly Efficient Catalytic Epoxidation of Alkenes and Deoxygenation of Sulfoxides // *ChemCatChem.* 2011. V.3. P. 1186-1192.
134. Kim J.Y., Lee B.W., Ha H.-J., Chae H.K. Synthesis and Molecular Structure of An Octanuclear Oxomolybdenum(V) Cluster Compound and Its Sol-Gel Application to Magnetoresistant Oxides // *J. Kor. Chem. Soc.* 2001. V. 45. 247-250.

135. Chae H.K., Kim J.Y., Hwang C., Lee B.W. Synthesis and application of  $[\text{Mo}_8\text{O}_{16}\text{Cl}_2(\text{OCH}_3)_6(\text{HOCH}_3)_4]$  to magnetoresistant oxides // *Chem. Lett.* 2002. P. 650-651.
136. Modec B., Brenčič J.V., Finn R.C., Rarig R.S., Zubieta J. Structural isomerism among octanuclear oxomolybdenum(V) coordination compounds with pyridines. Two isomers of  $[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{R-Py})_4]$  // *Inorg. Chim. Acta.* 2001. V. 322. P. 113-119.
137. Modec B., Brenčič J.V., Rotar R., Golič L., Prout K. An oxomolybdenum (V) Cluster  $[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$  // *Acta Cryst., Sect. C.* 1998. V. C54. P. 1573-1575.
138. Chae H.K., Klemperer W.G., Marquart T.A. High-nuclearity oxomolybdenum(V) complexes // *Coord. Chem. Rev.* 1993. V. 128. P. 209-224 и ССЫЛКИ В НЕМ.
139. Modec B., Brenčič J.V., Leban I. Synthesis and structural identification of undeca-oxotetramethoxotetrapyridinetetramolybdenum(V) molybdenum(VI)·methanol // *Inorg. Chem. Commun.* 1998. P. 161-163.
140. Liu S., Zubieta J. Synthesis and Structural Characterization of a Mixed Valence Octanuclear Polyoxomolybdate,  $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{OCH}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  // *Polyhedron.* 1989. V. 8. P. 537-539.
141. Pope M.T., Müller A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1991. V. 30. P. 34-48.
142. Müller A., Krickemeyer E., Meyer J., Bögge H., Peters F., Plass W., Diemann E., Dillinger S., Nonnenbruch F., Randerath M., Menke C.  $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25\pm 5)-}$ : A Water-Soluble Big Wheel with More than 700 Atoms and a Relative Molecular Mass of About 24000 // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1995. V. 34. P. 2122-2124.
143. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H., Schmidtmann M., Peters F. Organizational Forms of Matter: An Inorganic Super Fullerene and Keplerate Based on Molybdenum Oxide // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998. V. 37. P. 3360-3363.
144. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H., Schmidtmann M., Beugholt C., Kögerler P., Lu C. Formation of a Ring-Shaped Reduced “Metal Oxide” with the Simple Composition  $[(\text{MoO}_3)_{176}(\text{H}_2\text{O})_{80}\text{H}_{32}]$  // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998. V. 37. P. 1220-1223.

