

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

Конькова Анна Вадимовна

**Комплексные соединения на основе структурного фрагмента
 $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ (Q = O, S) с лигандами азольного ряда**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Воротникова Наталья Андреевна

Новосибирск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Биядерные оксо- и тииоксокластеры молибдена $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$...	13
1.1.1. История открытия биядерных фрагментов.....	13
1.1.2. Общие методики синтеза	15
1.2.3. Комплексы с неорганическими лигандами и их применение.....	16
1.2. Организация биядерных кластеров молибдена в полиоксометалатные и другие полиядерные структуры	24
1.2.1. Классификация многоядерных структур.....	24
1.2.2. Полиядерные соединения на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$	27
1.2.3. Полиядерные соединения на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$	31
1.3. Биядерные и полиядерные соединения, содержащие лиганды азольного ряда. Примеры и их применение.....	39
1.4. Выводы по литературному обзору.....	47
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	49
2.1. Измерительные приборы и методы	49
2.2. Синтез.....	50
2.2.1. Синтез $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-pz})_8] \cdot 1.5\text{pzH} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (1)	50
2.2.2. Синтез $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-1,2,4-trz})_8] \cdot 1.5(1,2,4\text{-trzH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)	51
2.2.3. Синтез $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-1,2,3-trz})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3).....	52
2.2.4. Синтез $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-pz})_8] \cdot 11.875\text{H}_2\text{O}$ (4)	52
2.2.5. Синтез $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-1,2,4-trz})_8] \cdot 12.75\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{trzH}$ (5)	53
2.2.6. Синтез $\text{K}(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (6).....	53
2.2.7. Синтез $\text{K}_6[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (7).....	54
2.2.8. Синтез $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (8)	54
2.2.9. Синтез $(\text{Me}_4\text{N})_{2-x}\text{K}_x[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)] \cdot 2\text{pzH}$ (9)	55

2.2.10. Синтез $K_2[Mo_2O_2S_2(C_2O_4)_2(pzH)_2] \cdot 0.5pzH \cdot 1.4H_2O$ (10) и $K_{1.5}H_{0.5}[Mo_2O_2S_2(C_2O_4)_2(trzH)_2] \cdot 2trzH \cdot H_2O$ (11)	55
2.2.11. Синтез $(pzH_2)_2[anti-Mo_2O_2S_2(pzH)_2(C_2O_4)_2] \cdot pzH$ (12)	56
2.2.12. Синтез $[\{ Mo_2O_2S_2(pzH)_3 \}_2(C_2O_4)_2] \cdot pzH$ (13)	56
2.2.13. Синтез $[\{ Mo_2O_2S_2(pzH)_3 \}_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (13a) и $[\{ Mo_2O_{2.765}S_{1.235}(pzH)_3 \}_2(C_2O_4)_2] \cdot 2pzH$ (14)	56
2.2.14. Синтез $[Mo_8S_6O_{12}(pzH)_6(pz)_6] \cdot 0.6pzH$ (15)	57
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	58
3.1. Нумерация кластерных комплексов:	58
3.2. Получение и характеристика соединений на основе фрагмента $\{Mo_2O_4\}^{2+}$..	59
3.2.1. Описание кристаллической структуры $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}L_8]$	61
3.2.2. ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия	63
3.2.3. Стабильность в водном растворе	67
3.2.4. Биологические свойства	68
3.3. Замена катионов в соединениях $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu-L)_8]$	70
3.3.1. Характеризация соединений $(Bu_4N)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu-L)_8]$	71
3.3.2. Окислительно-восстановительные свойства соединений $(Bu_4N)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu-L)_8]$	74
3.4. Получение и характеристика оксотиомолибдатов на основе $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$	76
3.4.1. Получение и характеристика соединений 6 и 7	77
3.4.2. Реакционная способность 6 и 7 в реакциях с пиразолом и 1,2,4-триазолом ..	81
3.4.3. Реакционная способность 8 в реакциях с пиразолом	87
3.5. Заключение	95
ВЫВОДЫ	97
БЛАГОДАРНОСТИ	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	99
ПРИЛОЖЕНИЕ	110

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- A549** – аденокарцинома легкого человека (немелкоклеточный рак легкого, NSCLC)
- bipy** – бипиридин
- DFT** (Density Functional Theory) – теория функционала плотности
- Her-2** – клетки рака гортани человека
- HerG2** – клетки гепатоцеллюлярной карциномы (рак печени человека)
- HER** (hydrogen evolution reaction) – реакция выделения водорода
- HeLa** – раковые клетки, “бессмертная клеточная линия”
- HR-ESI-MS** – масс-спектрометрия высокого разрешения с электроспрей-ионизацией
- HSQC** (heteronuclear single quantum coherence) – корреляция между химическими сдвигами протонов и химическими сдвигами ядер
- IC50** (half maximal inhibitory concentration) – концентрация полумаксимального ингибирования
- RHE** (reversible hydrogen electrode) – водородный электрод сравнения
- MCF-7** – аденокарцинома молочной железы человека
- MDCK** – клетки почки собаки Мадина-Дарби
- MePy** – метилпиридин
- MRC-5** – фибробласты легких человека
- LD50** (median lethal dose) – полулетальная доза
- pzH** – пиразол
- trzH** – триазол
- ДМСО** – диметилсульфоксид
- ДМФА** – диметилформамид
- ИК** – инфракрасное излучение
- МОКП** – металл-органический координационный полимер
- МТТ-тест** – колориметрический тест для оценки метаболической активности клеток
- ПОМ** – полиоксометаллат
- ПОТМ** – полиоксотометаллат
- РСА** – рентгеноструктурный анализ
- РФА** – рентгенофазовый анализ
- ТГА** – термогравиметрический анализ
- ЦВА** – циклическая вольтамперометрия
- ЭДТА** – этилендиаминтетрауксусная кислота
- ЭДС** – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ЭСП** – электронные спектры поглощения

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Биядерные кластерные фрагменты $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) являются фундаментальными строительными блоками современной неорганической химии. Сочетая в себе черты классических координационных соединений и кластеров со связью металл-металл, они служат основой для конструирования разнообразных полиядерных архитектур – от простых комплексов до сложных полиоксометаллатов (ПОМ) и полиоксотиметаллатов (ПОТМ). Интерес к таким системам продиктован их уникальными каталитическими, электрохимическими и магнитными свойствами, что открывает широкие перспективы для создания функциональных материалов в катализе, молекулярной электронике и биомедицине.

Ключевым фактором, определяющим структуру и свойства конечных соединений, является природа органических лигандов. В этом контексте особого внимания заслуживают N-донорные гетероциклы азольного ряда – пиразол и триазолы. Их способность к депротонированию с образованием мостиковых форм, наличие нескольких донорных атомов и возможность реализации нековалентных взаимодействий делают их идеальными кандидатами для направленной сборки гибридных кластерных систем. Несмотря на очевидный потенциал, химия комплексов на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ с азолами остается практически неизученной. В литературе описаны лишь единичные примеры таких соединений, полученных, как правило, с низкими выходами, а сведения об их свойствах и поведении в растворах фрагментарны или отсутствуют.

Таким образом, разработка методов синтеза, установление закономерностей формирования и детальное изучение физико-химических и биологических свойств новых комплексных соединений на основе структурного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ с лигандами азольного ряда является актуальной задачей, имеющей значение как для фундаментальной химии кластеров и ПОМ, так и для поиска новых функциональных материалов.

В данной работе в качестве органических лигандов были выбраны коммерчески доступные N-донорные гетероциклические соединения: пиразол, 1,2,3- и 1,2,4-триазолы. Выбор лигандов обусловлен тем, что в пиразоле и триазолах есть два атома азота в соседних положениях, поэтому лиганды могут выступать, с одной стороны, как концевые, а с другой, как мостиковые группы, соединяющие биядерные фрагменты. Кроме того, в них отсутствуют объемные заместители, что снижает риск стерических затруднений при координации. Низкая температура плавления лигандов и их термическая стабильность

позволит использовать их в качестве расплава для проведения реакций. Стоит также отметить, что перечисленные лиганды являются биологически активными [1, 2], что может расширить практическое применение получаемых соединений.

В литературе встречается лишь несколько примеров комплексов и ПОМ на основе фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ и азолов, что освещено в соответствующей главе литературного обзора. Эти немногочисленные примеры демонстрируют возможность синтеза ПОМ на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и азолов, в которых атомы азота находятся в соседних положениях. Для тиио-фрагмента нет примеров соединений с пиразолом и триазолами в качестве мостиковых или терминальных лигандов, но известны различные соединения с другими N-донорными лигандами: 1) аминокислоты, такие как глицин, цистеин и гистидин [3-7]; 2) производные ЭДТА или нитрилотриацетат [3, 5, 8-10]; 3) тиосемикарбазон и его производные [11, 12]; 4) пиридин и его производные [13-16].

Таким образом, разработка новых методов синтеза и более детальное изучение комплексов и ПОМ на основе биядерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$, где $\text{Q} = \text{O}, \text{S}$, с азольными лигандами является актуальной задачей. Изучение свойств соединений позволит расширить фундаментальную базу знаний в этой области, а также в дальнейшем предложить их возможное практическое применение.

Степень разработанности темы исследования

В литературе широко представлены методы получения и различной модификации функциональных ПОМ, в том числе гибридных [17], которые проявляют каталитические свойства. Комбинируя ПОМ с кластерными соединениями, можно получить эффективные фото- и электро-катализаторы процесса генерации водорода из воды [18].

Однако ПОМ на основе биядерных кластерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ практически не изучены. Было показано только два примера таких соединений: полиоксометаллат состава $[\text{Mo}_8(\text{pz})_6\text{O}_{18}(\text{pzH})_6]$ [19], в котором биядерные остовы $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ связаны с атомами Mo^{VI} через мостиковые атомы кислорода и мостиковые пиразолат ионы, и $[\text{Mo}_8\text{O}_8(\mu_2\text{-O})_{12}(1,2,3\text{-trzH})_8]$ [20], в котором $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ связаны мостиковыми триазолами. Также известно немного больше примеров соединений, где присутствует координация пиридин-производных лигандов к биядерным $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ фрагментам, а их сборка происходит за счет мостиковых атомов кислорода. Получение таких соединений зачастую происходит с низкими выходами. Хотелось бы отметить, что практически не изучены свойства данных

соединений, их растворимость и стабильность в водных растворах, что важно для дальнейшего изучения биологических свойств соединений.

В химии гибридных тио- соединений особый интерес проявляют к соединениям, которые содержат координированные анионы карбоновых кислот. Фрагмент $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ является важным структурным мотивом в синтезе циклических оксотиометаллатов, представленных в виде $[(\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}(\text{OH})_2)_n\text{L}_m]^{q-}$ (где $n = 3-10$, $m = 1-4$, в зависимости от лиганда L, а q обозначает заряд) [21-24]. Образование этих циклических соединений является результатом самоконденсации фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ в водной среде с pH от 5 до 7, при этом размер цикла определяется природой лиганда L [25]. В основном в качестве лигандов-матриц используются анионы карбоновых кислот, имеющие жесткую или гибкую структуру [24, 25]. Было показано, что такие соединения в перспективе могут стать подходящими компонентами каталитических систем, в том числе в реакциях получения водорода [26, 27]. Однако примеров соединений с пиразолом и триазолами в литературе не представлено. Поэтому данная диссертационная работа направлена на разработку методов синтеза соединений на основе фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с пиразолом и триазолом и изучение свойств, полученных соединений.

Целью работы является получение и детальная характеристика комплексных соединений на основе структурного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с лигандами азольного ряда. В рамках достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработать методы синтеза комплексных соединений на основе структурного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с пиразолом, 1,2,3- и 1,2,4-триазолами;
2. Провести детальную характеристику полученных соединений набором физико-химических методов анализа (РСА, РФА, ЯМР, масс-спектрометрия и др.);
3. Изучить стабильность полученных соединений в водных растворах при различных pH;
4. Изучить физико-химические свойства соединений, включая окислительно-восстановительные;
5. Изучить биологические свойства стабильных в воде соединений.

Научная новизна работы

Исследование, в первую очередь, было направлено на получение новых комплексных соединений на основе структурного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с лигандами азольного ряда (пиразол, 1,2,3- и 1,2,4-триазолы) и изучению их свойств. В

диссертационной работе разработаны методы синтеза 14 новых соединений. Впервые показано, что гибридные ПОМ образуются в условиях ампульного синтеза при высоких температурах в расплаве лиганда. Данный подход позволил получить гибридные ПОМ с новым структурным мотивом на основе лигандов азольного ряда: пиразол (pzH), 1,2,3-триазол (1,2,3-trzH), 1,2,4-триазол (1,2,4-trzH) с формулой $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \mu\text{-pz}, \mu\text{-1,2,3-trz}$ или $\mu\text{-1,2,4-trz}$). Поскольку $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ растворимы в воде и стабильны при нейтральном и щелочном pH, то стало возможным проанализировать их влияние на клеточные культуры. В первую очередь была изучена стабильность в питательной среде для клеточных культур. Далее с помощью МТТ-теста было показано, что соединения существенно менее токсичны, чем ранее изученные биядерные кластеры молибдена, как для раковых (Hep2), так и для здоровых клеток (MRC-5). Согласно полученным данным, в изученном диапазоне концентраций (до 2 мМ) соединения не приводят к гибели клеток, за исключением соединения с триазолом на клетках MRC-5, где концентрация полумаксимального ингибирования клеток (IC_{50}) была экспериментально достигнута и составила 1.81 ± 0.04 мМ. Изучение противовирусной активности синтезированных соединений показало, что соединение с пиразолом при концентрациях выше 62,5 мкМ обладает противовирусным действием, тогда как соединение с триазолом не проявляло такого эффекта в тестируемом диапазоне концентраций (до 500 мкМ).

Далее в рамках диссертационной работы была выполнена замена катионов аммония на катионы тетрабутиламмония с получением $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \mu\text{-pz}, \mu\text{-1,2,4-trz}$), что позволило повысить растворимость соединений в органических растворителях. Окислительно-восстановительные свойства соединений были изучены методом ЦВА в ацетонитриле. Оба комплекса продемонстрировали обратимое окисление.

Также в данной диссертационной работе оптимизирован синтез известного тиополиоксометаллата – циклического анионного комплекса $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$. Разработка и оптимизация метода позволили поднять выход с известных в литературе 20% [23, 24] до 80%, значительно сократив время получения конечного продукта (несколько часов вместо 2-3 недель). В ходе исследований было показано, что реакции соединения $\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ в расплаве пиразола приводят к образованию циклического комплекса $[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)]^{2-}$, в котором пиразол выступает в качестве мостикового лиганда. Стоит отметить, что это первый циклический тиополиоксометаллат, в котором связывание кластеров происходит за счет пиразолат-лигандов вместо OH-лигандов, а в полости располагается тетраэдр MoO_4 .

Кроме того, в ходе работы выяснилось, что получение исходного тио-соединения чувствительно к pH, и при pH = 5 образуются красные кристаллы соединения $K_6[Mo_4O_4S_4(C_2O_4)_5]$ с выходом около 50%. В литературе встречается ряд сообщений, посвященных получению $[Mo_4O_4Q_4(C_2O_4)_5]^{6-}$ (Q = O, S) [28, 29]. Однако, зачастую выходы соединений или низкие, или не сообщаются, или в качестве исходного соединения используется $(PyH)_2[MoOCl_5]$. Кроме того, в опубликованных работах в качестве катиона выступают катионы цезия или органические катионы.

При взаимодействии $K_6[Mo_4O_4S_4(C_2O_4)_5]$ с азолами были получены соединения, представляющие собой биядерные кластеры $\{Mo_2O_2(\mu-S)_2\}^{2+}$, координированные двумя оксалат-анионами и двумя органическими лигандами. Формула кластерных анионов выглядит следующим образом $[\{Mo_2O_2S_2\}(C_2O_4)_2L_2]^{2-}$ (L = pzH, 1,2,4-trzH).

Так же было показано, что с увеличением температуры и/или времени синтеза при взаимодействии $(pzH_2)_2[Mo_2O_2S_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ с пиразолом в ампуле происходит последовательная трансформация кластера $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$. Она начинается с замещения аквалигандов в $(pzH_2)_2[Mo_2O_2S_2(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ на пиразол, что приводит к образованию $(pzH_2)_2[anti-Mo_2O_2S_2(pzH)_2(C_2O_4)_2]$. Далее формируется димер $[\{Mo_2O_2S_2(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2]$, где кластеры соединены мостиковыми оксалатными лигандами. Образование соединений $[\{Mo_2O_2S_2(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2]$ и $[Mo_8S_6O_{12}(pzH)_6(pz)_6]$ связано с частичным распадом кластерного комплекса в ходе синтеза. Разрушение кластера может привести как к образованию форм с частичным замещением внутренних $\mu-S$ лигандов на $\mu-O$ и к сокристаллизации этого димера с $[\{Mo_2O_2S_2(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2]$, так и к полному распаду кластера с образованием Mo^{+6} , который связывает кластер $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$ в сложную гибридную структуру $[Mo_8S_6O_{12}(pzH)_6(pz)_6]$.

Результаты данной работы вносят вклад как в фундаментальную область исследований комплексов и гибридных ПОМ на основе биядерных фрагментов $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$, где Q = O, S, так и демонстрируют их возможное практическое применение.

Теоретическая и практическая значимость работы

В рамках данной работы расширено число кластерных комплексов и гибридных молибденовых ПОМ, содержащих фрагмент $\{Mo_2O_2Q_2\}^{2+}$ (Q = O, S). Получены данные об их кристаллических структурах и стабильности. Разработаны методы получения соединений с общей формулой $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}L_8]$ (L = pz, 1,2,3-trz или 1,2,4-trz), которые являются ПОМ на основе $\{Mo_2O_4\}^{2+}$ с новым структурным мотивом. Исходя из данных,

полученных при изучении их биологических свойств было показано, что ПОМ с пиразолом $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_8]$ проявляет противовирусную активность при концентрациях выше 62,5 мкМ. Подобраны условия замены аммониевых катионов на Bu_4N^+ . Комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \text{pz}$, 1,2,4-trz) продемонстрировали обратимое окисление, которое зависит от органического лиганда, а восстановление соединений приводит к разрушению ПОМа.

В ходе исследований соединений на основе тио-фрагмента было показано, что реакции в расплаве органического лиганда приводят к образованию либо $[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)]^{2-}$, либо биядерных кластеров $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{L}_2]^{2-}$ ($\text{L} = \text{pzH}$, 1,2,4-trzH) в зависимости от строения исходного оксо-тиомолибдата. Кроме того, получен первый пример циклического ПОМ на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, в котором пиразолат участвует в качестве мостикового лиганда, а именно $[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)]^{2-}$.

В ходе взаимодействия $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ с пиразолом при повышении температуры и/или времени синтеза в ампуле происходит последовательная трансформация кластера $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$. Реакция начинается с замены аква-лигандов в комплексе $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ на пиразол, в результате чего образуется соединение $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. На следующей стадии происходит димеризация с образованием структуры $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, где два кластера связаны через мостиковые оксалат-лиганды. В ходе синтеза наблюдается частичный распад кластерного комплекса, приводящий к формированию продуктов $[\{\text{Mo}_2\text{O}_{2.765}\text{S}_{1.235}(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ и $[\text{Mo}_8\text{S}_6\text{O}_{12}(\text{pzH})_6(\text{pz})_6]$.

Методология и методы исследования

Методология исследования включает в себя разработку метода синтеза новых комплексов на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$), выделение их в виде индивидуальных соединений, получение монокристаллов, изучение состава, строения и физико-химических свойств. Для достоверной характеристики соединений был использован набор физико-химических методов анализа: элементный анализ, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, электронная спектроскопия.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методы синтеза 14 комплексных соединений на основе структурного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с пиразолом, 1,2,3- и 1,2,4-триазолами, детальная

характеризация полученных соединений рядом физико-химических методов (РСА, РФА, ЯМР, масс-спектрометрия и др.);

2. Данные по стабильности соединений $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \text{pz}, 1,2,3\text{-trz}$ или $1,2,4\text{-trz}$) в водных растворах при различных pH;
3. Результаты изучения окислительно-восстановительных и биологических свойств (цитотоксичность и противовирусная активность) соединений с анионами $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]^{4-}$ ($\text{L} = \text{pz}, 1,2,4\text{-trz}$);
4. Данные по реакционной способности $\text{K}(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]$, $\text{K}_6[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]$ и $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ в реакциях с пиразолом.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме работы, выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Автором также лично выполнены синтезы всех перечисленных в работе соединений и материалов, проведена обработка данных физико-химических анализов. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022), 3-м Международном симпозиуме «Нековалентные взаимодействия в синтезе, катализе и кристаллохимическом дизайне» (Новосибирск, 2024), X Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2026» (Новосибирск, 2026).

Публикации

По теме работы опубликовано 4 статьи в международных и российских журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах российских конференций опубликованы тезисы трех докладов.

Степень достоверности результатов исследований

Согласованность и воспроизводимость представленных в работе экспериментальных данных, полученных с использованием набора различных физико-химических методов анализа, свидетельствует о достоверности проведенного исследования. Признание

результатов работы мировым научным сообществом подтверждается наличием публикаций по результатам выполненной работы в рецензируемых журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и Scopus.

Объем и структура работы

Работа изложена на 148 страницах, основной текст работы содержит 41 рисунок и 3 таблицы, Приложение содержит 60 рисунков и 3 таблицы. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, главы результаты и их обсуждения, благодарностей, выводов, списка цитируемой литературы (158 наименование) и приложения.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», номер гос. регистрации: 0300- 2014-0010. Работа была выполнена в рамках проекта РНФ (№ 22-23-00660).

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Биядерные оксо- и тииоксокластеры молибдена $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$

Биядерные кластерные фрагменты на основе молибдена, такие как $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и его тиио-содержащий аналог $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, представляют собой фундаментальные строительные блоки в координационной и кластерной химии переходных металлов. Их изучение лежит на стыке неорганического синтеза, структурной химии и материаловедения, открывая пути к созданию новых функциональных соединений с уникальными каталитическими, электронными и магнитными свойствами. Данная глава посвящена обзору истории открытия, методам синтеза и исследования этих катионов, анализу их молекулярной и электронной структуры, а также демонстрации их практической значимости.

Стоит отметить, что сульфиды металлов, в особенности молибдена, представляют значительный научный и практический интерес. С одной стороны, такие материалы, как MoS_2 , являются высокоперспективными катализаторами важнейших процессов, например, реакции выделения водорода (HER) в контексте водородной энергетики. С другой стороны, связи Mo-S составляют основу активных центров ключевых ферментов, таких как бактериальные нитрогеназы и гидрогеназы [30]. Эти параллели между промышленными катализаторами и биологическими системами создали мощную мотивацию для синтеза молекулярных комплексов, содержащих связи Mo-S. Такие комплексы могут служить химически точными моделями для изучения поверхности сульфидных катализаторов и искусственными аналогами активных кластеров молибдоэнзимов [31].

1.1.1. История открытия биядерных фрагментов

История биядерных комплексов, как и многих многоядерных комплексов, началась за несколько десятков лет до понимания их структуры. Первое доказанное свидетельство существования катиона $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ было опубликовано в 1965 году в работе F.A.Cotton и Sh.M. Morehouse [32]. Авторы целенаправленно оптимизировали метод синтеза, опубликованный еще в 1927 году R.G. James и W. Wardlaw [33]. В работе [32] при взаимодействии оксалата бария с $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ были получены темно-красные кристаллы состава $\text{BaMo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ключевым результатом стало подтверждение методом РСА структуры биядерного аниона $\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$. Было установлено, что расстояние между атомами молибдена чрезвычайно короткое и равно 2.541 Å, что прямо подтвердило наличие связи металл-металл. Исследование структуры наряду с подтверждением диамагнетизма соединения окончательно доказало существование

фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ как стабильного биядерного кластера молибдена(V). Далее на примере комплексов $(\text{PyH})_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{PyH})_3[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HCO}_2)(\text{NCS})_4]$ методом самосогласованного поля в приближении молекулярных орбиталей были проведены расчеты электронного строения комплекса [34, 35]. Во всех изученных ди-μ-оксо соединениях обнаружена короткая связь Mo–Mo (2.560–2.584 Å). Связь Mo–Mo имеет преимущественно σ-характер. Вследствие такого электронного строения основное состояние комплексов является синглетным (1A_g). Так как высшая занятая молекулярная орбиталь занята двумя спаренными электронами. Энергетический зазор до низшей валентной орбитали составляет около 6000 см^{-1} , что исключает возможность термически возбуждаемого парамагнетизма. Это объясняет наблюдаемый диамагнетизм или очень слабый, не зависящий от температуры парамагнетизм данных соединений [32, 36-38].

В 1973 году авторы работы [39] опубликовали короткое сообщение о том, что им удалось получить раствор, содержащий ионы $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ из $\text{Na}_2\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{cys})_2\}$ (cys – цистеин) декоординацией лиганда в соляной кислоте. Спектрофотометрически была показана устойчивость полученного соединения даже в 10M HCl. Даже после нескольких недель не наблюдается выделения H_2S и раствор остается диамагнитным.

Таким образом, катионный фрагмент $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ (Q = O, S) представляет собой биядерный комплекс (рис. 1) двух атомов молибдена в степени окисления +5, соединенных между собой связью Mo–Mo и двумя мостиковыми лигандами Q, дополнительно к каждому атому металла присоединен атом кислорода с образованием двойной связи Mo=O. Эти работы стали отправной точкой в развитии богатой химии различных оксокластеров, полиоксометаллатов и др. структур на основе фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$.

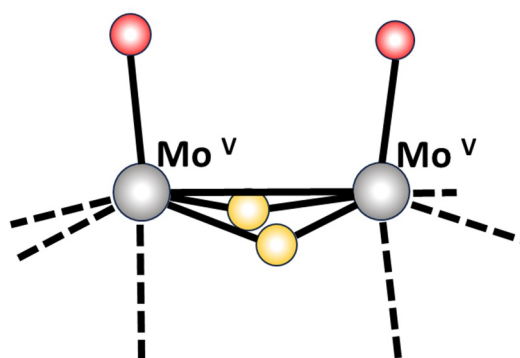


Рис.1. Биядерный фрагмент $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-Q}_2)\}^{2+}$

Замещение кислорода на серу в оксо- кластерах приводит к кардинальным изменениям в свойствах. Так например: (1) происходит удлинение связи Mo–Mo: включение более крупных и менее электроотрицательных сульфид-ионов приводит к увеличению

расстояния Mo–Mo по сравнению с оксо-аналогом [39]; (2) искажение координационной сферы: сера, обладая большей поляризуемостью и образуя более прочные связи Mo–S по сравнению с Mo–O, вызывает значительное искажение октаэдрического окружения атомов молибдена, влияя на углы и длины связей в комплексе; (3) мостиковые сульфид-лиганды способствуют стабилизации ядерного фрагмента, делая его устойчивым строительным блоком для последующей конденсации. Как отмечается в литературе [40], такой блок способен к «оригинальной самоорганизации», выступая в реакциях кислотно-основной конденсации для построения сложных полиядерных архитектур, недоступных для полностью оксидных систем.

1.1.2. Общие методики синтеза

Методики синтеза большинства оксо-комплексов молибдена(V) предусматривают прямое или опосредованное получение так называемого «гидроксида молибдена(V)». Данному соединению ранее приписывалась формула $\text{MoO}(\text{OH})_3$.

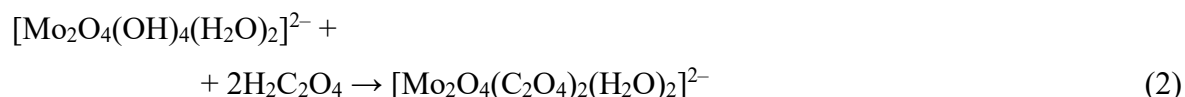
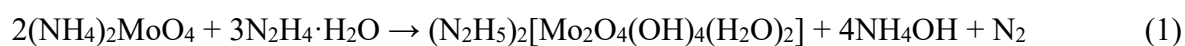
Широко применяется два метода синтеза комплексов на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$: (1) восстановление молибдат-ионов MoO_4^{2-} в водном растворе. В работе [41] показано, что реакции восстановления молибдата гидразин-гидратом в водной среде приводит к образованию $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, который авторы впоследствии и называют «гидроксид молибдена(V)»; (2) гидролиз оксогалогенидов молибдена(V) [42]. Например, в работе [43] в качестве стартового вещества были взяты $(\text{PyH})_5[\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2$ и полимерный $(\text{PyH})_n[\text{MoOBr}_4]_n$. Авторы показали, что в средах, содержащих следы влаги, эти соединения быстро гидролизуются с замещением галогенидных лигандов, что в конечном итоге приводит к самоорганизации и формированию соединений, содержащих стабильное ядро $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$.

Синтетические подходы к получению комплексов на основе тио-фрагмента заметно более разнообразны. Во всех описанных далее методах помимо сероводорода и сульфида натрия источниками мостиковой серы могут служить дитиокарбаматы, элементарная сера и тиомолибдаты [44] и тд. Известные методы синтеза удобно систематизировать в зависимости от источника молибдена: (1) один из исторически первых подходов заключался в пропускании газообразного H_2S через водный раствор молибдата (MoO_4^{2-} [45-47] или изополимолибдата ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) [48-50] с последующим добавлением в реакционную среду подходящего стабилизирующего лиганда; (2) следующий метод представляет собой модификацию имеющихся в растворе соединений с ядром $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$, при которой обработка их сероводородом приводит к замещению двух оксомостиков на сульфидные

мостики. В качестве более безопасной альтернативы использованию газообразного H_2S был разработан удобный метод синтеза $\text{Na}_4[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{cys})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с применением твердого сульфида натрия [46, 51, 52]; (3) также проводят реакции замещения лигандов в уже сформированных соединениях с $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ ядрами [39, 46, 53, 54]. Важным интермедиатом в этом контексте является аква-ион $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, который легко получается гидролизом соответствующего цистеинатного комплекса и служит удобным исходным соединением для синтеза широкого круга производных; (4) расширение методологии включает в себя применение в качестве мооядерных прекурсоров тиопроизводных молибдата — анионов MoOS_3^{2-} , $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ [55] и MoS_4^{2-} ; (5) еще одна стратегия предполагает образование целевого ядра из соединений с другими типами кластерных остовов, таких как $\{\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-S}_2)_4\}$ [56] или $\{\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2\}$ [57], что позволяет получать как *syn*-, так и *anti*-изомеры (по положению кислорода по двойной связи).

1.2.3. Комплексы с неорганическими лигандами и их применение

Среди комплексов с неорганическими лигандами безусловно особое занимает $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, так как этот комплекс выступает удобным прекурсором для синтеза более сложных структур, например, в условиях процесса конденсации, о котором будет сказано далее [58]. Как упоминалось ранее, в работе А.Н. Старцева и коллег [41] показано получение $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ путем восстановления молибдата гидразином в водном растворе (уравнение 1). Авторы также показали высокую лабильность лигандов. При растворении гидроксидного димера в растворах щавелевой или винной кислот происходит полное замещение четырех гидроксильных лигандов (уравнение 2-3) на два хелатных аниона с образованием диамагнитных комплексов: $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, соответственно.



Также было получено несколько комплексов, содержащих галогены в качестве лигандов. Так, например, $(\text{PyH})_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученный по методике, описанной в работе [59], и детально охарактеризованный (проведено всестороннее исследование, включавшее рентгеноструктурный анализ, магнитохимические измерения и квантово-химическое моделирование) в работе [35], представляет собой удобный модельный объект для демонстрации сильного транс-влияния терминальных групп $\text{Mo}=\text{O}$. Лабильность его

хлоридных и аква-лигандов открывает путь к их селективному замещению, также с целью получения новых комплексов.

Интересно проанализировать влияние состава ядра, природы галогена и стехиометрии координационной сферы на примере работ [59-63], в которых представлены следующие анионы: $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, соответственно.

D. S. Ogienko [60] с соавторами получили соединение $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]$ пропусканием HCl через суспензию $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_8]$ в хлористом метиле. Реакция выполняется в мягких условиях, что говорит о высокой реакционной способности исходного комплекса. Авторы отмечают, что при растворении очищенного продукта в О-донорном растворителе (диметилформамид) раствор приобретает оранжевую окраску за счет образования замещённого комплекса $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_3(\text{DMF})_3]$.

В структуре $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]$ каждый атом Mo(V) находится в квадратно-пирамидальном окружении с двумя терминальными хлорид-ионами. Длины связей $\text{Mo}-\text{Cl}$ составляют 2.438(2)–2.473(3) Å, а расстояние $\text{Mo}-\text{Mo}$ равно 2.847(2) Å. При замене Cl на Br [61] в анионе $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Br}_4]^{2-}$ наблюдается закономерное увеличение длин связей $\text{Mo}-\text{Br}$ до 2.610(2)–2.616(3) Å и незначительное увеличение расстояния $\text{Mo}-\text{Mo}$ до 2.857(2) Å, что обусловлено большим ионным радиусом бромид-иона.

Принципиальное изменение происходит при сравнении ядра $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ с ядром $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$. В анионе $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_4]^{2-}$, описанном в работе [59], расстояние $\text{Mo}-\text{Mo}$ резко сокращается до 2.591(2) Å, что свидетельствует о более сильном взаимодействии металл-металл по сравнению с тииоксоаналогами. Длины связей $\text{Mo}-\text{Cl}$ в этом комплексе составляют 2.395(7)–2.407(6) Å, что заметно короче, чем в $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, а углы $\text{Cl}-\text{Mo}-\text{Cl}$ равны 85.0(2) и 85.3(2)°. Терминальные связи $\text{Mo}=\text{O}$ в оксокомплексе длиннее (1.68(1)–1.70(1) Å) по сравнению с таковыми в $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ (1.614(7) Å), что отражает различия в электронной структуре ядер.

Особый интерес представляет комплекс со смешанной лигандной сферой – анион $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, описанный M.I. Khan и соавторами [62]. В соединении $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ биядерный фрагмент $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ координирует не четыре, а три хлорид-иона, при этом координационная сфера дополняется тремя аква-лигандами. Это приводит к асимметричному строению: один атом молибдена (Mo1) координирует один хлорид-ион ($\text{Mo1}-\text{Cl3}$ 2.442(2) Å) и две молекулы воды, а другой атом (Mo2) – два хлорид-иона ($\text{Mo2}-\text{Cl1}$ 2.434(2), $\text{Mo2}-\text{Cl2}$ 2.450(2) Å) и одну молекулу воды. Несмотря на различие

в лигандном окружении, расстояние Мо–Мо остаётся характерным для ядра $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ и составляет 2.571(1) Å, что близко к значению в $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ (2.591(2) Å) и значительно меньше, чем в тииооксокомплексах.

Важным следствием наличия аква-лигандов является появление длинных связей Мо–ОН₂ транс-ориентированных относительно терминальных оксо-групп. В анионе $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ эти расстояния составляют 2.336(8) Å для Мо1–О3 и 2.412(9) Å для Мо2–О7, что типично для слабосвязанных лигандов в этой позиции. В полностью хлоридном анионе $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ аналогичная транс-позиция занята хлорид-ионом, и длина связи Мо–Cl (около 2.40 Å) существенно короче, что указывает на бóльшую прочность связи Мо–Cl по сравнению с Мо–ОН₂ в данной геометрической конфигурации.

Несмотря на то, что в работах нет данных по систематическому изучению реакционной способности представленных комплексов, все они рассматриваются как предшественники для дальнейших синтетических превращений.

Биядерные комплексы с неорганическими лигандами также демонстрируют значительный потенциал в электрокатализе, что убедительно показано в работе [64]. Так, синтезированные в данном исследовании комплексы $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2)_2]$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2)(\text{S}_4)]$ проявили высокую активность в реакции выделения водорода в кислой среде, достигая низкого перенапряжения около –114 мВ при плотности тока 10 мА·см^{–2}. Анализ кинетики процесса, основанный на малых значениях тафелевских наклонов (52–55 мВ·дек^{–1}), позволяет предположить, что лимитирующей стадией каталитического цикла для этих соединений является электрохимическая десорбция водорода (стадия Гейровского). Установлено, что ключевую роль в каталитическом цикле играет обратимый разрыв и восстановление связей S–S в полисульфидных лигандах, а стабилизация промежуточных частиц обеспечивается наличием терминальных оксо-групп. Наряду с высокой активностью, данные катализаторы показали исключительную стабильность, сохраняя свои характеристики без деградации в течение 1000 циклов. Сохранение их молекулярной структуры после длительной работы было подтверждено комплексом независимых методов, включая электрохимические измерения, спектроскопию (ИК, КР) и масс-спектрометрию.

1.2.3. Комплексы с органическими лигандами и их применение

В литературе описаны различные комплексы биядерных кластеров $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ с разнообразными органическими лигандами, включая: 1) аминокислоты, такие как глицин,

цистеин и гистидин [3-7, 65]; 2) производные ЭДТА или нитрилотриацетат [3, 6, 8-10]; 3) серосодержащие лиганды: тиосемикарбазон, его производные [11, 12] и другие [66]; 4) пиридин и его производные [13-16, 67], 5) лиганды азольного ряда, комплексы с которыми [4, 16, 19, 20, 51, 68-75] вынесены в отдельную главу в конце литературного обзора. Кроме своих каталитических свойств, эти соединения продемонстрировали многообещающие результаты в области биологии и медицины, проявляя активность в качестве противовирусных, антибактериальных и противоопухолевых агентов [11, 12].

В связи с интересом к биядерным комплексам Mo(V) как моделям окислительно-восстановительных активных центров молибдоэнзимов, были проведены подробные электрохимические исследования, в частности работы F. Schultz и V.R. Ott еще в 1960-х и 1970-х годах продемонстрировали обратимые или квазиобратимые циклические процессы одноэлектронного восстановления двух атомов Mo^V до Mo^{IV} в ядре {Mo₂O₂Q₂}²⁺ в водных и органических растворителях [45, 49, 76-78].

Интересная серия работ S.G. Suman и коллег [79, 80] демонстрирует сочетание катализа и биологии. Так как существующие методы лечения отравлений цианидом (например, пожарный дым) несовершенны, требуется быстродействующий и безопасный антидот. В качестве таких агентов авторы предложили использовать водорастворимые биядерные комплексы молибдена.

В 2016 году [79] авторы опубликовали первое систематическое исследование водорастворимости и цитотоксичности ряда комплексов с общей формулой A[Mo₂O₂S₄L], где пары A/L выглядят следующим образом: Et₄N⁺/S₄²⁻, Et₄N⁺/Cp, -/DMF, Na⁺/цистеин (cys), K⁺/серин, -/треонин.

Ключевым параметром для потенциальных терапевтических агентов является растворимость в воде. Исследование выявило чёткую зависимость: растворимость резко возрастает при замене органических противоионов (тетраалкиламмония) на ионы щелочных металлов. Наименее растворимым оказался комплекс (Et₄N)₂[Mo₂O₂S₈] (1.0 г/л), тогда как комплекс Na₂[Mo₂O₂S₂(cys)₂] продемонстрировал исключительно высокую растворимость – 136 г/л, что сопоставимо с растворимостью многих неорганических солей.

Изучена цитотоксичность на трех клеточных линиях рака человека: аденокарциномы молочной железы MCF-7, аденокарциномы поджелудочной железы PT45 и аденокарциномы толстой кишки HT29 с помощью МТТ-теста. Все изученные молибденовые комплексы показали значительно (на порядки) более низкую

цитотоксичность по сравнению с цисплатином. Даже самое токсичное из них, $\text{Et}_4\text{N}/\text{S}_4^{2-}$, оказалось примерно в 50 раз менее цитотоксичным, чем цисплатин, в клетках HT29.

Предварительное исследование безопасной дозы на мышах для трёх соединений $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_8]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_4(\text{DMF})_3]$, $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{cys})_2]$ подтвердило тенденции, наблюдаемые *in vitro*. Наиболее растворимый и наименее цитотоксичный комплекс Na/цистеин не вызвал никаких признаков дискомфорта или значительных колебаний веса у животных даже после четырёх введений с общей дозой 26.3 мг/кг. Для сравнения, потенциальная терапевтическая доза для человека оценивается на уровне ~30 мг на 70 кг веса.

Из проведенной работы можно сделать выводы, что: (1) природа противоиона играет важную роль и при переходе от органических (например, Et_4N^+) противоионов к неорганическим (K^+ , Na^+) резко снижается цитотоксичность; (2) наличие биосовместимых лигандов, таких как аминокислоты (цистеин, серин, треонин), способствует снижению токсичности. Комплекс с лигандами DMF, который сам по себе может повышать токсичность, занял промежуточное положение.

Исследования, начатые в 2016 году, получили логичное развитие в работе 2020 года [80]. Авторы целенаправленно получили серию комплексов с такими α -аминокислотами, как L-лейцин, L-метионин, L-треонин и L-серин, в качестве катиона использовался K^+ . Здесь также продемонстрирована критическая роль лигандов для водорастворимости соединений. Так, комплексы с гидроксо- аминокислотами (треонином и серином) показали наибольшую растворимость (22.2 и 24.2 г/л соответственно), что более чем в 6 раз превышает растворимость исходного DMF-содержащего прекурсора $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{DMF})_6]$. Для всего ряда веществ также продемонстрирована низкая цитотоксичность относительно цисплатина. Важным достижением работы стало прямое доказательство каталитической функции этих комплексов в физиологически схожей реакции детоксикации цианида. Было установлено, что комплексы эффективно катализируют превращение цианида в тиоцианат в присутствии тиосульфата, причем в течение первых 20 минут преобразуется 45–57% цианида. Это впервые продемонстрировало, что разработанные на принципах биосовместимости комплексы не только малотоксичны, но и функционально активны, выполняя роль искусственного катализатора, аналогичного ферменту роданазе (митохондриальный фермент, который обезвреживает цианиды CN^- , превращая их в менее токсичный тиоцианат SCN^-).

В другом исследовании [3] была проведена комплексная оценка биологической активности координационных соединений на основе биядерного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ (где Q = O или S), которые координированы лигандами, такими, как оксалаты ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), L-цистеин (L-cys^{2-}), L-гистидин (L-his^-), иминодиацетат (IDA^{2-}), нитрилотриацетат (HNNTA^{2-} или NTA^{3-}) или этилендиаминтетраацетат (EDTA^{4-}) с использованием различных *in vitro* анализов.

Проведенные исследования позволяют сравнить некоторые комплексы, с учетом состава ядра. Так, комплексы на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ синтезировались по классической методике восстановления молибдата натрия в присутствии лигандов. Исследования методом ЯМР в воде показали, что комплексы на его основе, особенно с лигандами HNNTA^{2-} и L-cys^{2-} , демонстрируют высокую лабильность и склонность к частичной диссоциации уже при концентрации 5 мМ. Комплексы на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ в водном растворе оказались более стабильными, что соответствует наблюдениям в более ранних работах. Так, $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{L-cys})_2]^{2-}$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{EDTA})]^{2-}$ в ЯМР давали чёткие сигналы только координационно связанных лигандов без признаков диссоциации. Однако комплекс $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{HNNTA})_2]$ всё же проявлял динамику, схожую со своим оксо-аналогом.

При использовании одного и того же противоиона PPh_4^+ оба типа комплексов с EDTA^{4-} проявляли сильную и сравнимую активность против грамположительных бактерий, что подтверждает тезис, что в данном случае активность определяется именно катионом, а не природой кластера.