145. Müller A., Shah S.Q.N., Bögge H., Schmidtman M. Molecular Growth from a  $\text{Mo}_{176}$  to a  $\text{Mo}_{248}$  Cluster // *Nature*. 1999. V. 397. P. 48-50.
146. Müller A., Beckmann E., Bögge H., Schmidtman M., Dress A. Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A  $\text{Mo}_{368}$  Nano-Hedgehog Initiating Nanochemistry by Symmetry Breaking // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002. V. 41. P. 1162-1167.
147. Chisholm M.H., Reichert W.M., Thornton P. Tetrakis(alkoxy) and Tetrakis(trialkylsiloxy) Compounds of Molybdenum (IV) // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 2744-2748.
148. Chisholm M.H., Folting K., Huffman J.C., Ratermann A.L. Reactions of Metal-Metal Multiple Bonds. 13. Reactions of Diazoalkanes with Hexaalkoxides of Dimolybdenum and Ditungsten ( $\text{M}\equiv\text{M}$ ). Preparation and Characterization of  $\text{Mo}_2(\text{O-iPr})_6(\text{N}_2\text{CPh}_2)_2(\text{py})$ ,  $\text{W}_2(\text{O-t-Bu})_6(\text{N}_2\text{C(p-tol)}_2)_2$ , and  $\text{Mo}(\text{O-t-Bu})_4(\text{N}_2\text{CPh}_2)$  // *Inorg. Chem.* 1984. V. 23. P. 2303-2311.
149. Chisholm M.H., Huffman J.C., Kelly R.L. Remarkable influence of terminal alkoxy groups on carbonyl ligands as seen in the new compounds  $\text{Mo}(\text{OBut})_2(\text{CO})_2(\text{py})_2$  and  $\text{Mo}_2(\text{OPri})_8(\text{CO})_2$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 7615-7617.
150. Chisholm M.H., Cotton F.A., Extine M.W., Reichert W.M. Structure and Bonding in Octaisopropoxydimolybdenum(IV) // *Inorg. Chem.* 1978. V. 17. P. 2944-2946.
151. Chisholm M.H., Cotton F.A., Murillo C.A., Reichert W.W. The Molybdenum-Molybdenum Triple Bond. 2. Hexakis(alkoxy)dimolybdenum Compounds: Preparation, Properties, and Structural Characterization Of  $\text{Mo}_2(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_6$  // *Inorg. Chem.* 1977. V. 16. P. 1801-1808.
152. Chisholm M.H., Cotton F.A., Extine M.W., Reichert W.W. The molybdenum-molybdenum triple bond. 4. Insertion reactions of hexakis(alkoxy)dimolybdenum compounds with carbon dioxide and single-crystal x-ray structural characterization of bis(tert-butylcarbonato)tetrakis(tert-butoxy)dimolybdenum // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 1727-1734.
153. Chisholm M.H., Kelly R.L., Cotton F.A., Extine M.W. Reactions of Triply Bonded Dimetal Compounds. Reversible Addition of Carbon Monoxide to a

Hexakis(alkoxy)dimolybdenum Compound. A Molecule with a Carbonyl-Bridged Metal-Metal Double Bond // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 2256-2257.

154. Chisholm M.H., Cotton F.A., Extine M.W., Kelly R.L. Reactions of Metal-to-Metal Multiple Bonds. 6. Reversible Carbonylation of Hexakis(*tert*-butoxy)dimolybdenum ( $M\equiv M$ ). A Carbonyl-Bridged Metal-to-Metal Double Bond,  $Mo_2(OBu-t)_6(CO)$  ( $M=M$ ) // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 7645-7650.

155. Chisholm M.H., Huffman J.C., Rothwell I.P. Addition of Alkynes to Hexaalkoxydimolybdenum ( $M\equiv M$ ) Compounds and Structure of  $\mu$ -Ethyne-hexaisopropoxydipyridinodimolybdenum // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4245-4246.

156. Ma J.-G., Aksu Y., Gregoriades L.J., Sauer J., Driess M. Activation of C–H bonds mediated by  $Mo\equiv Mo$  moieties in heterobimetallic Zn/O/Mo clusters // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 103-106.

157. Budzichowski T.A., Chisholm M.H., Folting K., Huffman J.C., Streib W.E. Dimetal Hepta- and Octaalkoxide Anions of Molybdenum and Tungsten,  $M_2(OR)_7^-$  and  $M_2(OR)_8^{2-}$  ( $M\equiv M$ ). Preparation, Structures, Oxidation, and a Study of the Thermal Decomposition of  $W_2(OR)_7^-$  to Give  $W_2(H)(O)(OR)_6^-$  Where R = <sup>t</sup>Bu and <sup>i</sup>Pr // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 7428-7440.

158. Chisholm M.H., Folting K., Huffman J.C., Tatz R.J. Quadruple Bonds between Molybdenum Atoms Supported by Alkoxide Ligands. Structural Effects and Reactivity Patterns // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1153-1154.

159. Chisholm M.H., Huffman J.C., Van Der Sluys W.G. An Unbridged Triple Bond Uniting  $d^6$  Mo(0) and  $d^2$  Mo(IV) Atoms:  $Mo_2(O-i-Pr)_4(dmpe)_2$  // J. Am. Chem. Soc., 1987. V. 109. P. 2514-2515.

160. Chisholm M.H., Folting K., Huffman J.C., Kirkpatrick C.C. Oxotrimolybdenum(IV) Alkoxides,  $Mo_3(\mu_3-O)(\mu_3-OR)(\mu_2-OR)_3(OR)_6$  (R =  $CH(CH_3)_2$  and  $CH_2C(CH_3)_3$ ). Synthetic Considerations // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 5967-5968.

161. Chisholm M.H., Folting K., Huffman J.C., Kirkpatrick C.C. Reactions of Metal-Metal Multiple Bonds. 10. Reactions of  $Mo_2(OR)_6$  ( $M\equiv M$ ) and  $[Mo(OR)_4]_x$  Compounds

- with Molecular Oxygen. Preparation and Characterization of Oxo Alkoxides of Molybdenum:  $\text{MoO}_2(\text{OR})_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OR})_2(\text{bpy})$ ,  $\text{MoO}(\text{OR})_4$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}(\text{OR})_{10}$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OR})_4(\text{py})_4$ , and  $\text{Mo}_6\text{O}_{10}(\text{OR})_{12}$  // *Inorg. Chem.* 1984. V. 23. P. 1021-1037.
162. Hollingshead J.A., MacCarley R.E. A Novel Oxygen-Centered Hexanuclear Molybdenum Alkoxide Cluster,  $\text{Mo}_6\text{O}(\text{OEt})_{18}$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 7402-7403.
163. Баженова Т.А., Иоффе М.С., Качапина Л.М., Лобковская Р.М., Шибяева Р.П., Шилов А.Е., Шилова А.К. Строение молибденкарбонильных комплексов, образующихся в системе  $\text{Ti}(\text{OH})_3 + \text{MoOCl}_3 + \text{CO}$  // *Ж. Структ. Хим.* 1978. Т. 19. С. 1047-1062.
164. Beyerholm A., Brorson M., Minelli M., Skov L.K. Hydroxo-Bridged *fac*-Tricarbonylmolybdenum(0) Complexes: Synthesis,  $^{95}\text{Mo}$  NMR Spectroscopy, and Crystal Structure of  $\text{Cs}_4[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{CO})_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  // *Inorg. Chem.* 1992. V. 31. P. 3672-3675.
165. Adrian R.A., Yaklin M.M., Klausmeyer K.K. Synthesis and Characterization of Bi- and Trinuclear Molybdenum Carbonyl Compounds Obtained by Ligand Exchange Reactions of  $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_3(\text{CO})_9(\text{OMe})_3]$  // *Organometallics.* 2004. V. 23. 1352-1358.
166. Chisholm M.H., Errington R.J., Folting K., Huffman J.C. Square and Butterfly, 12-Electron  $\text{Mo}_4$  Clusters Formed by Coupling  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$  Bonds // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 2025-2027.
167. Chisholm M.H., Clark D.L., Errington R.J., Folting K., Huffman J.C. Tetranuclear Halide-Alkoxide Clusters of Molybdenum Formed by the Coupling of M-M Triple-Bonded Dinuclear Compounds. Synthesis, Characterization, and Molecular Structures of  $\text{Mo}_4\text{F}_2(\text{O-i-Pr})_{10}$ ,  $\text{Mo}_4\text{X}_3(\text{O-i-Pr})_9$ , and  $\text{Mo}_4\text{X}_4(\text{O-i-Pr})_8$  (X = Cl, Br, I) // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. P. 2071-2084.
168. Bursten B.E., Chisholm M.H., Clark D.L. Electronic Structure and Bonding in Halide- and Alkoxide-Supported Tetranuclear Molybdenum Clusters // *Inorg. Chem.* 1998. V. 27. P. 2084-2096.
169. Chisholm M. H., Folting K., Hammond C. E., Hampden Smith M. J., Moodley K. G. Metal Alkoxides: Models for Metal Oxides. 16.<sup>1</sup> Synthesis and Characterization of a

New Class of Homoleptic 12-Electron Molybdenum and Tungsten Alkoxide Clusters of Formula  $M_4(OR)_{12}$ : Structural Characterization of  $Mo_4(OCH_2c-Bu)_{12} \cdot (HOCH_2-c-Bu)$  // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 5300-5312.