Важно отметить, что комплексы, содержащие фрагмент $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ продемонстрировали преимущества в синтезе, большую стабильность в водных растворах с большинством лигандов и, возможно, более высокий антиоксидантный потенциал. Кластеры с $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ оказались более лабильным. В то же время, для свойств, определяемых в первую очередь лигандом или противоионом (антимикробная активность PPh_4^+ -солей, общая нетоксичность), природа кластера (O/S) не играла решающей роли. Таким образом, выбор между оксо- и тиокластером может служить инструментом для тонкой настройки стабильности и редокс-свойств конечного комплекса при сохранении общей биосовместимости комплексов.

В 2022-2023 годах авторы из Франции и Молдовы опубликовали работы, показывающие новое семейство бифункциональных комплексов, объединяющих биологически активные компоненты - биядерный кластер $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ и тиосемикарбазоновые лиганды [12, 81]. Тиосемикарбазоны представляют собой полидентатные органические лиганды с общей

формулой $R_1R_2C=N-NH-C(S)-NHR_3$, которые могут быть модифицированы различными группами R_1 , R_2 и R_3 (рис. 2). Вариабельность заместителей R_1 , R_2 и R_3 позволяет тонко настраивать их свойства. Этот класс лигандов и их координационные комплексы с 3d-металлами хорошо известны в области биологии.

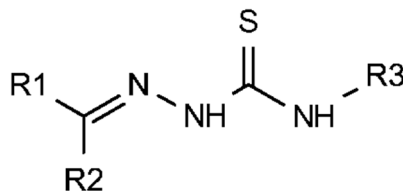


Рис. 2. Общее структурное представление тиосемикарбазоновых лигандов

В результате были синтезированы и охарактеризованы 14 новых комплексов на основе $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$ с общей формулой $[Mo^V_2O_2S_2(H_xL)_2]$, где L – это различные тиосемикарбазоны (сохранена авторская нумерация, на рисунке 3 указаны некоторые лиганды, использованные в работе). Исследование их биологических свойств выявило высокую активность в ингибировании раковых клеток, а также противомикробные, противогрибковые и антиоксидантные свойства.

Наибольшей эффективностью в подавлении пролиферации раковых клеток (линии HeLa – клетки рака шейки матки человека, линии ВхРС-3 – клетки аденокарциномы поджелудочной железы человека) обладают комплексы, содержащие лиганды с фенольной группой. В частности, комплекс $[Mo_2O_2S_2(HL^8)_2]$ и комплекс $[Mo_2O_2S_2(HL^{12})_2]$ продемонстрировали самые низкие значения IC_{50} (полумаксимальной ингибирующей концентрации) среди всех протестированных соединений. Эти результаты согласуются с литературными данными, согласно которым свободная фенольная группа может играть ключевую роль в механизме ингибирования роста клеток, возможно, через взаимодействие с активными центрами ферментов, такими как рибонуклеотидредуктаза, или генерацию активных форм кислорода. Важно отметить, что сами несвязанные лиганды (например, H_2L^8 и H_2L^{12}) проявляли минимальную или нулевую цитотоксичность, что подчеркивает синергетический эффект от сочетания биологически активного лиганда с редокс-активным молибденовым кластером.

В подавлении роста патогенных микроорганизмов наиболее эффективными оказались комплексы с лигандами, содержащими пиридиновый фрагмент, например, $[Mo_2O_2S_2(L^3)_2]$. Они показали значительно более высокую активность в сравнении с комплексами на основе фенольных или гетероциклических (тиофен, фуран) лигандов, а также с ранее изученными комплексами $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$ с "классическими" лигандами (EDTA, цистеин и др.).

Также все 14 синтезированных комплексов превосходили по антиоксидантной способности стандартный антиоксидант Trolox. Интересно, что и антиоксидантная активность комплексов систематически превышала таковую у соответствующих свободных лигандов, что подтверждает вклад молибденового кластера.

Таким образом, установленные закономерности "структура-активность" позволяют сделать заключение, что фенольные лиганды подходят для подавления пролиферации клеток, пиридиновые – для борьбы с микроорганизмами, алкильные заместители – для усиления эффекта. Полученные результаты демонстрируют перспективность разработанных гибридных систем для создания новых лекарственных препаратов направленного действия и служат руководством для направленного синтеза следующего поколения молибденосодержащих комплексов.

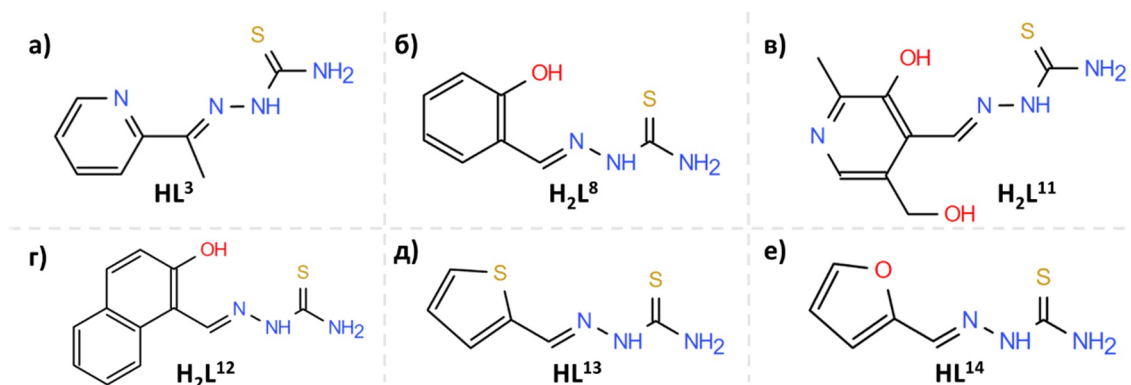


Рис.3. Некоторые лиганды, использованные в работе [12]. Сохранена авторская нумерация для наглядности

Среди известных комплексов встречаются соединения, содержащие одновременно органические и неорганические лиганды в своем составе [32, 60]. Интересная работа [74] посвящена синтезу новых комплексов *cis*-[Mo₂O₄(SO₄)(phen)₂] и *cis*-[Mo₂O₄(SO₄)(bpy)₂] (phen – 1,10-фенантролин, bpy – 2,2'-бипиридин) и демонстрации замещения мостикового сульфат-иона в гидротермальных условиях на два атома хлора. Этот результат показывает, что хлорид-ион является гораздо более конкурентоспособным лигандом в данных реакционных условиях, а образующиеся хлоридные продукты более стабильны в кислой среде. Этот обмен не является простым замещением одного аниона другим, он влечёт за собой значительные структурные изменения. В исходных сульфатных комплексах бидентатный сульфат-анион, координируясь как мостик, создаёт стерические затруднения, которые приводят к тому, что два N-гетероциклических лиганда (фенантролин или бипиридин) располагаются в приблизительно одной плоскости по обе стороны от ядра {Mo₂O₄}²⁺, подобно «крыльям». После замещения на два терминальных хлорид-лиганда в

комплексах снимается стерическое затруднение, и те же N-гетероциклические лиганды занимают положение в двух перекрывающихся параллельных плоскостях, что характерно для большинства известных димерных комплексов этого типа. Примечательно, что каталитические испытания по разложению метилового оранжевого показали, что активность хлоридных комплексов превосходит активность их сульфатных предшественников. Авторы объясняют это лабильностью хлорид-лиганда. Несмотря на то, что в условиях синтеза хлорид вытесняет сульфат, в мягких условиях каталитического разложения метилового оранжевого именно хлорид-ион, будучи монодентатным и слабо удерживаемым лигандом, легче диссоциирует или замещается. Это облегчает образование активных каталитических промежуточных соединений или взаимодействие с пероксидом водорода, тогда как жёстко закреплённый бидентатный сульфатный мостик более инертен и затрудняет доступ к активному центру металла.

В целом комплексы, содержащие гетероциклические лиганды, зарекомендовали себя с точки зрения применения в области катализа. Также на их основе можно синтезировать различные органо-неорганические материалы, что будет описано в главе, посвященной синтезу более сложных структур.

1.2. Организация биядерных кластеров молибдена в полиоксометалатные и другие полиядерные структуры

1.2.1. Классификация многоядерных структур

Ключевым достижением в понимании химии оксомолибденовых(V) комплексов стало осознание того, что подавляющее большинство таких соединений может быть рассмотрено как продукт ассоциации универсального строительного блока – биядерного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ через дополнительные мостиковые фрагменты. Данная глава посвящена анализу структурных принципов и синтетических стратегий, лежащих в основе перехода от изолированных биядерных единиц к сложным полиядерным кластерам и, в конечном итоге, к бесконечным полимерным структурам.

За основу классификации взят предложенный подход в обзоре Н.К. Chae [82] и дополнен примерами из более поздних работ. Авторы впервые предлагают рассмотреть известные на то время оксосоединения молибдена(V), как комбинацию фрагментов $[\text{Mo}_2\text{O}_8]^{6-}$, которые состоят из биядерного остова $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$, но при этом дополнительно учитываются атомы кислорода от лигандов, координированных к атомам молибдена. На основе анализа количества биядерных фрагментов (n) и степени конденсации (Z) этих блоков была предложена последовательная классификация кластеров, раскрывающая логику их

структурной эволюции от простейших ассоциатов к сложным макроциклическим системам. Степень конденсации Z численно равна отношению общего количества элиминированных ионов O^{2-} (p) к количеству блоков $[Mo_2O_8]^{6-}$, вступивших в реакцию (n): $Z = p/n$. Таким образом, Z определяет среднее число кислородных мостиков, образующихся между соседними биядерными фрагментами.

Авторы рассматривают два пути соединения блоков – это присоединение (блоки соединяются без потери атомов кислорода, формула остова: $Mo_{2n}O_{8n}^{6n-}$) и конденсация (блоки соединяются, деля между собой атомы кислорода, что формально эквивалентно их удалению, формула остова: $Mo_{2n}O_{8n-p}^{(6n-2p)-}$).

На основании проведенного литературного анализа можно выделить три подгруппы димерных комплексов ($n = 2$), основываясь на взаимном расположении пар Mo^V-Mo^V : (1) ромбические (рис. 4 а), где атомы молибдена занимают вершины искажённого ромба, а атомы кислорода формируют кубическую плотнейшую упаковку, например, $[Mo_4O_8(OMe)_2(C_4O_4)_2(C_4O_4H)_2]^{4-}$ [83], $\{Mo_4O_4(\mu_3-O)_2(\mu_2-O)_2(\mu_2-OR)_2\}^{2+}$ ($R = Me$ [83-86], Et [87, 88] and Pr [89]); (2) тетраэдрические (рис. 4 б), в которых четыре центра $Mo(V)$ располагаются в вершинах искаженного тетраэдра, также встроенного в плотноупакованную кислородную матрицу: $[Mo_4O_8(PO_4)_4]^{8-}$ [90-92], $[Mo_4O_8(HNMe_2)_4(OSiMe_3)_4]$ [93], $[Mo_4O_8(O_2PPh_2)_4]$ [94], $[Mo_4O_8(C_4O_4)_4]^{4-}$ [95] (3) линейные (рис. 4 в), где два биядерных блока соединены двумя общими атомами кислорода: $\{Mo_4O_4(\mu_2-O)_4(\mu_2-OR)_2\}^{2+}$ ($R = H, Me, Et, Pr$) [43, 96].

Следующим шагом являются комплексы с $n = 3$, такие как анион $[Mo_6O_{15}(PO_4)_4]^{12-}$ [90, 97]. Его остов $Mo_6O_{12}^{12-}$ имеет степень конденсации $Z = 1$, так как каждый из трёх блоков $[Mo_2O_8]^{6-}$ делит два мостиковых атома кислорода с соседними блоками, образуя циклическую структуру (рис. 4 г).

При дальнейшем увеличении количества биядерных фрагментов получают комплексы с $n = 4$, также существующие в виде циклических изомеров. Первый тип – гофрированные (складчатые) циклические комплексы (рис. 4 д) со степенью конденсации $Z = 1$ и формулой остова $Mo_8O_{20}^{16-}$. В них четыре блока образуют неплоское восьмичленное кольцо. Вторым тип – плоские циклические комплексы (рис. 4 е) с более высокой степенью конденсации ($Z = 2$) и формулой остова $Mo_8O_{24}^{8-}$. В этом типе, представленном анионом $[Mo_8O_{16}(OMe)_8(C_2O_4)]^{2-}$ [98] каждый блок делит все четыре мостиковых атома кислорода, формируя плоское кольцо, центральная полость которого занята оксалат-анионом. В

соединении $[\text{Mo}_8\text{S}_8\text{O}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ [25] четыре блока $\{\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\}^{2+}$ образуют 8-членное кольцо. Конденсация происходит за счет атомов кислорода от двух карбоксильных групп оксалата ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), которые делятся между атомами Мо соседних блоков, ковалентно связывая их и выступая в роли темплата. На этом этапе происходит переход от простой конденсации блоков к супрамолекулярной организации, где анион-гость направляет образование макроциклического хозяина. При этом можно менять количество блоков в цикле, заменяя молекулу темплата. Так, при использовании глутарат-аниона ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$) авторы получили $[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)]^{2-}$, а для пимелат-аниона ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4^{2-}$) $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4)]^{2-}$. В той же работе показано, как 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота, выступая в качестве мостикового лиганда, задействует в координации все три карбоксильные группы, что приводит к формированию почти идеально круглого 12ти членного кольца $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)]^{3-}$.

Особое место в ряду занимают гексамерные комплексы ($n=6$, рис. 4 ж), примером которых является катион $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_8(\text{Mo}_{13}\text{O}_{40})]^{2+}$ [99] Его оксомолибденовый(V) остов представляет собой каркас $\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}^{12-}$, в котором шесть блоков $[\text{Mo}_2\text{O}_8]^{6-}$ соединены таким образом, что каждый блок делит все четыре своих мостиковых кислорода с соседними блоками, достигая степени конденсации $Z = 2$. Эта структура, рассматриваемая как «клетка», демонстрирует возможность формирования замкнутых трёхмерных каркасов высокой симметрии исключительно за счёт конденсации биядерных блоков.

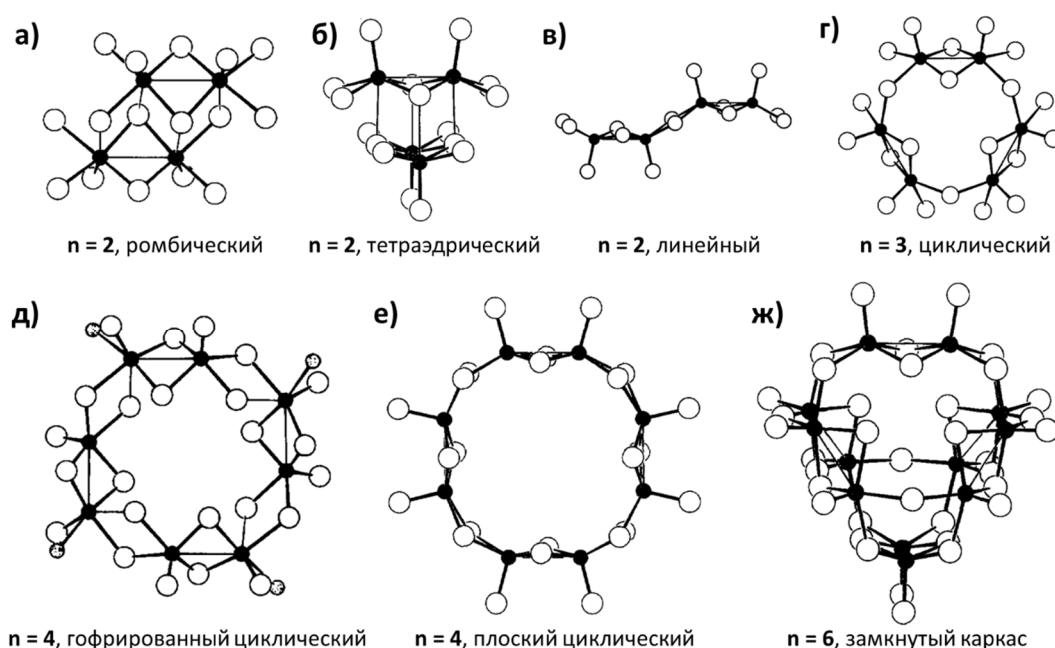


Рис.4. Типы многоядерных структур на основе биядерных фрагментов $[\text{Mo}_2\text{O}_8]^{6-}$: (а) ромбический; (б) тетраэдрический; (в) линейный; (г) циклический; (д) гофрированный циклический; (е) плоский циклический; (ж) замкнутый каркас

К примерам гигантских структур можно отнести анион $[\text{Mo}_{36}^{\text{V}}\text{Mo}_6^{\text{VI}}\text{O}_{109}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CSCH}_2\text{OH}\}_7]^{23-}$ [100], для которого $n = 18$. Его оксомолибденовый(V) остов $\text{Mo}_{36}\text{O}_{105}^{30-}$ обладает высокой степенью конденсации $Z = 2.17$ и представляет собой сложную конденсированную архитектуру. Упаковка атомов кислорода в этой структуре представляет собой гибрид кубической и гексагональной плотнейших упаковок.

Кроме молекулярных соединений получены и бесконечные структуры. Так, полимеры $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{PO}_4)(\text{H}_{1.5}\text{PO}_4)_2]_n^{2n-}$ [101] и $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{PO}_4)_2]_n^{2n-}$ [91], образованные чередованием тетрадерных (кубано-подобных блоков Mo_4O_8 , состоящих из биядерных фрагментов) кластеров молибдена, связанных тетраэдрами PO_4 представляют собой бесконечные одномерные или двумерные структуры, соответственно.

Таким образом, взятая за основу классификация Чае выстраивает чёткую структурную иерархию: от димеров различной геометрии через циклические тримеры и тетрамеры к каркасным гексамерам, суперконденсированным гигантским кластерам октадекамерного типа, а также к полимерным структурам. Однако, за счет большого разнообразия получаемых структур жесткие рамки классификации в случае этих соединений не подходят для полного описания всех известных соединений.

1.2.2. Полиядерные соединения на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$

Синтез комплексов с несколькими фрагментами $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ развивался от случайных открытий к целенаправленной сборке через конденсацию и полимеризацию. Основные методы включают координационные реакции в присутствии мостиковых лигандов (фосфаты, алкоксиды, карбоксилаты), использование темплатных ионов и контроль степени конденсации. Подходы к получению оксо-соединений и тио-содержащих аналогов значительно различаются, поэтому далее описание литературных данных будет разделено на две главы.

Полиядерные оксо-комплексы молибдена представляют собой обширный класс координационных соединений, привлекающих внимание исследователей благодаря разнообразию структурных типов, уникальным электронным свойствам и потенциальным применениям в катализе, материаловедении и молекулярной электронике. Особый интерес среди них вызывают соединения, построенные на основе биядерного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$, который выступает в роли универсального строительного блока для формирования более сложных полиметаллических архитектур. Способность этого фрагмента к самосборке в

различных условиях открывает широкие перспективы для направленного синтеза кластерных соединений с заданными структурными характеристиками.

Группа В. Moders и коллег внесла большой вклад в развитие синтетических подходов направленного синтеза полиядерных структур. Например, в работах [102, 103] было показано, что сольвотермальная конденсация биядерных $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ блоков приводит к образованию двух структурных изомеров октамолибденовых (V) кластеров с идентичной стехиометрией $[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{Py})_4]$, но принципиально разной архитектурой (рис. 5).

В одном случае образуется циклический продукт с кристаллографической симметрией S_4 , где четыре фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ соединены между собой попарно мостиковыми метоксогруппами ($\mu_2\text{-OCH}_3$), образуя гофрированное кольцо (рис. 5 а). В этом изомере атомы молибдена находятся в двух типах координационного окружения: атом Mo1 (связанный с пиридином) находится в искаженном октаэдрическом окружении, тогда как Mo2 демонстрирует квадратно-пирамидальную координацию с вакантным местом в *транс*-положении к концевому атому кислорода. Короткие расстояния Mo–Mo (2.570(1) Å) внутри димерного фрагмента чередуются с длинными несвязывающими контактами (3.435(1) Å) между димерами, соединенными метоксомостиками. Пиридиновые лиганды направлены наружу от центра кольца, а часть оксо- и метоксогрупп ориентирована внутрь полости. Этот структурный тип также известен для аналогичного фосфинового комплекса $[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{PMe}_3)_4]$ [104].

Второй изомер представляет собой более конденсированную структуру с центросимметричным расположением атомов. В отличие от циклической формы, здесь четыре $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ блока связаны не только метоксогруппами, но и тройными мостиковыми оксо-лигандами ($\mu_3\text{-O}$), что приводит к образованию плотной упаковки из восьми искаженных октаэдров (рис. 5 б). В этой структуре все атомы молибдена достигают насыщенного координационного окружения (в отличие от квадратно-пирамидальных центров в циклическом изомере). Расстояния Mo–Mo внутри димеров составляют 2.5638(12) и 2.6012(13) Å. Данный изомер демонстрирует структурное родство с тетраядерными и гексаядерными кластерами, а его формирование можно рассматривать как результат ступенчатой конденсации $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ блоков вокруг общего тетраядерного фрагмента.

В работе [103] авторы подчеркивают, что, хотя оба изомера синтезированы в сходных сольвотермальных условиях, компактный изомер (II) неожиданно оказался минорным продуктом, что указывает на кинетический контроль процесса сборки.

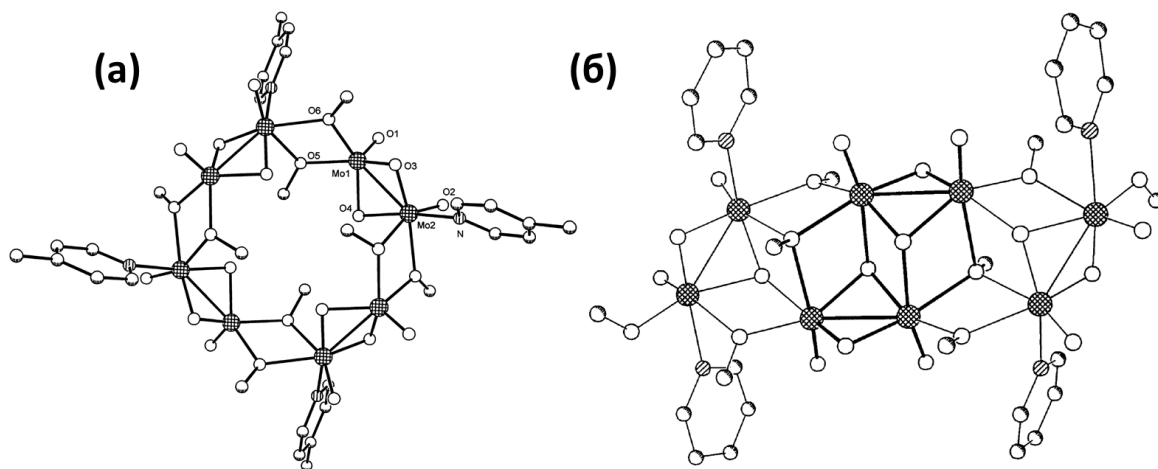


Рис. 5. Молекулярная структура изомеров комплекса $[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{Py})_4]$

Также с помощью сольвотермальной реакции $(\text{PyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ с метанолом и замещенными пиридинами (3,5-лутидином, Lut или 3-метилпиридином, 3-MePy) при 130°C Modes и коллеги получили серию новых смешанновалентных $\text{Mo}^{\text{V/VI}}$ кластеров со сложной архитектурой [105]. В результате синтеза были выделены три соединения с общим мотивом $\{\text{Mo}_{10}\text{O}_{26}\}$, различающиеся органическими лигандами – $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{26}(\text{3,5-Lut})_8] \cdot 2(\text{3,5-Lut})$ и два производных 3-метилпиридина $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{26}(\text{3-MePy})_8] \cdot (\text{3-MePy})$ и $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{26}(\text{3-MePy})_8]$. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, биядерные $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ фрагменты формируют структуру из четырех пар Mo^{V} , связанных связями металл-металл, и двух центров Mo^{VI} . Особый интерес представляет двенадцатиядерный кластер $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{3-MePy})_8]$, где шесть пар Mo^{V} соединены через оксо- и метоксо-мостики, демонстрируя новые возможности сборки полиядерных систем.

В работе [106] при сольвотермальной реакции соединения $(\text{PyH})[\text{MoOBr}_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2/3\text{PyHBr}$ с 4-метилпиридином (4-MePy) в этаноле был синтезирован новый оксоэтоксомолибденовый (V) кластер $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{4-MePy})_8]$. Особенностью структуры является низкое содержание OEt^- лигандов (соотношение $\text{Mo}:\text{OEt} = 3:1$), что контрастирует с хлорсодержащим аналогом, где позиции этоксидов заняты хлорид-ионами. Это первое свидетельство большей лабильности бромидных лигандов в подобных системах, открывающее перспективы для направленного синтеза новых кластеров с различными алкоксидными производными (пропоксид, бутоксид, феноксид).

Еще один интересный центросимметричный кластер $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{26}(4\text{-}i\text{Pr-Py})_8]$ был получен в работе [107]. Он состоит из десяти атомов молибдена, соединенных мостиковыми оксогруппами. В структуре выделяются четыре пары Mo^{V} , связанные одинарными связями металл-металл, а также два центра Mo^{VI} . Молекула содержит восемь лигандов 4-изопропилпиридина, координированных через атомы азота. Кластер демонстрирует сложную систему мостиковых связей, включающую два μ_4 -оксо-, шесть μ_3 -оксо- и восемь μ_2 -оксогрупп, формирующих трехмерный каркас. Такая архитектура представляет интерес для изучения электронных взаимодействий в смешанновалентных молибденовых системах и может найти применение в каталитических процессах.

Примеры управления валентностью металлов и ядерностью получаемых соединений продемонстрировали J. Zhao и коллеги в работе [108]. Гидротермальная обработка водного раствора $\text{K}_2[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{HNTA})_3]$ позволила получить гексаядерный кластер Mo^{IV} $[\text{Mo}^{\text{IV}}_6\text{O}_{10}(\text{bpy})_4(\text{HNTA})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, демонстрирующий стабильность в водной среде. При переходе к органическим растворителям (пиридину) и варьировании условий синтеза (температура и продолжительность реакции) были синтезированы смешанновалентные многоядерные кластеры: $[\text{Mo}^{\text{IV}}_6\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{24}\text{Py}_8] \cdot \text{Py}$ и $[\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_{26}\text{Py}_8] \cdot 2\text{Py}$. Особенностью метода является возможность направленного управления окислительно-восстановительными процессами, что позволяет контролировать валентное состояние молибдена в конечных продуктах.

Тем не менее примеры соединений, основанных на биядерных оксокластерах молибдена, достаточно редки. Большинство исследований в этой области были проведены в период с 1993 по 2004 годы (таблица 1). Как видно из этих работ, систематичность исследований отсутствует, а выходы соединений остаются низкими, за исключением нескольких отдельных комплексов. Более того, многие соединения рассматриваются преимущественно с точки зрения их структуры, в то время как информация об их поведении в растворе и физико-химических свойствах часто отсутствует.

Таблица 1.

Соединения на основе оксо-комплексов молибдена, известные из литературы

Соединение	Исходное соединение	Выход реакции	Ссылка
$[\text{Mo}^{\text{V}}_6\text{Mo}^{\text{VI}}_2(\mu\text{-pz})_6\text{O}_{18}(\text{pzH})_6]$ (pzH = pyrazole)	Молибденовая синь	29%	[19]

$[\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8\text{L}_4]$ (L = 4-метилпиридин (4-Me-Py), пиридин (Py))	$(\text{PyH})_2[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OCl}_5]$	несколько кристаллов	[102, 103]
$[\text{Mo}_8^{\text{V}}\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_{26}\text{L}_8]$ (L = 3,5-лутидин, 3-метилпиридин (3-Me-Py))	$(\text{PyH})_2[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OCl}_5]$ / $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	9-30%	[105]
$[\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2(3\text{-Me-Py})_8]$	$(\text{PyH})_2[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OCl}_5]$	28%	[105]
$[\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(4\text{-Me-Py})_8]$	$(\text{PyH})[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OBr}_4(\text{H}_2\text{O})]$	75%	[106]
$[\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_{26}(4\text{-}i\text{Pr-Py})_8]$	$(\text{PyH})_2[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OCl}_5]$	несколько кристаллов	[107]
$[\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_{26}(\text{Py})_8]$	$\text{K}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{O}_4(\text{HNTA})_3]$	20%	[108]
$[\text{Mo}^{\text{IV}}_6\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{24}(\text{Py})_8]$	$(\text{H}_2\text{bipy})[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	60%	[108]
$[\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{O}_{20}(\mu\text{-}1,2,3\text{-trzH})_8]$ (1,2,3-trzH = 1,2,3-триазол)	$\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4$	90%	[20]

1.2.3. Полиядерные соединения на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$

Полиоксотииометалаты (ПОТМ) представляют собой уникальный подкласс полиоксометалатов, в котором атомы кислорода частично заменены атомами серы. Эти соединения вызывают значительный интерес благодаря своим разнообразным структурным характеристикам и перспективным каталитическим свойствам [31].

Как уже упоминалось, широко распространены циклические оксотииометаллаты, которые могут быть представлены в виде $[(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{OH})_2)_n\text{L}_m]^{q-}$ (где n варьируется от 3 до 10, m от 1 до 4 в зависимости от лиганда L, а q обозначает заряд) [21-24]. Образование этих циклических структур происходит в результате самоконденсации фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ в водной среде с pH от 5 до 7 в присутствии лиганда L, который определяет размер цикла [25]. В качестве темплатных лигандов чаще всего используются карбоновые кислоты с жесткой или гибкой структурой [24, 25]. Исследования показали, что такие соединения обладают перспективными каталитическими свойствами, в том числе в реакциях генерации водорода [26, 27].

Как уже обсуждалось ранее, фрагмент $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$ состоит из двух центров Mo^{V} , соединенных двумя мостиковыми сульфидными лигандами, и включает два терминальных оксо-аниона, каждый из которых координирован к атому молибдена. Оба оксо-аниона расположены с одной стороны молекулы, что обеспечивает общую симметрию C_{2v} , при

этом они наклонены примерно на 18° друг к другу, что создаёт лёгкий изгиб структуры [109]. Это создает условия для формирования замкнутых циклических структур вместо вытянутых олигомеров.

Разработано два основных подхода к сборке биядерных $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$, что приводит к образованию двух различных семейств ПОТМ. Первый метод включает связывание лакунарных ПОМ с помощью фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$. Лакунарные ПОМ представляют собой структуры, в которых отсутствует один или несколько атомов металла по сравнению с «полной» конфигурацией ПОМ. Эти вакантные места обладают высокой нуклеофильностью и идеально подходят для взаимодействия с электрофильными катионами молибдена из фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$. Обычно один лакунарный ПОМ координируется с другим лакунарным ПОМ, что способствует повышению стабильности. В результате образуются структуры, состоящие из множества фрагментов ПОМ, каждый из которых соединен мостиковым фрагментом $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$, и ядерность таких структур варьируется от 2 до 6. Разные условия синтеза могут приводить к образованию различных структур, а выбор катиона может дополнительно повысить структурную стабильность благодаря темплатному методу синтеза [110].

Второй метод включает гидролитическую конденсацию фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$ в олигомерные кольца (рис. 6). Процесс олигомеризации инициируется повышением pH водного раствора $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, что приводит к депротонированию одного из аква-лигандов до гидроксо-группы. Затем образовавшаяся группа -OH может соединиться со вторым блоком $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, замещая другой аква-лиганд. Данная реакция повторяется несколько раз, в результате чего все аква-лиганды в экваториальных позициях заменяются мостиковыми μ_2 -гидроксидными лигандами. Аква-лиганды, находящиеся в аксиальных положениях, также начинают связываться, каждый из них координируется с аксиальной поверхностью Mo^V на двух различных строительных блоках, но не подвергается депротонированию. Это приводит к образованию олигомерной «ленточной» структуры с общей формулой $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$. Примечательно что, вместо формирования протяженных полимерных цепей эти олигомеры образуют замкнутые кольца, что обусловлено геометрическим строением фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$.

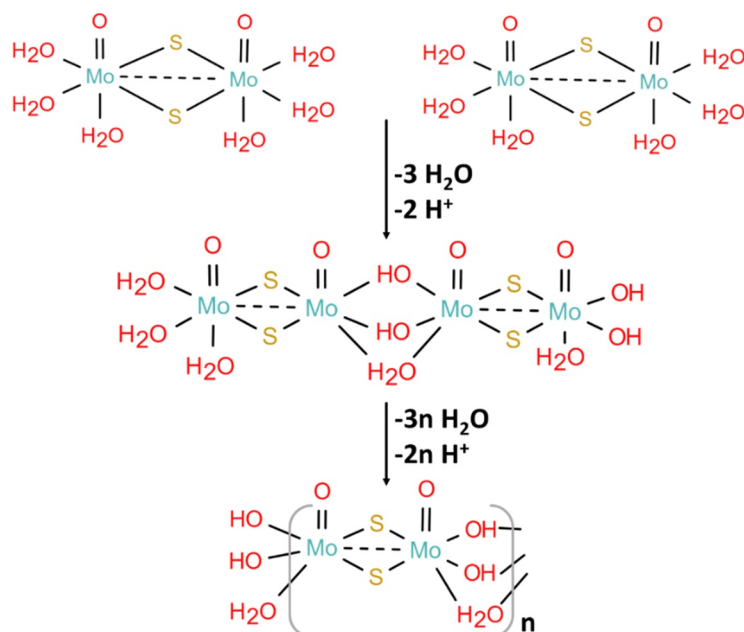


Рис. 6. Схематическое изображение процесса самоконденсации $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в результате увеличения pH [31].

В отсутствие направляющих факторов самопроизвольно образуется циклическая структура $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]_6$. Было показано, что можно непосредственно управлять структурой и ядерностью итогового ПОТМ, используя темплатный метод сборки. При добавлении йодидов в реакционную систему образуется анионный комплекс $[(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-H}_2\text{O}))_5\text{I}_2]^{2-}$ [111]. Каждый асимметричный блок включает одно Mo_{10} -кольцо, соединенное с двумя йодид-анионами и двумя катионами тетраэтиламмония. Кольцо $(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-H}_2\text{O}))_5$ состоит из фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$ (рис. 7 а), которые соединяются друг с другом двойными гидроксо-мостиками, образуя циклический нейтральный декамер. В данной структуре фиксируются два типа расстояний между атомами Mo: короткие расстояния внутри фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$ [2,835(2)-2,847(2) Å] и более длинные межблочные расстояния (3,314-3,324 Å). Каждый центр Mo^V находится в октаэдрическом окружении, завершаемом терминальным оксо-лигандом и двумя мостиковыми атомами серы из предварительно сформированного строительного блока. Пять атомов кислорода, расположенных в открытой области кольца $\{\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}\}$, соединяют два соседних атома молибдена. Особенностью молекулярной структуры является также наличие двух симметрично расположенных йодид-анионов по обе стороны от средней плоскости (рис. 7 б). Данная структурная организация обеспечивает стабильность комплекса и демонстрирует принципиальную возможность направленного дизайна полиоксотиометаллатных систем.

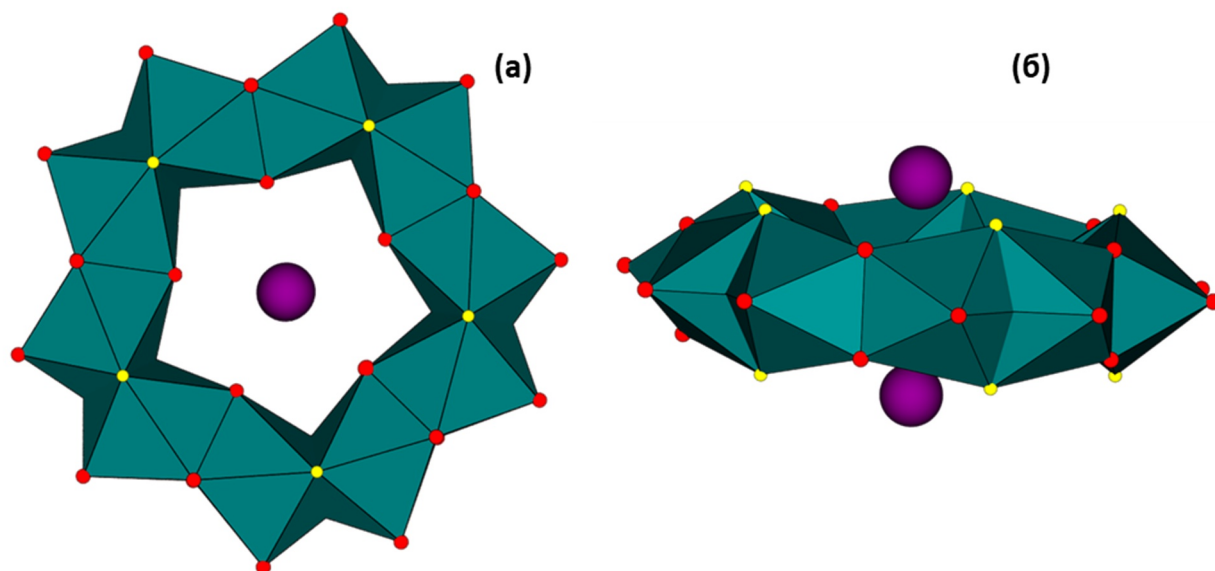


Рис. 7. Молекулярная структура $[I_2Mo_{10}S_{10}O_{10}(OH)_{10}(H_2O)_5]^{2-}$. Модель, показывающая 10-членное кольцо с центральными йодидными анионами, вид сверху (а). Вид сбоку (б), показывающий два симметричных йодид-аниона, расположенных над и под полостью кольцеобразного кластера Mo_{10} посредством водородных взаимодействий

Присутствие йодид-аниона в процессе синтеза $[Mo_2O_2(\mu-S)_2(H_2O)_6]^{2+}$ приводит к образованию часто встречающейся структуры $[I_2Mo_{10}S_{10}O_{10}(OH)_{10}(H_2O)_5]^{2-}$, которая затем гидролизуется в кислой среде и используется в качестве исходного материала для получения других циклических соединений. Внутренние аква-лиганды могут быть заменены полидентатными кислородсодержащими анионами, которые служат структурными темплатами. В этом контексте было использовано множество различных темплатов, включая как жесткие, так и гибкие органические поликарбоксилаты [23, 25, 112-116], неорганические анионы [21, 22, 117, 118] и координационные соединения [8, 26]. Являясь системой «хозяин-гость», ПОТМ-хозяин демонстрирует высокую адаптивность и меняет свою ядерность, в ответ на присутствие «гостей».

Стратегия направленного синтеза полиоксотиомолибдатов с заданными функциональными свойствами требует установления четких корреляций между структурой органического лиганда и каталитическим поведением всей молекулярной системы. Пионерская работа группы E. Cadot была посвящена систематическому исследованию этого вопроса путем синтеза и сравнительного анализа серии циклических ПОТМ, сконструированных на основе производных терефталевой кислоты, представленных на рисунке 8 [119]. В качестве стартового вещества авторы использовали $K_{2-x}(NMe_4)_x[I_2Mo_{10}S_{10}O_{10}(OH)_{10}(H_2O)_5]$, к которому в условиях кислотного гидролиза добавляли различные молекулы-темплаты.

Далее для получения твердого соединения продукты высаживали разными солями, такими как CsCl, NMe₄Cl или пропускали через ионообменную колонку с ионами лития.

Французские авторы также изучили относительную стабильность образующихся соединений. Так, смешивая стехиометрические количества одного соединения с другим лигандом, можно по соотношению образующихся частиц после установления равновесия определить константу равновесия и, следовательно, относительную термодинамическую стабильность этих систем в водной среде. По результатам исследования показано, что стабильность убывает в ряду $[\text{Mo}_{12}\text{Trim}]^{3-} \gg [\text{Mo}_{12}\text{DMT}]^{2-} > [\text{Mo}_{12}\text{TMT}]^{2-} > [\text{Mo}_{12}\text{DFMT}]^{2-}$, где $\text{Mo}_{12} = [\text{Mo}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Авторы пришли к выводу, что для данной серии соединений относительная стабильность системы хозяин–гость напрямую связана со средним значением рКа координирующихся дикарбоксилат-ионов.

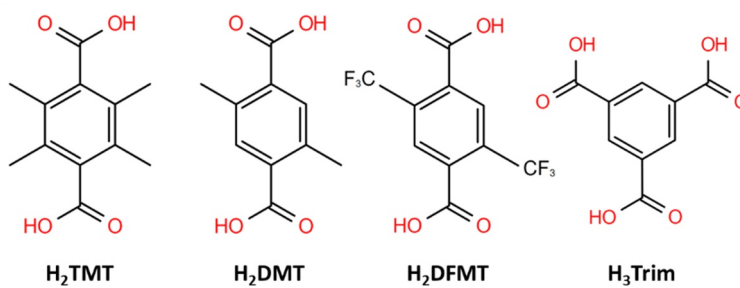


Рис. 8. Лиганды, использованные в работе [119]

Основной фокус исследования был направлен на изучение электрокаталитической активности полученных соединений в реакции выделения водорода в водной среде в диапазоне рН от 2 до 6. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что все исследованные соединения катализируют восстановление протонов, причем интенсивность каталитической волны возрастает с понижением рН, и активность меняется в ряду $[\text{Mo}_{12}\text{Trim}]^{3-} > [\text{Mo}_{12}\text{TMT}]^{2-} > [\text{Mo}_{12}\text{DFMT}]^{2-}$. По результатам исследований авторы предложили механизм реакции (рис. 9), ключевая роль в котором отводится включенному лиганду как переносчику протона. Первоначальное протонирование карбоксилатной группы лиганда облегчает последующее двухэлектронное восстановление фрагмента $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ до $\{\text{Mo}^{\text{IV}}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$. Далее происходит миграция протона к пентакоординированному центру Mo(IV) с образованием гидридного интермедиата $\{\text{H-Mo}^{\text{V}}\text{O}_2\text{S}_2\}$. Завершающая стадия включает протонирование гидридного центра и выделение молекулы водорода с регенерацией исходного катализатора.