170. Chisholm M. H., Hammond C. E., Hampden-Smith M., Huffman J. C., Van Der Sluys W. G. Preparation and Structure of  $[Mo_4(OMe)_2(OiPr)_{10}]$ ; Comments on Why  $[W_2(OiPr)_6]$  Dimerizes, Whereas  $[Mo_2(OiPr)_6]$  Does Not // Angew. Chem., Int. Ed. 1987. V. 26. P. 904-906.

171. Budzichowski T.A., Chisholm M.H., Huffman J.C., Eisenstein O.  $[K([18]crown-6)]^+[Mo_4(\mu_4-H)(OCH_2^tBu)_{12}]^-$ , the First Alkoxidohydrido Cluster of Molybdenum, Evidence for a Rare, if not the First, Example of a  $\mu_4$ -Hydride // Angew. Chem., Int. Ed. 1994. V. 33. P. 191-193

172. Chisholm M.H., Huffman J.C., Kramer K.S., Streib W.E.  $Mo_4(H)_3(O-t-Bu)_7(HNMe_2)$ : A Novel Hydrido Cluster of Molybdenum // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 9866-9867.

173. Budzichowski T.A., Chisholm M.H., Folting K., Streib W.E., Scheer M. Tetranuclear Phosphinidine, Phosphide, Arsenide, and Oxide Anionic Clusters of Molybdenum and Tungsten Supported by Neopentoxide Ligands:  $Na(18-crown-6)[M_4(\mu_3-PSiMe_3)(OCH_2^tBu)_{11}]$ ,  $K(18-crown-6)[M_4(\mu_3-E)(OCH_2^tBu)_{10}]$  ( $E = P, As$ ),  $K(18-crown-6)_2[Mo_4(\mu_3-O)(OCH_2^tBu)_{11}]$  // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 3659-3666.

174. Cotton F.A., Feng X., Shang M., Sun Z.S. A Compound with a New Type of Butterfly Metal Atom Cluster:  $[N(C_4H_9)_4]_2[Mo_4OBr_{12}]$  // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 1321-1326.

175. Chisholm M.H., Hammond C.E., Johnston V.J., Streib W.E., Huffman J.C. Reductive Cleavage of Carbon Monoxide to Carbide and Oxide by Ditungsten and Tetratungsten Alkoxides. Crystal and Molecular Structures of  $W_4(\mu_4-C)(OCH_2-c-Pen)_{14}$ ,  $W_4(\mu_4-C)(O)(OCH_2-t-Bu)_{12}$ , and  $W_4(\mu_4-C)(O)(O-i-Pr)_{12}$  // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 7056-7065.

176. Chisholm M.H., Clark D.L., Folting K., Huffman J.C. The First Observation of the Equilibrium  $2 M \equiv M \leftrightarrow M_4$  ( $M =$  Transition Metal): Synthesis and Structure of



Hexaisopropoxyditungsten and its dimer // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1986. V. 25. P. 1014-1015.

177. Chisholm M. H., Folting K., Hammond C. E., Huffman J. C., Martin J. D. Comments on the Molecular Structure and Bonding in  $[W_4Cl(O)(OiPr)_9]$  and  $[W_4(O)(OiPr)_{10}]$ . Analogies with Tetranuclear Carbonyl Clusters // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1989. V. 28. P. 1368-1370.

178. Chisholm M.H., Huffman J.C., Kirkpatrick C.C., Leonelli J., Folting K. Metal Alkoxides-Models for Metal Oxides. 1. Preparations and Structures of Hexadecaalkoxytungsten Compounds,  $W_4(OR)_{16}$ , Where R = Me and Et, and Octaoxotetraisopropoxytetrapyridinotetramolybdenum,  $Mo_4(O)_4(\mu-O)_2(\mu_3-O)_2(O-i-Pr)_2(py)_4$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 6093-6099.

179. Chisholm, M.H., Huffman, J.C., Leonelli J. Hexadecamethoxy- and Hexadecaethoxy-tungsten : Preparation and X-Ray Crystal and Molecular Structure of  $W_4(OEt)_{16}$  // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981. P. 270.