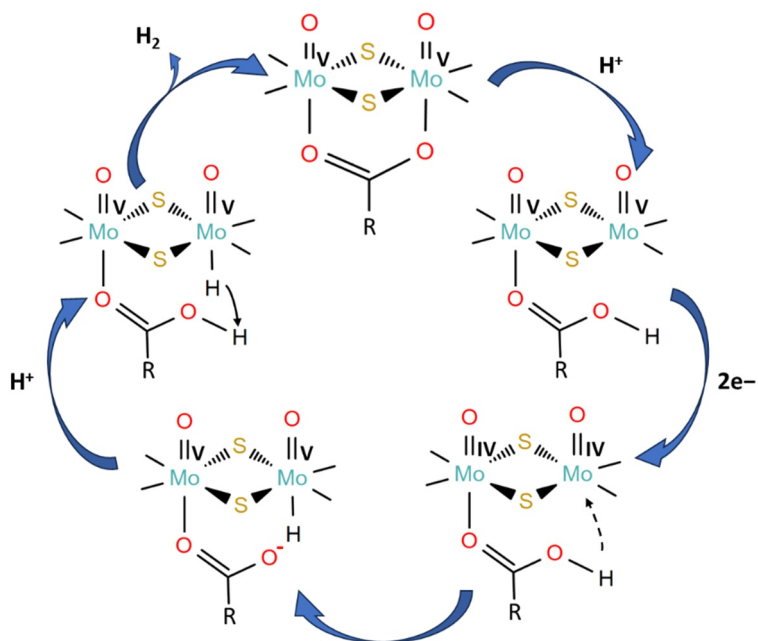


Рис. 9. Предположительный механизм генерации водорода

Таким образом, представленное исследование убедительно демонстрирует, что циклические полиоксотиомолибдаты на основе фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ являются перспективным классом электрокатализаторов выделения водорода в водной среде. Возможность тонкой настройки каталитических свойств путем варьирования электронных характеристик включенного лиганда открывает широкие перспективы для дальнейшей оптимизации этих систем, что и обозначено авторами как направление будущих исследований. Более того, в данном направлении авторы подчеркивают ключевую роль мостиковых сульфидов, так как аналоги, построенные на основе биядерного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ не проявляют каталитическую активность [120].

Стоит также отдельно обсудить соединения, в которых димеры $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$ связаны не гидроксидом, а различными лигандами. Это открывает новые перспективы для разработки ПОТМ с новыми структурными элементами. Использование альтернативных мостиковых лигандов вместо гидроксильных групп открывает новые возможности для конструирования полиоксотиометаллатных комплексов. В частности, применение органических бисфосфонатов, таких как золедроновая (Zol) и алендроновая (Ale) кислоты (рис. 10 а, б), позволило А. Dolbecq и др. синтезировать объемные циклические структуры [120]. В этих структурах фосфонатные группы бисфосфонатов соединяются с различными фрагментами $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$, при этом каждый фосфонат связывается с атомом Mo^{V} посредством отдельного атома кислорода. При этом депротонированная гидроксигруппа бисфосфоната координируется с одним из ионов Mo^{V} , создавая в результате пентадентатный лиганд. Структуры, образованные с использованием золедроновой и алендроновой кислот, состоят

из четырех димеров $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$, связанных через бисфосфонаты (рис. 10 в, г). Особое значение имеет наблюдаемая способность данных систем к инкапсуляции катионов, например, атома рубидия, рисунок 10 г, что может найти применение в катализе и молекулярном распознавании.

Также авторами рассмотрен структурный аналог, образующийся при взаимодействии Ale с молибдатом. Несмотря на то, что он имеет изоструктурность с $\{\text{Mo}_8\text{S}_8(\text{Zol})_4\}$ (где Mo_8S_8 эквивалентно $(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O}))$), комплекс $\{\text{Mo}_8\text{S}_8(\text{Ale})_4\}$ отличается тем, что в нем серные мостики заменены на кислородные. Это приводит к образованию димерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$, что существенно отличает его от $\{\text{Mo}_8\text{S}_8(\text{Ale})_4\}$ (рис. 10 д) [121]. Эти результаты демонстрируют, что природа мостикового лиганда оказывает определяющее влияние на конечную архитектуру ПОТМ-комплексов. Такая зависимость "структура-лиганд" открывает широкие возможности для направленного молекулярного дизайна с целью получения соединений с заданными физико-химическими свойствами.

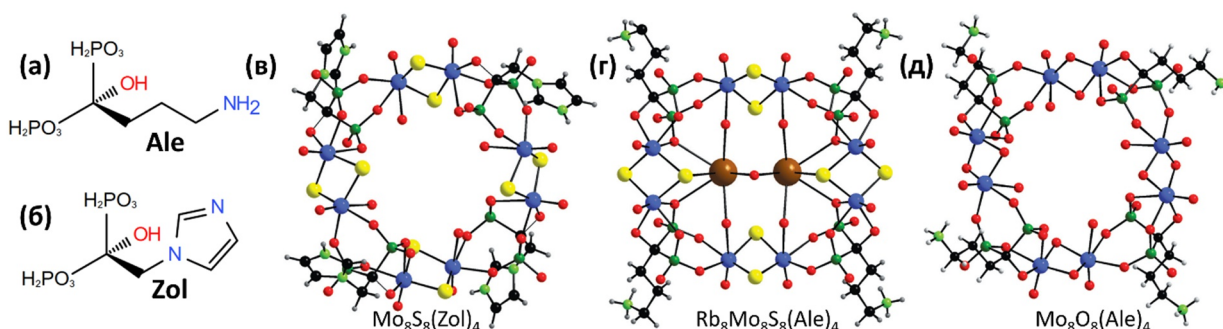


Рис. 10. Структуры бисфосфонатов: (а) золедроновая кислота; (б) алендроновая кислота
Циклические ПОТМ: (в) $\{\text{Mo}_8\text{S}_8(\text{Zol})_4\}$; (г) $\text{Rb}_8\{\text{Mo}_8\text{S}_8(\text{Ale})_4\}$; (д) $\{\text{Mo}_8\text{O}_8(\text{Ale})_4\}$.

Исследовательская группа Q. Zhang разработала стратегию конструирования полиоксотиометаллатных комплексов, применив рацемическую винную кислоту (тарtrat-анион $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)^{4-}$) в качестве мостикового лиганда [122]. В отличие от традиционных гидроксид-связанных структур, требующих минимум четыре димерные единицы $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$ (общая ядерность Mo_8), новый подход позволяет создавать устойчивые циклические кластеры $\{\text{Mo}_4(\text{Tart})_2\}$ с рекордно низкой ядерностью.

Ключевой особенностью данных систем является уникальный способ координации тарtratных лигандов. Каждый анион винной кислоты образует μ_2 -связи через одновременное взаимодействие карбоксилатного и гидроксильного атомов кислорода с молибденовыми центрами. Примечательно, что в структуре присутствуют оба энантиомера (L- и D-формы), что обеспечивает ахиральность всего молекулярного ансамбля. Такой механизм связывания позволяет формировать замкнутую циклическую структуру всего из

двух димерных блоков $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}^{2+}$, достигая минимально возможной ядерности (Mo_4) для данного класса соединений.

В ходе дальнейших исследований они обнаружили удивительный структурный мотив при использовании 3,5-пиридиндикарбоксилата (PyD) в качестве темплатирующего лиганда [24]. В качестве исходного соединения был использован упомянутый ранее $\text{K}_2\text{-}_x(\text{NMe}_4)_x[\text{I}_2\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5]$. В ходе синтеза сформировался значительно более крупный хиральный кластер $[\text{Mo}_{20}\text{O}_{20}\text{S}_{20}(\text{OH})_{20}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N})_2] \cdot 72\text{H}_2\text{O}$ (обозначен, как $\{\text{Mo}_{20}\text{PyD}_2\}$) (рис. 11) с уникальной трехмерной архитектурой. Анионный остов $\{\text{Mo}_{20}\}$ образован самоконденсацией десяти строительных блоков $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$. Внутри этих блоков атомы молибдена соединены характерными короткими связями Mo-Mo (2.845–2.851 Å), тогда как соседние блоки связаны между собой через два мостиковых гидроксолиганда (OH), формируя более длинные контакты $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ (3.344–3.358 Å). Ключевой особенностью структуры является способ включения темплата. Два аниона PyD^{2-} асимметрично закреплены внутри неорганического кольца. Координация происходит не только за счет атомов кислорода карбоксильных групп (расстояния Mo-O составляют 2.28–2.33 Å), но и, что принципиально важно, за счет атомов азота пиридинового кольца (связь Mo5-N1 длиной 2.31 Å). Эта необычная пространственная организация придает всей системе выраженную хиральность, при этом в процессе кристаллизации происходит спонтанное образование и разделение обоих энантиомеров, которые сосуществуют в элементарной ячейке. Данный случай особенно важен, поскольку наглядно демонстрирует существенное влияние азотсодержащего гетероцикла на процесс структурообразования. Примечательно, что простая замена бензольного кольца на пиридиновое в структуре лиганда приводит к кардинальному изменению архитектуры конечного кластера, за счет участия атома азота пиримидинового кольца в координации к атомам молибдена.

Электрохимические исследования, проведенные авторами для нескольких циклических ПОТМ, показали, что данный класс соединений проявляет себя как эффективный электрокатализатор восстановления протонов до водорода в органической среде.

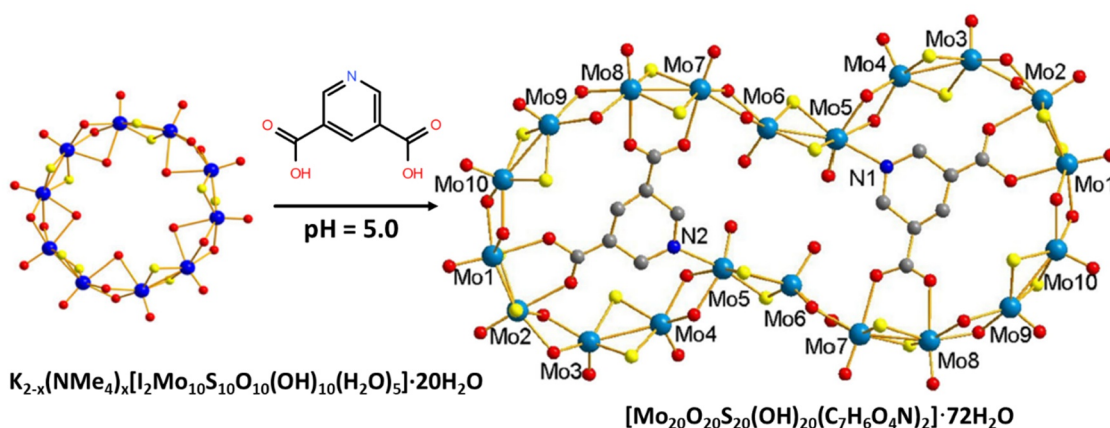


Рис. 11. Схема синтеза $[\text{Mo}_{20}\text{O}_{20}\text{S}_{20}(\text{OH})_{20}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N})_2] \cdot 72\text{H}_2\text{O}$

Дальнейшее развитие химии политиоксометаллатов привело к появлению более крупных и сложных архитектур, таких как макроциклические структуры и серосодержащие аналоги кеплератов [123-133]. Однако детальное рассмотрение этих наноразмерных систем выходит за рамки данной работы.

1.3. Биядерные и полиядерные соединения, содержащие лиганды азольного ряда. Примеры и их применение

Проведенный анализ фундаментальных аспектов химии биядерных оксо- и тиюксокластеров молибдена, а также принципов их организации в сложные полиядерные ансамбли, выявляет определяющую роль органических лигандов в процессах направленной сборки. Карбоксилаты, фосфонаты и N-гетероциклы пиридинового ряда доказали свою эффективность в качестве мостиковых агентов и структурных темплатов, обеспечивая формирование циклических, цепочечных и каркасных архитектур с уникальными функциональными свойствами. В этом контексте особый теоретический и практический интерес представляют лиганды на основе пятичленных азольных гетероциклов – пиразола, имидазола, триазолов и их производных. По сравнению с более изученными пиридиновыми аналогами, азолы обладают рядом уникальных особенностей, предопределяющих их высокий потенциал в супрамолекулярном дизайне. Например, повышенная кислотность N-H группы и, как следствие, способность к легкому депротонированию с образованием анионных форм, позволяет азолам выступать в роли эффективных мостиковых лигандов, связывая несколько металлических центров. Также атомы азота в различных положениях цикла (например, 1,2,3- или 1,2,4-положения в триазолах) могут участвовать в координации, обеспечивая гибкость при построении структур разной размерности. Некоординированные атомы азота или водорода могут формировать дополнительные нековалентные взаимодействия, стабилизирующие кристаллическую упаковку и способствующие образованию пористых структур. Введение различных заместителей в

азольное ядро позволяет целенаправленно модулировать электронные, стерические и липофильно-гидрофильные характеристики лиганда, а следовательно, и свойства итоговых координационных соединений. Несмотря на очевидные преимущества и широкое применение азолов в координационной химии других переходных металлов (особенно 3d-элементов) для построения металл-органических каркасов и кластеров, их систематическое использование в химии биядерных кластеров молибдена(V) остаётся фрагментарным и слабо изученным.

Среди опубликованных работ можно выделить три группы комплексов, которые были получены с использованием пиразола, имидазола, триазола и их производных.

В первых работах, опубликованных еще в 70-х годах в качестве лиганда был использован гистидин (рис. 12 г) – аминокислота, являющейся производной имидазола (рис. 12 а). В 1971 году было опубликовано краткое сообщение [68], посвященное структурному описанию трехводного комплекса $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L-his})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, полученного несколькими годами ранее [134]. Комплекс был получен растворением пентахлорида молибдена в 3 М соляной кислоте с последующим добавлением избытка L-гистидина и нейтрализацией раствора гидроксидом натрия. Продукт выпадал в виде блестящих призм янтарного цвета. Авторами показана трех-дентантная координация молекулы гистидина к каждому атому молибдена, соответственно, через атом азота имидазольного кольца (Mo-N 2.21 Å), атом азота от $-\text{NH}_2$ группы (Mo-N 2.24 Å) и атом кислорода (Mo-O 2.21 Å) от кислотной группы. Авторы отметили, что длина связи Mo-O (карбоксильная группа), равная 2.21 Å, была на 0.09 Å короче, чем в аналогичном комплексе с цистеином, что свидетельствовало о большей гибкости тридентатного лиганда гистидина. Развитие синтетических подходов позволило в 2005 году Р.-Ф. Wu и соавторам получить это соединение из $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ в присутствии гидразина и гистидина при $\text{pH} = 3-4$.

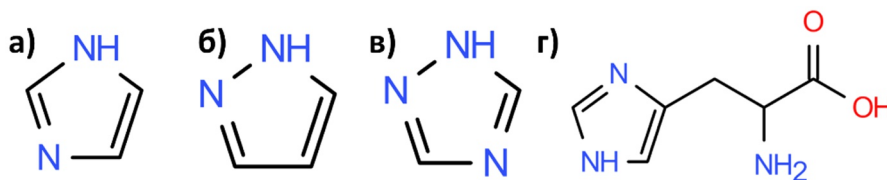


Рис. 12. (а) имидазол, (б) пиразол, (в) 1,2,4-триазол, (г) гистидин

Параллельно с исследованием 1971 года авторами В. Spivack и Z. Dori было опубликовано несколько работ по тиоаналогу комплекса с гистидином [4, 51, 69]. При наличии в системе подходящего катиона удалось закристаллизовать диамагнитный $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{L-his})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [51] в виде темно-коричневых кристаллов. Интересно, что он получен пропусканием H_2S

через раствор кислородного аналога при pH 8.0, что стало в последствии одним из канонических подходов к получению тиааналогов. Заметных отличий кроме удлинения связи Mo–Mo при переходе от $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ к $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ и небольших изменений геометрии самого остова не упоминается.

Интересные превращения показаны в статье Q.-L. Chen [73]. Авторы демонстрируют ключевую роль имидазола не только как простого лиганда, но и как динамического агента, управляющего синтезом, структурой и свойствами кластерных комплексов молибдена в различных окислительно-восстановительных и кислотно-основных условиях.

В кислых водных растворах (pH < 6) имидазол существует преимущественно в протонированной форме – в виде имидазольного катиона (Him^+). В этой среде он выполняет роль противоиона в структурах димерных оксалатных комплексов, например, *trans*-(Him)₂[$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$], где $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ ядро стабилизировано бидентатными оксалат-лигандами и молекулами воды. В данном случае имидазол не координирован непосредственно к металлическому центру, а участвует в образовании обширной сети водородных связей N–H $\cdots$ O, что существенно влияет на кристаллическую упаковку и стабильность твердой фазы.

При переходе к нейтральным или слабокислым условиям (pH ~6.0–7.0) и в присутствии избытка имидазола происходит фундаментальное изменение его роли и структуры комплекса. Молекулы имидазола замещают лабильные аква-лиганды в димерных комплексах, что приводит к образованию смешаннолигандных анионов *cis*-[$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_2)_2(\text{im})_2$]²⁻, выделенных в виде солей натрия и калия. Этот переход сопровождается значительным изменением геометрии: из *trans*-конфигурации аква-лигандов относительно плоскости Mo_2O_4 комплекс переходит в *cis*-конфигурацию, где оба имидазольных лиганда расположены по одну сторону от этой плоскости. Важно отметить, что данные смешаннолигандные комплексы демонстрируют исключительную стабильность в водном растворе, что подтверждается данными ЯМР ¹³C. Это объясняется комбинацией сильной координации бидентатного оксалата и образования внутри- и межмолекулярных водородных связей с участием имидазола.

При дальнейшем восстановлении комплекса *cis*-[$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_2)_2(\text{im})_2$]²⁻ в мягких условиях (pH ~5.2, гидразин) имидазол участвует в формировании более сложной кластерной структуры – тримерного комплекса молибдена(V) [$\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_2)_3(\text{im})_3$]²⁻. В этой структуре имидазол выполняет двойную функцию: нейтральные молекулы имидазола

координируются к каждому атому Мо неполного кубанового кластера $[\text{Mo}_3\text{O}_4]^{4+}$, в то время как катион Him^+ снова выступает в роли противоиона. Возникновение кластера $\{\text{Mo}_3\text{O}_4\}^{4+}$ из димерных предшественников подчеркивает роль имидазола не только как терминального лиганда, но и как фактора, способствующего перегруппировке ядра комплекса.

Более того, в слабощелочной среде ($\text{pH} \sim 7.2\text{--}7.5$) координирующая способность имидазола становится доминирующей. При восстановлении молибдатов в присутствии имидазола (без оксалата) образуются трёхъядерные смешанно-валентные комплексы $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4(\text{im})_4](\text{im})$ и $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4(\text{im})_4]$. Имидазол здесь является основным стабилизирующим органическим лигандом, определяющим строение всего кластера. Интересно, что в комплексе $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4(\text{im})_4](\text{im})$ одна дополнительная молекула имидазола присутствует в кристаллической решетке в качестве сольвата, что подчеркивает его важную роль в процессах кристаллизации через образование водородных связей. Авторы также отмечают, что чисто имидазольные комплексы высших степеней окисления полностью диссоциируют в воде на свободный имидазол и молибдатные ионы, что доказано методом ЯМР ^{13}C . Это фундаментальное различие подчеркивает также важную роль оксалата как хелатирующего лиганда, так как сам имидазол выступает в роли монодентантного лиганда.

Электрохимические исследования (циклическая вольтамперометрия) показали, что биядерные комплексы $\text{trans}-[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $\text{cis}-[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_2)_2(\text{im})_2]^{2-}$ проявляют квази-обратимые окислительно-восстановительные превращения. Потенциал полуволны зависит от природы противоиона и заместителей, что указывает на возможность электронной настройки свойств комплекса. Смешанно валентные комплексы являются неустойчивыми.

Исследование S.-Y. Wang и соавторов [74] расширяет структурное разнообразие, представляя пример биядерного комплекса, где имидазол выступает в качестве единственного N-донорного лиганда, а роль хелатора и аниона выполняет неорганический лиганд – сульфат: $\text{cis}-[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)(\text{im})_4]$. В этой структуре каждый атом молибдена в ядре $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ координирован двумя атомами азота от двух монодентатных имидазольных лигандов, одним атомом кислорода от мостикового сульфат-иона, двумя мостиковыми и одним терминальным оксолигандом. Длины связей Mo–N (имидазол) (2.203(6) и 2.211(6) Å) в этом комплексе близки к значениям, наблюдаемым ранее, что подтверждает общую прочность координационной связи Mo–N. Примечательно, что введение сульфат-иона в качестве лиганда приводит к небольшому сближению атомов молибдена – длина связи Mo–

Мо составляет $\sim 2.54 \text{ \AA}$, что несколько меньше, чем в некоторых оксалатных аналогах ($\sim 2.56 \text{ \AA}$). Каталитический потенциал имидазольных комплексов был непосредственно исследован на примере этого соединения в реакции окислительной деградации метилового оранжевого в присутствии H_2O_2 . Для сравнения авторы проводят исследование также на *cis*- $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)(\text{phen})_2]$, *cis*- $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)(\text{bpy})_2]$ и *cis*- $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{bpy})_2]$. Хотя комплекс *cis*- $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)(\text{im})_4]$ проявил каталитическую активность, она была ниже, чем у комплексов с более крупными хелатирующими лигандами – фенантролином и бипиридином.

В литературе встречаются лишь единичные примеры комплексов, содержащих триазолы (рис. 12 в) и их производные. Особого внимания заслуживают работы, в которых 1,2,4-триазол выступает в роли функционального аналога имидазольного кольца гистидина — одной из ключевых аминокислот, координированных к атому молибдена в FeMo-кофакторе нитрогеназы. В 2020 году L. Deng и соавторы [75] синтезировали серию диамагнитных димерных оксомолибдатов(V) состава $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-O})(\text{Hlact})_2(\text{trz})_2(\text{trz})]$, (где H_2lact — R- или S- молочная кислота, а trz — 1,2,4-триазол), а также $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-O})(\text{Hglyc})_2(\text{trz})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (где Hglyc – гликолевая кислота) по схеме, указанной на рисунке 13. В этих комплексах лактат и гликолат координированы к молибдену бидентатно через протонированную α -гидроксигруппу и α -карбоксилат, а триазол имитирует координацию имидазола гистидинового остатка. Стоит отметить, что в полученных комплексах биядерный фрагмент представлен ядром $\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-O})\}^{2+}$, длина связи Mo–Mo равная 2,66-2,69 заметно больше, чем для полностью кислородного ядра ($\sim 2,54 \text{ \AA}$) и меньше, чем для теоаналога ($\sim 2,85 \text{ \AA}$).

Авторам удалось показать, что использование 1,2,4-триазола в качестве лиганда имеет ключевое значение для адекватного воспроизведения координационного окружения молибдена в FeMo-кофакторе нитрогеназы. В модельных комплексах $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-O})(\text{R/S-Hlact})_2(\text{trz})_2(\text{trz})]$ именно триазол имитирует имидазольный фрагмент гистидина — одной из двух аминокислот, непосредственно координированных к металлоцентру активного сайта. Благодаря такому подходу удалось впервые создать структурно точную модель, в которой одновременно воспроизведены оба ключевых элемента локального окружения молибдена: бидентатная координация α -гидроксикарбоксилата (лактат как аналог гомоцитрата) и N-координация азольного гетероцикла (триазол как аналог имидазола). Также авторы впервые установили, что в покоящемся состоянии FeMo-кофактора R-гомоцитрат координирован к молибдену в протонированной гидрокси-форме, что непосредственно влияет на понимание редокс-состояний FeMo-кофактора и механизмов переноса протона при восстановлении субстратов.

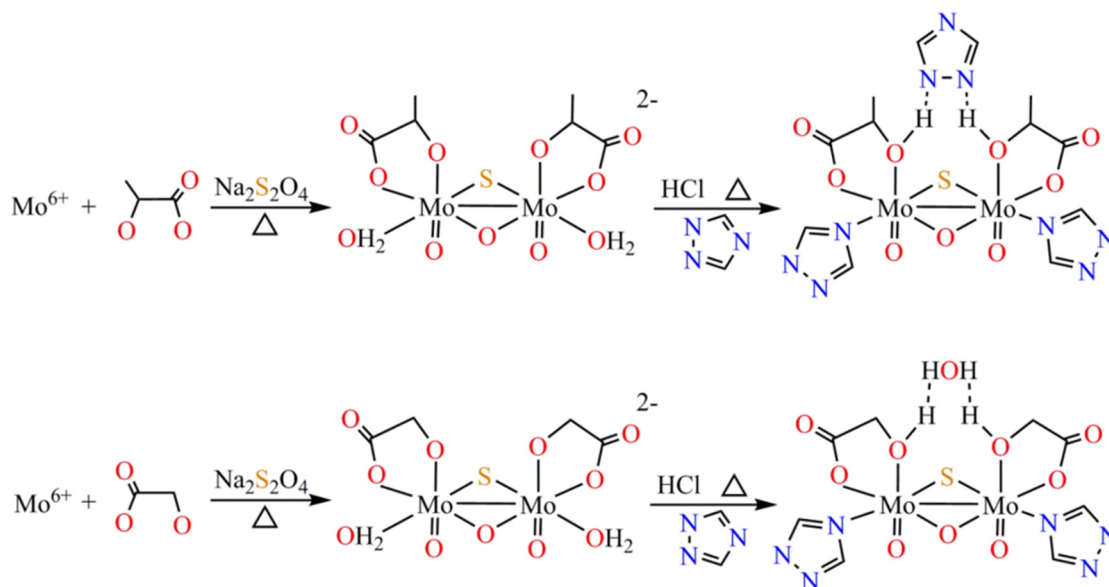


Рис. 13. Схемы синтеза $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-O})(\text{Hlact})_2(\text{trz})_2(\text{trz})]$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-O})(\text{Hglyc})_2(\text{trz})_2(\text{H}_2\text{O})]$

Пиразол (рис. 12 б) в этой области химии в основном представлен в виде его производных. При этом в ранних работах были получены комплексы, содержащие два биядерных фрагмента. В работах 80х годов [70, 71] представлен систематический синтез и структурное изучение ряда оксокомплексов молибдена(V) с использованием гидротриспиразолилборатного лиганда $(\text{HB}(\text{pz})_3)^-$, рис. 14 а). Комплексы включают мономерные, димерные и тетрамерные структуры, демонстрирующие разнообразие координационной химии Mo(V) и его склонность к образованию биядерных фрагментов $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$. Авторы получили мономерный комплекс $\text{HB}(\text{pz})_3\text{MoOCl}_2$ путем окисления $\text{HB}(\text{pz})_3\text{MoCl}_3$ молекулярным кислородом в CH_2Cl_2 . Аналогично синтезирован и замещённый аналог $\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\text{MoOCl}_2$. Оба комплекса парамагнитны. Димерный комплекс $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ был получен по модифицированной методике [134] по реакции взаимодействия $\text{KHB}(\text{pz})_3$ с MoCl_5 в разбавленной HCl (pH ~2). Этот ярко-жёлтый димер содержит терминальные и мостиковые оксо-лиганды и легко превращается в моно-оксо-димеры при действии HCl. Однако в метаноле $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ уже через несколько дней превращается в $[\text{Mo}_4(\text{HB}(\text{pz})_3)_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OMe})_2(\text{HOMe})_2]$. Рентгеноструктурный анализ показал, что образуется зигзагообразная цепь из четырёх атомов Mo, связанных через общие рёбра октаэдров. Структура содержит два идентичных биядерных фрагмента $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$, соединённых двумя метокси-мостиками.

Развивая это направление, I. K. Dhawan и соавторы [72] исследовали влияние перехода к нейтральному тридентатному лиганду – трис(3,5-диметил-1-пиразолил)метану (рис. 14 б). Было показано, что, несмотря на структурное сходство с $\text{HB}(\text{pz})_3$, комплексы на основе L^*

обладают существенно большей лабильностью. Это приводит к лёгкому образованию несимметричных димеров с ядром $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$, в которых к одному молибденовому центру тридентатно координирован L^* через азоты трех пиразольных колец, а ко второму центру координированы либо два атома хлора, либо бидентатно присоединен катехол (оба атома кислорода связаны с одним атомом молибдена).

Эволюция концепции привела к разработке гидрофильных аналогов – анионных лигандов, содержащих сульфонатную группу. В работе С. Dinoi и соавторов впервые была изучена координационная химия молибдена с трис(1-пиразолил)метансульфонатом (Trpms, рис. 14 в), сочетающим возможность тридентатной N-донорной «скорпионатной» координации с наличием гидрофильной сульфонатной группы. Было показано, что сульфонатная группа в зависимости от условий может выступать как дополнительный донорный атом, координируясь к молибдену (в димере $[\text{Mo}(\text{Trpms})\text{O}(\mu\text{-O})]_2$) или к катионам лития, формируя одномерные полимерные цепи (в комплексе $[\text{Mo}(\text{Trpms})(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\text{Li}(\text{thf})_2]_n$). На ряде синтезированных комплексов Mo(0), Mo(II), Mo(V) и Mo(VI) продемонстрирована универсальность Trpms как лиганда и его способность стабилизировать как низко-, так и высоковалентные состояния металла.

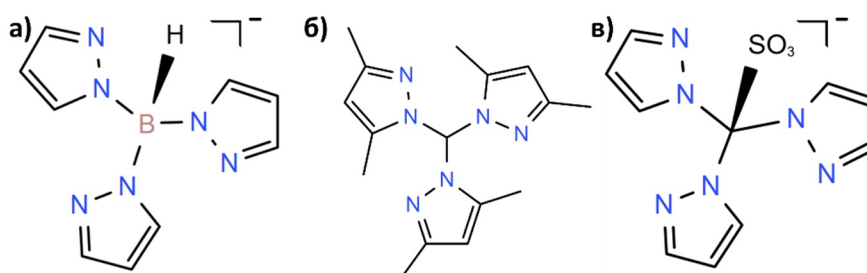


Рис. 14. (а) трис(пиразол-1-ил)борат, (б) трис(3,5-диметил-1-пиразолил)метан, (в) трис(пиразол- 1- ил)метансульфонат

В 1993 году М. К. Ehlert с коллегами [19] впервые синтезировали и структурно охарактеризовали два октаядерных оксомолибденовых кластера с пиразолатными мостиковыми и пиразольными концевыми лигандами — $[\text{Mo}_8(\text{pz})_6\text{O}_{18}(\text{pzH})_6]$ (рис. 15) и $[\text{Mo}_8(\text{pz})_6\text{O}_{21}(\text{pzH})_6]$, полученные при взаимодействии расплава пиразола с $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и MoO_3 , соответственно.

В структуре смешанновалентного кластера $[\text{Mo}_8(\text{pz})_6\text{O}_{18}(\text{pzH})_6]$ можно выделить три биядерных фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$. Каждый из этих атомов молибдена дополнительно координирован одним концевым пиразольным лигандом (pzH), одним концевым оксо-лигандом. Связывание с двумя оставшимися атомами молибдена (VI) осуществляется за счет мостикового пиразолат-аниона и мостикового атома кислорода. Таким образом,

пиразолат-лиганды не только стабилизируют биядерные фрагменты, но и выступают в роли «строительных блоков», связывающих экваториальные и аксиальные фрагменты кластера. Авторы не изучали подробно свойства полученного соединения, но предполагают, что подобные кластеры могут проявлять фотохимическую и редокс-активность, перспективную для моделирования каталитических процессов.

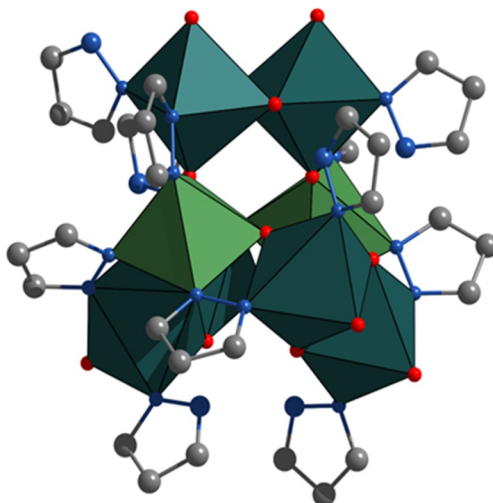


Рис. 15. Структура $[\text{Mo}^{\text{V}}_6\text{Mo}^{\text{VI}}_2(\mu\text{-pz})_6\text{O}_{18}(\text{PzH})_6]$. Цветовой код: О – красный, С – серый, N – синий. В контексте использования азолсодержащих лигандов для конструирования ПОТМ, важно отметить роль имидазольного фрагмента в золедроновой кислоте [120], описанную ранее. В отличие от алендроновой кислоты, введение этого азольного цикла позволяет получать циклические структуры с S_4 симметрией (рис. 10 б), обеспечивая чередующуюся ориентацию лигандов, что демонстрирует возможность структурного дизайна за счет выбора азотсодержащего заместителя.

В 2021 году L. Deng с коллегами [20] также синтезировали полиядерное соединение, содержащее 1,2,3-триазол в качестве лигандов. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, комплекс $[\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{O}_8(\mu_2\text{-O})_{12}(\text{Htrz})_8] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ образован восьмиядерными оксомолибдатными кластерами, которые формируют собственную полость диаметром $4,7 \text{ \AA}$. За счет межмолекулярной упаковки возникают дополнительные двумерные поры, в том числе треугольные и гексагональные каналы, что формирует пористые структуры с высокой адсорбционной емкостью по отношению к CH_4 и CO_2 в условиях низкого давления. Авторы также показали устойчивость материала вплоть до 377°C , что позволяет рассматривать $[\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{O}_8(\mu_2\text{-O})_{12}(\text{Htrz})_8]$ как перспективный материал для задач разделения и хранения газов.

Таким образом, проведённая серия исследований представляет собой последовательное развитие идеи направленного дизайна полипиразолильных лигандов для управления ядерностью, стабильностью и реакционной способностью комплексов молибдена. Переход от нейтрального углеродного аналога с повышенной лабильностью к гидрофильному сульфонатному производному открывает пути к созданию функциональных материалов, в том числе стабильных в водных средах.

1.4. Выводы по литературному обзору

Проведенный анализ литературы позволяет сделать вывод, что биядерные кластерные соединения молибдена, содержащие структурный фрагмент $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ (где Q = O или S), представляют собой уникальный класс координационных соединений, занимающих важное место в современной неорганической химии. Эти соединения сочетают в себе черты классической координационной химии и кластерных систем со связями металл-металл, демонстрируя структурное разнообразие, реакционной способности и функциональных свойств.

Важным достижением последних лет стала разработка стратегий функционализации $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ органическими лигандами, включая тиосемикарбазоны и аминокислоты, что значительно расширило возможности модификации свойств этих соединений. Функциональные свойства биядерных кластеров молибдена определяют их широкое практическое применение. В области катализа производные $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ проявляют высокую активность в реакциях выделения водорода и гидродесульфирования благодаря структурному сходству с MoS_2 . Перспективным направлением является создание гибридных систем, сочетающих биядерные кластеры с полиоксометаллатами, что позволяет достигать синергетических эффектов в окислительно-восстановительных процессах.

Комплексы на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ с тиосемикарбазонами и аминокислотами демонстрируют противоопухолевую, антимикробную и антиоксидантную активность при низкой цитотоксичности, что делает их перспективными кандидатами для разработки новых лекарственных средств. Особого внимания заслуживают соединения $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, проявляющие способность к каталитической детоксикации цианидов.

В материаловедении биядерные кластеры служат эффективными строительными блоками для создания координационных полимеров и гибридных материалов с уникальными магнитными и электронно-проводящими свойствами. Их способность к образованию

протяженных структур открывает новые возможности для дизайна функциональных материалов с заданными характеристиками.

Перспективы дальнейших исследований связаны с разработкой новых гибридных систем на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$, углубленным изучением механизмов их каталитической активности, а также детальным исследованием биологических свойств для создания таргетных систем и разработки комбинированных терапевтических подходов. Особое значение имеет установление четких корреляций "структура-свойство", что позволит осуществлять направленный дизайн соединений с заданными функциональными характеристиками.

Проведенный анализ показывает, что, несмотря на богатую химию биядерных кластеров $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ и значительный прогресс в понимании их самоорганизации в полиоксометаллатные и полиоксотиметаллатные структуры, однако, роль целенаправленно подобранных органических мостиковых лигандов, в частности производных азольного ряда, остается недостаточно изученной. Большинство известных полиядерных ансамблей были получены либо случайно, либо с использованием карбоксилатных, фосфонатных или неорганических мостиков. В то же время, даже ограниченное число примеров с пиразолом, пиридинами и триазолами указывает на принципиальную возможность использования азолов для сборки таких структур. Это создает научную основу для целенаправленного синтеза новых полиядерных комплексов на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ с азольными лигандами, что является целью настоящей диссертационной работы.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Измерительные приборы и методы

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили на автоматических дифрактометрах Bruker D8 VENTURE, Bruker DUO и Bruker-Nonius X8 Apex. Во всех случаях использовалось излучение $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором.

Рентгенографические исследования. Порошковые диффрактограммы регистрировали на автоматическом дифрактометре Philips APD 1700 с использованием $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) излучения, графитового монохроматора и внутреннего кремниевого стандарта. Напряжение на аноде 40 кВ, сила тока – 35 мА. Съемка велась по точкам. Для регистрации диффрактограмм был использован следующий режим съемки: шаг $0,05^\circ$; накопление 2 с, диапазон съемки $5\text{--}60^\circ$. Расчет теоретической диффрактограммы осуществлялся при помощи бесплатного программного обеспечения Powder Cell for Windows v.2.4 (PCW).

Элементный анализ. Содержание легких элементов (C, H, N, S) определяли на приборе EuroVector EA3000 и Vario MICRO cube. Исследование содержания тяжелых элементов проводили с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на высокоразрешающем спектрометре iCAP-6500 (Thermo Scientific) с распылительной камерой циклонного типа и распылителем «SeaSpray». Соотношение тяжелых элементов определяли методом энергодисперсионного элементного анализа (ЭДС) с помощью настольного сканирующего микроскопа Hitachi TM3000 TableTop SEM на оборудовании Bruker QUANTAX 70 EDS.

Электронные спектры поглощения. Электронные спектры поглощения (ЭСП) в диапазоне 200–800 нм регистрировали для растворов соединений в соответствующем растворителе на спектрометре Agilent Cary 60.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ записывали для образцов в виде таблеток с бромидом калия на Фурье-спектрометре VERTEX 80.

Термогравиметрический анализ. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на термовесах TG 209 F1 Iris (NETZSCH) в интервале температур $25\text{--}600^\circ\text{C}$ и скоростью нагрева 10 K/мин в токе гелия (30 мл/мин). Температуру разложения ($T_{d\text{max}}$) определяли как температуру максимальной скорости потери массы, т. е. максимум на дифференциальной термогравиметрической кривой.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. ^1H ЯМР-спектры растворов в соответствующем дейтерированном растворителе регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 500. В качестве стандарта использовали тетраметилсилан.

Масс-спектрометрия. Электроспрей-ионизационную масс-спектрометрию (ESI-MS) проводили на масс-спектрометре сверхвысокого разрешения Bruker maXis 4G.

Электрохимические измерения. Кривые циклической вольтамперометрии были получены на вольтамперометрическом анализаторе Elins P-20X8 по трехэлектродной схеме со стеклоуглеродным (СУ) рабочим электродом, вспомогательным Pt электродом и электродом сравнения Ag/AgCl/3,5 М KCl. Исследования проводились для $5 \cdot 10^{-4}$ М растворов кластерных комплексов в 0,1 М Bu_4NClO_4 в ацетонитриле или хлористом метиле в атмосфере аргона для удаления растворенного кислорода.

Спектроэлектрохимический эксперимент. ЭСП записывали на спектрометре Agilent Cary 60 UV/Vis. Исследования проводили для $2 \cdot 10^{-4}$ М растворов кластерных комплексов в хлористом метиле, содержащем также Bu_4NClO_4 в концентрации 0,1 М. Electrodes помещали в кювету с раствором кластерного комплекса, находящуюся в спектрометре. Запись спектров проводили каждые 30 секунд, при постоянном значении потенциала.

Квантово-химические расчёты. Расчеты методом теории электронной плотности (DFT) осуществлялись в программном пакете ADF2023 [135]. Параметры геометрии были оптимизированы с использованием гибридного функционала revPBE [136] и полноэлектронного базиса TZP [137]. Рассчитанные ИК-спектры для кластеров с оптимизированной геометрией не содержали мнимых частот.

2.2. Синтез

Исходные реагенты

Кластерный комплекс $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ получен из $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ и щавелевой кислоты [38]. $\text{K}(\text{Me}_4\text{N})[\text{I}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5]$ получен по методике [109]. Все неупомянутые реактивы и растворители использовали в коммерчески доступной форме квалификации не ниже ч.д.а.

2.2.1. Синтез $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-pz})_8] \cdot 1.5\text{pzH} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (1)

$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (200 мг, 358 ммоль) и пиразол (200 мг, 2.938 ммоль) перемешивали и загружали в стеклянную ампулу, после чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 200 °С в течение 48 часов. Затем ампулу медленно

охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов (7,5 °C/ч). Реакционную смесь промывали диэтиловым эфиром, этанолом и небольшим количеством холодной воды. Выход: 136 мг (95% при расчёте на Mo₁₂). Для C_{28.5}H₅₅Mo₁₂N₂₃O_{32.5} рассчитано: C 14.3; H 2.3; N 13.5. Найдено: C 14.6; H 2.1; N 13.5. По данным ИК-спектроскопии (KBr) соединение содержит все колебания, характерные для координированного пиразола (рис.16П). По данным ТГА потеря массы составила ~ 9.0% при температуре от 25 до 210 °C (расчётная потеря массы 4.5 молекулы H₂O и 1.5 пиразола составляет 7.7%), дальше было медленное разложение ПОМа (рис.19П). ¹H ЯМР (500 MHz, DSS) δ 6.42 (t, 0.6H, J = 2.0 Hz, H4-pzH), 6.60 (t, 1H, J = 2.0 Hz, H4-pz²), 6.61 (t, 1H, J = 2.0 Hz, H4-pz¹), 7.70 (d, 1.2H, H3-, H5-pzH), 8.30 (d, 1H, H3-, H5-pz²), 8.39 (d, 1H, H3-, H5-pz¹), 8.60 (d, 1H, H3-, H5-pz²), 8.63 (d, 1H, H3-, H5-pz¹). HR-ESI-MS (–) (H₂O): 1068.9810 ({H₂Mo₁₂O₂₈(pz)₈}^{2–}), 1034.9680 ({HMo₁₂O₂₈(pz)₇}^{2–}), 1000.9547 ({Mo₁₂O₂₈(pz)₆}^{2–}), 712.3234 ({HMo₁₂O₂₈(pz)₈}^{3–}), 689.6480 ({Mo₁₂O₂₈(pz)₇}^{3–}) (рис.7П). ЭСП (H₂O): λ_{max}, nm (ε, M^{–1} cm^{–1}): 300 ((2.8 ± 0.2) × 10⁴). Кристаллы соединения **1** пригодные для РСА, были отделены вручную от расплавов. Теоретическая дифрактограмма соединения **1** хорошо согласуется с практической, полученной по данным РФА (рис.22П).

2.2.2. Синтез (NH₄)₄[Mo₁₂O₂₈(μ-1,2,4-trz)₈]·1.5(1,2,4-trzH)·3H₂O (**2**)

(NH₄)₂[Mo₂O₄(C₂O₄)₂] (200 мг, 358 ммоль) и 1,2,4-триазола (200 мг, 2.896 ммоль) перемешивали и загружали в стеклянную ампулу, после чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 200 °C в течение 48 часов. Затем ампулу медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов (7,5 °C/ч). Реакционную смесь промывали диэтиловым эфиром, этанолом и небольшим количеством холодной воды. Выход: 130 мг (91% при расчёте на Mo₁₂). Для C₁₉H_{42.5}Mo₁₂N_{32.5}O₃₁ рассчитано: C 9.6; H 1.8; N 19.2. Найдено: C 9.8; H 1.9; N, 18.9. По данным ИК-спектроскопии (KBr) соединение содержит все колебания, характерные для координированного 1,2,4-триазола (рис.17П). По данным ТГА потеря массы составила ~ 1.8% при температуре от 25 до 125 °C (расчётная потеря массы 3 молекул H₂O составляет 2.3%), дальше наблюдается удаление сольвата и медленное разложение ПОМ (рис.20П). ¹H ЯМР (500 MHz, DSS) δ 8.32 (s, 0.48H, TrzH), 8.918 (s, 1H, H3-, H5-1,2,4-trz¹), 8.921 (s, 1H, H3-, H5-1,2,4-trz²), 9.19 (s, H3-, H5-1,2,4-trz²), 9.27 (s, 1H, H3-, H5-1,2,4-trz¹). ¹³C NMR (126 MHz, DSS) δ 148.87 (d, ¹J_{CH} = 211.6 Hz, TrzH), 154.24 (dd, ¹J_{CH} = 210.1 Hz, ³J_{CH} = 9.1 Hz, 1,2,4-trz²), 154.83 (dd, ¹J_{CH} = 210.0 Hz, ³J_{CH} = 9.4 Hz, 1,2,4-trz²), 156.75 (dd, ¹J_{CH} = 212.2 Hz, ³J_{CH} = 9.4 Hz, 1,2,4-trz¹), 157.37 (dd, ¹J_{CH} = 212.2 Hz, ³J_{CH} = 9.4 Hz, 1,2,4-trz¹). ¹⁵N NMR (51 MHz, HCONH₂) δ 252 (1,2,4-trz²), 259 (1,2,4-trz¹), 260 (1,2,4-trz²). HR-ESI-MS (–) (H₂O): 1072.9702 ({H₂Mo₁₂O₂₈(1,2,4-trz)₈}^{2–}), 1049.4486

($\{\text{NaMo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,4-trz})_7\}^{2-}$), 1038.4565 ($\{\text{HMo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,4-trz})_7\}^{2-}$), 1003.9381 ($\{\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,4-trz})_6\}^{2-}$), 714.9762 ($\{\text{HMo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,4-trz})_8\}^{3-}$), 691.9689 ($\{\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,4-trz})_7\}^{3-}$) (рис.12П). ЭСП (H_2O): λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 310 ($(2.75 \pm 0.02) \times 10^4$). Кристаллы соединения **2**, пригодные для РСА, были отделены вручную от расплавов. Теоретическая дифрактограмма соединения **2** хорошо согласуется с практической, полученной по данным РФА (рис.23П).

2.2.3. Синтез $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-1,2,3-trz})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (200 мг, 358 ммоль) и 1,2,3-триазола (168 мкл, 200 мг, 2.896 ммоль) перемешивали и загружали в стеклянную ампулу, после чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 200 °С в течение 48 часов. Затем ампулу медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов (7,5 °С/ч). Реакционную смесь промывали диэтиловым эфиром, этанолом и небольшим количеством холодной воды. Выход: 126 мг (99% при расчёте на Mo_{12}). Для $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Mo}_{12}\text{N}_{28}\text{O}_{32}$ рассчитано: С 8.4; Н 1.8; N 17.1. Найдено: С 8.6; Н 1.8; N 17.1. По данным ИК-спектроскопии (KBr) соединение содержит все колебания, характерные для координированного 1,2,3-триазола (рис.18П). По данным ТГА потеря массы составила ~ 3,7% при температуре от 25 до 130 °С (расчётная потеря массы 4 молекул H_2O составляет 3.1%) и стабильность ПОМа до 250 °С (рис.21П). HR-ESI-MS (–) (H_2O): 1049.4486 ($\{\text{NaMo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,3-trz})_7\}^{2-}$), 1038.4519 ($\{\text{HMo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,3-trz})_7\}^{2-}$), 1003.9381 ($\{\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,3-trz})_6\}^{2-}$), 978.4289 ($\{\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,3-trz})_5(\text{OH})\}^{2-}$), 714.9763 ($\{\text{HMo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,3-trz})_8\}^{3-}$), 691.9688 ($\{\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,3-trz})_7\}^{3-}$), 651.9506 ($\{\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,3-trz})_5\text{OH}\}^{3-}$) (рис.14П). ЭСП (H_2O): λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 310 ($(2.87 \pm 0.06) \times 10^4$). Кристаллы соединения **3** пригодные для РСА, были отделены вручную от расплавов. Теоретическая дифрактограмма соединения **3** хорошо согласуется с практической, полученной по данным РФА (рис.24П).

2.2.4. Синтез $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-pz})_8] \cdot 11.875\text{H}_2\text{O}$ (**4**)

$(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-pz})_8] \cdot 1.5\text{pzH} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (100 мг, 0.042 ммоль) растворили в 5 мл H_2O . $\text{Bu}_4\text{NOH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (137 мг, 0.171 ммоль) добавили к водному раствору и кипятили реакционную смесь в течение трех часов. В ходе кипячения часть комплекса выпадает в осадок. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и добавили 10 мл CH_2Cl_2 при интенсивном перемешивании. Раствор комплекса в хлористом метиле отделили от водного раствора, отфильтровали и высадили 50 мл диэтилового эфира. Полученный порошок соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-pz})_8]$ промыли диэтиловым эфиром и высушили на воздухе. Выход: 99 мг (76% при расчёте на $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-pz})_8] \cdot 1.5\text{pzH} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$). Для $\text{C}_{88}\text{H}_{168}\text{Mo}_{12}\text{N}_{20}\text{O}_{28}$ рассчитано: С 34.0; Н 5.5; N 9.0. Найдено: С 33.7; Н 5.4; N 9.1. ^1H ЯМР

(500 МГц, CD₃CN) δ 8.37 (d, 8H, H3-, H5-pz), 8.14 (d, 4H, H3-, H5-pz), 8.06 (d, 4H, H3-, H5-pz), 6.35 (t, 4H, H4-pz), 6.33 (t, 4H, H4-pz), 3.06 (m, 32H, CH₂-N), 1.59 (m, 32H, CH₂-CH₂-N), 1.35 (m, 32H, CH₂-CH₃), 0.97 (m, 48H, -CH₃). HR-ESI-MS (–) ацетонитрил: 689.6454 ($\{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_7]\}^{3-}$), 711.9895 ($\{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_8]\}^{3-}$), 1155.6135 ($\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_7]\}^{2-}$), 1189.6305 ($\{(\text{Bu}_4\text{N})\text{H}[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_8]\}^{2-}$), 1310.2702 ($\{(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_8]\}^{2-}$). Монокристаллы состава (Bu₄N)₄[Mo₁₂O₂₈(μ -pz)₈]·11.875H₂O, пригодные для PCA, были получены при охлаждении реакционной смеси.

2.2.5. Синтез (Bu₄N)₄[Mo₁₂O₂₈(μ -1,2,4-trz)₈]·12.75H₂O·0.5trzH (5)

(NH₄)₄[Mo₁₂O₂₈(μ -1,2,4-trz)₈]·1.5(1,2,4-trzH)·3H₂O (100 мг, 0.042 ммоль) растворили в 5 мл H₂O. Bu₄NOH·30H₂O (137 мг, 0.171 ммоль) добавили к водному раствору и кипятили реакционную смесь в течение трех часов. В ходе кипячения часть комплекса выпадает в осадок. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и добавили 10 мл CH₂Cl₂ при интенсивном перемешивании. Раствор комплекса в хлористом метиле отделили от водного раствора, отфильтровали и высадили 50 мл диэтилового эфира. Полученный порошок соединения (Bu₄N)₄[Mo₁₂O₂₈(μ -1,2,4-trzH)₈] промыли диэтиловым эфиром и высушили на воздухе. Выход: 91 мг (70% при расчёте на (NH₄)₄[Mo₁₂O₂₈(μ -trz)₈]·1.5trzH·3H₂O). Для C₈₀H₁₆₀Mo₁₂N₂₈O₂₈ рассчитано: C 30.9; H 5.2; N 12.6. Найдено: C 30.6; H 5.1; N 12.3. ¹H ЯМР (500 МГц, CD₃CN) δ 8.88 (s, 4H, H3-, H5-trz), 8.83 (s, 4H, H3-, H5-trz), 8.58 (s, 4H, H3-, H5-trz), 8.52 (s, 4H, H3-, H5-trz), 3.06 (m, 32H, CH₂-N), 1.58 (m, 32H, CH₂-CH₂-N), 1.34 (m, 32H, CH₂-CH₃), 0.96 (m, 48H, -CH₃). HR-ESI-MS (–) ацетонитрил: 691.9707 ($\{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{trz})_7]\}^{3-}$), 714.6445 ($\{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{trz})_8]\}^{3-}$), 1159.0947 ($\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{trz})_7]\}^{2-}$), 1193.6130 ($\{(\text{Bu}_4\text{N})\text{H}[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{trz})_8]\}^{2-}$), 1314.2513 ($\{(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{trz})_8]\}^{2-}$). Монокристаллы состава (Bu₄N)₄[Mo₁₂O₂₈(μ -trz)₈]·12.75H₂O·0.5trzH, пригодные для PCA, были получены при охлаждении реакционной смеси.

2.2.6. Синтез K(Me₄N)[Mo₈O₈S₈(OH)₈(C₂O₄)]·7H₂O (6)

Суспензию K_{2-x}(Me₄N)_x[I₂Mo₁₀O₁₀S₁₀(OH)₁₀(H₂O)₅] (0,5 г, 0,24 ммоль) готовили в 10 мл дистиллированной воды комнатной температуры. Затем добавляли 10 мл 0,8 М водного раствора щавелевой кислоты (8 ммоль), после чего цвет реакционной смеси менялся с желтого на красный. После перемешивания в течение 30 минут смесь фильтровали для получения красного фильтрата. Затем pH этого фильтрата доводили до 7 путем медленного добавления 4 М водного раствора гидроксида калия капля за каплей при перемешивании. Желаемый продукт выпадает в осадок из реакционной смеси в виде желтого кристаллического порошка. Процедура нейтрализации занимает приблизительно 10 минут.

Осадок отделяют центрифугированием и последовательно промывают водой (10 мл), этанолом (20 мл) и диэтиловым эфиром (20 мл). Выход: 391 мг (80% в пересчете на исходный молибденовый кластер). Для $C_6H_{34}KM_8NO_{27}S_8$ рассчитано: С 4,5; Н 2,1; N 0,9; S 15,9. Найдено: С 4,0; Н 2,4; N 0,8; S 16,3. Соотношение ЭДС: К:Мо:С равно 1,2:8,0:7,7. По данным ИК-спектроскопии (KBr, см⁻¹) показано на рис.25П. ТГА выявил потерю веса $\approx 7,5\%$ при температуре от 40 до 130°C (расчетная потеря веса при 7 молекул H₂O составляет 7,8%) (рис.26П). Монокристаллы соединения, пригодного для рентгеноструктурного анализа, были получены из реакционной смеси при pH, близком к семи (до достижения точки осаждения), при температуре 5°C в течение нескольких дней. Кристаллы $(Me_4N)_2[Mo_8O_8S_8(OH)_8(C_2O_4)] \cdot 5.45DMF \cdot 2.55Me_2CO \cdot 0.5H_2O$ (**6a**) были получены путем медленной диффузии ацетона из паров в N,N-диметилформамиде раствор (**6**). Теоретическая дифрактограмма соединения **6** хорошо согласуется с практической, полученной по данным РФА (рис. 30П).

2.2.7. Синтез $K_6[Mo_4O_4S_4(C_2O_4)_5] \cdot 9H_2O$ (**7**)

Метод синтеза (**7**) аналогичен (**6**). Однако pH красного фильтрата был доведен до 5 с использованием 4 М водного раствора гидроксида калия. После выдерживания раствора при температуре +5°C в течение нескольких дней образуются красные кристаллы (**7**), которые теряют одну молекулу воды при сушке на воздухе. Выход: 424 мг (50% на основе исходного молибденового кластера). Для $C_{10}H_{20}K_6Mo_4O_{34}S_4$ рассчитано: С 8,5; Н 1,3; S 9,1. Найдено: С 8,5; Н 1,5; S 8,6. Соотношение ЭДС: К: Мо: S 5,4: 4,0: 3,9. ИК (KBr, см⁻¹) показано на рис.25П. ТГА выявил потерю веса $\approx 11,7\%$ при температуре от 40 до 130°C (расчетная потеря веса при 9 молекул H₂O составляет 11,5%) (рис.27П). Теоретическая дифрактограмма соединения **7** хорошо согласуется с практической, полученной по данным РФА (рис.34П).

2.2.8. Синтез $(pzH_2)_2[Mo_2O_2S_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (**8**)

Суспензию $K_{2-x}(Me_4N)_x[I_2Mo_{10}O_{10}S_{10}(OH)_{10}(H_2O)_5]$ (0,25 г, 0,12 ммоль) готовили в 10 мл дистиллированной воды комнатной температуры. Затем добавляли 10 мл водного раствора щавелевой кислоты 0,5 г (4 ммоль), после чего цвет реакционной смеси менялся с желтого на красный. После перемешивания в течение 30 минут смесь фильтровали для получения красного фильтрата. Затем при перемешивании к фильтрату добавляли 80 мг (1,2 ммоль) пиразола, что приводило к осаждению продукта. Порошок промывали холодной водой, этанолом, диэтиловым эфиром и сушили на воздухе. Выход: 257 мг (61% в пересчете на исходный молибденовый кластер). Соотношение ЭДС: Мо:С составляло 2,0:2,3. Монокристаллы соединения, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получали из

маточного раствора при температуре 5 °С в течение нескольких дней. Теоретическая дифрактограмма соединения **8** хорошо согласуется с практической, полученной по данным РФА (рис.37П).

2.2.9. Синтез $(\text{Me}_4\text{N})_{2-x}\text{K}_x[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)] \cdot 2\text{pzH}$ (**9**)

Соединение **6** (0,1 г, 0,06 ммоль) и пиразол (0,1 г, 1,47 ммоль) помещали в стеклянную ампулу. После чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 140 °С в течение 48 часов. Постепенное охлаждение реакционной смеси в течение 24 часов (7,5 °С/ч) привело к образованию оранжевых и темно-коричневых кристаллов. Для удаления избытка пиразола реакционную смесь трижды промывали 20 мл диэтилового эфира. Анализ методом РФА показал наличие дополнительных фаз помимо целевого продукта. Примеси проявляли характеристики растворимости, сходные с характеристиками целевого продукта, что затрудняло выделение чистого **9** и последующую полную характеристику и определение выхода. Из реакционной смеси были получены монокристаллы $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)] \cdot 2\text{pzH}$ (обозначенные как **9a**), пригодные для рентгеноструктурного анализа.

2.2.10. Синтез $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{pzH})_2] \cdot 0.5\text{pzH} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ (**10**) и $\text{K}_{1.5}\text{H}_{0.5}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{trzH})_2] \cdot 2\text{trzH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**)

Соединение **7** (0,1 г, 0,07 ммоль) и соответствующий гетероцикл (для PzH: 0,1 г, 1,47 ммоль; для trzH: 0,1 г, 1,45 ммоль) помещали в стеклянную ампулу. После чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 140 °С в течение 6 часов. Медленное охлаждение в течение 24 часов (7,5 °С/ч) привело к образованию красных кристаллов для PzH и оранжевых кристаллов для trzH. Для удаления образующихся примесей и избытка лигандов кристаллы промывали 5 раз 5 мл этанола с добавлением 200 мкл воды и 5 мл диэтилового эфира. Из реакционной смеси были получены монокристаллы соединений, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Теоретические дифрактограммы соединений **10** и **11** хорошо согласуются с практическими, полученными по данным РФА (рис.38П, 39П).

10: Выход: 67 мг (68%). Для $\text{C}_{11.5}\text{H}_{12.8}\text{K}_2\text{Mo}_2\text{N}_5\text{O}_{11.4}\text{S}_2$ рассчитано: С 18,7; Н 1,7; N 9,5; S 8,7. Найдено: С 18,5; Н 1,9; N 9,2; S 8,4. Соотношение ЭДС: К: Мо: S равно 2,2: 2,0: 1,9. ИК (KBr, cm^{-1}) равно показано на рис.28П.

11: Выход: 70 мг (70%). Для $\text{C}_{12}\text{H}_{14.5}\text{K}_{1.5}\text{Mo}_2\text{N}_{12}\text{O}_{11}\text{S}_2$ рассчитано: С 17,6; Н 1,8; N 20,6; S 7,8. Найдено: С 17,5; Н 2,1; N 20,8; S 7,3. Соотношение ЭДС: К: Мо: S равно 1,7: 2: 2,2. ИК (KBr, cm^{-1}) показано на рис.29П.

2.2.11. Синтез $(pzH)_2[anti-Mo_2O_2S_2(pzH)_2(C_2O_4)_2] \cdot pzH$ (12)

В стеклянную ампулу поместили 50 мг (0,072 ммоль) соединения **8** и 50 мг (0,734 ммоль) пиразола. Запаянную ампулу нагревали до 120 °С и выдерживали при этой температуре в течение 24 часов, после чего реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов. Реакционную смесь промыли диэтиловым эфиром и высушили полученный порошок на воздухе. Выход: 48 мг (82 %). Для $C_{19}H_{22}Mo_2N_{10}O_{10}S_2$ рассчитано: С 28.3; Н 2.7; N 17.4; S 8.0. Найдено: С 28.6; Н 2.7; N 17.6; S 7.4. ЭДС: Соотношение Мо:С 2,0:2,1. ИК (KBr, cm^{-1}): наблюдались все пики, ожидаемые для пиразольного и оксалатного лигандов (рис.59П). Из реакционной смеси (расплава пиразола) были получены монокристаллы соединения, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Теоретическая дифрактограмма соединения **12** хорошо согласуется с практической, полученной по данным РФА (рис.49П).

2.2.12. Синтез $\{Mo_2O_2S_2(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2 \cdot pzH$ (13)

В стеклянную ампулу поместили 50 мг (0,072 ммоль) соединения **8** и 50 мг (0,734 ммоль) пиразола. Запаянную ампулу нагревали до 140 °С и выдерживали при этой температуре в течение 24 часов, после чего реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов. Реакционную смесь промыли диэтиловым эфиром и высушили полученный порошок на воздухе. Выход: 29 мг (65 %). Для $C_{25}H_{28}Mo_4N_{14}O_{12}S_4$ рассчитано: С 24.4; Н 2.3; N 16.0; S 10.4. Найдено: С 24.0; Н 2.4; N 16.0; S 10.5. Соотношение ЭДС: Мо:С 4,0:3,7. ИК (KBr, cm^{-1}): наблюдались все пики, ожидаемые для пиразольного и оксалатного лигандов (рис.59П). Из реакционной смеси (расплава пиразола) были получены монокристаллы соединения, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Теоретическая дифрактограмма соединения **13** хорошо согласуется с практической, полученной по данным РФА (рис.50П).

2.2.13. Синтез $\{Mo_2O_2S_2(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (13a) и $\{Mo_2O_{2.765}S_{1.235}(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2 \cdot 2pzH$ (14)

В стеклянную ампулу поместили 50 мг (0,072 ммоль) соединения **8** и 50 мг (0,734 ммоль) пиразола. Запаянную ампулу нагрели до 140 °С и выдерживали при этой температуре 48 часов, после чего реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов. Крупные оранжевые кристаллы (**14**) были вручную выделены из реакционной смеси, мелкий кристаллический порошок соответствует $\{Mo_2O_2S_2(pzH)_3\}_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**13a**). Оба кристаллических продукта промыли диэтиловым эфиром и высушили полученные порошки на воздухе. Из реакционной смеси (расплава пиразола) были получены монокристаллы соединений, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Теоретические

дифрактограммы соединений **13a** и **14** хорошо согласуются с практическими, полученными по данным РФА (рис.51П, 52П).

13a: Выход: 20 мг (46 %). Расчет для $C_{22}H_{28}Mo_4N_{12}O_{14}S_4$: С 22.1; Н 2.4; N 14.0; S 10.7. Найдено: С 22.4; Н 2.1; N 14.2; S 10.9. Соотношение ЭДС: Мо:S 4,0:4,1. ИК (KBr, cm^{-1}): наблюдались все пики, ожидаемые для пиразольного и оксалатного лигандов (рис.60П).

14: Выход: 8 мг (17 %). Соотношение ЭДС: Мо:S 4,0:2,4. ИК (KBr, cm^{-1}): наблюдаются все пики, ожидаемые для пиразольного и оксалатного лигандов (рис.60П).

2.2.14. Синтез $[Mo_8S_6O_{12}(pzH)_6(pz)_6] \cdot 0.6pzH$ (**15**)

В стеклянную ампулу поместили 50 мг (0,072 ммоль) соединения **8** и 50 мг (0,734 ммоль) пиразола. Запаянную ампулу нагревали до 150 °С и выдерживали при этой температуре в течение 24 часов, после чего реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов. Из реакционной смеси (расплава пиразола) были получены монокристаллы соединения, пригодного для рентгеноструктурного анализа.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств комплексов на основе структурного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с гетероциклическими лигандами азольного ряда и разделена на три главы. В первой части рассмотрены соединения состава $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \mu\text{-pz}$, $\mu\text{-1,2,3-trz}$ или $\mu\text{-1,2,4-trz}$), их характеристика с помощью физико-химических методов анализа и изучение биологических свойств [138]. Во второй части обсуждается замена катиона с аммонийного на тетрабутиламмонийный, а также окислительно-восстановительные свойства полученных солей [139, 140]. В третьей части описаны синтезы соединений на основе биядерного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ и их детальная характеристика набором физико-химических методов анализа [141, 142]. Для наглядности все известные до выполнения диссертационной работы и полученные впервые комплексы пронумерованы и их список приведен ниже.

3.1. Нумерация кластерных комплексов:

- 1 $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-pz})_8] \cdot 1.5\text{pzH} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
- 2 $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-1,2,4-trz})_8] \cdot 1.5(1,2,4\text{-trzH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 3 $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-1,2,3-trz})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 4 $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_8] \cdot 11.875\text{H}_2\text{O}$
- 5 $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(1,2,4\text{-trz})_8] \cdot 12.75\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{trzH}$
- 6 $\text{K}(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 6a $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 5.45\text{DMF} \cdot 2.55\text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
- 7 $\text{K}_6[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- 8 $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 9 $\text{K}_{2-x}(\text{Me}_4\text{N})_x[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)] \cdot 2\text{pzH}$
- 10 $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{pzH})_2] \cdot 0.5\text{pzH} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$
- 11 $\text{K}_{1.5}\text{H}_{0.5}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{trzH})_2] \cdot 2\text{trzH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 12 $(\text{pzH}_2)_2[\text{anti-Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{pzH})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{pzH}$
- 13 $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{pzH}$
- 14 $[\{\text{Mo}_2\text{O}_{2.765}\text{S}_{1.235}(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{pzH}$
- 15 $[\text{Mo}_8\text{S}_6\text{O}_{12}(\text{pzH})_6(\text{pz})_6] \cdot 0.6\text{pzH}$

3.2. Получение и характеристика соединений на основе фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$

В отличие от известных литературных методов синтеза комплексов на основе биядерного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ [19, 20, 102, 103, 105-108], в данной работе соединения были получены методом ампульного синтеза при повышенных температурах. В качестве исходного соединения был выбран комплекс $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержащий биядерный фрагмент $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$. Кластерный комплекс $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ синтезирован из гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ в водном растворе с добавлением щавелевой кислоты и гидразина согласно опубликованным методикам [38].

На первом этапе был опробован растворный метод синтеза. Взаимодействие биядерного кластера $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ с пиразолом в воде при температуре 100 °С привело к образованию соединения $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{pzH})_2]$ (рис. 16 а). Структура данного соединения была подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на монокристаллах, полученных в результате медленного упаривания раствора. Соединение представляет собой биядерный кластер с координированными пиразол-лигандами. Концентрирование реакционной смеси приводит к выпадению кристаллического порошка комплекса (выход ~ 60%), дифрактограмма которого совпадает с теоретической (рис. 16 б). Дополнительно чистота подтверждена элементным CHN анализом (Для $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Mo}_2\text{N}_6\text{O}_{12}$ рассчитано: С 19.9; Н 3.5; N 13.9. Найдено: С 19.8; Н 3.5; N 14.0).

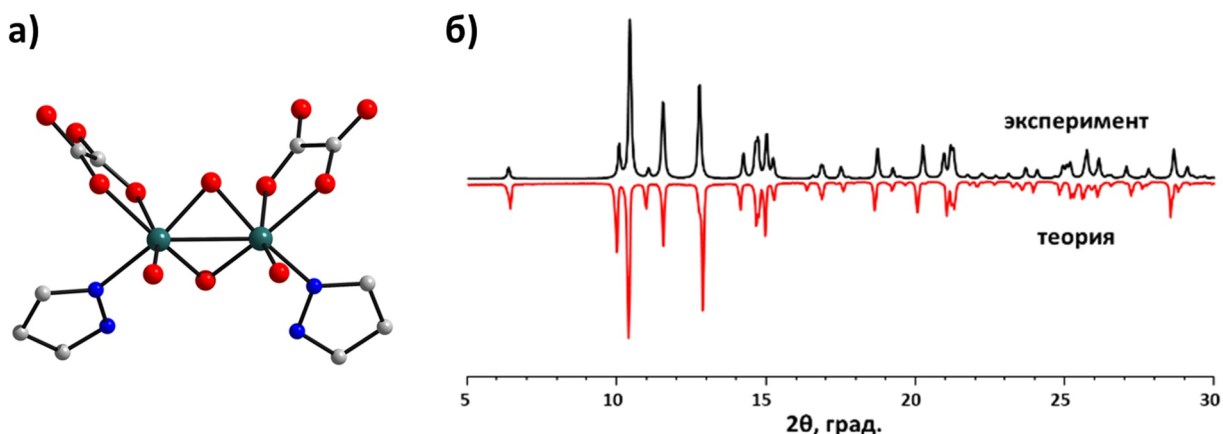


Рис. 16. (а) Кристаллическая структура кластерного аниона $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{pzH})_2]^{2-}$. Цветовой код: Мо – сине-зеленый, С – серый, N – синий, О – красный, (б) Теоретическая и практическая дифрактограммы соединения $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{pzH})_2]$

По данным ^1H ЯМР спектроскопии раствор комплекса в D_2O содержит три широких сигнала протонов пиразола, смещенных относительно свободного лиганда (рис. 17), что подтверждает координацию лиганда. При координации все протоны пиразола становятся неэквивалентными. Широкие сигналы могут указывать на быстрый обмен координированного пиразола и молекул воды в растворе. Далее была предпринята попытка увеличить температуру синтеза до 150°C , но произошло изменение цвета реакционной смеси с желтого на зеленый и охарактеризовать полученные продукты реакции не удалось.

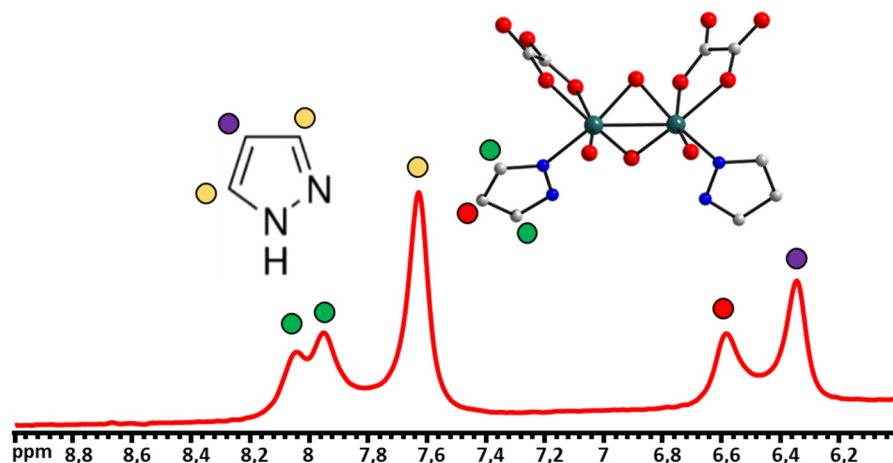


Рис. 17. Фрагмент ^1H ЯМР спектра в D_2O соединения $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{pzH})_2]$

Поскольку проведение реакций в растворе не привело к образованию различных ПОМов на основе биядерных фрагментов, было продолжено исследование взаимодействия $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с органическими лигандами в расплаве лиганда ампульным методом.

Синтезы проводили в запаянной стеклянной ампуле в избытке соответствующего органического лиганда (пиразол, 1,2,3- или 1,2,4-триазол) при температуре 200°C в течение 2 суток. В процессе реакции биядерные кластеры самоорганизуются в полиоксометаллатные комплексы вида $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]^{4-}$ (L = пиразолат (pz) или триазолат (1,2,3- trz или 1,2,4-trz)), в которых шесть фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ связаны мостиковыми оксо- и органическими лигандами, структура которых будет рассмотрена далее. При температуре реакции также происходит разложение щавелевой кислоты и оксалата аммония с образованием NH_3 , CO_2 и H_2O , создающих в ампулах повышенное давление, поэтому рекомендуется использовать ампулы объемом не менее 8 см^3 на 200 мг исходного комплекса. В ходе работы условия проведения реакции были оптимизированы и показано, что дальнейшее увеличение времени реакции не приводит к росту выхода. Также

повышение температуры ведёт к разложению комплексов, а понижение — к образованию смеси продуктов неопределённого состава и строения.

Кристаллические продукты с высоким выходом (>90%) легко отделяются от реакционной смеси промывкой диэтиловым эфиром, этанолом и небольшим количеством холодной воды. Состав и структура соединений были подтверждены комплексом физико-химических методов, включая РСА, РФА, элементный анализ, ИК-спектроскопию, ЯМР-спектроскопию и масс-спектрометрию высокого разрешения (HR-ESI-MS). Комплексы хорошо растворимы в воде, ДМСО и ДМФА, но стабильны только в водных растворах (см. раздел 3.1.3).

3.2.1. Описание кристаллической структуры $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$

Кристаллы $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-pz})_8] \cdot 1.5\text{pzH} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-1,2,4-trz})_8] \cdot 1.5(1,2,4\text{-trzH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**) и $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-1,2,3-trz})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**), пригодные для рентгеноструктурного анализа получены при медленном охлаждении реакционной смеси.

Согласно РСА, все кристаллы содержат аналогичный анионный мотив "бочкообразного" типа – $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]^{4-}$, размеры этих анионов немного меньше, чем у хорошо известного ПОМ типа Доусона $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (рис. 18). Эти соединения образованы биядерными кластерами $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}$, связанными органическими лигандами, а также $\mu\text{-O-}$ и $\mu_3\text{-O-}$ лигандами. В структурах можно выделить два типа биядерных кластеров с различным лигандным окружением, расположенных в верхней и нижней частях "бочки" (бирюзовые) или на стенках "бочки" (желтые) (рис. 18).

Исходя из координации лигандов, структурная формула анионов может быть описана как $[(\text{Mo}_2)_6\text{O}_{12}(\mu\text{-O})_4(\mu_3\text{-O})_{12}(\mu\text{-L})_8]^{4-}$. Расстояния Мо-Мо, Мо-О и Мо-N в соединениях хорошо согласуются с литературными данными для аналогичных комплексов (таблица 2).

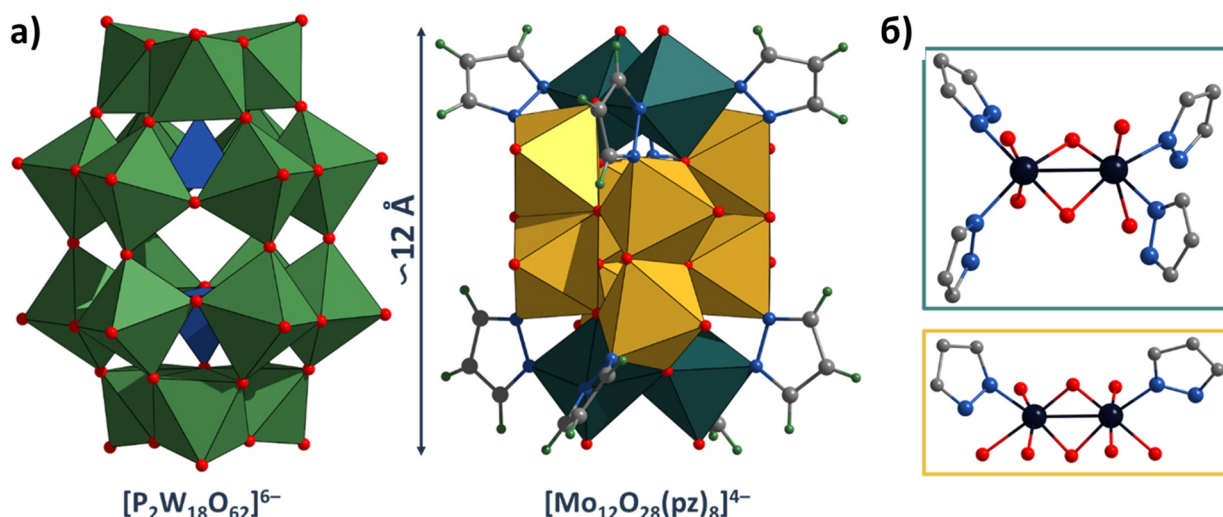


Рис. 18. а) Сравнение размера и структуры ПОМ $[Mo_{12}O_{28}L_8]^{4-}$ с ПОМ типа Доусона $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$.

б) Различное лигандное окружение двухядерных кластеров в ПОМ. Цветовой код: Мо – темно-синий, О – красный, С – серый, N – синий, Н – светло-зеленый, $Mo_2O_6N_4$ – желтые октаэдры, соединенные ребрами, MoO_8N_2 – сине-зеленые октаэдры, соединенные ребрами, WO_6 – зеленый октаэдр, PO_4 – синий октаэдр

Таблица 2.

Основные межатомные расстояния (Å) для (1), (2) и (3) в сравнении с литературными данными

Соединение	Mo–Mo	Mo–μ–O	Mo–N
1	2.5773(11)– 2.6225(12)	1.916(7)–1.990(7)	2.143(8)–2.197(9)
2	2.5803–2.6014(9)	1.923(4)–1.981(4)	2.148(5)–2.199(5)
3	2.5731(4)–2.6036(4)	1.913(2)–1.989(3)	2.157(3)–2.229(3)
$[Mo^V_6Mo^{VI}_2(\mu-pz)_6O_{18}(pzH)_6]$ [63]	2.5722(5)–2.5752(4)	1.928(2)–1.950(2)	μ-pz: 2.195(2)–2.206(2) pzH: 2.256(2)–2.240 (2)
$[Mo_8^VMo_2^{VI}O_{26}(3-Me-Py)_8]$ [64]	2.5576(8)–2.6128(8)	1.812(4)–2.050(5)	2.213(6)–2.251(6)

Соединение **1** кристаллизуется в тригональной пространственной группе $R\bar{3}c$ ($Z = 18$) и содержит анион $[Mo_{12}O_{28}(\mu-pz)_8]^{4-}$, четыре катиона аммония, 4,5 сольватных молекулы воды и 1,5 сольватных молекулы пиразола. Одна молекула пиразола имеет заселение позиции, равную 0,5, в то время как молекулы сольватной воды разупорядочены по нескольким позициям или имеют неполное заселение позиций. Упаковка соединения происходит посредством сетей водородных связей (рис. 1П): между катионами аммония и оксолигандами (расстояния $N\cdots O-Mo$ 2,82–2,88 Å), между катионами аммония и водой (расстояния $N\cdots O^{вода}$ 2,70–2,73 Å) и между катионами аммония и сольватного пиразола (расстояние $N\cdots N2-pz$, равное 2,95 Å).

Для структуры **2** полная сольватная электронная плотность была описана молекулами воды, поскольку молекулы 1,2,4-триазола не были обнаружены непосредственно на картах разностной электронной плотности. Соединение **2** кристаллизуется в кубической пространственной группе $I \bar{4}3d$ ($Z = 12$) и содержит анион $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-}1,2,4\text{-trz})_8]^{4-}$, четыре катиона аммония и десять сольватных молекул воды. Молекулы сольвата разупорядочены. Упаковка соединений реализуется сетью водородных связей: 1) каждый 1,2,4-триазолатный лиганд взаимодействует с катионами аммония (расстояние $\text{N}^{4\text{-trz}} \cdots \text{N}$ 2.87-3.01 Å), которые также взаимодействуют с оксолигандами соседних кластеров (расстояния $\text{N} \cdots \text{O-Mo}$ 2.88-3.00 Å); 2) взаимодействия между оксолигандами и молекулами сольватной воды (расстояния $\text{Mo-O} \cdots \text{O}^{\text{вода}}$ 2.90 Å) (рис. 2П).

Соединение **3** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P 2_1/n$ ($Z = 4$) и содержит анион $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-}1,2,3\text{-trz})_8]^{4-}$, четыре катиона аммония и четыре сольватные молекулы воды. Один из катионов аммония разупорядочен и находится в двух положениях с заполнением по 0,5 в каждом, а молекулы воды разупорядочены в нескольких положениях или имеют неполное заполнение позиций. Упаковка ПОМа происходит за счет водородных связей между катионами аммония, молекулами сольватированной воды, оксолигандами и 1,2,3-триазолатными лигандами (расстояния $\text{N} \cdots \text{O-Mo}$, $\text{Mo-O} \cdots \text{O}^{\text{вода}}$, $\text{N}^{3\text{-trz}} \cdots \text{O}^{\text{вода}}$ равны 2,71-2,93, 2,79-2,96, и 2,92-3,07 Å соответственно).

3.2.2. ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия

Комплексы **1**, **2**, **3** были охарактеризованы в водном растворе методом ЯМР-спектроскопии (рис. 19 а, рис. 3П-6П). Спектр ^1H ЯМР (рис. 19 а) соединения **1** содержит пять сигналов, относящихся к координированным пиразолатным лигандам (сигналы 3-5), и два сигнала от кристаллизационных молекул пиразола (сигналы 1 и 2).

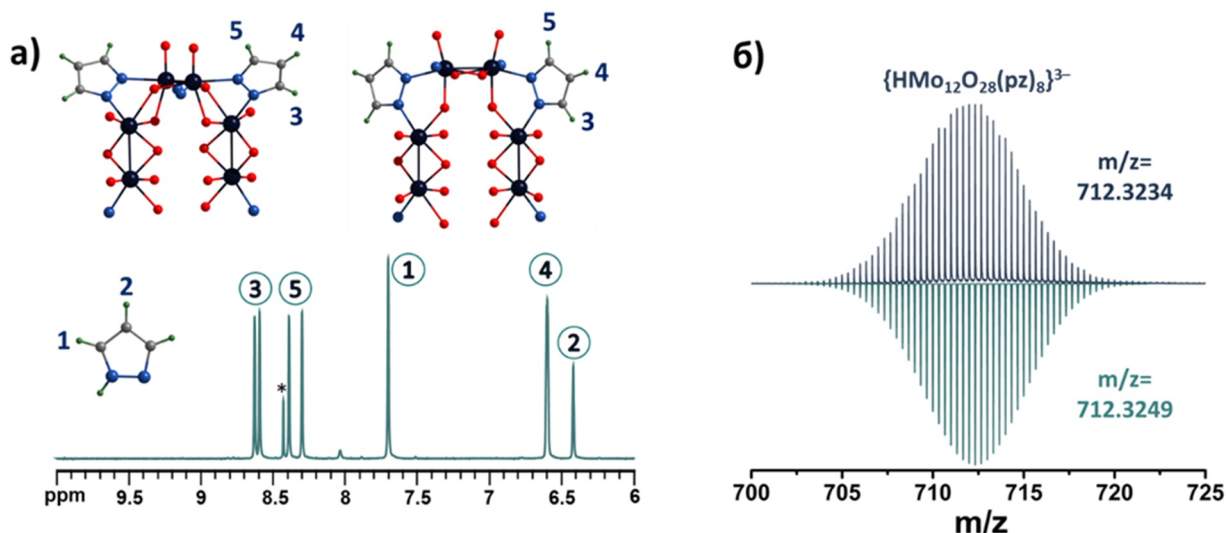


Рис. 19. а) Фрагмент ^1H ЯМР-спектра **1** в D_2O . б) Фрагмент масс-спектра **1** в H_2O , указывающий на форму $\{\text{HMo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_8\}^{3-}$ (верхние спектры – экспериментальные данные, нижние спектры – расчетные). Звездочка на спектре ЯМР указывает на сигнал от примеси, которой, вероятно, является муравьиная кислота, образующаяся при разложении щавелевой кислоты в процессе синтеза

Когда пиразол координируется к молибдену, все сигналы протонов лиганда смещаются в более слабое поле. Сигналы протонов в положениях 3 и 5 (рис. 19 а) имеют больший сдвиг относительно сигнала 1 для свободного пиразола ($\Delta \approx 0,6\text{--}0,9$ м.д.), чем сдвиг сигнала 4 относительно сигнала 1 ($\Delta \approx 0,2$ м.д.), поскольку они наиболее близки к координационному узлу. Несмотря на кажущуюся симметричность соединений, в структуре комплексов присутствует два разных типа связывания биядерных кластеров в основании/вершине “бочки” с находящимися на стенках “бочки” (рис. 18 б): 1) связанные через два мостиковых оксо-лиганда и пиразолатный лиганды; 2) связанные через один мостиковый оксо-лиганд и пиразолатный лиганд. Это, по-видимому, приводит к удвоению сигналов от протонов в 3 и 5 положении пиразола (рис. 19). Соотношение интегральных интенсивностей сигналов пиразолат-лигандов – 1:1:1:1:2. Чтобы отнести сигналы протонов в 3 и 5 положении, был использован двумерный ЯМР. Согласно данным многоядерного ЯМР (рис. 3П-6П) сигналы при 8,30 м.д. и 8,60 м.д. относятся к одному пиразолатному лиганду, сигналы при 8,39 и 8,63 – к другому, а сигнал при 6,60 м.д. относится к протонам в 4 положении всех pz-лигандов (интегральная интенсивность в два раза выше сигналов, описанных выше). Это различие в положении сигналов может быть объяснено различным окружением двудерных кластеров. С другой стороны, эти два типа кластеров могут быть соединены друг с другом различными способами: 1) двумя оксолигандами и одним

пиразолатным лигандом (рис. 19 а, вверху слева) и 2) одним оксолигандом и одним пиразолатным лигандом (рис. 19 а, вверху справа). Все эти факторы могут влиять на неэквивалентность лигандов и различные сдвиги протонных сигналов в 3-м и 5-м положениях кольца в сторону слабого поля. Даже используя многоядерный ЯМР, мы не смогли приписать наблюдаемые сигналы ЯМР лигандов к тому или иному типу мостикового пиразолата. Однако мы предполагаем, что наибольший сдвиг вниз будет наблюдаться для сигналов протонов, помеченных 3, поскольку пиразолатный лиганд координирован к биядерному кластеру, в котором каждый атом молибдена имеет пять кислородных лигандов в координационной сфере (помимо пиразолатного лиганда), в отличие от четырех для другого типа биядерных кластеров, что должно способствовать более сильному перераспределению электронной плотности от лиганда к металлу.

Спектр HR-ESI-MS водного раствора соединения **1** содержит несколько анионных форм, таких как $\{\text{HMo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_8\}^{3-}$ ($m/z = 712,3234$) (рис. 19 б) и биядерные фрагменты с меньшим количеством pz-лигандов (рис. 7П), образующихся при ионизации.