180. Chisholm M.H., Galluchi J.C., Hollandsworth, C. B. Interconverting WW Triple Bonds and  $W_4$  Clusters: Structures of  $W_4(OPr^n)_{16}$  and  $[Li_2W_2(OPr^n)_8(DME)]_2$  // *J. Clust. Sci.* 2005. V. 16. P. 231-249.

181. Akiyama M., Chisholm M.H., Cotton F.A., Extine M.W., Haitko D. A., Little D. Tetradecaaisopropoxydihydridotungsten(IV). Oxidative Addition of PrO-H across a Tungsten-to-Tungsten Triple Bond // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 2504-2506.

182. Inumaru K., Kikudome T., Fukuoka H., Yamanaka S. Reversible Emergence of a Self-Assembled Layered Structure From Three-Dimensional Isotropic Ionic Crystal of a Cluster Compound  $(4-HNC_5H_4OH)_2Mo_6Cl_{14}$  Driven By Absorption of Water and Alcohols // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. 10038-10039.

183. Dautel O.J., Fourmigué M., Canadell E. Activation of C-H  $\cdots$  Halogen (Cl, Br, and I) Hydrogen Bonds at the Organic/Inorganic Interface in Fluorinated Tetrathiafulvalenes Salts // *Chem. Eur. J.* 2001. V. 7. P. 2635-2643.

184. Meerwein H., Bersin T. Untersuchungen Über Metallalkoholate und Orthosäureester. I. Über Alkoxosäuren und ihre Salze // *Annalen der Chemie.* 1929. V. 476. P. 113-150.

185. Veith M. Molecular precursors for (nano) materials — a one step strategy // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002. P. 2405-2412.
186. John Ł., Sobota P. Synthesis of Heterometallic Compounds with Uncommon Combinations of Elements for Oxide Nanomaterials Using Organometallics // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. P. 470-481.
187. Seisenbaeva G.A., Kessler V.G. Precursor directed synthesis—“molecular” mechanisms in the Soft Chemistry approaches and their use for template-free synthesis of metal, metal oxide and metal chalcogenide nanoparticles and nanostructures // *Nanoscale.* 2014. V. 6. P. 6229-6244.
188. Bazhenova T.A., Shilov A.E. Nitrogen fixation in solution // *Coord. Chem. Rev.* 1995. V. 114. P. 69-145 и ссылки там.
189. Kessler V.G., Turova N.Ya., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T., Fedotov M.A. Bimetallic molybdenum and sodium alcoholates - structure of  $[\text{NaMo}_2\text{O}_4(\text{OPr-i})_5(\text{i-PrOH})]_2$  // *Russ. J. General Chem. (Russ.)*. 1990. V. 60. P. 2769-2777.
190. Budzichowski T.A., Chisholm M.H., Streib W.E.  $\text{Mo}_2(\text{OCH}_2^t\text{Bu})_6(\text{Cp})\text{Na}(\text{DME})$ . Preparation, structure, and solution behavior // *Can. J. Chem.* 1996. V. 74. P. 2386-2391.
191. Gouzerh P., Jeannin Y., Proust A., Robert A. Two Novel Polyoxomolybdates Containing the  $(\text{MoNO})^{3+}$  Unit:  $[\text{Mo}_5\text{Na}(\text{NO})\text{O}_{13}(\text{OCH}_3)_4]^{2-}$  and  $[\text{Mo}_6(\text{NO})\text{O}_{18}]^{3-}$  // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1989. V. 28. P. 1363-1364.
192. Proust A., Gouzerh P., Robert A. Molybdenum Oxo Nitrosyl Complexes. 1. Defect Lindqvist Compounds of the Type  $[\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OR})_4(\text{NO})]^{3-}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ). Solid-State Interactions with Alkali-Metal Cations // *Inorg. Chem.* 1993. V. 32. P. 5291-5298.
193. Compain J.-D., Mialane P., Dolbecq A., Marrot J., Proust A., Nakatani K., Yu P., Sécheresse F. Second-Order Nonlinear Optical Properties of Polyoxometalate Salts of a Chiral Stilbazolium Derivative // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 6222-6228.
194. Bustos C., Carey D.M.-L., Boubekour K., Thouvenot R., Proust A., Gouzerh P. Aryldiazenido derivatives: A new entry to the functionalization of Keggin polyoxometalates // *Inorg. Chim. Acta.* 2010. V. 363. P. 4262-4268.

195. Errington R.J., Coyle L., Middleton P.S., Murphy C.J., Clegg W., Harrington R.W. Synthesis and Structure of the Alkoxido-Titanium Pentamolybdate ( ${}^n\text{Bu}_4\text{N}$ ) $_3$ [( ${}^i\text{PrO}$ ) $\text{TiMo}_5\text{O}_{18}$ ]: An Entry into Systematic  $\text{TiMo}_5$  Reactivity // *J. Clust. Sci.* 2010. V. 21. P. 503-514.
196. Coyle L., Middleton P.S., Murphy C.J., Clegg W., Harrington R.W., Errington R.J. Protonolysis of [( ${}^i\text{PrO}$ ) $\text{TiMo}_5\text{O}_{18}$ ] $^{3-}$ : access to a family of  $\text{TiMo}_5$  Lindquist type polyoxometalates // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 971-981.
197. Eslava S., Goodwill B.P.R., McPartlin M., Wright D.S. Extending the Family of Titanium Heterometallic-oxo-alkoxy Cages // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 5655-5662.
198. Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Брауера Г. М.: ИЛ. 1956. С. 861.
199. Loder D.J., Lee D.D. Preparation of Alkali Metal Alkoxides. U.S.Patent 2,278,550; 7.04.1942; *Chem. Abstr.* 1942. 36 (16). 4830.
200. Stoffelbach F., Saurenz D., Poli R. Improved Preparations of Molybdenum Coordination Compounds from Tetrachlorobis(diethyl ether)molybdenum(IV) // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. P. 2699-2703.
201. Dilworth J.R., Richards R.L., Chen G.J.J., McDonald J.W. The Synthesis of Molybdenum and Tungsten Dinitrogen Complexes // *Inorg. Synth.* 1990. V. 28. P. 33-35.
202. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. Изд-во АН СССР, Москва, 1962, С. 205.
203. Алексеевский Е.В., Гольц Р.К., Мусакич А.П. Количественный анализ, Госхимиздат. Ленинград. 1957. С. 391.
204. Волынец В.Ф., Волынец А.П. Аналитическая химия азота. М.: Наука. 1977. С. 90.
205. Манакин Ю.В., Кузнецов Д.А., Федянин И.В., Лысенко К.А., Ковалева Н.В., Куликов А.В., Баженова Т.А. Синтез, строение и свойства полиядерных оксометоксидов молибдена(V,VI) с магнием // *Изв. АН, Сер. Хим.* 2013. №8. С. 1843-1851.