Аналогичная ситуация наблюдается для соединения **2** (рис. 20 а, рис. 8П-11П). При координации 1,2,4-триазольного лиганда наблюдается сдвиг сигналов в сторону слабого поля ($\Delta \approx 0,6-0,9$ м.д.). Сигналы протонов в 3-м и 5-м положениях триазольного кольца теперь представляют собой группу из трех сигналов при 8,92, 9,19 и 9,27 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2:1:1. Сигналы при 9,19 и 9,27 м.д. (обозначен цифрой 3) относятся к разным триазиолам, в то время как сигнал (обозначен цифрой 5) при 8,92 м.д. относится к протонам обоих триазиолов. В этом случае мы предположили, что наибольший сдвиг сигнала будет наблюдаться для протонов, помеченных 2, из-за того же фактора, который был упомянут для ПОМа с пиразолом.

Спектры HS-ESI-MS также содержат ожидаемые анионные формы ПОМа, включая $\{\text{HMo}_{12}\text{O}_{28}(1,2,4\text{-trz})_8\}^{3-}$ (рис. 20 б) и другие с меньшим количеством trz-лигандов (рис. 12П).

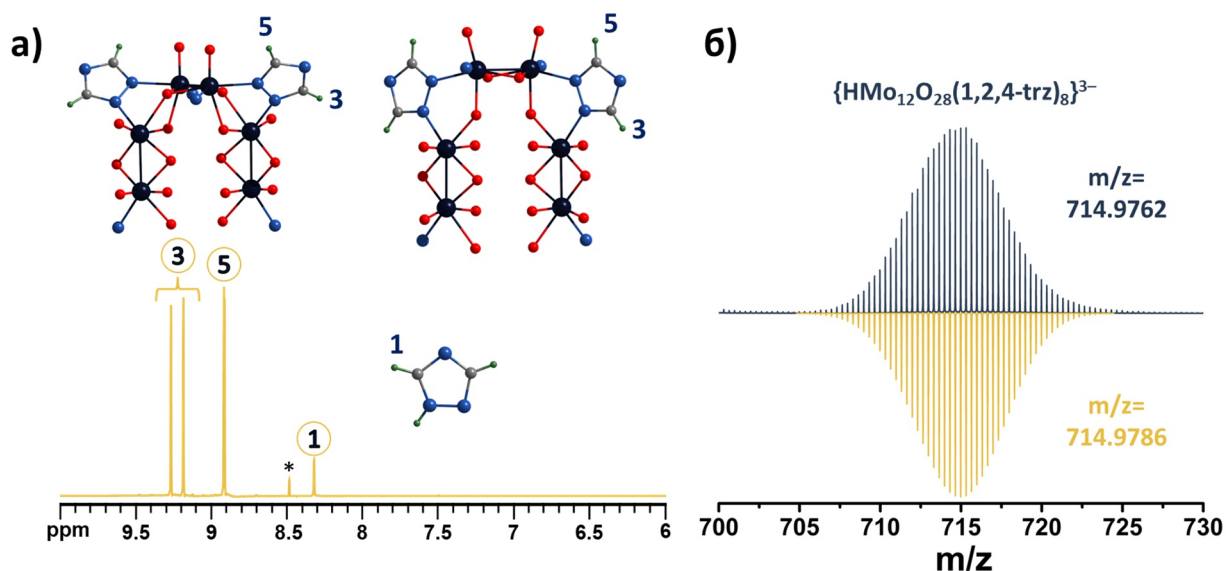


Рис. 20. а) Фрагмент ^1H ЯМР-спектра (**2**) в D_2O . б) Фрагмент масс-спектра (**2**) в H_2O , указывающий на форму $\{\text{HMo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,4-trz})_8\}^{3-}$ (верхние спектры – экспериментальные данные, нижние спектры – расчетные). Звездочка на спектре ЯМР указывает на сигнал примеси, образующейся в процессе синтеза при разложении щавелевой кислоты, которая, вероятно, является муравьиной кислотой

В случае соединения **3** ^1H ЯМР-спектр соединения не может быть однозначно интерпретирован (рис. 13П), поскольку он содержит множество сигналов, указывающих на смесь продуктов. Тем не менее, масс-спектр водного раствора соединения **3** содержит те же анионные формы (например, $\{\text{HMo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,3-trz})_8\}^{3-}$, рис. 21 и рис. 14П), что подтверждает сохранение структуры комплекса в растворе. Кажущееся противоречие между этими данными можно объяснить присутствием в растворе нескольких форм одинакового состава, но разного строения. На самом деле, в отличие от 1,2,4-триазола, в структуре 1,2,3-триазола три атома азота находятся рядом друг с другом, что формально создает два возможных способа координации лиганда. В этом случае различная координация повлияет на положение третьего атома азота в структуре: или атом будет находиться вне ПОМа, или обращен к стенке "бочки". Поскольку в структуре имеется восемь таких лигандов, их относительное расположение приведет к образованию большого количества изомеров. По этой причине, а также в связи с тем, что полученный комплекс обладает значительно более низкой растворимостью в воде, дальнейших исследований этого соединения не проводилось.

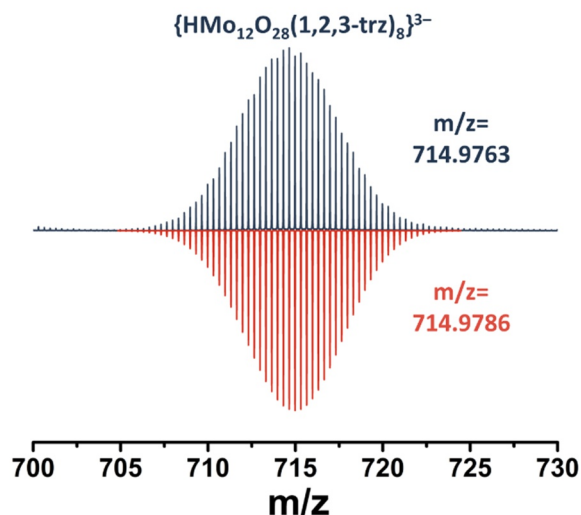


Рис. 21. Фрагмент масс-спектра (**3**) в H_2O , указывающий на форму $\{\text{HMo}_{12}\text{O}_{28}(\text{1,2,3-trz})_8\}^{3-}$,
(верхние спектры – экспериментальные данные, нижние спектры – расчетные)

3.2.3. Стабильность в водном растворе

Поскольку соединения растворимы в воде, важным фактором для практического применения является их стабильность в водных растворах при различных значениях pH. Стабильность изучали по изменению электронных спектров поглощения в течение двух дней ($C \approx 1$ mM, разбавляли в 60 раз для записи спектров) (рис. 22). Соединения **1** и **2** показали высокую стабильность в дистиллированной воде ($\text{pH} \approx 6$). В щелочном растворе (NaOH , $\text{pH} \approx 12$) наблюдается сохранение спектральных профилей. Также мы наблюдаем незначительное изменение интенсивности поглощения для соединения **2** и уменьшение интенсивности поглощения ($\approx 10\%$) для соединения **1**, возможно, из-за частичного осаждения комплекса из раствора.

Наиболее значительные изменения происходят в кислом растворе (HCl , $\text{pH} \approx 2$). Через два дня в случае соединения **1** наблюдается изменение цвета раствора с оранжево-красного на синий, что также подтверждается появлением поглощения при 500-1000 нм в электронных спектрах поглощения, что указывает на образование “молибденовой сини” и полное разрушение соединения. Протонирование пиразолатных лигандов, которое происходит в кислых растворах, приводит к диссоциации биядерных кластеров. Соединение **2** проявляет другое поведение – комплекс не растворяется в кислом растворе, а добавление кислоты к водному раствору **2** приводит к выпадению осадка. В отличие от пиразола, структура триазола имеет дополнительный свободный атом азота, который может быть протонирован. В этом случае, по-видимому, происходит протонирование триазолатных лигандов и образование нейтральной формы $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-1,2,4-trz})_4(\mu\text{-1,2,4-trzH})_4]$ с низкой

растворимостью. Мы предполагаем, что процесс останавливается именно на нейтральной форме, поскольку дальнейшее снижение pH не приводит к растворению комплекса. Кроме того, согласно данным ЭДС, в соединении отсутствуют атомы хлора. Если бы комплекс был катионным, вероятнее всего, в качестве аниона выступали бы хлориды, поскольку осаждение комплекса проводили добавлением соляной кислоты.

Подщелачивание раствора приводит к растворению осадка и образованию исходного комплекса **2**, что подтверждается сохранением спектров ^1H ЯМР (рис. 15П). Как правило, большинство ПОМов нестабильны в слабокислых или щелочных водных растворах [65, 66], в то время как изученные соединения демонстрируют противоположную ситуацию, что связано как со структурой, основанной на биядерных кластерах, так и с их связями через мостиковые пиразолатные или триазолатные лиганды.

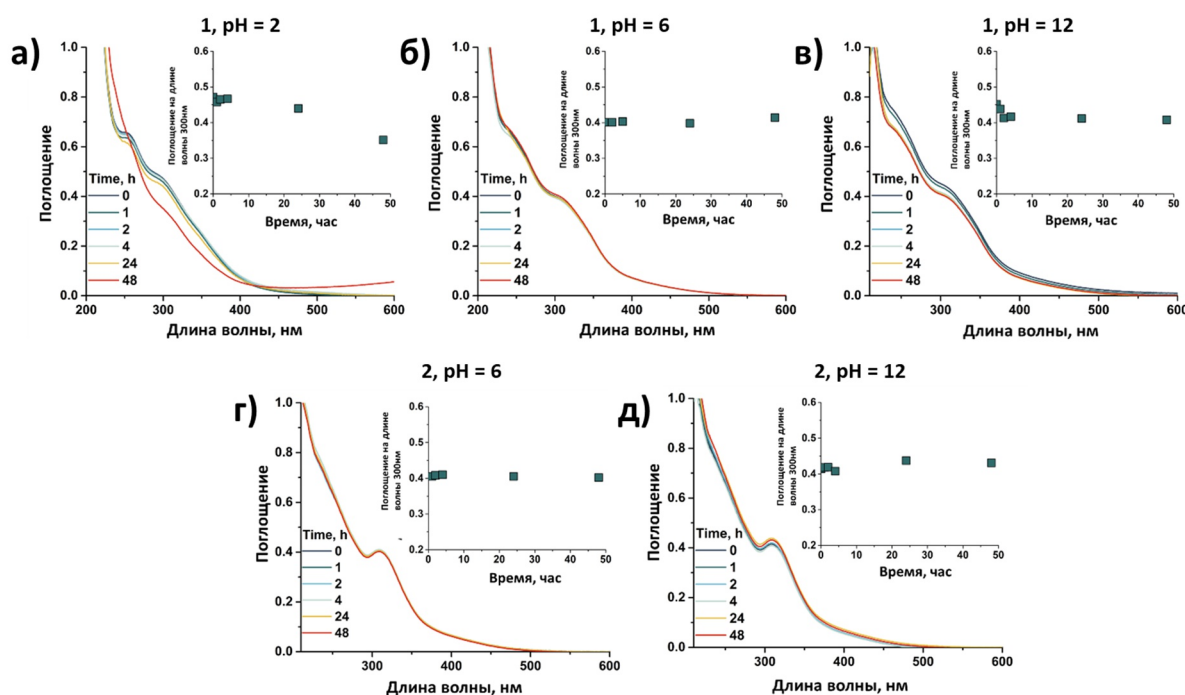


Рис. 22. Спектры поглощения **1** (а, б, в) и **2** (г, д) в воде в зависимости от времени выдерживания ПОМА при pH = 2 (а), 6 (б, г) и 12 (в, д). Вставки показывают изменение полосы поглощения при 300 и 310 нм с течением времени для **1** и **2** соответственно

3.2.4. Биологические свойства

Как упоминалось ранее, существуют перспективы использования ПОМ в областях биологии и медицины [143]. В последних работах также изучаются биологические свойства биядерных кластерных комплексов с органическими лигандами [144]. Часто, как ПОМы, так и кластеры считаются эффективными антибактериальными, противораковыми и

противовирусными агентами. Комплексы, полученные в этой работе, как показано выше, стабильны в водных растворах, поэтому стало возможным проверить их цитотоксичность.

Цитотоксическое действие соединений **1** и **2** на культуры здоровых (MRC-5) и раковых (Hep-2) клеток были изучены с помощью МТТ-теста (рис. 23). Согласно полученным данным, в исследованном диапазоне концентраций (до 2 мМ) ПОМы не приводят к гибели клеток, за исключением соединения **2** на клетках MRC-5, где была достигнута полумаксимальная концентрация ингибирования клеток (IC_{50}), равная $1,81 \pm 0,04$ мМ. В литературе отсутствуют исследования соединений схожей структуры/состава. Биологические свойства биядерных кластеров в работе А. Fújor [12] были изучены с использованием различных других клеточных линий (HeLa и ВхРС-3). Однако в этих случаях значения IC_{50} варьировались до 100 мМ или не достигались из-за низкой изученной концентрации. В нашем случае соединения **1** и **2** значительно менее токсичны как для раковых, так и для здоровых клеток. Это наблюдение может быть связано с высокой стабильностью соединений, которая не приводит к образованию более токсичных продуктов.

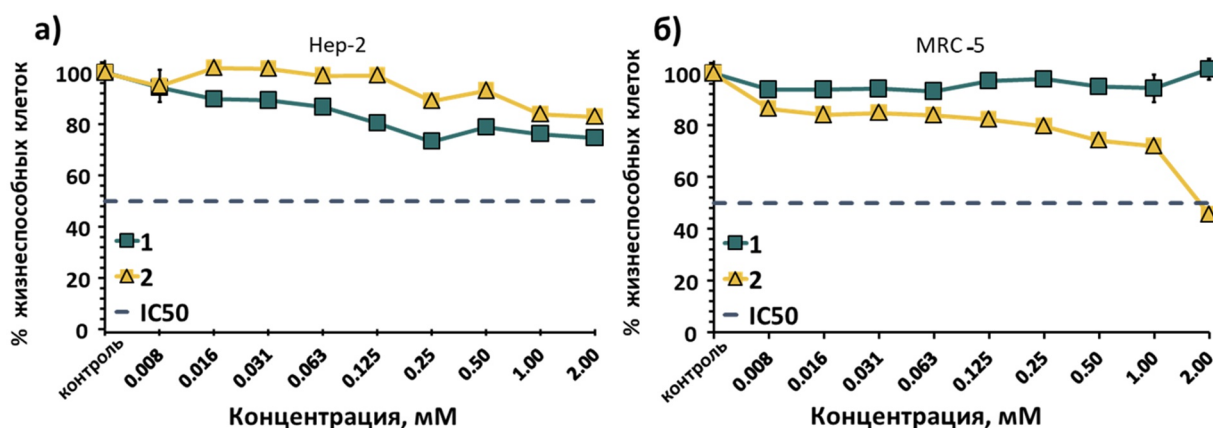


Рис. 23. Жизнеспособность клеток Hep-2 (а) и MRC-5 (б), инкубированных с соединениями **1** и **2**

Отсутствие токсичности позволило нам исследовать противовирусные свойства соединений. В качестве модельного вируса использовали штамм вируса гриппа А подтипа H5N1. Данный вирус может вызвать заболевание как у людей, так и у многих видов животных. Противовирусную активность оценивали по изменению жизнеспособности клеток MDCK (клетки почки собаки Madin-Darby) в присутствии вируса и ПОМа (рис. 24), т.е. противовирусный эффект определялся косвенно. В отсутствие вируса соединения **1** и **2** не проявляют какого-либо существенного цитостатического эффекта на клетки MDCK (рис. 24 а). При тестировании в присутствии вируса противовирусный эффект соединения **1** был обнаружен при концентрациях выше 62,5 мкМ, в то время как соединение **2** не проявило

никакого эффекта в тестируемом диапазоне концентраций (до 500 мкМ) (рис. 24 б). Рассчитанный IC_{50} для смеси соединения **1** и вируса равен 82,4 мкМ. Для сравнения, ПОМ $Cs_2K_4Na[SiW_9Nb_3O_{40}]$ (ПОМ93), который, как известно из литературы, обладает противовирусной активностью в отношении гриппа А H1N1, имел IC_{50} равную $7,4 \pm 1,1$ мкг/мл ($\approx 2,4$ мкМ, время инкубации составляло 48 часов) [145], что на порядок ниже, чем для соединения **1**. С другой стороны, ПОМ93 проявляет выраженную цитотоксичность в отношении клеток MDCK ($IC_{50} = 139,9$ мкМ), тогда как значение IC_{50} для исследованных соединений составляет > 500 мкМ. Тем не менее, исследуемые соединения не превосходят по противовирусным свойствам известные противовирусные препараты, такие как Занамивир, Осельтамивир и их производные, значения IC_{50} которых обычно ниже 10 мкМ [146]. В настоящее время точный механизм противовирусного действия ПОМов не известен. Однако можно предположить, что дальнейшие исследования таких соединений могут способствовать разработке нового класса противовирусных средств, которые найдут свое применение в биологии и медицине.

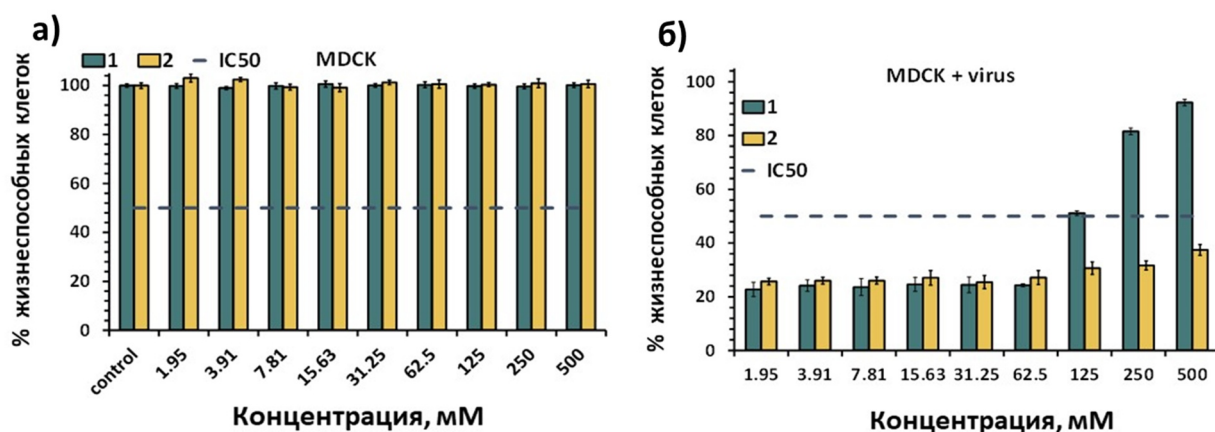


Рис. 24. Жизнеспособность клеток MDCK, инкубированных с соединением **1** или **2**, в отсутствие (а) или присутствии (б) вируса гриппа А, подтипа H5N1, определяемая МТТ-тестом

3.3. Замена катионов в соединениях $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu-L)_8]$

Полученные ранее аммонийные соли $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu-L)_8]$ растворимы только в воде, диметилсульфоксиде и N,N-диметилформамиде. Причем комплексы стабильны только в водных растворах при нейтральном (pH = 6) или щелочном pH (pH = 12) [138]. Однако, как отмечалось ранее, многие ПОМ схожего строения проявляют окислительно-восстановительные свойства, которые могут быть использованы в каталитических реакциях, в том числе в получении молекулярного водорода из воды. Первые эксперименты по исследованию свойств с помощью циклической вольтамперометрии для $(NH_4)_4[Mo_{12}O_{28}(\mu-L)_8]$ в водном растворе как при нейтральном (электролит NaCl), так и

щелочном pH (электролит NaOH) показали отсутствие каких-либо окислительно-восстановительных переходов во всем доступном для данного растворителя диапазоне потенциалов (от -1.0 до 1.0 В отн. Ag/AgCl) вне зависимости от концентрации соединений и скорости развертки. Для подтверждения влияния условий ЦВА эксперимента на поведение полученных соединений было предложено перейти в органический растворитель.

Для этого в первую очередь был проведено замещение катионов аммония на катионы тетрабутиламмония, чьи соли обычно обладают большей растворимостью в таких растворителях как ацетон, ацетонитрил и хлористый метилен. Добавление галогенидов тетрабутиламмония к водным растворам $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]$ не приводило к выпадению необходимого продукта независимо от соотношения реагентов, температуры и т.д. Более того, экстракция комплексов из водного раствора в хлористый метилен также не происходила. Подходящим методом для проведения замены катиона оказалось кипячение водных растворов комплексов с гидроксидом тетрабутиламмония, что приводило к частичному выпадению соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]$ ($\text{L} = \text{pz}$ (**4**) и 1,2,4-trz (**5**)), которые впоследствии были экстрагированы в хлористый метилен и выделены в чистом виде. В ходе данной реакции за счет щелочной среды Bu_4NOH и кипячения происходит частичное или полное удаление NH_4^+ из реакционной смеси (в виде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), что способствует образованию тетрабутиламмонийных солей. Сохранение структуры и состава анионной части комплексов было подтверждено набором физико-химических методов анализа, включая рентгеноструктурный анализ на монокристаллах, ^1H ЯМР спектроскопию и HR-ESI-MS.

3.3.1. Характеризация соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]$

Монокристаллы, пригодные для РСА, были получены при путем охлаждения водного раствора (реакционной смеси). Согласно данным РСА соединения $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_8] \cdot 11.875\text{H}_2\text{O}$ (**4**) и $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(1,2,4\text{-trz})_8] \cdot 12.75\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{trzH}$ (**5**) кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа $P 2_1/c$ ($Z = 4$). Независимая часть содержит один комплексный анион $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{12}(\mu\text{-O})_4(\mu_3\text{-O})_{12}(\mu\text{-L})_8]^{4-}$, четыре катиона тетрабутиламмония, а также сольватные молекулы воды (11.875 и 12.75 для **4** и **5** соответственно) и 1,2,4-триазола (0.5 для соединения **5**). Все атомы находятся в общих позициях. Сольватные молекулы воды или 1,2,4-триазола зачастую разупорядочены по нескольким позициям или имеют неполную заселенность позиции. Строение анионного комплекса не отличается от такового для ранее описанной аммонийной соли (Рис. 18). Расстояния Mo–Mo, Mo–O, Mo–N в соединениях **4** и **5** не сильно отличаются как при

сравнении между собой, так и в сравнении с аналогичными расстояниями в аммонийных солях $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]$. В структурах **4** и **5** кластерные анионы и катионы тетрабутиламмония плотно упакованы, и какие-либо значимые взаимодействия между ними отсутствуют. Сольватные молекулы воды располагаются в свободном пространстве между кластерными анионами и органическими катионами.

Состав соединений был также подтвержден с помощью ^1H ЯМР спектроскопии в CD_3CN (рис. 25). В спектрах обоих соединений присутствуют сигналы как мостиковых органических лигандов, так и катионов тетрабутиламмония, а соотношение их интегральных интенсивностей хорошо соотносится с составом комплексов.

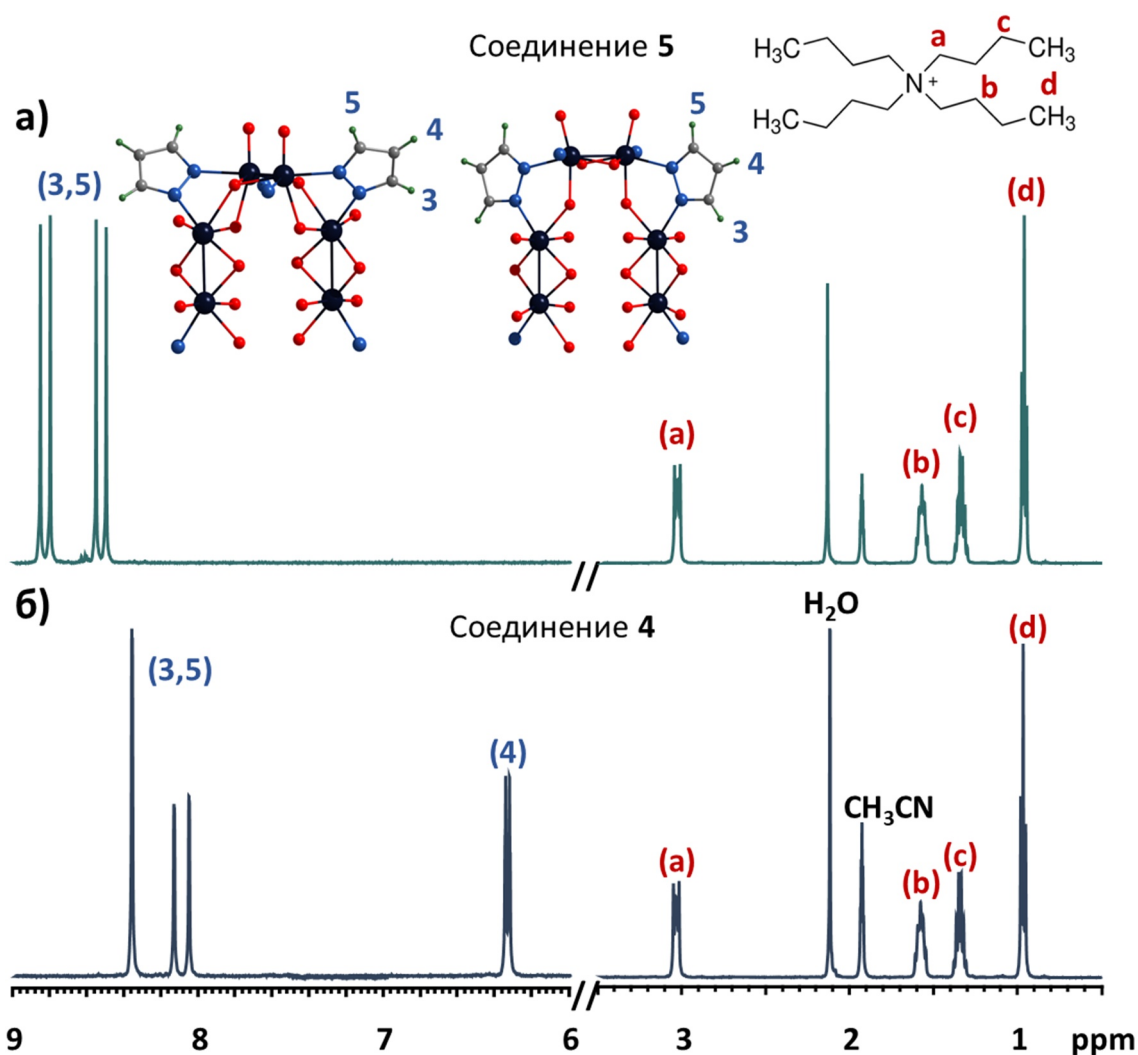


Рис. 25. ^1H ЯМР спектры соединений **4** (а) и **5** (б) в CD_3CN . Фрагменты кластерных анионов демонстрируют различное связывание биядерных кластеров

^1H ЯМР спектр соединения **4**, помимо типичных сигналов протонов тетрабутиламмония (3.06, 1.59, 1.35 и 0.97 м.д. в соотношении 32:32:32:48), содержит два близко-лежащих триплета (6.33 и 6.35 м.д.) и три дублета (8.06, 8.14 и 8.37 м.д.) с соотношением

интегральных интенсивностей равным 4:4:4:4:8. Триплеты относятся к протонам в четвертом положении пиразольного кольца, в то время как остальные сигналы относятся к протонам в третьем и пятом положениях. Сигналы протонов пиразолов также не эквивалентны, как для аммонийных солей и разделяются на две группы (6.33, 8.06 и 8.37 м.д. и 6.35, 8.14 и 8.37 м.д.). Исходя из предположения, что биядерные кластеры, имеющие меньше координированных пиразолатных лигандов, будут оказывать большее влияние (из-за большего количества оксо-лигандов) на смещение сигналов протонов близких к координированному атому азота, то сигналы на 8.06 и 8.14 м.д. могут быть отнесены к протонам в третьем положении кольца, а сигнал на 8.37 м.д. относится ко всем протонам в пятом положении кольца. В случае соединения **5** наблюдается схожая картина. Спектр соединения содержит четыре синглета (8.88, 8.83, 8.58 и 8.52 м.д.) с интегральной интенсивностью 4:4:4:4, которые относятся к протонам в третьем и пятом положении 1,2,4-триазола. Как и в случае соединения с пиразолом, два типа лигандов дают две группы сигналов (8.52 и 8.83 м.д. и 8.58 и 8.88 м.д.), а расположенные в более сильном поле сигналы (8.58 и 8.52 м.д.) можно отнести к сигналам протонов в третьем положении кольца.

Сохранение анионных комплексов в растворе было также подтверждено с помощью масс-спектрометрии (рис. 26). Оба спектра содержат пять самых интенсивных сигналов, которые относятся к формам с восьмью лигандами ($\{(\text{Bu}_4\text{N})\text{H}[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]\}^{2-}$ и $\{(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]\}^{2-}$), формам с семью лигандами ($\{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_7]\}^{3-}$ и $\{(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_7]\}^{2-}$) и окисленной форме ($\{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]\}^{3-}$), причем образование последних, как мы предполагаем, происходит в ходе ионизации, что часто наблюдается при исследовании комплексных соединений данным методом.

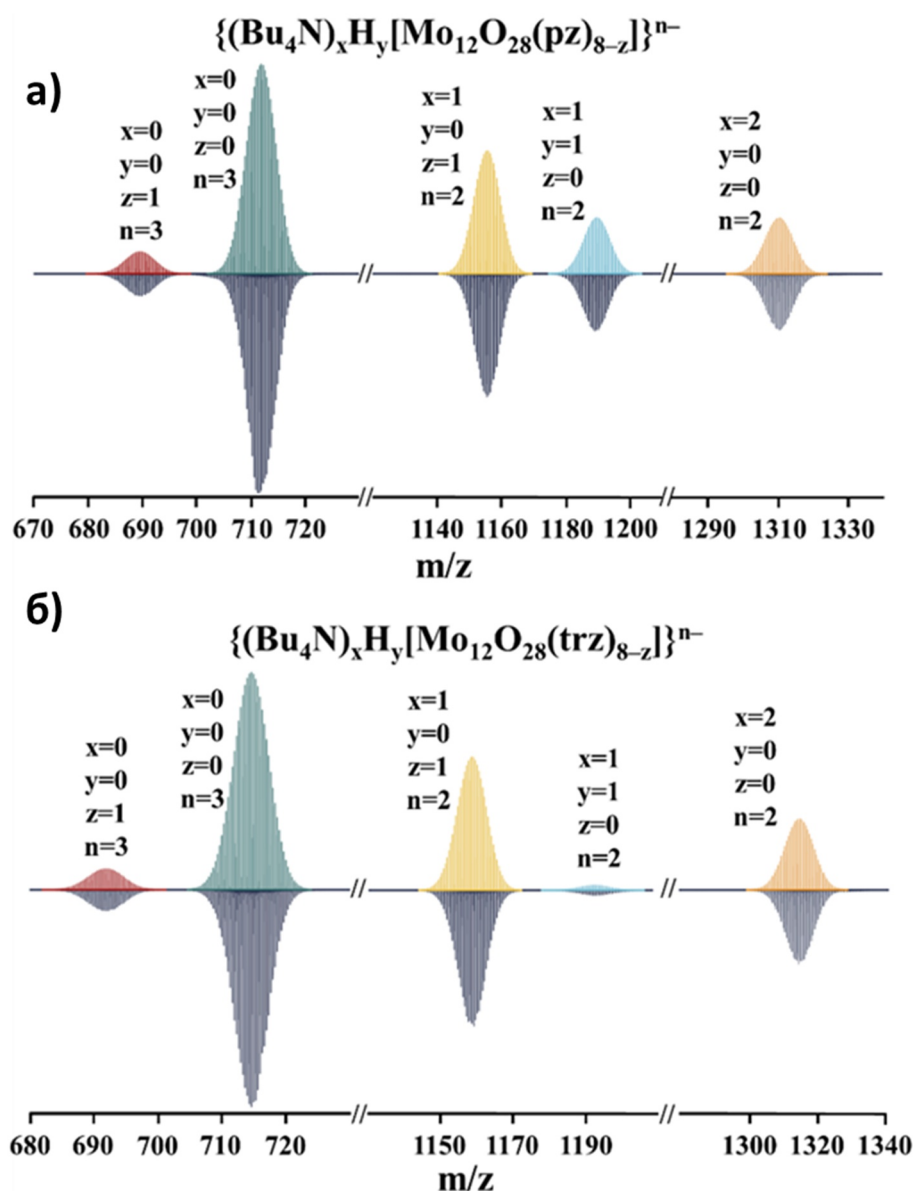


Рис. 26. Масс-спектры (темно-синие) соединений **4** (а) и **5** (б) в CH_3CN в сравнении с рассчитанными формами (цветные)

3.3.2. Окислительно-восстановительные свойства соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]$

Окислительно-восстановительные свойства соединений были изучены методом ЦВА в ацетонитриле (рис. 27, таблица 3). Оба комплекса демонстрируют обратимое окисление с $E_{1/2} = 0.26$ и 0.61 В относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/3,5\text{M KCl}$ для **4** и **5** соответственно. При более высоких потенциалах сразу после наблюдаемого окисления присутствует более интенсивное необратимое окисление, которое приводит к разрушению комплекса. В области отрицательных потенциалов (~ -1.0 В) присутствуют необратимые полосы восстановления, которые также приводят к разрушению комплексов. В литературе сообщается об окислении биядерных кластеров в положительной области потенциалов, которое обычно имеет необратимый характер и связано с окислением атомов Mo^{V} в Mo^{VI} , что сопровождается разрывом связи Mo-Mo [147-150]. В нашем случае, поскольку

биядерные кластеры прочно связаны между собой различными лигандами, окисление части атомов молибдена, по-видимому, не приводит к разрушению всей структуры.

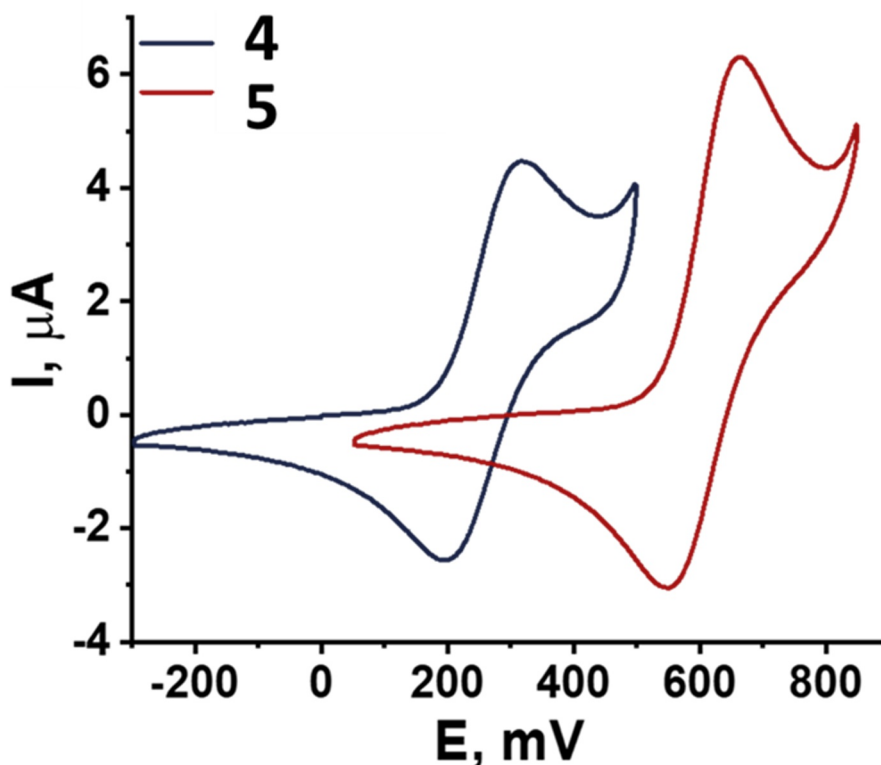


Рис. 27. ЦВА кривые соединений (4) и (5) в 0.1M растворе Bu_4NClO_4 в ацетонитриле. Электрод сравнения – $\text{Ag}/\text{AgCl}/3,5\text{M KCl}$, скорость развертки – 100 мВ/с. (Полная ЦВА в широком диапазоне - в приложение рис.48П)

Таблица 3.

Основные электрохимические потенциалы (Вольт относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/3,5\text{M KCl}$) для кластеров в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ацетонитриле

Комплекс	E_a	E_k	$E_{1/2}$
4	0.32	0.20	0.26
5	0.66	0.55	0.61

Для установления электронной структуры анионной части соединений 4 и 5 были проведены квантово-химические расчёты (рис. 28). В электронной структуре кластерных анионов наблюдается набор граничных орбиталей, состоящих в основном из d-орбиталей атомов Мо. Так, атомы молибдена, расположенные в стенках “бочки”, вносят основной вклад в высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО), а энергии составляют –4.690 и –4.979 эВ для 4 и 5 соответственно. ВЗМО–1, ВЗМО–2 и ВЗМО–3 также образованы орбиталями этих же атомов молибдена и как и ВЗМО, являются связывающими по

отношению к взаимодействиям Mo–Mo. С другой стороны, низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) образована орбиталями молибдена, располагающимися в вершине и основании “бочки” и носит разрыхляющий характер. Разница энергий для ВЗМО–НСМО составляет 1.751 эВ в случае **4** и 1.766 эВ в случае **5**. Таким образом, в окислении соединений участвуют биядерные кластеры расположенные на стенках “бочки”, а восстановление соединений приводит к разрушению биядерных кластеров.

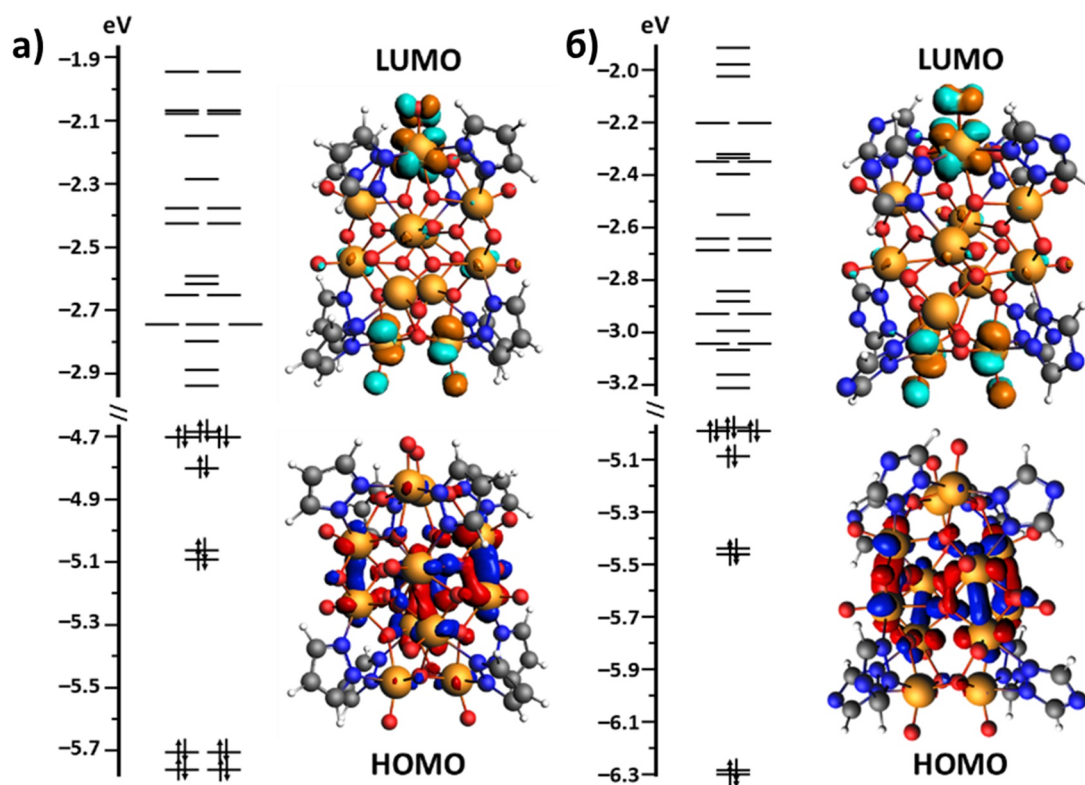


Рис. 28. Диаграмма энергетических уровней и граничные молекулярные орбитали для соединений с анионами $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_8]^{4-}$ (а) и $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(1,2,4\text{-trz})_8]^{4-}$ (б)

Таким образом, на данном этапе работы был успешно проведена замена катионов аммония на тетрабутиламмоний и получены соединения, растворимые в органических растворителях. Также были изучены окислительно-восстановительные свойства и электронная структура анионных кластерных соединений $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]^{4-}$. Полученные результаты послужат основой дальнейшего исследования подобных соединений и поиску их практического применения.

3.4. Получение и характеристика оксотиомолибдатов на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$

Полиоксотиометаллаты — особый подкласс полиоксометаллатов, характеризующийся частичным замещением атомов кислорода серой, которые представляют большой интерес

благодаря разнообразным структурным особенностям и многообещающим каталитическим свойствам [31].

В данной работе N-донорные гетероциклические соединения, пиразол (PzH) и 1,2,4-триазол (trzH), были выбраны в качестве органических лигандов для образования новых комплексов [141]. Исходными соединениями, выбранными в этой работе, были $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ и $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$. Несмотря на описанные в литературе способы получения этих комплексов, в данной диссертационной работе удалось оптимизировать его таким образом, что стало возможным получать эти комплексы с высокими выходами (например, 80% против литературных 20% для $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$) за короткое время (несколько часов вместо недель). Далее в работе было продемонстрировано взаимодействие этих соединений с пиразолом и триазолом в различных условиях. В ходе исследований было показано, что реакции в расплаве органического лиганда приводили к образованию либо $[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)]^{2-}$, либо двухъядерных кластеров $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{L}_2]^{2-}$ (L = PzH, trzH), в зависимости от типа лиганда и исходного оксопиомолибдата. Полученные соединения были проанализированы набором физико-химических методов анализа, включая РСА.

3.4.1. Получение и характеристика соединений 6 и 7

Как упоминалось выше, известны комплексы оксопиомолибдатов с органическими кислотами. Одним из представителей таких соединений является анионный циклический комплекс $[[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-} (\{ \text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2 \}_4(\mu\text{-OH})_8(\mu_8\text{-C}_2\text{O}_4))]^{2-}$ (рис. 29), который состоит из четырех фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$. Фрагменты соединены мостиковыми гидроксолигандами, а оксалатный анион расположен в полости. Хотя комплекс известен с 2000 года, методы синтеза, описанные в литературе [23, 24], имеют ряд трудностей и ограничений. Оба подхода предполагают самоконденсацию биъядерных кластеров $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ (образующихся при растворении $\text{K}_{2-x}(\text{Me}_4\text{N})_x[\text{I}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5]$ в HCl) путем добавления щавелевой кислоты и доведения pH раствора до 4-5 раствором NaOH. Продукты реакции выделяли из раствора путем длительной кристаллизации (около одной недели). В первой работе [23] о выходе не сообщалось, в то время как в более поздней работе выход продукта достигал 20% [24].