206. Впервые синтез и рентгеноструктурное исследование соединения  $[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_6\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$  описаны в работе Kim J.Y., Lee B.W., Ha H.-J., Chae H.K., Synthesis and Molecular Structure of An Octanuclear Oxomolybdenum(V) Cluster Compound and Its Sol-Gel Application to Magneto-resistant Oxides Synthesis and Molecular Structure of An Octanuclear Oxomolybdenum(V) Cluster Compound and Its Sol-Gel Application to Magneto-resistant Oxides // J. Korean Chem. Soc. 2001. V. 45. P. 247-250.
207. Turova N.Ya., Kessler V.G., Kucheiko S.I. Molybdenum and Tungsten(VI) Bimetallic Alkoxides. Decomposition Accompanied by Dialkylether Elimination // Polyhedron. 1991. V. 10. P. 2617-2628.
208. Kessler V.G., Mironov A.V., Turova N.Ya., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T. The Synthesis and X-Ray Crystal Structure of Molybdenum Oxomethoxide  $[\text{MoO}(\text{OMe})_4]_2$  // Polyhedron. 1993. V. 12. P. 1573-1576.
209. Kessler V.G., Shevelkov A.V., Bengtsson-Kloo L.A.  $\text{MoO}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  decomposition pathways on ageing: spontaneous and nearly quantitative transformation into  $\text{Mo}_6\text{O}_{10}(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$  // Polyhedron. 1998. V. 17. P. 965-968.
210. Pazik R., Tekoriute R., Håkansson S., Wiglusz R., Streck W., Seisenbaeva G.A., Gun'ko Yu.K., Kessler V.G. Precursor and Solvent Effects in the Nonhydrolytic Synthesis of Complex Oxide Nanoparticles for Bioimaging Applications by the Ether Elimination (Bradley) Reaction // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. P. 6820-6826.
211. Platonov A.Yu., Evdokimov A.N., Kurzin A.V., Maiyurova H.D. Solubility of Potassium Carbonate and Potassium Hydrocarbonate in Methanol // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 1175-1176.
212. Knopf I., Ono T., Temprado M., Tofan D., Cummins C.C. Uptake of one and two molecules of  $\text{CO}_2$  by the molybdate dianion: a soluble, molecular oxide model system for carbon dioxide fixation // Chem. Sci. 2014. V. 5. P. 1772-1776.
213. Contreras L., Paneque M., Sellin M., Carmona E., Perez P.J., Gutiérrez-Puebla E., Monge A., Ruiz C. Novel carbon dioxide and carbonyl carbonate complexes of molybdenum. The X-ray structures of  $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{CO}_2)_2\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2\}(\text{PMe}_3)]$

- and  $[\text{Mo}_3(\mu_2\text{-CO}_3)(\mu_2\text{-O})_2(\text{O})_2(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{PMe}_3)_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  // *New. J. Chem.* 2005. V. 29. P. 109-115.
214. Belmore K.A., Vanderpool R.A., Tsai J.-C., Khan M.A., Nicholas K.M. Transition-Metal-Mediated Photochemical Disproportionation of Carbon-Dioxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 2004-2005.
215. Curtis M.D., Han K.R. Air Oxidation of the  $\text{CpMo}(\text{CO})_3^-$  Anion. Molecular Structure of the  $(\eta^2\text{-Carbonato})\text{dicarbonylcyclopentadienylmolybdenum(II)}$  Anion,  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CO})^-$  // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. P. 378-382.
216. Bader R.F.W. *Atoms In Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford, 1990.
217. Lyssenko K.A. Analysis of supramolecular architectures: beyond molecular packing diagrams // *Mend. Commun.* 2012. V. 22. P. 1-7.
218. Borissova A.O., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu., Lyssenko K.A. Estimation of Dissociation Energy in Donor-Acceptor Complex AuCl center dot  $\text{PPh}_3$  via Topological Analysis of the Experimental Electron Density Distribution Function // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. P. 11519-11522.
219. Borissova A.O., Lyssenko K.A. Chemical bonding in complexes with high coordination numbers: a charge density study // *Mend. Commun.* 2011. V. 21. P. 160-162.
220. Fukin G.K., Baranov E.V., Jelsch C., Guillot B., Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. Experimental and Theoretical Investigation of Topological and Energetic Characteristics of Sb Complexes Reversibly Binding Molecular Oxygen // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. P. 8271-8281.
221. Puntus L.N., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Bunzli J.-C.G. Role of Inner- and Outer-Sphere Bonding in the Sensitization of Eu(III)-Luminescence Deciphered by Combined Analysis of Experimental Electron Density Distribution Function and Photophysical Data // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 11095-11107.
222. Ananyev I.V., Nefedov S.E., Lyssenko K.A. From Coordination Polyhedra to Molecular Environment and Back Interplay between Coordinate and Hydrogen Bonds in Two Polymorphs of a Cobalt Complex // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. P. 2736-2743.

223. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // *Chem. Phys. Letts.* 1998. V. 285. P. 170-173.
224. Espinosa E., Alkorta I., Rozas I., Elguero J., Molins E. About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-shell interactions // *Chem. Phys. Letts.* 2001. V. 336. P. 457-461.
225. Farrugia L.J., Macchi P., в *Structure&Bonding*, Springer, Berlin/Heidelberg, 2012, P. 127–158 и ссылки там.
226. Van der Maelen J.F., Cabeza J.A. QTAIM Analysis of the Bonding in Mo–Mo Bonded Dimolybdenum Complexes // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 7384-7391.
227. Proyavkin A.A., Dementiev I.A., Kozin A.O., Kondratiev Yu.V., Korolkov D.V. Metal-metal bond energy in a binuclear molybdenum(III) aqua complex // *Mend. Commun.* 2003. V. 13. P. 252-253.
228. Гаврилов А.Б., Качапина Л.М., Поспишил Л., Стрелец В.В., Шилова А.К. Электрохимическое изучение полиядерных комплексов молибдена – катализаторов амальгамного восстановления азота // *Кинетика и катализ.* 1989. Т. 30. С. 1434-1438.
229. Kessler V.G. Molecular structure design and synthetic approaches to the heterometallic alkoxide complexes (soft chemistry approach to inorganic materials by the eyes of a crystallographer) // *Chem. Commun.* 2003. P. 1213-1222 и ссылки там.
230. Modéc B., Brenčič J. V. From small  $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$  aggregates to infinite solids // *J. Cluster Sci.* 2002. V. 13. P. 279-302.
231. Meienberger M.D., Morgenstern B., Stucky S., Hegetschweiler K. Polymerization of Mo-V: Synthesis and characterization of a dinuclear Mo-V and a hexanuclear mixed-valence Mo-V/Mo-VI complex // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. P. 129-137.
232. Corey E.J. Retrosynthetic Thinking – Essentials and Examples // *Chem. Soc. Rev.* 1988. V. 17. P. 111–133.
233. Corey E.J. The Logic of Chemical Synthesis – Multistep Synthesis of Complex Carbogenic Molecules // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1991. V. 30. P. 455-465.
234. Corey E.J., Cheng X.-M. The logic of chemical synthesis; Wiley: New York, 1995.

235. Caulton K.G., Hubert-Pfalzgraf L.G. Synthesis, Structural Principles, and Reactivity of Heterometallic Alkoxides // Chem. Rev. 1990. V. 90. P. 969-995.
236. Moynihan K.J., Boorman P.M., Ball J.M., Patel V.D., Kerr K.A. Bis(tetraphenylarsonium) di- $\mu$ -oxobis[dichloro(oxo)molybdate(V)] dichloromethane hydrogen chloride solvate // Acta Cryst., Sect. B. 1982. B38. P. 2258-2261.
237. Limberg C., Downs A.J., Blake A.J., Parsons S. Modeling the Formation of Molybdenum Oxides from Alkoxides: Crystal Structures of  $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{Cl}_4(\mu_2\text{-OEt})_4(\text{HOEt})_2(\mu_3\text{-O})_2]$  and  $[\text{PPN}]^+[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Cl}_2(\text{O})\text{Mo}(\mu_2\text{-O})_2\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2]^{2-}$  // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 4439-4448.
238. Anderson L.B., Cotton F.A., DeMarco D., Fang A., Ilsley W.H., Kolthammer B.W.S., Walton R.A. J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 5078-5086.
239. Favero L., Marchetti F., Pampaloni G., Zacchini S. The interaction of molybdenum pentachloride with O- and S-heterocycles // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 495-504.
240. Chisholm M. H., Folting K., Huffman J. C., Kober E. M. Reactions of Metal-Metal Multiple Bonds. 14. Synthesis and Characterization of *triangulo*- $\text{W}_3$  and  $-\text{Mo}_2\text{W}$  Oxo-Capped Alkoxide Clusters. Comproportionation of M-M Triple Bonds ( $\sigma^2\pi^4$ ) and  $d^0$  Metal-Oxo Groups:  $\text{M}\equiv\text{M} + \text{M}\equiv\text{O} \rightarrow \text{M}_3(\mu_3\text{-O})$  // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 241-245.
241. Cotton F.A., Marler D.O., Schwotzer W. New Routes to the Preparation of the Aquomolybdenum(IV) Ion by Comproportionation Reactions // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 3671-3673.
242. Kamenar B., Penavic M., Korpar-Colig B., Markovic B. Preparation and Crystal Structure of Two Oxo-Molybdenum Complexes with Dimethoxyethane // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 65. L245-L247.