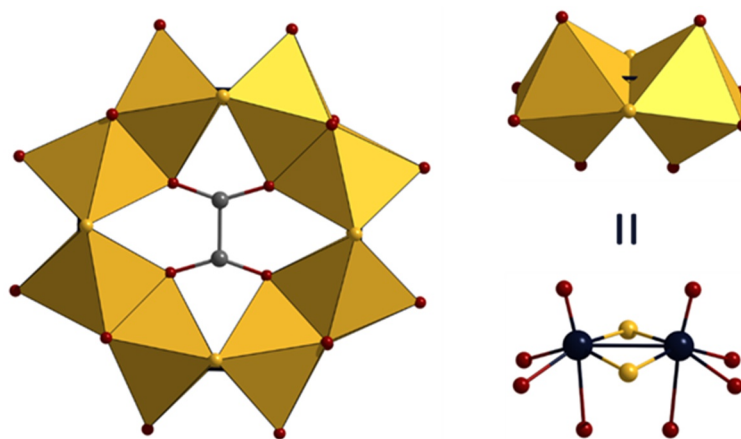


Рис. 29. Структура кластерного аниона $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$. Цветовой код: Мо – темно-синий, S – желтый, О – красный, С – серый, $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ – желтые октаэдры, соединенные ребрами

В данной работе был оптимизирован метод синтеза анионного комплекса $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ с целью изучения его реакций с азотистыми гетероциклами. В качестве исходного соединения также был выбран $\text{K}_{2-x}(\text{Me}_4\text{N})_x[\text{I}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5]$, который растворяли в 0,8 М водном растворе щавелевой кислоты ($\text{pH} \approx 1$), т.е. реакцию проводили без использования соляной кислоты. Медленное доведение pH раствора до 7 с использованием 1 М раствора гидроксида калия приводит к осаждению кристаллического продукта $\text{K}(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**6**) (рис. 29) с выходом 80%, фазовая чистота которого была подтверждена методом РФА (рис. 30П), а также комплексом физико-химических методов. В результате было сокращено время получения соединения с одной недели до одного часа, а также значительно увеличен выход целевого продукта (с 20%, приведенного в литературе). Использование гидроксида калия вместо гидроксида натрия ускоряет осаждение соединения и позволяет избежать длительной кристаллизации. Кроме того, в ходе оптимизации метода синтеза также были проведены реакции, аналогичные опубликованным (с использованием HCl), с последующей регулировкой pH раствора с использованием KOH. В этом случае выход продукта реакции (осажденного комплекса) был значительно ниже, а дифрактограмма порошка не соответствовала целевому соединению. Мы полагаем, что использование HCl может приводить к образованию побочных продуктов с хлоридом в качестве лиганда или препятствовать конденсации кластеров, в результате чего образуется смесь различных продуктов. Таким образом, использование только щавелевой кислоты как в качестве лиганда, так и в качестве источника кислоты позволяет получать необходимый продукт с высокими выходами.

Выдерживая реакционную смесь при $\text{pH} \approx 7$ (до выпадения продукта в осадок) и температуре 5°C в течение нескольких дней, были получены кристаллы соединения **6**,

пригодные для рентгеноструктурного анализа. Структура соединения аналогична структуре, опубликованной в статье [24]. Сравнение параметров элементарной ячейки для соединения, измеренных при 296 К [24] и 150 К, выявляет незначительные изменения при охлаждении. Размеры элементарной ячейки показывают усадку менее чем на 1%, а объем практически постоянный в исследуемом диапазоне температур. В структуре кластерные анионы $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ связаны с катионами калия через контакты $\text{K}\cdots\text{O}$ с участием оксолигандов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ (расстояния 2,87-3,09 Å), образуя бесконечные слои (рис. 31П). Слои плотно уложены (рис. 32П), а свободное пространство между ними заполнено катионами тетраметиламмония и сольватными молекулами воды.

Соединение **6** растворимо в полярных растворителях, включая воду, ДМФА и ДМСО. Медленная диффузия паров ацетона в раствор ДМФА соединения **6** приводит к кристаллизации соли $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 5.45\text{DMF} \cdot 2.55\text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**6a**). ЭДА полученного кристалла подтвердил отсутствие калия. В структуре кластерные анионы значительно удалены друг от друга, окружены катионами тетраметиламмония и сольватными молекулами ДМФА, ацетона и воды (рис. 33П) и соединены друг с другом обширной сетью водородных связей. Сохранение структуры циклического кластера косвенно подтверждает его стабильность в органических растворах.

Добавление раствора гидроксида калия к реакционной смеси $(\text{K}_{2-x}(\text{Me}_4\text{N})_x[\text{I}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5])$ в 0,8 М водного раствора щавелевой кислоты) приводило к изменению цвета с красного на оранжевый только при pH, близком к 7. Поэтому было решено попробовать получить другие продукты при более низком значении pH. В литературе упоминается последовательная конденсация кластерных комплексов с повышением pH: от хелатной координации оксалатного аниона к биядерному кластеру при pH = 1, через биядерные кластеры, соединенные мостиковым оксалатным лигандом при pH = 2-4, к образованию циклического аниона $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ [23].

Выдерживание реакционной смеси при pH = 5 при 5°C в течение нескольких дней привело к образованию крупных красных кристаллов соединения $\text{K}_6[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**7**) (выход $\approx 50\%$), пригодных для РСА. В соединении **7** два $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ фрагмента соединены оксалатным лигандом $([(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2)_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2-})$ (рис. 30).

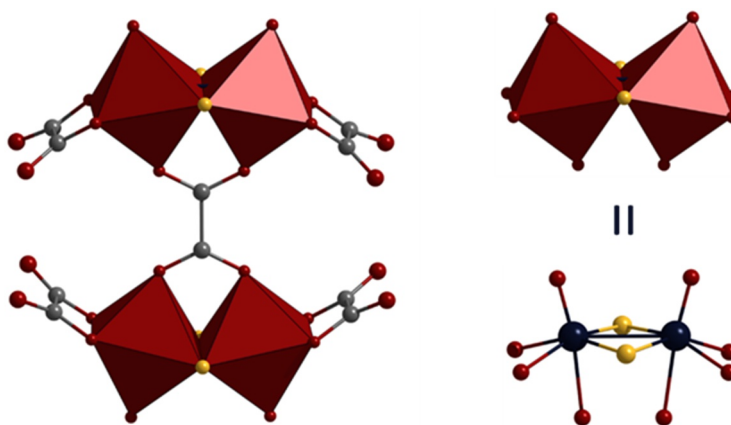


Рис. 30. Структура кластерного аниона $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{Q}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$. Цветовой код: Mo – темно-синий, S – желтый, O – красный, C – серый, $\text{Mo}_2\text{O}_8\text{S}_2$ – красные октаэдр, соединенные ребрами

В литературе также упоминается синтез аналогичных комплексов $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{Q}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$ (Q = O, S) [7-10, 65], один из которых имеет тот же анионный фрагмент $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$, что и в **7**, а катионом является 1,3-пропилдиаммоний [24]. К сожалению, большинство этих работ недоступны, что затрудняет сравнение синтетических подходов и выходов соединений. Тем не менее, метод, продемонстрированный в этой работе, позволяет выделять такой продукт с хорошим выходом. Соединение **7** было охарактеризовано набором физико-химических методов анализа. Дифрактограмма порошка хорошо согласуется с теоретической (рис. 34П).

Согласно РСА, в структуре **7** кластерные анионы $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$ соединены в бесконечные слои (рис. 35П) посредством связи $\text{K} \cdots \text{O}$. Связь осуществляется между катионами калия и атомами кислорода оксалатных лигандов или оксолигандов фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ (расстояния 2,72-2,86 Å). Слои соединены друг с другом другими катионами калия через дополнительные контакты $\text{K} \cdots \text{O}$ (расстояния 2,88-3,07 Å). Молекулы сольватной воды либо расположены в свободном пространстве между слоями, либо дополняют координационную сферу катионов калия. Длины связей Mo-Mo, Mo=O, Mo-μ-S, Mo-O соответствуют литературным значениям для $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ и суммированы в таблице 3П [24]. Сравнение расстояний с другими анионами $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$ (Q = O, S) показывает, что замещение мостиковых S-лигандов на кислород приводит к сокращению длины связи Mo-Mo с 2,824 до 2,666 Å, и наоборот, связь Mo-Oμ-ox, связанная с фрагментами молибдена, соединенными оксалатными мостиками, удлиняется с 2,303 до 2,368 Å. Для других связей не наблюдается последовательной тенденции. В соединениях **6** и **7** связи Mo-Mo и Mo-μ-S сопоставимы. Однако связи Mo-Oμ-ox в циклическом соединении **6** немного длиннее, а именно 2,457–2,504 против 2,308–2,320 Å в **7** из-за адаптации к циклической структуре.

Для дальнейших этапов этой работы (взаимодействие с органическими лигандами при высоких температурах) было важно изучить стабильность полученных комплексов при различных температурах. Кривые ТГА и ДТГ были получены в атмосфере аргона со скоростью нагрева 10°C/мин (рис. 26П-27П). В целом, процесс термического разложения этих соединений протекает в три этапа: 1) удаление сольватных молекул при температуре до 130°C; 2) разложение оксалатных лигандов при температуре ниже 350°C; 3) разложение фрагментов кластера $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ до 800°C. Таким образом, на первой стадии оба соединения теряют все молекулы воды-растворителя с потерей массы 7,5% и 11,7% для **6** и **7** соответственно, что хорошо согласуется с теоретическими значениями (7,8% и 11,5%). Разложение катионов тетраметиламмония, перекрывающееся с разложением оксалатного лиганда, усложняет анализ кривых ТГА и ДТГ для **6** в области 200-400°C. С другой стороны, кластер $\text{K}_6[\text{Mo}_4\text{O}_{14}\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]$ стабилен до 300°C с последующим разложением оксалатных лигандов до 350°C. Затем, в случае обоих комплексов, происходит медленное разложение биядерных фрагментов при температуре до 800 °C.

3.4.2. Реакционная способность **6** и **7** в реакциях с пиразолом и 1,2,4-триазолом

Как упоминалось выше, в литературе в основном описывается взаимодействие биядерных кластеров с карбоновыми кислотами, аминокислотами и производными ЭДТА. Также было опубликовано несколько работ по координации N-донорных гетероциклов [29, 151]. Несмотря на различные исходные соединения, используемые для синтеза кластерных соединений с органическими лигандами, основным методом синтеза является растворный метод (водный раствор или органический растворитель). В этой работе в качестве органических лигандов были выбраны азотистые гетероциклы, а именно пиразол и 1,2,4-триазол, которые могут действовать, как терминальные лиганды. Либо, благодаря своим кислотно-основным свойствам и наличию двух атомов азота в соседних положениях, как мостиковые лиганды.

Сначала было изучено взаимодействие **6** и **7** с пиразолом и триазолом в водном растворе путем добавления органических лигандов как во время синтеза исходных комплексов, так и путем проведения прямой реакции. При этом варьировалось соотношение реагентов, температура и время реакции. Кристаллизация продуктов реакции из водных растворов приводила к образованию либо кристаллов исходных соединений, либо аморфных продуктов неизвестного состава. В одном из случаев, после добавления пиразола во время синтеза **6**, образовался новый комплекс $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**8**) (рис. 36П), кристаллы которого, подходящие для РСА, были получены из маточного раствора (дифрактограмма полученного соединения хорошо согласуется с теоретической, рис. 37П).

В этом случае пиразол не действует как лиганд, но образует катион пиразолия в кислых условиях. Вещество кристаллизуется с биядерным кластерным анионом, ранее описанным в литературе в солях с катионами цезия и натрия [29, 53].

Поскольку координация пиразола и триазола не была достигнута, мы перешли к другим условиям для реакции **6** и **7** с органическими соединениями, а именно к реакциям в расплаве органического лиганда при высоких температурах.

Было показано, что в результате взаимодействия **6** с пиразолом при 140°C в запаянной стеклянной ампуле (с последующим медленным охлаждением в течение 24 часов), образуются монокристаллы соединения $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)] \cdot 2\text{pzH}$ (**9a**). Соединение **9** кристаллизуется в ромбической пространственной группе *P* nma ($a = 33,804 \text{ \AA}$, $b = 13,109 \text{ \AA}$, $c = 12,744 \text{ \AA}$, $V = 5674,9 \text{ \AA}^3$). Структура полученного вещества представляет собой три звена $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, соединенных в кольцо шестью мостиковыми пиразолатными лигандами, и молибдат-аниона $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$, выступающего в качестве гостевого “лиганда” $([(\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2)_3(\mu\text{-pz})_6(\mu_6\text{-MoO}_4)]^{2-})$ (рис. 31 а, б).

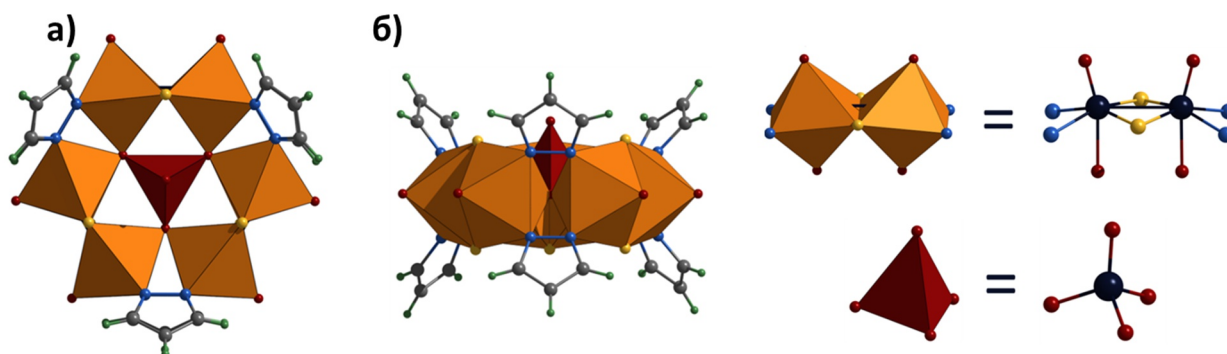


Рис. 31. Структура кластерного аниона $[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4)]^{2-}$ в двух проекциях (а и б) и составных элементов. Цветовой код: Мо – темно-синий, О – красный, S – желтый, С – серый, Н – зеленый, $\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ – оранжевые октаэдры, соединенные ребрами, $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4$ – красный тетраэдр

Анион молибдата, по-видимому, образуется при частичном разрушении исходного комплекса и его окислении кислородом воздуха. В литературе в основном встречаются примеры связывания биядерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ мостиковыми гидроксо-лигандами [8, 13, 14, 152]. Также сообщалось о связывании кластеров $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ с помощью метилата, фосфата, сульфата и других анионов [7, 15, 16, 153]. Внутренняя полость циклических соединений на основе биядерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) может содержать анионы фосфата [11, 153] или металлата [152] в дополнение к карбоновым кислотам, описанным выше. Таким образом, несмотря на некоторые аналогичные примеры самосборки биядерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, соединение **9** является первым примером

циклического оксотиомолибдата, в котором биядерные кластеры связаны мостиковыми органическими лигандами. С другой стороны, в реакциях с триазолом нам не удалось выделить отдельные продукты или закристаллизовать новые соединения. Вероятно, в этих условиях могут образовываться аналогичные циклические соединения, но на данный момент подтверждения нет.

В структуре соединения **9**, в дополнение к анионному комплексу $[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4)]^{2-}$, присутствуют два катиона тетраметиламмония и две со кристаллизационные молекулы пиразола. В комплексном анионе фрагмент Mo-O молибдат-аниона разупорядочен по двум положениям (занятость положений 0,3 и 0,7) из-за поворота вершины тетраэдра MoO_4 вниз или вверх относительно циклической молекулы. Кластерные анионы плотно упакованы в структуре и взаимодействуют только с соседними катионами тетраметиламмония (слабые водородные связи $\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}-\text{N}$). При анализе расстояний в комплексе наиболее существенное различие с литературными данными наблюдается в увеличении длины связи Mo-Mo (2,850-2,875 против 2,804-2,819 в **6**) в биядерных кластерах (таблица ПЗ). Длина связи Mo-N (2,188-2,204) короче, чем у координированных N-донорных лигандов, но типична для координированных мостиковых пиразолатных лигандов (таблица ПЗ). Тетраэдр MoO_4 внутри кольца искажен: расстояния Mo-O в плоскости кольца значительно больше, чем расстояния Mo-O перпендикулярно кольцу (1,809-1,831 и 1,648-1,696 соответственно).

При повышении температуры оказалось, что если проводить реакцию ниже 120°C , то медленное охлаждение реакционной смеси не приводит к получению кристаллических продуктов. С другой стороны, изменение времени (от 3 до 48 часов) реакции при 140°C привело к образованию других кристаллов, анализ которых с помощью РСА выявил присутствие того же аниона $[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4)]^{2-}$ (обозначается как **(9б)**, фаза: $P 2 a = 16,620 \text{ \AA}$, $b = 15,345 \text{ \AA}$, $c = 21,731 \text{ \AA}$, $\beta = 98,992^\circ$, $V = 5473,8 \text{ \AA}^3$) и как **(9в)** фаза: $P 2_1 n a = 21,916 \text{ \AA}$, $b = 20,062 \text{ \AA}$, $c = 22,491 \text{ \AA}$, $\beta = 91,257^\circ$, $V = 9886,2 \text{ \AA}^3$). Однако качество кристаллов было недостаточным для определения катионов и точного сольватного состава. Рентгенофазовый анализ реакционных смесей показал, что рефлексы, принадлежащие фазам **9б** и **9в**, начинают появляться после 3 часов нагревания (рис. 32). Через 9 часов отчетливо видны рефлексы, относящиеся к фазе **9а**. Через 48 часов была обнаружена смесь рефлексов двух фаз **9а** и **9б**. Вероятно, что присутствие смеси продуктов обусловлено наличием разных катионов, поскольку исходное соединение **6** имеет смешанный катионный состав ($\text{K}_x(\text{NMe}_4)_{2-x}$), а также различным сольватным составом образующейся фазы $\text{K}_x(\text{NMe}_4)_{2-x}[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4)] \cdot (\text{сольват})$.

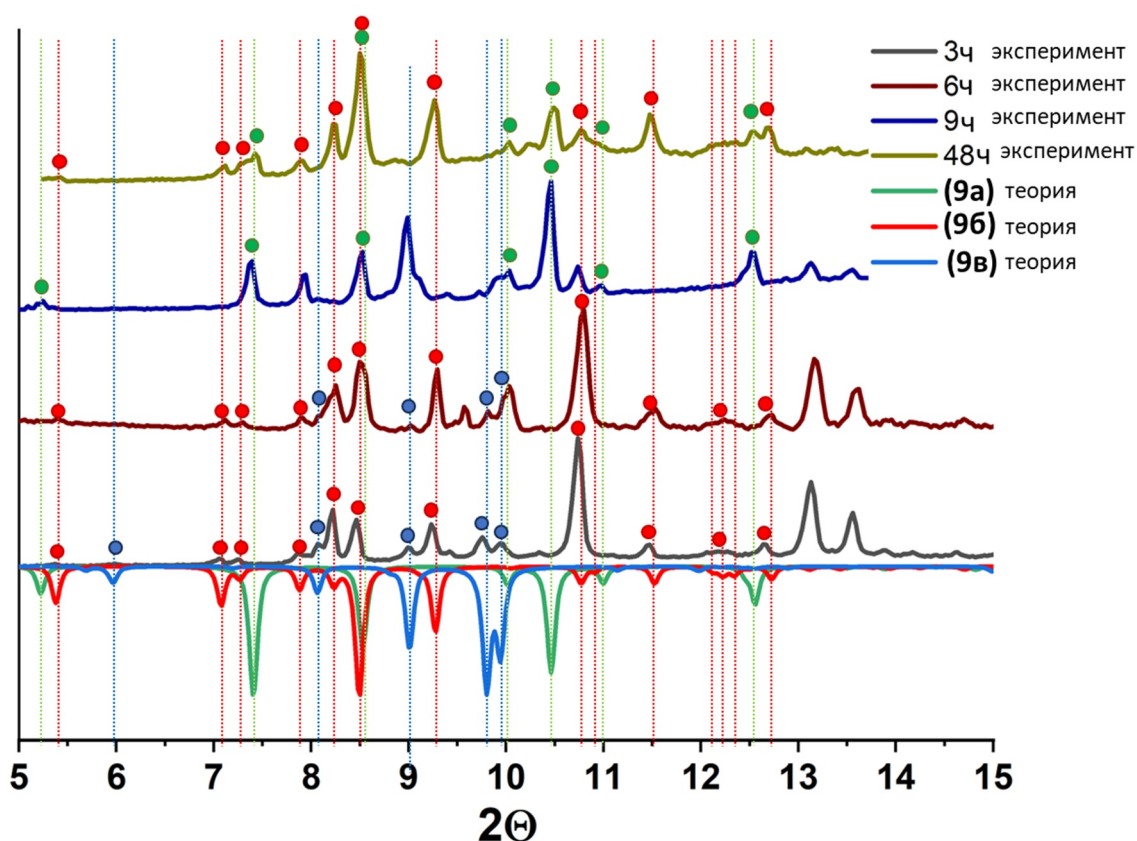


Рис. 32. Дифрактограмма соединений $K_x(NMe_4)_{2-x}[Mo_6O_6S_6(pz)_6(Mo^{VI}O_4)]$ в сравнении с теоретической для различных фаз, наблюдаемых в реакционной смеси

Несмотря на оптимизированные условия получения кристаллического продукта, нам не удалось выделить соединение **9** в виде одной фазы. Вещество нерастворимо в воде и во многих органических растворителях, за исключением ДМСО и ДМФА. Поэтому соединение было охарактеризовано с помощью 1H ЯМР спектроскопии в ДМСО- d_6 . На рисунке 33 видно, что в дополнение к сигналам сольватированных молекул пиразола (6,24 и 7,58 для сигналов протонов в 4 и 3 или 5 положениях кольца), спектр содержит группу сигналов координированных пиразольных лигандов: два дублета при 8,36 и 8,27 м.д., два триплета при 6,60 и 6,59 м.д. с интегральным соотношением интенсивности 6:6:3:3, а также другие сигналы меньшей интенсивности (интегральная интенсивность в 6 раз меньше основных сигналов). Таким образом, при координации пиразолатных лигандов наблюдается сдвиг в сторону слабого поля всех сигналов протонов лиганда, и сигналы протонов в положениях 3 и 5 имеют более сильный сдвиг, поскольку они находятся ближе к координационным центрам. Из-за присутствия молибдат-аниона в центре циклической молекулы сигналы протонов лигандов на противоположных сторонах плоскости кольца становятся неэквивалентными, что выражается в двух дублетах и триплетах. Сигналы меньшей интенсивности могут быть вызваны наличием примесей комплексов различной нуклеарности или комплексов, в которых отсутствует молибдат-анион.

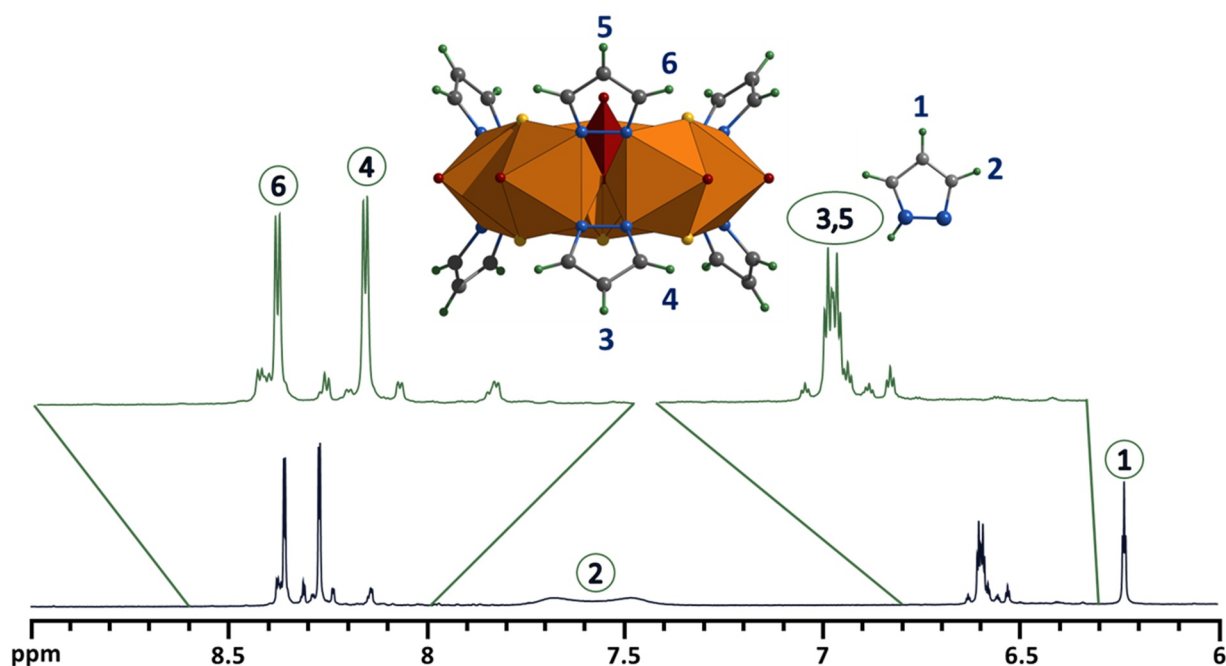


Рис. 33. ^1H ЯМР смеси продуктов, содержащих соединение **9** в DMSO-d_6

В свою очередь, реакция соединения **7**, в структуре которого присутствует анион $[\text{Mo}_4\text{O}_{14}\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$, с расплавом пиразола или триазола приводит к образованию кристаллов биядерных кластерных комплексов $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{pzH})_2] \cdot 0.5\text{pzH} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ (**10**) и $\text{K}_{1.5}\text{H}_{0.5}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{trzH})_2] \cdot 2\text{trzH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**). Реакция протекает с высоким выходом около 70% в течение 6 часов при температуре 140°C . Более длительное нагревание реакционной смеси или более высокие температуры приводят к разложению кластерных комплексов с образованием черных или коричневых аморфных соединений неизвестного состава. Избыток органического лиганда и побочные продукты удаляли повторной промывкой кристаллов **10** и **11** смесью этанола и воды. Согласно данным РФА, дифрактограммы кристаллических соединений хорошо согласуются с теоретическими, полученными по данным РСА (рис. 38П, 39П).

В ходе реакции мостиковый оксалатный лиганд в **7** замещается двумя органическими лигандами (триазол координирован атомом азота в четвертом положении) с образованием аниона $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\}(\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2\text{L}_2]^{2-}$ (рис. 34). В дополнение к кластерному аниону структуры **10** и **11** содержат катионы калия, сольватные молекулы воды и пиразол/триазол. В соединении **11** было обнаружено только 1,5 катиона калия на кластерный анион, а оставшийся заряд, как мы предполагаем, компенсируется протоном, который может быть локализован на сольватных молекулах воды и триазола.

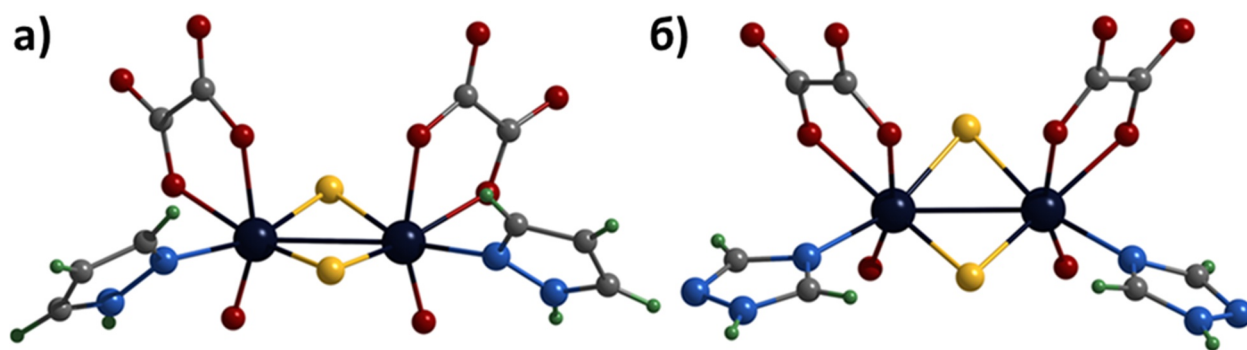


Рис. 34. Структура кластерных анионов $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{S})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{L}_2]^{2-}$ ($\text{L} = \text{pzH}$ (а), 1,2,4- trzH (б)).

Цветовой код: Mo – темно-синий, S – желтый, O – красный, C – серый, H – зеленый

Структура соединения **10** содержит три кристаллографически независимых кластерных аниона. Первый анион образует бесконечные цепочки вдоль оси за счет водородных связей $\text{N}\cdots\text{O}$ (расстояния $\text{N}\cdots\text{O}$ 2,765-2,807 Å) между пиразольным и оксалатным лигандами (рис. 40П). Второй анион образует бесконечные слои вдоль плоскости ab за счет контактов $\text{K}\cdots\text{O}$ между катионами калия и оксалатными лигандами (расстояния 2,714-2,850 Å) (рис. 41П). Третий анион также связан с этим слоем катионами калия (расстояния $\text{K}\cdots\text{O}$ 2,692- 2,853 Å) (рис. 42П). Эти катионы калия также связывают слои и цепочки контактами $\text{K}\cdots\text{O}$ (расстояния 2,731-2,814 Å) (рис. 43П, 44П), образуя плотно упакованную сложную структуру. Сольватные молекулы воды или пиразола дополняют координационные сферы калия. В ходе реакции образуется син-изомер $\text{K}_2[\text{syn-Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{pzH})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2]$ (анти- и син-изомеры различаются расположением терминальных оксо-лигандов с двойной связью [44]).

В структуре соединения **11** два кластерных аниона связаны контактами между катионами калия и кислородом оксалатных лигандов (расстояния $\text{K}\cdots\text{O}$ 2,746-3,083 Å) (рис. 45П). Также катион калия взаимодействует с сольватными молекулами триазола (расстояния $\text{K}\cdots\text{N}$ 2,731-2,956 Å) и воды (расстояния $\text{K}\cdots\text{O}$ 3,071 Å). Такие фрагменты соединены друг с другом в бесконечные цепочки вдоль оси, а также водородными связями между молекулами сольватной воды и оксалатными лигандами соседнего фрагмента (расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ 2,770 Å), плюс π - π стэкинг-взаимодействиями (расстояния между центрами 3,701 Å) между сольватной молекулой триазола (рис. 46П). Цепи связаны водородными связями $\text{N}\cdots\text{O}$ (расстояния $\text{N}\cdots\text{O}$ 2,709 Å) между координированными триазольными лигандами и оксалатными лигандами соседней цепи (рис. 47П).

Спектры ^1H ЯМР соединений **10** и **11**, полученные как в D_2O , так и в DMSO-d_6 , демонстрируют исключительно сигналы от протонов органического лиганда. Характерно, что химические сдвиги этих сигналов практически не отличаются от таковых для

свободного лиганда. И наблюдается та же симметричная картина сигналов, что подтверждается, в частности, эквивалентностью протонов в 3- и 5-положениях пиразольного кольца. На основании этих данных мы предполагаем, что в растворе происходит диссоциация комплексов. Это явление, вероятно, стало причиной невозможности их получения при использовании методов синтеза в растворе.

Таким образом, структура исходного соединения влияет на структуру образующихся соединений: сохранение циклической структуры или образование биядерных кластеров. Однако, полученное в данной части работы соединение $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{\text{V}}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4)]$ не было выделено в чистом виде, а комплексы $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{L}_2]$ не стабильны в растворе. Поэтому дальнейшие исследования их окислительно-восстановительных свойств не проводились.

3.4.3. Реакционная способность 8 в реакциях с пиразолом

Ранее мы показали, что азолы (например, пиразол) могут выступать в роли органических лигандов, способных координироваться как терминально, так и мостиково. Кроме того, структура исходного кластерного комплекса существенно влияет на продукт реакции с азолами.

В частности, взаимодействие $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$ с pzH приводит к образованию кластера $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, тогда как реакция циклического $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ с pzH даёт циклический продукт $[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)]^{2-}$.

Продолжая эти исследования, мы изучили взаимодействие кластеров $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ с пиразолом в расплаве лиганда, используя в качестве исходного соединения $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (**8**). Полученная серия новых комплексных соединений на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ -кластеров демонстрирует структурное разнообразие и гибкость данной системы (рис. 35) [142].

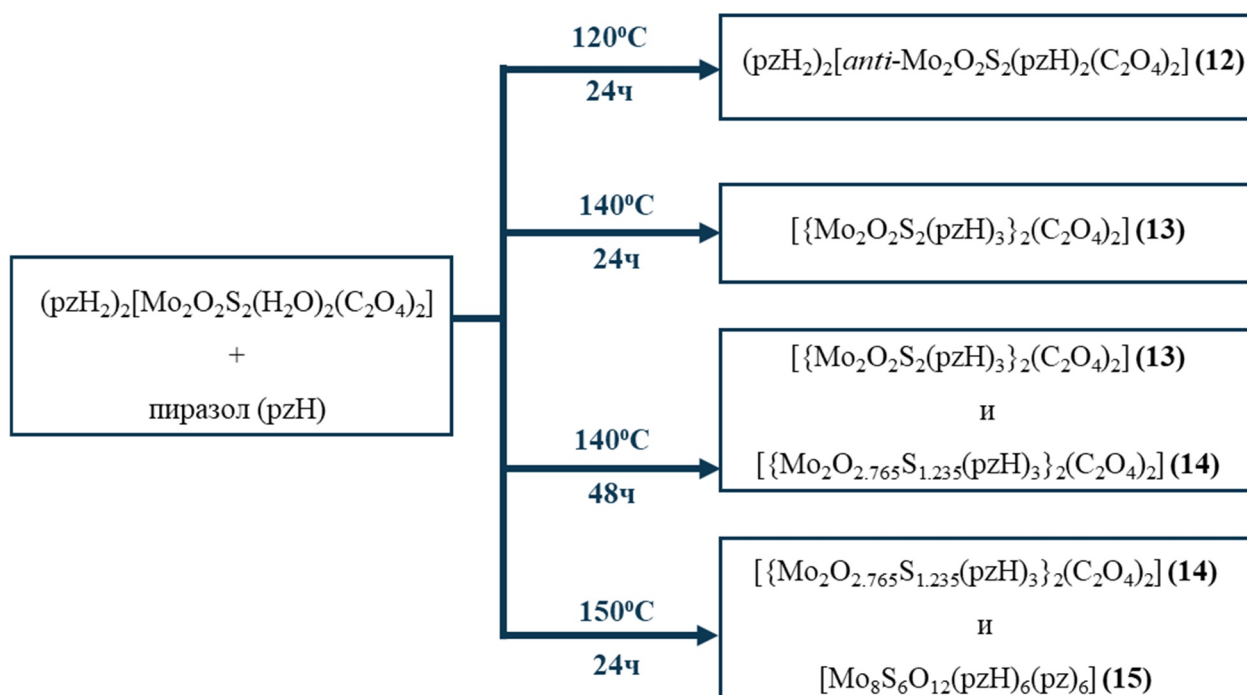


Рис. 35. Схематическое изображение превращения соединений в данной главе

Нами были изучены продукты реакции $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2]$ с pzH в запаянных ампулах при температуре $120\text{--}150^\circ\text{C}$ в течение 24–48 часов. В этом исходном соединении катионом является только пиразолиевый катион, что, как и ожидалось, исключает возможность образования смеси продуктов с различным катионным составом, что наблюдалось при взаимодействии $\text{K}(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]$ с pzH [141]. Таким образом, реакция $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ с pzH при 120°C в течение 24 часов привела к образованию соединения $(\text{pzH}_2)_2[\text{anti-Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{pzH})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{pzH}$ (или $(\text{pzH}_2)_2[\text{anti-Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{pzH}$, (**12**)) (рис. 36 а). В ходе реакции аква-лиганды были заменены на пиразол, однако образуется анти-изомер (анти- и син-изомеры различаются расположением терминальных оксо-лигандов с двойной связью [44]), который отличается от ранее полученного син-изомера $\text{K}_2[\text{syn-Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{pzH})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2]$ (рис. 36 б) [141]. Кристаллы, полученные при медленном охлаждении реакционной смеси, пригодны для монокристаллического рентгеноструктурного анализа. Дифрактограмма кристаллического порошка хорошо совпадает с теоретической (рис. 49П), что подтверждает фазовую чистоту **12**, а элементный анализ подтверждает состав полученного соединения.

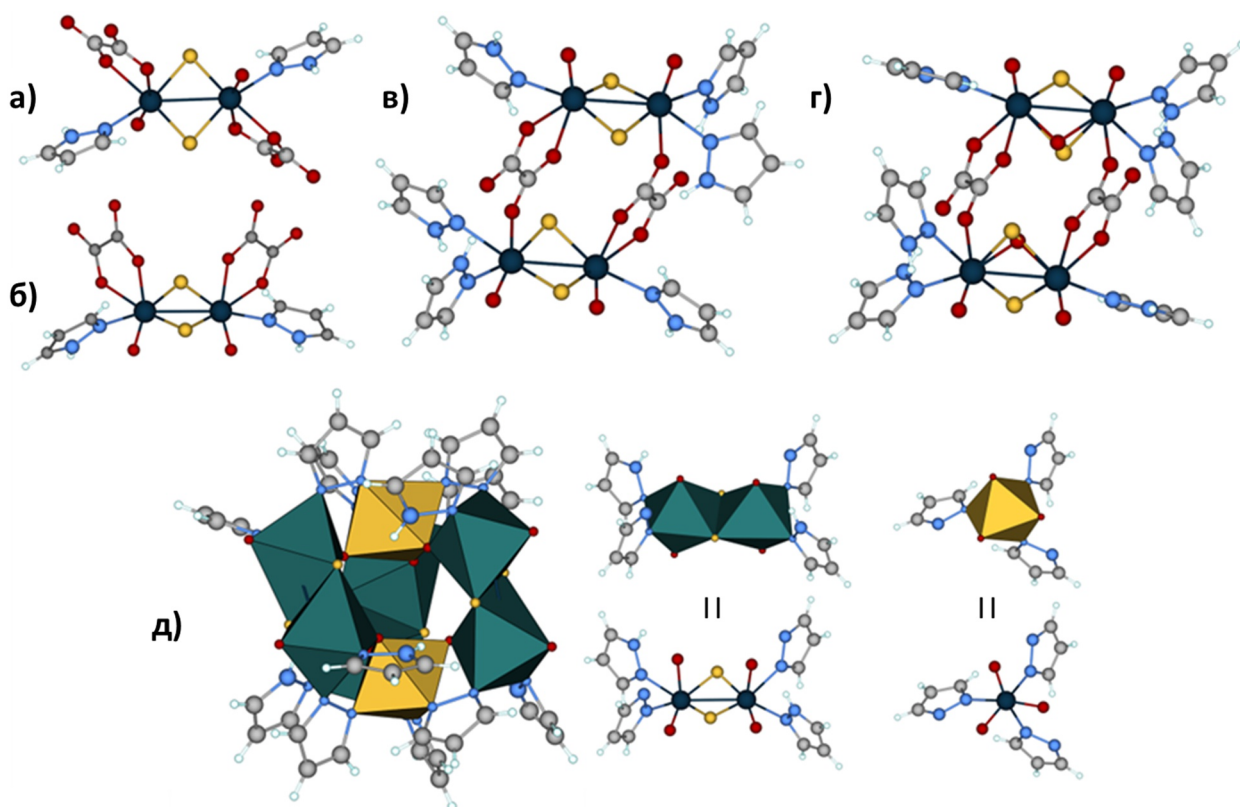


Рис. 36. Структура полученных ранее и описанных в данной главе кластерных комплексов: $[\text{anti-Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (а), $[\text{syn-Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (б), $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (в), $[\{\text{Mo}_2\text{O}_{2.765}\text{S}_{1.235}(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (г) и $[\text{Mo}_8\text{S}_6\text{O}_{12}(\text{pzH})_6(\text{pz})_6]$ (д). Цветовой код: Мо - синий, S - желтый, О - красный, С - серый, N - светло-голубой, Н - белый

При увеличении температуры реакции до 140 °С и проведении нагревания в течение 24 часов происходит более сложная реорганизация системы, что приводит к образованию димерного соединения $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{pzH})_3\}_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{pzH}$ (или $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{pzH}$, **(13)**). Это соединение состоит из двух биядерных кластеров, которые координированы тремя пиразольными лигандами и соединены двумя мостиковыми оксалатными лигандами (рис. 36 в). Ближайшими примерами аналогичного связывания биядерных кластеров являются $\text{Cs}_4[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}_2(\text{tart})_2]$ (tart = тартрат) и $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}_2\text{L}_2]$ (где L — различные бис-тиосемикарбазоновые лиганды). Однако в обоих случаях координационная сфера кластеров $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ представлена только линкерными лигандами. С другой стороны, оксалатный лиганд в качестве линкера для двух и более кластеров также встречается в литературе в соединениях $\text{K}(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]$ и $\text{K}_6[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]$. Согласно данным рентгенофазового анализа кристаллического порошка, дифрактограмма в основном содержит рефлексы фазы **13** с незначительной примесью, которая может соответствовать фазам комплекса с другим сольватным молекулярным составом (рис. 50П). Тем не менее, элементный анализ подтвердил состав

соединения **13**. Полученные соединения **12** и **13** нерастворимы в большинстве органических растворителей, а также в воде при разных pH раствора.

При проведении синтеза при температуре 140 °C в течение 48 часов происходит дальнейшая трансформация системы. Основным продуктом реакции (выход ~ 46 %) является новая фаза соединения **13**, а именно $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кроме кристаллов этого соединения, также были получены крупные кристаллы нового соединения (выход ~ 17 %), а именно $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_{0.765}(\mu\text{-S})_{1.235}(\text{pzH})_3\}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{pzH}$ (или $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2.765\text{S}_{1.235}(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{pzH}$, (**14**)) (рис. 36 г). Соединение **14** представляет собой сокристаллизат двух комплексов, структура которых аналогична соединению **13**, а именно $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_{0.765}[\{\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_{0.235}$. Это указывает на то, что реакция сопровождается заменой $\mu\text{-S}$ лигандов на $\mu\text{-O}$, что ранее наблюдалось в литературе в ряде синтезов, проведенных в водных растворах. Кристаллы соединения **14** можно вручную отделить от соединения **13**, и оба продукта могут быть выделены в чистом виде, что было подтверждено методом РФА (рис. 50-51П) и элементным анализом.

При дальнейшем увеличении температуры синтеза до 150 °C в течение 24 часов происходит образование коричнево-черных порошков с небольшим количеством кристаллов **14** и нового соединения $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_2\}_3(\mu_6\text{-(MoO}_3(\text{pz})_3)_2)] \cdot 0.6\text{pzH}$ (или $[\text{Mo}_8\text{S}_6\text{O}_{12}(\text{pzH})_6(\text{pz})_6] \cdot 0.6\text{pzH}$, **15**) (рис. 36 д). Это соединение представляет собой новую организацию биядерных кластеров $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, а именно гибридный полиоксометаллический кластер. Эти кластеры координированы двумя лигандами pzH и связаны через два фрагмента $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3(\text{pz})_3$, причем каждый фрагмент соединен с каждым биядерным кластером через один мостиковый O-лиганд и один мостиковый pz-лиганд. Подобная организация была ранее описана в литературе для кластеров $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$, а именно $[\text{Mo}_8\text{O}_{18}(\text{pzH})_6(\text{pz})_6]$, который был получен с низкими выходами при взаимодействии металлического Mo с pzH или $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ с pzH [19]. Таким образом, при длительном выдерживании реакционной смеси при 150 °C биядерные кластеры распадаются. Это может происходить либо путем замены $\mu\text{-S}$ лигандов на $\mu\text{-O}$, либо путем полного окисления комплексов, в результате чего образуется Mo^{VI} , который связывает оставшиеся биядерные кластеры. При этом вышеупомянутые процессы могут протекать как одновременно, так и последовательно. Поскольку такие условия реакции в основном приводят к разрушению кластерных комплексов, выделить соединение **15** в чистом виде не удалось.

Соединение **12** кристаллизуется в триклинной пространственной группе *P* 1. Анионный кластер имеет характерную для данного класса соединений структуру, где два атома

молибдена (V) связаны одинарной связью и двумя мостиковыми сульфидными лигандами, при этом каждый атом координирован кислородом ($\text{Mo}=\text{O}$), образуя структурную единицу $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$. Поскольку оксо-лиганды расположены на противоположных сторонах, данный комплекс является анти-изомером. Кроме того, каждый атом молибдена координирован оксалатным лигандом и пиразолом. Все основные межатомные расстояния в этом анионе хорошо согласуются с литературными данными для кластерных соединений [141, 154, 155]. Кластерные анионы в кристаллической структуре формируют бесконечные цепочки за счет водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (расстояние $\text{N}\cdots\text{O}$ 2,77 Å) между пиразолом и оксалатными лигандами соседних кластеров (рис. 37). Оксалатные лиганды также образуют водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ с катионом пиразолия и сольватированным пиразолом (расстояния $\text{N}\cdots\text{O}$ 2,78-2,89 и 2,78 Å соответственно), которые также связаны водородными связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ (расстояние $\text{N}\cdots\text{N}$ 2,75 Å) (рис. 53П). Цепи соединений $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ водородными связями между оксалатными лигандами, не участвующими в связи с сольватированным пиразолом, и другим катионом пиразолия (расстояния $\text{N}\cdots\text{O}$ 2,74-2,90 Å) (рис. 54П). Образовавшиеся бесконечные слои плотно упакованы, а какие-либо значимые взаимодействия между ними отсутствуют.

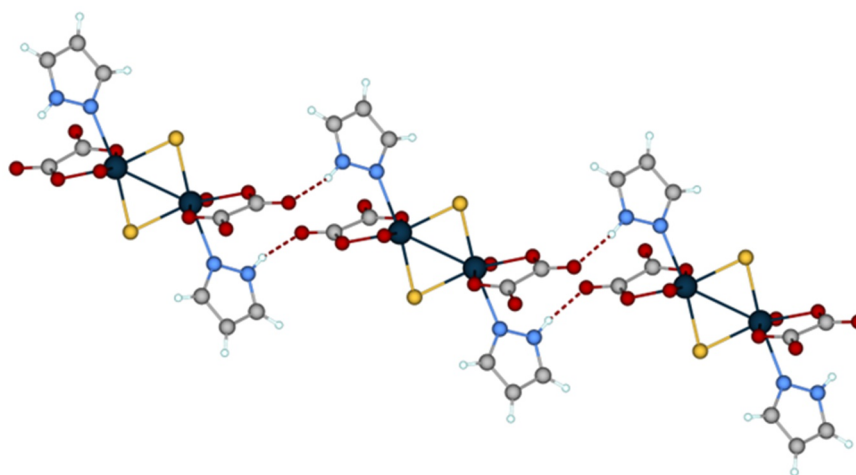


Рис. 37. Упаковка кластерных анионов в кристаллической структуре **12**, указывающая на бесконечные цепи. Цветовой код: Mo - синий, S - желтый, O - красный, C - серый, N - светло-голубой, H - белый, водородная связь $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ - пунктирный красный

Соединение $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{pzH}$ (**13**) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P 2_1/c$. Структура биядерных кластеров в димере является типичной, и все основные межатомные расстояния хорошо согласуются с литературными данными [24, 155]. В нейтральном комплексе наблюдаются внутримолекулярные водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (расстояния $\text{N}\cdots\text{O}$ 2,80-2,91 Å) между мостиковыми оксалатными лигандами и pzH (рис. 38). Комплексы формируют цепочки благодаря

водородным связям N-H---O (расстояния N---O 2.83-2.92 Å) между оксалатными лигандами и pzH соседних кластеров (рис. 38). Эти цепи взаимодействуют за счет водородных связей N-H---O (расстояния N---O 2.83-2.92 Å) между оксо-лигандами и pzH соседних цепей (рис. 55П). Лиганд pzH, который не участвует ни в одном из вышеупомянутых взаимодействий, образует водородные связи N-H---N (расстояние N---N 2.91 Å) с сольватированным pzH (рис. 56П). Образующиеся бесконечные слои плотно упакованы.

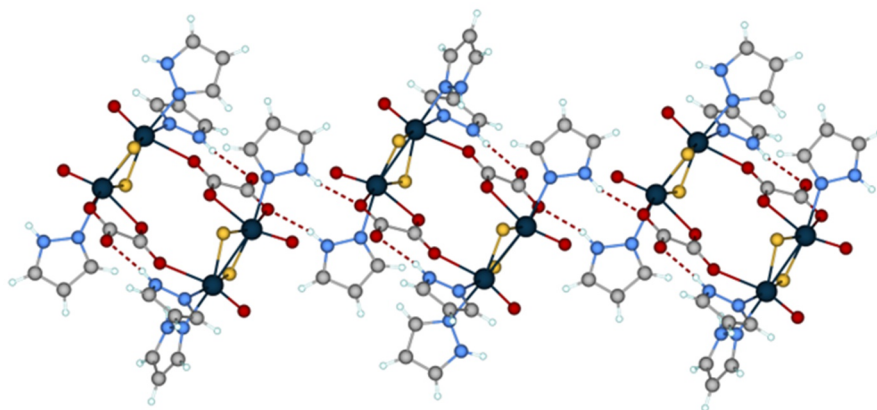


Рис. 38. Упаковка комплексов в кристаллической структуре (**13**), демонстрирующая бесконечные цепи и внутримолекулярную водородную связь. Цветовой код: Mo - синий, S - желтый, O - красный, C - серый, N - светло-синий, H - белый, N-H---O водородная связь - красный пунктир

Соединение $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**13a**) кристаллизуется в триклинной пространственной группе *P*-1. Структура нейтрального комплекса, включая внутримолекулярные связи (расстояния N---O 2,92 Å) и упаковку кластеров в цепочки (расстояния N---O 2,77 Å), аналогична наблюдаемой в **13**. Упаковка цепей в слои осуществляется за счет водородных связей N-H---O и O-H---O через молекулы воды-сольвата: Mo-pzH---OH₂---O₂C-CO₂-Mo (расстояния N---O - 2,69 Å; O---O - 2,86 Å) (рис. 39). Взаимодействия между слоями отсутствуют.

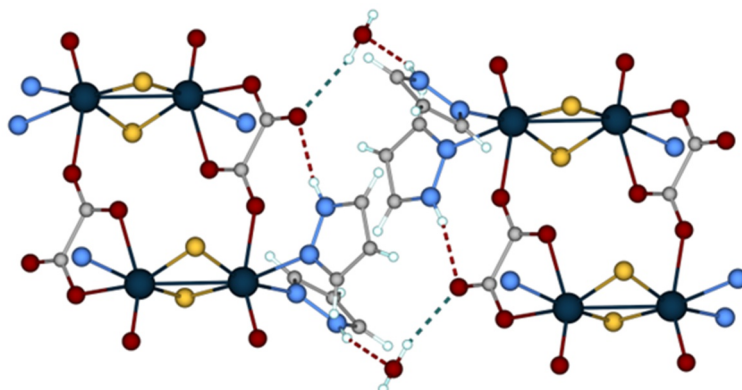


Рис. 39. Упаковка комплексов в кристаллической структуре **13a**, демонстрирующая внутримолекулярную водородную связь и межцепную связь. Цветовой код: Mo - синий, S - желтый, O - красный, C - серый, N - светло-голубой, H - белый, N-H---O водородная связь -

пунктир красный, O-H---O водородная связь - пунктир зеленый. Некоторые лиганды pzH опущены для наглядности

Соединение $[\{\text{Mo}_2\text{O}_{2.765}\text{S}_{1.235}(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{pzH}$ (**14**) кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P-1$. Структура нейтрального кластерного комплекса **14** схожа со структурой **13**, за исключением того, что в каждом кластере одна из позиций мостикового лиганда занята O- и S-лигандом с заселенностью позиций 0.765 и 0.235 соответственно. Этот факт влияет на разупорядоченность в двух позициях одного из координационных pzH-лигандов (по двум позициям), а также сольватных молекул pzH в кристаллической решётке с аналогичными коэффициентами заполнения. Внутримолекулярная водородная связь также присутствует в структуре (расстояния N---O 2,83 Å) (рис. 6). Упаковка комплексов в цепи происходит аналогичным образом (расстояния N---O 2,76 Å), но в связывании участвует кислород лиганда C_2O_4 , который также участвует во внутримолекулярной водородной связи (рис. 40). Упаковка цепей в слои осуществляется через сети N-H---O и N-H---N водородных связей с участием молекул сольвата pzH: Mo-pzH---pzHsolv---μ-O-Mo (расстояния N---N 2,83-3,13 Å; N---O 2,72 Å) (рис. 57П).

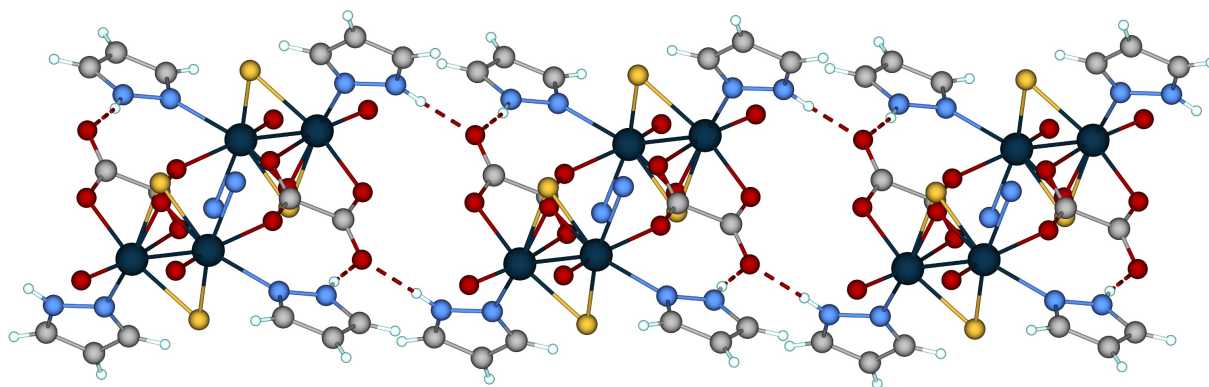


Рис. 40. Упаковка комплексов в кристаллической структуре **14**, демонстрирующая бесконечные цепи и внутримолекулярную водородную связь. Цветовой код: Mo - синий, S - желтый, O - красный, C - серый, N - светло-синий, H - белый, N-H---O водородная связь - красный пунктир

Соединение $[\text{Mo}_8\text{S}_6\text{O}_{12}(\text{pzH})_6(\text{pz})_6] \cdot 0.6\text{pzH}$ (**15**) кристаллизуется в тригональной пространственной группе $R-3c$. Основные межатомные расстояния хорошо согласуются с данными из литературы [19, 141, 155, 156]. В структуре наблюдаются внутримолекулярные водородные связи N-H---S (расстояния N---S 3.29 Å) между пиразольными лигандами биядерных кластеров и μ-S лигандами (рис. 41). Нейтральные комплексы упакованы в трехмерную структуру благодаря водородным связям C-H---O=Mo (расстояния C---O 3.08 Å) между пиразольными лигандами и O-лигандами соседних комплексов (рис. 58П). В свободных пространствах между комплексами наблюдается электронная плотность,

которую можно описать разупорядоченными молекулами пиразола. Однако эти молекулы pzH не моделировались, а неупорядоченная плотность была учтена с помощью расчетов алгоритма, реализованных в программе Olex2 [157]. В полости элементарной ячейки обнаружено 234 электрона, занимающих объем 1392 Å³. Эти значения согласуются с присутствием приблизительно 0.6 молекулы pzH на элементарную ячейку.

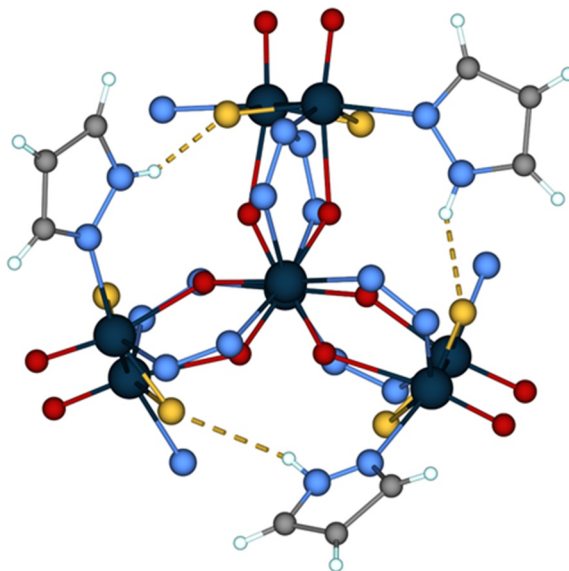


Рис. 41. Внутримолекулярные водородные связи в кристаллической структуре **(15)**. Цветовой код: Mo - синий, S - желтый, O - красный, C - серый, N - светло-голубой, H - белый, N-H---S водородная связь - желтый пунктир. Некоторые лиганды pzH и pz опущены для наглядности

Таким образом, данное исследование показывает, что при повышении температуры и/или времени синтеза в реакции происходит последовательная трансформация кластера $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$. Этот процесс начинается с замещения аква-лигандов в $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ на пиразол, что приводит к образованию $(\text{pzH}_2)_2[\text{anti-Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Далее формируется димер $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, в котором кластеры соединены через мостиковые оксалатные лиганды. В результате частичного распада кластерного комплекса в процессе синтеза образуются продукты $[\{\text{Mo}_2\text{O}_{2.765}\text{S}_{1.235}(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ и $[\text{Mo}_8\text{S}_6\text{O}_{12}(\text{pzH})_6(\text{pz})_6]$. Разрушение кластера может привести либо к образованию форм с частичным замещением внутренних $\mu\text{-S}$ лигандов на $\mu\text{-O}$ и к сокристаллизации этого димера с $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, как в случае $[\{\text{Mo}_2\text{O}_{2.765}\text{S}_{1.235}(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, либо к полному распаду кластера с образованием Mo^{VI} , который связывает $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ -кластер в сложную гибридную полисоматическую кластерную структуру $[\text{Mo}_8\text{S}_6\text{O}_{12}(\text{pzH})_6(\text{pz})_6]$. Полученные результаты демонстрируют структурное разнообразие бинадерных кластерных комплексов и могут послужить основой для дальнейшего развития химии оксотиомолибдатов.

3.5. Заключение

В данной работе проведено комплексное исследование синтеза, структуры и свойств координационных соединений на основе биядерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) с азольными лигандами. Основное внимание уделено изучению влияния структуры исходных кластеров и условий синтеза на состав и свойства конечных продуктов. Разработаны эффективные методы синтеза полиоксомолибдатов с "бочкообразной" структурой $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \mu\text{-pz}, \mu\text{-1,2,3-trz}, \mu\text{-1,2,4-trz}$) с выходами до 90%, где шесть биядерных фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\}^{2+}$ связаны мостиковыми оксо- и азолатными лигандами. Установлено, что структура исходного кластера определяет тип образующегося продукта: взаимодействие $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$ с пиразолом приводит к образованию биядерного комплекса $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, тогда как циклический $[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ образует гибридный кластер $[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)]^{2-}$ с включением молибдат-аниона.

Исследовано влияние температуры (120-150°C) и времени реакции (24-48 ч) на трансформацию кластеров, включая замещение аква-лигандов на пиразол с образованием $(\text{pzH})_2[\text{anti-Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, формирование димеров $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, частичное замещение $\mu\text{-S}$ на $\mu\text{-O}$ с получением $[\{\text{Mo}_2\text{O}_{2.765}\text{S}_{1.235}(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ и полный распад кластеров с образованием гибридного полиоксометаллатного комплекса $[\text{Mo}_8\text{S}_6\text{O}_{12}(\text{pzH})_6(\text{pz})_6]$. Показано, что соединения $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ устойчивы при нейтральном и щелочном pH, но разрушаются в кислой среде, тогда как комплексы на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ нестабильны в водном растворе. Проведен успешный метатезис катионов ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Bu}_4\text{N}^+$), позволивший получить растворимые в органических растворителях формы $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$, проявляющие обратимое окисление в ЦВА ($E_{1/2} = 0.26\text{-}0.61 \text{ В}$).

Биологические исследования выявили низкую цитотоксичность комплексов $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_8]$ и $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(1,2,4\text{-trz})_8]$ для здоровых (MRC-5) и раковых (Hep-2) клеток ($\text{IC}_{50} > 2 \text{ мМ}$) и умеренную противовирусную активность против вируса гриппа А (H5N1) для $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_8]$ ($\text{IC}_{50} = 82.4 \text{ мкМ}$). Полученные результаты демонстрируют перспективность использования исследованных кластерных систем в катализе окислительно-восстановительных реакций, разработке новых противовирусных агентов и создании гибридных функциональных материалов. Работа вносит значительный вклад в координационную химию молибдена и открывает новые возможности для направленного дизайна соединений с заданными свойствами, что определяет

перспективные направления дальнейших исследований, включая изучение каталитических свойств, модификацию лигандов для повышения биологической активности и разработку методов модификации носителей комплексными соединениями.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза комплексных соединений на основе биядерного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}$) и лигандов азольного ряда (пиразол (pzH), 1,2,3-триазол (1,2,3-trzH) и 1,2,4-триазол (1,2,4-trzH)). Получено и охарактеризовано 14 новых комплексных соединений, 7 из которых являются полиоксометаллатами.
2. Изучена стабильность соединений $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \text{pz}, 1,2,3\text{-trz}$ или $1,2,4\text{-trz}$) в водных растворах при различных pH. Соединения $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \text{pz}, 1,2,4\text{-trz}$) стабильны в нейтральном pH, что позволило изучить их биологические свойства (цитотоксичность и противовирусную активность). Показано, что комплексы обладают низкой токсичностью на культурах здоровых (MRC-5) и раковых (Hep-2) клеток. Также показано, соединение с пиразолом проявляет противовирусную активность против вируса гриппа А подтипа H5N1 при концентрациях выше 62,5 мкМ.
3. Получены растворимые в органических растворителях полиоксометаллаты $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ ($\text{L} = \text{pz}, 1,2,4\text{-trz}$) путем замены катионов аммония в $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$ на катионы тетрабутиламмония. Для полученных соединений изучены окислительно-восстановительные свойства и показано обратимое окисление при потенциале $E_{1/2} = 0.26$ и 0.61 , для $\text{L} = \text{pz}, 1,2,4\text{-trz}$ соответственно.
4. Разработаны новые методы синтеза циклического полиоксотиометаллата $\text{K}(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mo}_8\text{O}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]$ и оксотиомолибдата $\text{K}_6[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]$, в котором два биядерных кластера соединены мостиковой связью. Получено новое соединение $\text{K}_x(\text{NMe}_4)_{2-x}[\text{Mo}^{\text{V}}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4)]$. Показано, что тетраядерный кластерный анион $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$ превращается в биядерный кластер $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{L}_2]^{2-}$ ($\text{L} = \text{pzH}, 1,2,4\text{-trzH}$), при проведении реакции в расплаве pzH или 1,2,4-trzH.
5. Установлено, что повышение температуры реакции взаимодействия $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ с пиразолом приводит к последовательной трансформации кластера. При 120 °C образуется анти-изомер $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. При 140 °C – димерные комплексы $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ и $[\{\text{Mo}_2\text{O}_{2.765}\text{S}_{1.235}(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. При 150 °C – гибридный кластер $[\text{Mo}_8\text{S}_6\text{O}_{12}(\text{pzH})_6(\text{pz})_6]$, содержащий фрагменты Mo^{VI} .

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Воротниковой Наталье Андреевне за помощь в работе над материалом кандидатской диссертации и всему коллективу лаборатории Биоактивных неорганических соединений ИНХ СО РАН. Автор благодарен Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по характеристике кластерных комплексов, коллегам из ИНХ СО РАН: к.х.н. Троицкой Ирине Баязитовне и к.х.н. Зубаревой Анне Петровне за проведение CHNS анализа, к.х.н. Куратъевой Наталье Владимировне за проведение рентгеноструктурного анализа. Автор благодарен к.б.н. Позмоговой Татьяне Николаевне (ИНХ СО РАН), к.б.н. Соломатиной Марии Владимировне и Ноховой Алине Рифкатовне (НИИ Вирусологии ФИЦ ФТМ) за проведение биологических исследований, к.х.н. Ельцову Илье Владимировичу (НГУ) за запись спектров ЯМР и обсуждение результатов и к.ф.-м.н. Яньшолу Вадиму Владимировичу (МТЦ СО РАН) за проведение масс-спектрометрических экспериментов. Отдельная благодарность выражается к.х.н. Иванову Антону Андреевичу, к.х.н. Евтушок Дарье Владимировне и к.х.н. Воротникову Юрию Андреевичу за помощь в постановке задач и помощь на отдельных этапах работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Celik F., Unver Y., Barut B., Ozel A., Sancak K., Synthesis, Characterization and Biological Activities of New Symmetric Bis-1,2,3-Triazoles with Click Chemistry // *Med. Chem.* - 2018. - V. 14. No. 3. - P. 230-241
- [2] Naim M. J., Alam O., Nawaz F., Alam M. J., Alam P., Current Status of Pyrazole and its Biological Activities // *J. Pharm. Bioallied. Sci.* - 2016. - V. 8. No. 1. - P. 2-17
- [3] Fuior A., Hijazi A., Garbuz O., Bulimaga V., Zosim L., Cebotari D., Haouas M., Toderaş I., Gulea A., Floquet S., Screening of Biological Properties of $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_2\text{S}_2$ - and $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4$ -based Coordination Complexes: Investigation of Antibacterial, Antifungal, Antioxidative and Antitumoral Activities Versus Growing of *Spirulina Platensis* Biomass // *J. Inorg. Biochem.* - 2022. - V. 226. No. - P. 111627
- [4] Spivack B., Dori Z., Crystal and Molecular Structure of di- μ -sulphido-bis[(L-histidinato)oxomolybdenum(V)] Sesquihydrate // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1975. - V. No. 11. - P. 1077-1080
- [5] Wu J.-F., Li D.-M., Cui L.-F., Zhuang C.-F., Song S.-N., Wang T.-G., Xu J.-Q., Jia H.-Q., Hu N.-H., Two Novel Molybdenum Complexes Containing $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ Fragment: Synthesis, Crystal Structures and Catalytic Studies // *Appl. Organomet. Chem.* - 2007. - V. 21. No. 12. - P. 1033-1040
- [6] Xing Y.-H., Xu J.-Q., Li D.-M., Sun H.-R., Bu W.-M., Ye L., Yang G.-D., Fan Y.-G., Syntheses and Structure of a Molybdenum Cystemato Complex with Sulphur Bridges, $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{Cys})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ // *Synth. React. Inorg. Met.* - 1998. - V. 28. No. 9. - P. 1493-1503
- [7] Yoshida R., Ogasahara S., Akashi H., Shibahara T., Crystal Ctructural Diversity of Sulfur-bridged Cysteinato Dimolybdenum(V) Complexes: The Influence of Counter Metal Cations // *Inorg. Chim. Acta* - 2012. - V. 383. No. - P. 157-163
- [8] Duval S., Floquet S., Simonnet-Jégat C., Marrot J., Biboum R. N., Keita B., Nadjo L., Haouas M., Taulelle F., Cadot E., Capture of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$ Cluster within a $\{\text{Mo}_{18}\}$ Macrocyclic Yielding a Supramolecular Assembly Stabilized by a Dynamic H-Bond Network // *J. Am. Chem. Soc.* - 2010. - V. 132. No. 6. - P. 2069-2077
- [9] Kojima A., Ooi S., Sasaki Y., Suzuki K. Z., Saito K., Kuroya H., X-Ray Structures of di- μ -oxo, μ -oxo- μ -thio-, and di- μ -thio- μ -((R)-propylenediaminetetraacetato)-bis (oxomolybdate (V)) Ions // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 1981. - V. 54. No. 8. - P. 2457-2465
- [10] Spivack B., Dori Z., Crystal and Molecular Structure of Dicaesium μ -(ethylenediaminetetraacetato)-di- μ -sulphido-bis[oxomolybdate(V)] Dihydrate // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1973. - V. No. 11. - P. 1173-1177
- [11] Cebotari D., Calancea S., Marrot J., Guillot R., Falaise C., Guérineau V., Touboul D., Haouas M., Gulea A., Floquet S., Tuning the Nuclearity of $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ -based Assemblies by Playing with the Degree of Flexibility of Bis-thiosemicarbazone Ligands // *Dalton Trans.* - 2023. - V. 52. No. 10. - P. 3059-3071
- [12] Fuior A., Cebotari D., Garbuz O., Calancea S., Gulea A., Floquet S., Biological Properties of a New Class of $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]$ -based Thiosemicarbazone Coordination Complexes // *Inorg. Chim. Acta* - 2023. - V. 548. No. - P. 121372
- [13] Cindrić M., Vrdoljak V., Prugovečki B., Kamenar B., New Dinuclear Thiobenzoato Complexes of Molybdenum(V) Containing $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ core. X-ray Crystal Structures of $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{OSCC}_6\text{H}_5)_2(\text{py})_2]$ and $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{OSCC}_6\text{H}_5)_2(\gamma\text{-pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Polyhedron* - 1998. - V. 17. No. 19. - P. 3321-3325
- [14] Gushchin A. L., Laricheva Y. L., Alferova N. I., Virovets A. V., Sokolov M. N., Binuclear Cluster Complexes of Molybdenum containing 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline: Synthesis and Structure // *J. Struct. Chem.* - 2013. - V. 54. No. 4. - P. 752-758
- [15] Jin H.-Y., Hazama R., Yamasaki M., Umakoshi K., Tsuge K., Sasaki Y., Chiral Distortion of Di(μ -sulfido)bis[oxomolybdenum(V)] Complexes of a Hexadentate Ligand N,N,N',N'-

- Tetrakis(2-pyridylmethyl)-R-propylenediamine and Its Analogs // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 2005. - V. 78. No. 12. - P. 2161-2163
- [16] Mizutani J., Imoto H., Saito T., A Dinuclear Molybdenum Complex: $[\{\text{MoClO}(\text{pyridine})_2\}_2(\mu\text{-S})_2] \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ // *Cryst. Struct. Comm.* - 1997. - V. 53. No. 1. - P. 47-50
- [17] Anyushin A. V., Kondinski A., Parac-Vogt T. N., Hybrid Polyoxometalates as Post-functionalization Platforms: from Fundamentals to Emerging Applications // *Chem. Soc. Rev.* - 2020. - V. 49. No. 2. - P. 382-432
- [18] Tourneur J., Fabre B., Loget G., Vacher A., Mériadec C., Ababou-Girard S., Gouttefangeas F., Joanny L., Cadot E., Haouas M., Leclerc-Laronze N., Falaise C., Guillon E., Molecular and Material Engineering of Photocathodes Derivatized with Polyoxometalate-Supported $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ HER Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* - 2019. - V. 141. No. 30. - P. 11954-11962
- [19] Ehlert M. K., Rettig S. J., Storr A., Thompson R. C., Trotter J., Octamolybdenum oxopyrazolate Clusters. Syntheses, Characterization, and Crystal and Molecular Structures of the Mo(V)/Mo(VI) and Mo(VI) Octamolybdenum Clusters $\text{Mo}_8(\text{pz})_6\text{O}_{18}(\text{pzH})_6$ and $\text{Mo}_8(\text{pz})_6\text{O}_{21}(\text{pzH})_6$ // *Inorg. Chem.* - 1993. - V. 32. No. 23. - P. 5176-5182
- [20] Deng L., Dong X., Zhou Z.-H., Intrinsic Molybdenum-based POMOFs with Impressive Gas Adsorptions and Photochromism // *Chem. Eur. J.* - 2021. - V. 27. No. 37. - P. 9643-9653
- [21] Cadot E., Dolbecq A., Salignac B., Sécheresse F., Self-Condensation of $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ with Phosphate or Arsenate Ions by Acid-Base Processes in Aqueous Solution: Syntheses, Crystal Structures, and Reactivity of $[(\text{HXO}_4)_4\text{Mo}_6\text{S}_6\text{O}_6(\text{OH})_3]^{5-}$, X=P, As // *Chem. Eur. J.* - 1999. - V. 5. No. 8. - P. 2396-2403
- [22] Dolbecq A., Cadot E., Sécheresse F., $[\text{Mo}_9\text{S}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$: a Novel Polyoxothiomolybdate with a Mo^{VI} Octahedron Encapsulated in a Reduced Mo^{V} Cyclic Octanuclear Core // *Chem. Commun.* - 1998. - V. No. 21. - P. 2293-2294
- [23] Salignac B., Riedel S., Dolbecq A., Sécheresse F., Cadot E., “Wheeling Templates” in Molecular Oxothiomolybdate Rings: Syntheses, Structures, and Dynamics // *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. - V. 122. No. 42. - P. 10381-10389
- [24] Xu Q.-Y., Xin Z., Hu M.-J., Shi H.-T., Jia A.-Q., Zhang Q.-F., Syntheses, Characterizations and Properties of $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]$ -Based Oxothiomolybdenum Rings Incorporating Carboxylate Ligands // *J. Clust. Sci.* - 2023. - V. 34. No. 1. - P. 285-295
- [25] Cadot E., Sécheresse F., Cyclic Molecular Materials Based on $[\text{M}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ cores (M = Mo or W) // *Chem. Commun.* - 2002. - V. No. 19. - P. 2189-2197
- [26] Hijazi A., Kemmegne-Mbouguen J. C., Floquet S., Marrot J., Mayer C. R., Artero V., Cadot E., Capture of the Complex $[\text{Ni}(\text{dto})_2]^{2-}$ (dto^{2-} = Dithiooxalato Ligand) in a Mo_{12} Ring: Synthesis, Characterizations, and Application toward the Reduction of Protons // *Inorg. Chem.* - 2011. - V. 50. No. 18. - P. 9031-9038
- [27] Keita B., Floquet S., Lemonnier J.-F., Cadot E., Kachmar A., Bénard M., Rohmer M.-M., Nadjjo L., A New Class of Efficient Electrocatalysts for the Reduction of Protons into Hydrogen Based on the $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ Building Block // *J. Phys. Chem. C* - 2008. - V. 112. No. 4. - P. 1109-1114
- [28] Modéc B., Brenčič J. V., Koller J., A Series of Molybdenum(V) Complexes with the Oxalato Ligand Engaged in Different Binding Roles – an Unusual Staggered Conformation of the μ_4 -oxalate in $[\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2\}_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4)]^{6-}$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2004. - V. 2004. No. 8. - P. 1611-1620
- [29] Dolbecq A., Salignac B., Cadot E., Secheresse F., Chelating and/or Templating Role of Oxalates with $\{\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_2\}^{2+}$ Building units M = Mo, W. Examples of $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{M}_4\text{S}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{6-}$ M = Mo, W and $[\text{Mo}_8\text{S}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ // *Bull. Pol. Acad. Sci.* - 1998. - V. 46. No. 3. - P. 237-271
- [30] Li Y., Wang H., Xie L., Liang Y., Hong G., Dai H., MoS_2 Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction // *J. Am. Chem. Soc.* - 2011. - V. 133. No. 19. - P. 7296-7299

- [31] Elliott A., Miras H. N., Recent Advances in Polyoxothiometalate Chemistry // J. Coord. Chem. - 2022. - V. 75. No. 11-14. - P. 1467-1493
- [32] Cotton F. A., Morehouse S. M., The Molecular Structure of a Diamagnetic, Doubly Oxygen-Bridged, Binuclear Complex of Molybdenum(V) Containing a Metal-Metal Bond // Inorg. Chem. - 1965. - V. 4. No. 10. - P. 1377-1381
- [33] James R. G., Wardlaw W., CCLXXXV.—Co-ordination compounds of quinquevalent molybdenum // J. Chem. Soc. (Resumed) - 1927. - V. No. 0. - P. 2145-2156
- [34] Natkaniec L., Rudolf M. F., Jeżowska-Trzebiatowska B., The Electronic Structure of the Oxygen Double-bridged $\mu\mu'$ -dioxo-bis(oxodichloroaquo)dimolybdate (V)-ion by SCCC MO Method // Theor. Chim. Acta - 1973. - V. 28. No. 2. - P. 193-199
- [35] Glowiak T., Rudolf M. F., Sabat M., Jezowska-Trzebiatowska B., The Electronic, Crystal and Molecular Structures of Novel Dimeric μ -oxo, di- μ -oxo and di- μ -oxo- μ -Carboxylato Bridged Oxodimolybdates(V) // J. Less Common Met. - 1977. - V. 54. No. 1. - P. 35-50
- [36] French C. M., Garside J. H., The Diamagnetism of Some Molybdenum Complexes // J. Chem. Soc. (Resumed) - 1962. - V. No. 0. - P. 2006-2008
- [37] Griffith W. P., Transition Metal Oxo Complexes // Coord. Chem. Rev. - 1970. - V. 5. No. 4. - P. 459-517
- [38] Mitchell P. C. H., The Coordination Chemistry of Molybdenum—II⁽¹⁾: Properties of the Oxalato Complexes of Molybdenum (V) // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1964. - V. 26. No. 11. - P. 1967-1976
- [39] Spivack B., Dori Z., Separation and Unusual Stability of the Sulphur-bridged Ion $\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2^{2+}$ // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1973. - V. No. 23. - P. 909-910
- [40] Cadot E., Salignac B., Dolbecq A., Sécheresse F. "From the First Sulfurated Keggin Anion to a New Class of Compounds Based on the $[\text{M}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ Building Block $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$." In *Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications*. Pope M. T., Müller A. Dordrecht: Springer Netherlands, 2001, 39-53.
- [41] Startsev A. N., Klimov O. V., Shkuropat S. A., Fedotov M. A., Degtyarev S. P., Kochubey D. I., Synthesis Properties and Structure of Binuclear Anionic "Mo(V) Hydroxide", $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2-}$ // Polyhedron - 1994. - V. 13. No. 3. - P. 505-512
- [42] Arris J., Duffy J. A., A Spectrophotometric Study of Some Transition-Metal Ions in Sulphuric Acid // J. Chem. Soc. (Resumed) - 1964. - V. No. 0. - P. 5850-5853
- [43] Modéc B., Dolenc D., Brenčič J. V., New Molybdenum(V) Complexes Based on the $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ Structural Core with Esters or Anions of Malonic and Succinic Acid // Inorg. Chim. Acta - 2007. - V. 360. No. 2. - P. 663-678
- [44] Shibahara T., Syntheses of Sulphur-bridged Molybdenum and Tungsten Coordination Compounds // Coord. Chem. Rev. - 1993. - V. 123. No. 1. - P. 73-147
- [45] Ott V. R., Swieter D. S., Schultz F. A., Di- μ -oxo, μ -oxo- μ -sulfido, and di- μ -sulfido Complexes of Molybdenum(V) with EDTA, Cysteine, and Cysteine Ester Ligands. Preparation and Electrochemical and Spectral Properties // Inorg. Chem. - 1977. - V. 16. No. 10. - P. 2538-2545
- [46] Shibahara T., Akashi H., Toupadakis A., Coucouvanis D. "Sulfur-Bridged Dinuclear Molybdenum(V) Complexes with $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}$ and $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ Cores." In *Inorg. Synth.* Inorganic Syntheses. 1992, 254-260.
- [47] Nakamura A., Nakayama M., Sugihashi K., Otsuka S., Reactivity of Oxomolybdenum(VI), -(V), and -(IV) Compounds as Controlled by Sulfur Chelate Ligands // Inorg. Chem. - 1979. - V. 18. No. 2. - P. 394-400
- [48] Howlader N. C., Haight G. P., Jr., Hambley T. W., Snow M. R., Lawrence G. A., Synthesis, Structure, Electrochemistry, and Ligand Activity of the Dioxobis(μ -sulfido)bis(dithiocarbamate)dimolybdenum(V) Complex // Inorg. Chem. - 1984. - V. 23. No. 13. - P. 1811-1815

- [49] Schultz F. A., Ott V. R., Rolison D. S., Bravard D. C., McDonald J. W., Newton W. E., Synthesis and Electrochemistry of oxo- and sulfido-bridged Molybdenum(V) Complexes with 1,1-dithiolate Ligands // *Inorg. Chem.* - 1978. - V. 17. No. 7. - P. 1758-1765
- [50] Gelder J. I., Enemark J. H., Crystal and Molecular Structure of Tetra-n-butylammonium Di- μ -sulfido-bis(oxo-1,1-dicyanoethylene-2,2-dithiolatomolybdate(V)), [(n-C₄H₉)₄N]₂[Mo₂O₂S₂(S₂C₂(CN)₂)₂] // *Inorg. Chem.* - 1976. - V. 15. No. 8. - P. 1839-1843
- [51] Spivack B., Dori Z., Sulphur-bridged Complexes of Mo^V and Mo^{VI} Containing the Ligands Ethylenediaminetetra-acetic Acid, Cysteine, and Histidine // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* - 1970. - V. No. 24. - P. 1716-1717
- [52] Suzuki K. Z., Sasaki Y., Ooi S., Saito K., Circular Dichroism Spectra and Their Relation to Asymmetric Distortion of Some Dimeric Molybdenum (V) Complexes Containing Optically Active Amino Carboxylate // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 1980. - V. 53. No. 5. - P. 1288-1298
- [53] McDonald W. S., Caesium di- μ -sulphido-bis[aquaoxalatooxomolybdate(V)] Dihydrate // *Acta Cryst.* - 1978. - V. B34. No. - P. 2850-2853
- [54] Armstrong F. A., Shibahara T., Sykes A. G., Effect of μ -sulfido Ligands on Substitution at Molybdenum(V). A Temperature-jump Study of the 1:1 Equilibration of Thiocyanate with di- μ -sulfido-bis[aquooxalatooxomolybdenum(V)] // *Inorg. Chem.* - 1978. - V. 17. No. 1. - P. 189-191
- [55] Müller A., Rittner W., Neumann A., Sharma R. C., Polychalkogenoanionen der Übergangsmetalle. IV. Neuartige Redoxkondensationsreaktionen von MoO₂S₂²⁻ in H₂O und zur Darstellung von Di- μ -sulfido-Komplexen von Mov // *Z. anorg. allg. Chem.* - 1981. - V. 472. No. 1. - P. 69-74
- [56] Müller A., Krickemeyer E., Reinsch U., Reaktionen von koordinierten S₂²⁻-Liganden. I. Reaktion von [Mo₂(S₂)₆]²⁻ mit Nucleophilen und einfache Darstellung des Bis-Disulfido-Komplexes [Mo₂O₂S₂(S₂)₂]²⁻ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* - 1980. - V. 470. No. 1. - P. 35-38
- [57] Tanner L. D., Haltiwanger R. C., DuBois M. R., Structures and Reactivities of Cyclopentadienylmolybdenum Complexes with Oxo and Sulfido Ligands // *Inorg. Chem.* - 1988. - V. 27. No. 10. - P. 1741-1746
- [58] Sécheresse F., Dolbecq A., Mialane P., Cadot E., {Mo₂O₂X₂}²⁺ (X = O, S), a Magic Building Block for the Design of Wheel Shaped Metalates // *C. R. Chimie* - 2005. - V. 8. No. 11-12. - P. 1927-1938
- [59] Moynihan K. J., Boorman P. M., Ball J. M., Patel V. D., Kerr K. A., Bis(tetraphenylarsonium) Di- μ -oxo-bis[dichloro(oxo)molybdate(V)] Dichloromethane Hydrogen Chloride Solvate // *Acta Cryst.* - 1982. - V. B38. No. - P. 2258-2261
- [60] Ogienko D. S., Smolentsev A. I., Bashirov D. A., Afonin M. Y., Petrov P. A., Konchenko S. N., Syntheses and Structures of Complexes {Mo₂S₂O₂}²⁺ with Labile Cl⁻ and DMF Ligands // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2015. - V. 41. No. 11. - P. 759-764
- [61] Cotton F. A., Luck R. L., Miertschin C. S., Synthesis and Characterization of a Dimeric Molybdenum(V) Anion [Br₂OMo(μ -S)₂MoOBr₂]²⁻; conversion of tetrahydrofuran to [nBu₃P(CH₂)₄PⁿBu₃]²⁺ // *Inorg. Chem.* - 1991. - V. 30. No. 5. - P. 1155-1157
- [62] Khan M. I., Chen Q., Zubieta J., Oxomolybdenum(V) Polyanion Clusters. Hydrothermal Syntheses and Structures of (NH₄)₅Na₄{Na[Mo₆O₁₂(OH)₃(O₃PC₆H₅)₄]}₂·6H₂O (C₆H₅CH₂NMe₃)₄K₄{K₂[Mo₆O₁₂(OH)₃(O₃PC₆H₅)₄]}₂·10H₂O and their relationship to the binuclear (Et₄N)[Mo₂O₄Cl₃(H₂O)₃]·5H₂O // *Inorg. Chim. Acta* - 1995. - V. 235. No. 1. - P. 135-145
- [63] Синкевич П. Л., Коренев В. С., Абрамов П. А., Рогачев А. В., Ларичева Ю. А., Михайлов М. А., Гущин А. Л., Соколов М. Н., Синтез и Кристаллическая Структура Биядерного Комплекса Cs₃[MoO₂(-S)₂Cl₄(H₂O)₂]Cl // *Коорд. хим.* - 2014. - V. 40. No. 4. - P. 195-200
- [64] McAllister J., Bandeira N. A. G., McGlynn J. C., Ganin A. Y., Song Y.-F., Bo C., Miras H. N., Tuning and Mechanistic Insights of Metal Chalcogenide Molecular Catalysts for the Hydrogen-evolution Reaction // *Nature Commun.* - 2019. - V. 10. No. 1. - P. 370

- [65] T. S., Ogasahara S., Catena-Poly[[diaquazinc(II)]- μ -L-cysteinato(2-)- k^4 S:S,N,O-[di- μ -sulfido-bis-[oxidomolybdate(V)](Mo—Mo)]- μ -L-cysteinato(2-)- k^4 S,N,O:S] // *Acta Cryst. Sect. E* - 2008. - V. E64. No. - P. m605-m606
- [66] Llusar R., Triguero S., Vicent C., Sokolov M. N., Domercq B., Fourmigué M., A Family of Oxo-Chalcogenide Molybdenum and Tungsten Complexes, (n-Bu₄N)₂[M₂O₂(μ -Q)₂(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)₂] (M = Mo, W; Q = S, Se): New Synthetic Entries, Structure, and Gas-Phase Behavior // *Inorg. Chem.* - 2005. - V. 44. No. 24. - P. 8937-8946
- [67] Гушин А. Л., Ларичева Ю. А., Алферова Н. И., Вировец А. В., Соколов М. Н., Биядерные Кластерные Комплексы Молибдена, Содержащие 2,2'-бипиридил или 1,10-фенантролин: Синтез и Строение // *Журн. Структ. Хим.* - 2013. - V. 54. No. 4. - P. 707-713
- [68] Delbaere L. T. J., Prout C. K., The X-ray Crystal and Molecular Structure of a Molybdenum(V)–L-histidine Complex Mo₂O₄(L-histidine)₂·3H₂O // *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* - 1971. - V. No. 3. - P. 162-162
- [69] Spivack B., Gaughan A. P., Dori Z., Structure of di- μ -sulfido-bis[oxo(L-histidinato)molybdenum(V)] Hydrate // *J. Am. Chem. Soc.* - 1971. - V. 93. No. 20. - P. 5265-5266
- [70] Koch S. A., Lincoln S., The 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. No. 7. - P. 2904-2905
- [71] Lincoln S., Koch S. A., Synthesis, Structure, and Interconversion of Polypyrazolylborate Complexes of Molybdenum(V) // *Inorg. Chem.* - 1986. - V. 25. No. 10. - P. 1594-1602
- [72] Dhawan I. K., Bruck M. A., Schilling B., Grittini C., Enemark J. H., Mononuclear and Binuclear Molybdenum Complexes of the Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)methane Ligand // *Inorg. Chem.* - 1995. - V. 34. No. 14. - P. 3801-3808
- [73] Chen Q.-L., Chen H.-B., Cao Z.-X., Zhou Z.-H., Synthesis, Spectral, and Structural Characterizations of Imidazole Oxalato Molybdenum(IV/V/VI) Complexes // *Dalton Trans.* - 2013. - V. 42. No. 5. - P. 1627-1636
- [74] Wang S.-Y., Dong X., Zhou Z.-H., N-heterocycle Dimeric Molybdenum(V) Complexes with Strong Interactions and Their Catalytic Degradations of Methyl Orange // *Inorg. Chim. Acta* - 2018. - V. 478. No. - P. 1-7
- [75] Deng L., Wang H., Dapper C. H., Newton W. E., Shilov S., Wang S., Cramer S. P., Zhou Z.-H., Assignment of Protonated R-homocitrate in Extracted FeMo-cofactor of Nitrogenase via Vibrational Circular Dichroism Spectroscopy // *Commun. Chem.* - 2020. - V. 3. No. 1. - P. 145
- [76] Schultz F. A., Sawyer D. T., Electrochemical Studies of Molybdenum-ethylenediaminetetraacetic Acid Complexes // *J. Electroanal. Chem.* - 1968. - V. 17. No. 1. - P. 207-225
- [77] Ott V. R., Schultz F. A., Electrochemical Reduction of a Binuclear Dioxo-bridged Molybdenum(V) Complex with Ethylenediaminetetraacetate // *J. Electroanal. Chem.* - 1975. - V. 59. No. 1. - P. 47-60
- [78] Ott V. R., Schultz F. A., Electrochemical Reduction of a binuclear dioxo-bridged Molybdenum(V) Complex with Cysteine // *J. Electroanal. Chem.* - 1975. - V. 61. No. 1. - P. 81-98
- [79] Gretarsdóttir J. M., Bobersky S., Metzler-Nolte N., Suman S. G., Cytotoxicity Studies of Water Soluble Coordination Compounds with a [Mo₂O₂S₂]²⁺ core // *J. Inorg. Biochem.* - 2016. - V. 160. No. - P. 166-171
- [80] Gretarsdóttir J. M., Jonsdóttir S., Lewis W., Hambley T. W., Suman S. G., Water-Soluble α -Amino Acid Complexes of Molybdenum as Potential Antidotes for Cyanide Poisoning: Synthesis and Catalytic Studies of Threonine, Methionine, Serine, and Leucine Complexes // *Inorg. Chem.* - 2020. - V. 59. No. 24. - P. 18190-18204
- [81] Fuior A., Cebotari D., Haouas M., Marrot J., Espallargas G. M., Guérineau V., Touboul D., Rusnac R. V., Gulea A., Floquet S., Synthesis, Structures, and Solution Studies of a New Class

- of [Mo₂O₂S₂]-based Thiosemicarbazone Coordination Complexes // ACS Omega - 2022. - V. 7. No. 19. - P. 16547-16560
- [82] Chae H. K., Klemperer W. G., Marquart T. A., High-nuclearity Oxomolybdenum(V) Complexes // Coord. Chem. Rev. - 1993. - V. 128. No. 1. - P. 209-224
- [83] Qin C., Shuncheng L., Zubieta J., Coordination Chemistry of Polyoxomolybdates with Squarate. Substitution of monodentate and Bidentate Molybdate Subunits by (C₄O₄)²⁻ Groups in the Preparation of [(n-C₄H₉)₄N]₂[Mo₂(OMe)₂(NNPh)₄(C₄O₄)₂]·2CH₃OH from [(n-C₄H₉)₄N]₂[Mo₂(OMe)₂(NNPh)₄(MoO₄)₂] and [(n-C₄H₉)₄N]₄[Mo₄O₈(OMe)₂(C₄O₄)₂(C₄O₄H)₂]·CH₃OH from [(n-C₄H₉)₄N]₄[Mo₄O₈(OMe)₂(MoO₄)₂(HMoO₄)₂] // Inorg. Chim. Acta - 1989. - V. 164. No. 2. - P. 115-117
- [84] 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 [Bu₄N]₂[Mo₄O₁₀(OMe)₂(OC₆H₄O)₂] and to the Diazenido Complexes [Bu₄N]₂[Mo₄O₆(OMe)₂(HNC₆H₄O)₂(NNC₆H₅)₄] and [Bu₄N]₂[Mo₄O₆(OMe)₂(C₁₀H₆O₂)₂(NNC₆H₅)₄]. Comparison to a binuclear complex with the [Mo₂(OMe)₂(NNC₆H₅)₄]²⁺ core, [Mo₂(OMe)₂(H₂NC₆H₄O)] // Inorg. Chem. - 1989. - V. 28. No. 5. - P. 920-933
- [85] Modec B., Brenčič J. V., Golič L., Giester G., Oxomolybdenum Coordination Compounds with Pyridine. Syntheses and Structures of [Mo₄O₈(OCH₃)₂Cl₂L₄]·2L (L=Py, 4-MePy), [Mo₄O₈(OCH₃)₄(4-MePy)₄], [Mo₆O₁₂(OCH₃)₆Py₄] and [Mo₁₀O₂₆Py₈]·7Py // Inorg. Chim. Acta - 2000. - V. 307. No. 1. - P. 33-41
- [86] Modec B., Brencic J. V., Novel Methanol-Containing Oxomolybdate(V) Complexes: Synthesis and Structural Characterisation of Intermediates in the Formation of {Mo₂O₄}²⁺ Clusters from [MoOCl₄(H₂O)]⁻ and [MoOBr₄]⁻ Precursors // Eur. J. Inorg. Chem. - 2005. - V. No. - P. 1698 - 1709
- [87] Modec B., Brencic J. V., Zubieta J., A Templated 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. - V. No. 7. - P. 1500-1507
- [88] Belicchi M. F., Fava G. G., Pelizzi C., Synthesis and X-ray Structure of the Tetrameric Molybdenum Complex [C₁₆H₁₃N₂S₂]⁺²[Mo₄Cl₄O₈(OEt)₄]²⁻ // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1983. - V. No. 1. - P. 65-69
- [89] Chisholm M. H., Huffman J. C., Kirkpatrick C. C., Leonelli J., Folting K., Metal Alkoxides - Models for Metal Oxides. 1. Preparations and Structures of Hexadecaalkoxytetraungsten Compounds, W₄(OR)₁₆, where R = Me and Et, and Octaoxotetraisopropoxytetrapyridinotetramolybdenum, Mo₄(O)₄(μ-O)₂(μ₃-O)₂(O-i-Pr)₂(μ-O-i-Pr)₂(py)₄ // J. Am. Chem. Soc. - 1981. - V. 103. No. 20. - P. 6093-6099
- [90] Haushalter R. C., Mundi L. A., Reduced Molybdenum Phosphates: Octahedral-tetrahedral Framework Solids with Tunnels, Cages, and Micropores // Chem. Mater. - 1992. - V. 4. No. 1. - P. 31-48
- [91] Corcoran E. W. J., Synthesis and Structural Characterization of (octaoxobis(phosphato)molybdate(2-)), [(MoO)₄O₄(PO₄)₂]²⁻: a New, Layered Oxide Produced by Hydrothermal Synthesis // Inorg. Chem. - 1990. - V. 29. No. 2. - P. 157-158
- [92] Haushalter R. C., Strohmaier K. G., Lai F. W., Structure of a Three-Dimensional, Microporous Molybdenum Phosphate with Large Cavities // Science - 1989. - V. 246. No. 4935. - P. 1289-1291
- [93] Kim G. S., Keszler D. A., DeKock C. W., The Cubane Structure of Tetrakis(dimethylamine)Tetraoxotetra-μ₃-oxotetrakis(trimethylsiloxo)tetramolybdenum // Inorg. Chem. - 1991. - V. 30. No. 3. - P. 574-577
- [94] Schirmer W., Flörke U., Haupt H. J., Zur Charakterisierung von Eigenschaften der versteiften dreizähligen Aminophosphanliganden N,N'-Bis(diphenylphosphino)-2,6-

- diaminopyridin und N,N-Bis(diphenylphosphino)-2-aminopyridin mit Metallen der Chromgruppe // *Z. anorg. allg. Chem.* - 1989. - V. 574. No. 1. - P. 239-255
- [95] Modec B., Brenčič J. V., Burkholder E. M., Zubieta J., Novel Molybdenum(V) Squarate 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. - V. No. 24. - P. 4618-4625
- [96] Chisholm M. H., Folting K., Huffman J. C., Kirkpatrick C. C., Reactions of Metal-metal Multiple bonds. 10. Reactions of $\text{Mo}_2(\text{OR})_6$ (M.tplbond.M) and $[\text{Mo}(\text{OR})_4]_x$ Compounds with Molecular Oxygen. Preparation and Characterization of Oxo Alkoxides of Molybdenum: $\text{MoO}_2(\text{OR})_2$, $\text{MoO}_2(\text{OR})_2(\text{bpy})$, $\text{MoO}(\text{OR})_4$, $\text{Mo}_3\text{O}(\text{OR})_{10}$, $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OR})_4(\text{py})_4$, and $\text{Mo}_6\text{O}_{10}(\text{OR})_{12}$ // *Inorg. Chem.* - 1984. - V. 23. No. 8. - P. 1021-1037
- [97] Haushalter R. C., Lai F. W., Synthesis of a New One-dimensional Sodium Molybdenum Phosphate Polymer: Structure of $[(\text{H}_3\text{O})_2\text{NaMo}_6\text{P}_4\text{O}_{24}(\text{OH})_7]_2$ // *Inorg. Chem.* - 1989. - V. 28. No. 15. - P. 2904-2905
- [98] Chen Q., Liu S., Zubieta J., ChemInform Abstract: Formation of an Oxalate-Filled Cavity in a Reduced Cyclic Octanuclear Polyoxomolybdate $((\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2(\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_2\text{O}_4))$ Formed from α - $((\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ and Rhodizonic Acid // *ChemInform* - 1989. - V. 20. No. 11. - P.
- [99] Chae H. K., Klemperer W. G., Paez-Loyo D. E., Day V. W., Eberspacher T. A., Synthesis and Structure of a High Nuclearity Oxomolybdenum(V) Complex, $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}^{\text{III}})_8(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_{36})(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4)]^{2+}$ // *Inorg. Chem.* - 1992. - V. 31. No. 15. - P. 3187-3189
- [100] Khan M. I., Zubieta J., A high-nuclearity Polyoxoalkoxomolybdate Cluster Encapsulating a $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ Moiety. Hydrothermal Synthesis and Structure of $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_{15}\text{Mo}_{42}\text{O}_{109}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}\}_7]_7$ // *J. Am. Chem. Soc.* - 1992. - V. 114. No. 25. - P. 10058-10059
- [101] Mundi L., 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. No. 16. - P. 6340-6341
- [102] Modec B., Brenčič J. V., Rotar R., Golic 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. C* - 1998. - V. C54. No. - P. 1573-1575
- [103] 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. 1-2. No. 8. - P. 113-119
- [104] Darensbourg D. J., Gray R. L., Delord T., The X-ray Structural Characterization of a Tetrameric Binuclear Bis(μ -oxo) Molybdenum(V) Compound Bridged by Methoxide Ligands // *Inorg. Chim. Acta* - 1985. - V. 98. No. 2. - P. L39-L42
- [105] Modec B., Brenčič J. V., Golič L., Daniels L. M., Oxomolybdenum Coordination Compounds with Alkyl-substituted Pyridines. Solvothermal Syntheses and Structural Characterization of $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{26}(\text{3,5-Lut})_8] \cdot 2(\text{3,5-Lut})$, $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{26}(\text{3-MePy})_8] \cdot (\text{3-MePy})$, $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{26}(\text{3-MePy})_8]$ and $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{3-MePy})_8]$ // *Polyhedron* - 2000. - V. 19. No. 11. - P. 1407-1414
- [106] Modec B., Brenčič J. V., Zubieta J., Hagrman P. J., Synthesis and Structure of a High-nuclearity Oxomolybdenum(V) Complex, $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_8]$ // *Inorg. Chem. Commun.* - 2001. - V. 4. No. 10. - P. 537-540
- [107] Modec B., Brenčič J. V., Giester G., A Decanuclear Oxomolybdenum(V,VI) Cluster with 4-isopropylpyridine // *Acta Cryst. C* - 2001. - V. C57. No. - P. 246-247
- [108] Zhao J., Xu L., Solvothermal Treatment of Triangular Molybdenum(IV) Oxo species – A New Approach for the Synthesis of New Molybdenum Oxo Clusters // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2011. - V. 2011. No. 26. - P. 4096-4102

- [109] Cadot E., Salignac B., Halut S., Sécheresse F., $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$: A Cyclic Molecular Cluster Based on the $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2]^{2+}$ Building Block // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1998. - V. 37. No. 5. - P. 611-613
- [110] Marrot J., Pilette M. A., Haouas M., Floquet S., Taulelle F., López X., Poblet J. M., Cadot E., Polyoxometalates Paneling through $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ Coordination: Cation-Directed Conformations and Chemistry of a Supramolecular Hexameric Scaffold // *J. Am. Chem. Soc.* - 2012. - V. 134. No. 3. - P. 1724-1737
- [111] Cadot E., Béreau V., Sécheresse F., Sulfur in Keggin Heteropolyanions. Syntheses and Multinuclear NMR Characterizations (^{31}P , ^{183}W and ^{95}Mo) of γ - $[\text{PW}_{10}\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_{38}]^{5-}$ (M = Mo, W) // *Inorg. Chim. Acta* - 1996. - V. 252. No. 1. - P. 101-106
- [112] Floquet S., Marrot J., Cadot E., Mono- and Bis-templated Cyclic Polyoxothiomolybdates with Succinate and Fumarate Ions // *CR Chimie* - 2005. - V. 8. No. 6. - P. 1067-1075
- [113] Lemonnier J.-F., Floquet S., Marrot J., Terazzi E., Piguet C., Lesot P., Pinto A., Cadot E., Structure, Formation, and Dynamics of Mo_{12} and Mo_{16} Oxothiomolybdenum Rings Containing Terephthalate Derivatives // *Chem. Eur. J.* - 2007. - V. 13. No. 12. - P. 3548-3557
- [114] Lemonnier J.-F., Floquet S., Kachmar A., Rohmer M.-M., Bénard M., Marrot J., Terazzi E., Piguet C., Cadot E., Host-guest Adaptability Within Oxothiomolybdenum Wheels: Structures, Studies in Solution and DFT Calculations // *Dalton Trans.* - 2007. - V. No. 28. - P. 3043-3054
- [115] Lemonnier J.-F., Kachmar A., Floquet S., Marrot J., Rohmer M.-M., Bénard M., Cadot E., Tuning the Thermodynamic Stability of Oxothiomolybdenum Wheels: Crystal Structures, Studies in Solution and DFT Calculations // *Dalton Trans.* - 2008. - V. No. 34. - P. 4565-4574
- [116] Kachmar A., Floquet S., Lemonnier J.-F., Cadot E., Rohmer M.-M., Bénard M., Dynamic Properties of a Hexadecamolybdenum Wheel: Studies in Solution and Density Functional Theory Calculations // *Inorg. Chem.* - 2009. - V. 48. No. 14. - P. 6852-6859
- [117] Dolbecq A., du Peloux C., Auberty A.-L., Mason S. A., Barboux P., Marrot J., Cadot E., Sécheresse F., Synthesis, X-ray and Neutron Diffraction Characterization, and Ionic Conduction Properties of a New Oxothiomolybdate $\text{Li}_3[\text{Mo}_8\text{S}_8\text{O}_8(\text{OH})_8\{\text{HWO}_5(\text{H}_2\text{O})\}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ // *Chem. Eur. J.* - 2002. - V. 8. No. 2. - P. 349-356
- [118] Cadot E., Pouet M.-J., Robert-Labarre C., du Peloux C., Marrot J., Sécheresse F., Polyphosphate Ions Encapsulated in Oxothiomolybdate Rings: Synthesis, Structure, and Behavior in Solution // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - V. 126. No. 29. - P. 9127-9134
- [119] Hijazi A., Kemmegne-Mbougouen J. C., Floquet S., Marrot J., Fize J., Artero V., David O., Magnier E., Pégot B., Cadot E., Tuning the Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction Promoted by $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]$ -based Molybdenum Cycles in Aqueous Medium // *Dalton Trans.* - 2013. - V. 42. No. 14. - P. 4848-4858
- [120] El Moll H., Kemmegne-Mbougouen J. C., Haouas M., Taulelle F., Marrot J., Cadot E., Mialane P., Floquet S., Dolbecq A., Syntheses, Characterizations and Properties of $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]$ -based Oxothiomolybdenum Wheels Incorporating Bisphosphonate Ligands // *Dalton Trans.* - 2012. - V. 41. No. 33. - P. 9955-9963
- [121] Compain J.-D., Mialane P., Marrot J., Sécheresse F., Zhu W., Oldfield E., Dolbecq A., Tetra- to Dodecanuclear Oxomolybdate Complexes with Functionalized Bisphosphonate Ligands: Activity in Killing Tumor Cells // *Chem. Eur. J.* - 2010. - V. 16. No. 46. - P. 13741-13748
- [122] Qian T.-T., Cui Y.-J., Xin Z., Jia A.-Q., Zhang Q.-F., A $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]$ -based Ring System Incorporating Tartrate as the Bridging Ligand: Synthesis, Structure and Catalytic Activity of $\text{Cs}_4[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2]_2(\mu_4\text{-tart})_2$ ($\text{tart}=[\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$) // *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* - 2017. - V. 72. No. 7. - P. 475-479
- [123] Korenev V. S., Boulay A. G., Dolbecq A., Sokolov M. N., Hijazi A., Floquet S., Fedin V. P., Cadot E., A New Oxomolybdate Component Extracted from the “Virtual Dynamic Library” Yielding the Macrocyclic Anion $[(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2)_4(\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2\text{S}_2)_4]^{24-}$ // *Inorg. Chem.* - 2010. - V. 49. No. 21. - P. 9740-9742
- [124] Schäffer C., Todea A. M., Bögge H., Cadot E., Gouzerh P., Kopilevich S., Weinstock I. A., Müller A., Softening of Pore and Interior Properties of a Metal-Oxide-Based Capsule:

- Substituting 60 Oxide by 60 Sulfide Ligands // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2011. - V. 50. No. 51. - P. 12326-12329
- [125] Bannani F., Floquet S., Leclerc-Laronze N., Haouas M., Taulelle F., Marrot J., Kögerler P., Cadot E., Cubic Box versus Spheroidal Capsule Built from Defect and Intact Pentagonal Units // *J. Am. Chem. Soc.* - 2012. - V. 134. No. 47. - P. 19342-19345
- [126] Müller A., Krickemeyer E., Dillinger S., Bögge H., Plass W., Proust A., Dloczik L., Menke C., Meyer J., Rohlfing R., New Perspectives in Polyoxometalate Chemistry by Isolation of Compounds Containing Very Large Moieties as Transferable Building Blocks: $(\text{NMe}_4)_5[\text{As}_2\text{Mo}_8\text{V}_4\text{AsO}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 65\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_{18}(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, and $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ // *Z. anorg. allg. Chem.* - 1994. - V. 620. No. 4. - P. 599-619
- [127] Krebs B., Paulat-Bösch I., The structure of the Potassium Isopolymolybdate $\text{K}_8[\text{Mo}_{36}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 36 \cdots 40$) // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* - 1982. - V. 38. No. 6. - P. 1710-1718
- [128] Chianelli R. R., Daage M., Ledoux M. J. "Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials." In *Adv. Catalysis*. Eley D. D., Pines H., Haag W. O. 40. Academic Press, 1994, 177-232.
- [129] Kemmege-Mbougouen J. C., Floquet S., Zang D., Bonnefont A., Ruhlmann L., Simonnet-Jégat C., López X., Haouas M., Cadot E., Electrochemical Properties of the $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{M}_2\text{O}_2\text{E}_2)]^{6-}$ Polyoxometalate Ses ($\text{M} = \text{Mo}(\text{v})$ or $\text{W}(\text{v})$; $\text{E} = \text{S}$ or O) // *New J. Chem.* - 2019. - V. 43. No. 3. - P. 1146-1155
- [130] Kemmege-Mbougouen J. C., Floquet S., Cadot E., Electrochemical Properties of the $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{M}_2\text{O}_2\text{E}_2)]^{6-}$ Polyoxometalates Series ($\text{M} = \text{Mo}(\text{V})$ or $\text{W}(\text{V})$; $\text{E} = \text{S}$ or O) in Aqueous Medium: Application to the Electroanalysis of Iodates // *C. R. Chimie* - 2021. - V. 24. No. 1. - P. 91-101
- [131] Cadot E., Sokolov M. N., Fedin V. P., Simonnet-Jégat C., Floquet S., Sécheresse F., A Building Block Strategy to Access Sulfur-functionalized Polyoxometalate Based Systems Using $\{\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\}$ and $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ as Constitutional Units, Linkers or Templates // *Chem. Soc. Rev.* - 2012. - V. 41. No. 22. - P. 7335-7353
- [132] Korenev V. S., Floquet S., Marrot J., Haouas M., Mbomekallé I.-M., Taulelle F., Sokolov M. N., Fedin V. P., Cadot E., Oxothiomolybdenum Derivatives of the Superlacunary Crown Heteropolyanion $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$: Structure of $[\text{K}_4\{\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2\}_2(\text{WO}_2)(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{30-}$ and Studies in Solution // *Inorg. Chem.* - 2012. - V. 51. No. 4. - P. 2349-2358
- [133] Korenev V. S., Abramov P. A., Vicent C., Mainichev D. A., Floquet S., Cadot E., Sokolov M. N., Fedin V. P., Trapping $\{\text{BW}_{12}\}_2$ Tungstoborate: Synthesis and Crystal Structure of Hybrid $[\{(\text{H}_2\text{BW}_{12}\text{O}_{42})_2\text{O}\}\{\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}]_{14} - \text{anion}$ // *Dalton Transactions* - 2012. - V. 41. No. 48. - P. 14484-14486
- [134] Melby L. R., Crystalline Molybdenum(V)-histidine Complex // *Inorg. Chem.* - 1969. - V. 8. No. 7. - P. 1539-1540
- [135] te Velde G., Bickelhaupt F. M., Baerends E. J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen J. A., Snijders J. G., Ziegler T., Chemistry with ADF // *J. Comput. Chem.* - 2001. - V. 22. No. 9. - P. 931-967
- [136] Zhang Y., Yang W., Comment on "Generalized gradient approximation made simple" // *Phys. Rev. Lett.* - 1998. - V. 80. No. 4. - P. 890
- [137] Van Lenthe E., Baerends E. J., Optimized Slater-type basis sets for the elements 1–118 // *J. Comput. Chem.* - 2003. - V. 24. No. 9. - P. 1142-1156
- [138] Konkova A. V., Savina I. V., Evtushok D. V., Pozmogova T. N., Solomatina M. V., Nokhova A. R., Alekseev A. Y., Kuratieva N. V., Eltsov I. V., Yanshole V. V., Shestopalov A. M., Ivanov A. A., Shestopalov M. A. Water-Soluble Polyoxometal Clusters of Molybdenum (V) with Pyrazole and Triazole: Synthesis and Study of Cytotoxicity and Antiviral Activity. 28. 2023, 8079.

- [139] Konkova A. V., Evtushok D. V., Vorotnikov Y. A., Eltsov I. V., Yanshole V. V., Ivanov A. A., Shestopalov M. A., Tetrabutylammonium Salts of $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]^{4-}$ Polyoxometal Clusters with Pyrazolate and Triazolate Ligands // J. Struct. Chem. - 2024. - V. 65. No. 3. - P. 610-618
- [140] Конькова А. В., Евтушок Д. В. В., Ю. А., Ельцов И. В., Яншолё В. В., Иванов А. А., Шестопалов М. А., Тетрабутиламмонийные Соли Полиоксометаллокластеров $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu\text{-L})_8]^{4-}$ с Пиразолат- и Триазолат-лигандами // Журн. Структ. Хим. - 2024. - V. 65. No. 3. - P. 1 - 10
- [141] Konkova A. V., Evtushok D. V., Kuratieva N. V., Ivanov A. A., Shestopalov M. A., $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]$ -Based Oxothiomolybdates and Their Reactivity with Pyrazole and Triazole // J. Clust. Sci. - 2024. - V. 35. No. 5. - P. 1601-1611
- [142] Konkova A. V., Evtushok D. V., Shestopalov M. A., Ivanov A. A., Synthesis and Structure of $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ Cluster Compounds with Pyrazole Ligands // Polyhedron - 2025. - V. 272. No. - P. 117488
- [143] Budych M. J. W., Staszak K., Bajek A., Pniewski F., Jastrzab R., Staszak M., Tylkowski B., Wieszczycka K., The future of Polyoxymetalates for Biological and Chemical Applications // Coord. Chem. Rev. - 2023. - V. 493. No. - P. 215306
- [144] Majumder S., Pasayat S., Panda A. K., Dash S. e. P., Roy S., Biswas A., Varma M. E., Joshi B. N., Garribba E., Kausar C., Patra S. K., Kaminsky W., Crochet A., Dinda R., Monomeric and Dimeric Oxidomolybdenum(V and VI) Complexes, Cytotoxicity, and DNA Interaction Studies: Molybdenum Assisted C=N Bond Cleavage of Salophen Ligands // Inorg. Chem. - 2017. - V. 56. No. 18. - P. 11190-11210
- [145] Wang J., Liu Y., Xu K., Qi Y., Zhong J., Zhang K., Li J., Wang E., Wu Z., Kang Z., Broad-Spectrum Antiviral Property of Polyoxometalate Localized on a Cell Surface // ACS Appl. Mater. Interfaces - 2014. - V. 6. No. 12. - P. 9785-9789
- [146] Aoki F. Y., Doucette K. E., Oseltamivir: a Clinical and Pharmacological Perspective // Expert Opin. Pharmacother. - 2001. - V. 2. No. 10. - P. 1671-1683
- [147] Howie J. K., Sawyer D. T., Electrochemical Studies of Oxo- and Sulfido-bridged Binuclear Bolybdenum(V) Complexes in Aprotic Media // Inorg. Chem. - 1976. - V. 15. No. 8. - P. 1892-1899
- [148] Meienberger M. D., Morgenstern B., Stucky S., Hegetschweiler K., Polymerization of MoV: Synthesis and Characterization of a Dinuclear MoV and a Hexanuclear Mixed-Valence MoV/MoVI Complex // Eur. J. Inorg. Chem. - 2008. - V. 2008. No. 1. - P. 129-137
- [149] Saito K., Sasaki Y., Characteristics of Electron Transfer Reactions of Early Transition Elements // Pure Appl. Chem. - 1988. - V. 60. No. 8. - P. 1123-1132
- [150] Unoura K., Ooi T., Tanaka K., Iwase A., Electrochemical Studies of Dinuclear Molybdenum(V) Complexes with EDTA in Aprotic Solvents // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. - 1988. - V. 252. No. 2. - P. 335-343
- [151] du Peloux C., Dolbecq A., Cadot E., Marrot J., Sécheresse F., A 'Horseshoe' Oxothiomolybdenum (V) Anion with Chelating and Bridging Oxalate Ligands, $[\text{Mo}_6^{\text{V}}\text{S}_6\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ // Journal of Molecular Structure - 2003. - V. 656. No. 1. - P. 37-44
- [152] Carvalho F., Aureliano M. *Polyoxometalates Impact as Anticancer Agents*. 24. 2023, 5043.
- [153] Bijelic A., Aureliano M., Rompel A., Polyoxometalates as Potential Next-Generation Metallodrugs in the Combat Against Cancer // Angew. Chem. Int. Ed. - 2019. - V. 58. No. 10. - P. 2980-2999
- [154] Altmeppen D., Mattes R., Structure of Tetrabutylammonium μ -oxo- μ -sulfido-bis [(1, 2-dithiosquarato-S, S') Oxomolybdate (V)] // Struct. Sci. - 1980. - V. 36. No. 8. - P. 1942-1944
- [155] Mennemann K., Mattes R., Synthesis and Structural and Spectroscopic Properties of di- μ -sulphido- and μ -oxo- μ -sulphido-oxomolybdates(v) with Chloro, Oxalato, and Thio-oxalato Ligands // J. Chem. Res. - 1979. - V. 100. No. - P. 1343-1371
- [156] Cotton F. A., Dori Z., Llusar R., Schwotzer W., Derivatization of the cuboidal Mo_4S_4 -aquo ion: preparation and structure of $\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{HB}(\text{pz})_3)_4(\text{pz})$ ($\text{pz} = \text{pyrazolyl}$, $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3^-$) // Inorg. Chem. - 1986. - V. 25. No. 19. - P. 3529-3532

- [157] Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H., OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program // J. Appl. Crystallogr. - 2009. - V. 42. No. 2. - P. 339-341
- [158] Kamenar B., Kaitner B., Strukan N., The Crystal and Molecular Structure of $\text{Cs}_6[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{X}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$, X = O or S. An Interesting Example of the Disorder in the Double Bridge Between Two Molybdenum Atoms // Bull. Slovenian Chem. Soc. - 1992. - V. 39. No. - P. 357-367

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1П.

Кристаллографические параметры монокристаллического рентгеноструктурного анализа для (1), (2) и (3)

Соединение	1	2	3
CCDC	2299185	2299187	2299186
Эмпирическая формула	$C_{28.5}H_{55}Mo_{12}N_{23}O_{32.5}$	$C_{16}H_{52}Mo_{12}N_{28}O_{38}$	$C_{16}H_{40}Mo_{12}N_{28}O_{32}$
Молекулярная масса	2391.23	2396.13	2288.04
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Тригональная	Кубическая	Моноклинная
Пространственная группа	$R\bar{3}c$	$I\bar{4}3d$	$P2_1/n$
a , Å	38.3453(15)	26.6106(4)	11.7496(4)
b , Å	38.3453(15)	26.6106(4)	21.5118(7)
c , Å	22.8946(11)	26.6106(4)	22.6938(7)
α , °	90	90	90
β , °	90	90	102.1740(10)
γ , °	120	90	90
V , Å ³	29153(3)	18843.6(8)	5607.0(3)
Z	18	12	4
ρ_{calc} , g/cm ³	2.452	2.534	2.710
μ , mm ⁻¹	2.338	2.420	2.696
$F(000)$	20718	13824	4368
Размер кристалла	$0.12 \times 0.10 \times 0.10$	$0.06 \times 0.06 \times 0.06$	$0.10 \times 0.08 \times 0.08$
2θ Диапазон, °	От 1.850 до 33.172	От 2.165 до 30.495	От 1.893 до 33.158
Диапазон индексов	$-58 \leq h \leq 58$	$-37 \leq h \leq 37$	$-18 \leq h \leq 18$
	$-58 \leq k \leq 45$	$-38 \leq k \leq 37$	$-33 \leq k \leq 33$
	$-35 \leq l \leq 35$	$-38 \leq l \leq 38$	$-28 \leq l \leq 34$
Измеренных отражений	184771	180189	74359
Независимых отражений	24695 [$R_{int} = 0.0853$]	4789 [$R_{int} = 0.0811$]	21345 [$R_{int} = 0.0520$]
Данные/ограничения/ параметры	24695/19/918	4789/24/254	21345/30/832
Значение S-фактора по F^2	1.069	1.131	1.063
$R_I / wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0514/0.1212	0.0243/0.0549	0.0385/0.0850
R_I / wR_I (all data)	0.0580/0.1249	0.0275/0.0565	0.0606/0.0914
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e·Å ⁻³)	2.197/−2.089	0.640/−0.506	1.260/−1.537

Таблица 2П.

Кристаллографические параметры монокристаллического рентгеноструктурного анализа для **(6)**, **(6a)** и **(7)**

Соединение	(6)	(6a)	(7)
CCDC	2308360	2299095	2308361
Эмпирическая формула	$C_6H_{36}KM_o_8NO_{28}S_8$	$C_{34}H_{78.45}Mo_8N_{7.45}O_{28.50}S_8$	$C_{10}H_{20}K_6Mo_4O_{34}S_4$
Молекулярная масса	1633.46	2071.71	1430.86
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$	$P bca$
$a, \text{\AA}$	11.2480(2)	14.1843(5)	15.3060(3)
$b, \text{\AA}$	18.0331(4)	14.7770(5)	12.6965(2)
$c, \text{\AA}$	19.8599(5)	20.5569(7)	20.5810(4)
$\alpha, ^\circ$	90	90.998(1)	90
$\beta, ^\circ$	94.4350(10)	100.682(1)	90
$\gamma, ^\circ$	90	117.105(1)	90
$V, \text{\AA}^3$	4016.25(15)	3743.4(2)	3999.56(13)
Z	4	2	4
$\rho_{\text{calc}}, \text{g/cm}^3$	2.701	1.838	2.376
μ, mm^{-1}	3.020	1.590	2.166
$F(000)$	3144	2053	2792
Размер кристалла	$0.16 \times 0.11 \times 0.03$	$0.23 \times 0.18 \times 0.12$	$0.10 \times 0.08 \times 0.08$
2θ Диапазон, $^\circ$	От 2.057 до 33.181	От 1.957 до 27.191	От 2.307 до 33.168
Диапазон индексов	$-16 \leq h \leq 17$	$-18 \leq h \leq 18$	$-23 \leq h \leq 23$
	$-27 \leq k \leq 26$	$-18 \leq k \leq 17$	$-19 \leq k \leq 19$
	$-30 \leq l \leq 30$	$-25 \leq l \leq 26$	$-31 \leq l \leq 31$
Измеренных отражений	50949	31720	52729
Независимых отражений	15106 [$R_{\text{int}} = 0.0435$]	16513 [$R_{\text{int}} = 0.0339$]	7636 [$R_{\text{int}} = 0.0515$]
Данные/ограничения/ параметры	15106/0/494	16513/94/1021	7636/0/262
Значение S-фактора по F^2	1.063	1.071	1.105
$R_I / wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0364/0.0774	0.0470/0.1262	0.0281/0.0676
R_I / wR_I (all data)	0.0595/0.0823	0.0677/0.1362	0.0413/0.0707
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} (\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3})$	1.499/−1.039	1.622/−1.123	0.842/−0.758

Кристаллографические параметры монокристаллического рентгеноструктурного анализа для **(8)**, **(9a)** и **(10)**

Соединение	(8)	(9a)	(10)
CCDC	2308362	2308359	2308364
Эмпирическая формула	C ₁₀ H ₂₀ Mo ₂ N ₄ O ₁₅ S ₂	C ₃₂ H ₅₀ Mo ₇ N ₁₈ O ₁₀ S ₆	C _{11.50} H _{12.75} K ₂ Mo ₂ N ₅ O _{11.38} S ₂
Молекулярная масса	692.30	1710.84	737.22
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Моноклиная	Орторомбическая	Триклиная
Пространственная группа	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> nma	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	12.5944(4)	33.8048(9)	11.3115(4)
<i>b</i> , Å	18.5891(5)	13.1094(4)	15.4563(4)
<i>c</i> , Å	10.1625(3)	12.7446(3)	21.1587(7)
α , °	90	90	81.2270(10)
β , °	111.6060(10)	90	84.9080(10)
γ , °	90	90	70.1700(10)
<i>V</i> , Å ³	2212.06(11)	5647.9(3)	3436.47(19)
<i>Z</i>	4	4	6
ρ_{calc} , g/cm ³	2.079	2.012	2.137
μ , mm ⁻¹	1.403	1.790	1.706
<i>F</i> (000)	1376	3352	2170
Размер кристалла	0.10 × 0.05 × 0.04	0.085 × 0.055 × 0.035	0.17 × 0.13 × 0.11
2 θ Диапазон, °	От 2.191 до 30.614	От 2.229 до 29.141	От 1.413 до 30.547
Диапазон индексов	$-17 \leq h \leq 17$	$-45 \leq h \leq 46$	$-16 \leq h \leq 16$
	$-23 \leq k \leq 26$	$-17 \leq k \leq 13$	$-22 \leq k \leq 22$
	$-14 \leq l \leq 14$	$-17 \leq l \leq 14$	$-30 \leq l \leq 30$
Измеренных отражений	11714	32749	68073
Независимых отражений	3384 [<i>R</i> _{int} = 0.0333]	7914 [<i>R</i> _{int} = 0.0615]	21018 [<i>R</i> _{int} = 0.0533]
Данные/ограничения/ параметры	3384/0/157	7914/61/397	21018/83/1015
Значение S-фактора по <i>F</i> ²	1.045	1.050	1.103
<i>R</i> _I / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0270/0.0609	0.0442/0.0970	0.0434/0.0862
<i>R</i> _I / <i>wR</i> _I (all data)	0.0368/0.0633	0.0660/0.1032	0.0794/0.0926
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	0.467/−1.190	1.128/−1.036	1.415/−1.242

Кристаллографические параметры монокристаллического рентгеноструктурного анализа для **(11)**

Соединение	(11)
CCDC	2308363
Эмпирическая формула	$C_{12}H_{14.50}K_{1.50}Mo_2N_{12}O_{11}S_2$
Молекулярная масса	817.51
Температура, К	150(2)
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P 2_1/c$
$a, \text{\AA}$	7.1764(2)
$b, \text{\AA}$	17.7367(4)
$c, \text{\AA}$	19.9025(4)
$\alpha, ^\circ$	90
$\beta, ^\circ$	92.7230(10)
$\gamma, ^\circ$	120
$V, \text{\AA}^3$	2530.44(10)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}, \text{g/cm}^3$	2.146
μ, mm^{-1}	1.483
$F(000)$	1612
Размер кристалла	$0.12 \times 0.08 \times 0.05$
2θ Диапазон, $^\circ$	От 2.349 до 30.555
Диапазон индексов	$-10 \leq h \leq 10$
	$-25 \leq k \leq 25$
	$-28 \leq l \leq 28$
Измеренных отражений	28843
Независимых отражений	7751 [$R_{\text{int}} = 0.0446$]
Данные/ограничения/ параметры	7751/0/375
Значение S-фактора по F^2	1.048
$R_I / wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0330/0.0739
R_I / wR_I (all data)	0.0435/0.0767
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} (\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3})$	1.425/−0.964

Соединение	(12)	(13)	(13a)
CCDC	2408910	2408912	2412714
Эмпирическая формула	C ₁₉ H ₂₂ Mo ₂ N ₁₀ O ₁₀ S ₂	C ₂₅ H ₂₈ Mo ₄ N ₁₄ O ₁₂ S ₄	C ₂₂ H ₂₈ Mo ₄ N ₁₂ O ₁₄ S ₄
Молекулярная масса	806.46	1228.61	1196.56
Температура, К	150	150	150
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P \bar{1}$	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$
a , Å	11.6858(8)	21.5910(4)	8.8122(7)
b , Å	12.0171(8)	21.6369(4)	10.7479(8)
c , Å	12.2081(8)	18.5545(3)	12.0436(9)
α , °	92.606(3)	90	112.743(5)
β , °	106.382(4)	108.0780(10)	93.007(5)
γ , °	116.251(4)	90	110.251(4)
V , Å ³	1445.99(18)	8240.1(3)	963.82(13)
Z	2	8	1
ρ_{calc} , g/cm ³	1.852	1.981	2.062
μ , mm ⁻¹	9.078	1.466	13.136
$F(000)$	804	4832	588
Размер кристалла	0.055 × 0.03 × 0.007	0.10 × 0.06 × 0.06	0.06 × 0.04 × 0.035
2 Θ Диапазон, °	От 3.85 до 74.638	От 1.579 до 29.584	От 4.076 до 74.618
	$-14 \leq h \leq 14$	$-29 \leq h \leq 29$	$-10 \leq h \leq 10$
Диапазон индексов	$-15 \leq k \leq 15$	$-30 \leq k \leq 30$	$-13 \leq k \leq 13$
	$-15 \leq l \leq 15$	$-25 \leq l \leq 19$	$-13 \leq l \leq 15$
Измеренных отражений	18080	92692	10569
Независимых отражений	5739 [$R_{\text{int}} = 0.0660$]	23090 [$R_{\text{int}} = 0.0737$]	3789 [$R_{\text{int}} = 0.0589$]
Данные/ограничения/параметры	5739/0/388	23090/0/1063	3789/0/256
Значение S-фактора по F^2	0.985	0.932	0.993
$R_I / wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0353/0.0826	0.0444/0.0760	0.0388/0.0963
R_I / wR_I (all data)	0.0496/0.0874	0.0918/0.0861	0.0499/0.1006
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	0.611/−0.650	0.809/−0.767	1.413/−1.029

Соединение	(14)	(15)
CCDC	2408909	2408911
Эмпирическая формула	$C_{28}H_{32}Mo_4N_{16}O_{13.53}S_{2.47}$	$C_{37.80}H_{44.40}Mo_8N_{25.20}O_{12}S_6$
Молекулярная масса	1272.12	2003.66
Температура, К	150	150
Сингония	Триклинная	Тригональная
Пространственная группа	$P \bar{1}$	$R \bar{3}c$
a , Å	9.9127(2)	18.8909(4)
b , Å	11.2079(2)	18.8909(4)
c , Å	11.7469(2)	60.959(3)
α , °	68.7600(10)	90
β , °	71.3860(10)	90
γ , °	68.4990(10)	120
V , Å ³	1105.33(4)	18839.8(11)
Z	1	12
ρ_{calc} , g/cm ³	1.911	2.119
μ , mm ⁻¹	1.304	15.163
$F(000)$	628	11707
Размер кристалла	$0.15 \times 0.06 \times 0.02$	$0.08 \times 0.05 \times 0.03$
2 θ Диапазон, °	От 1.904 до 33.200	От 3.066 до 70.234
	$-14 \leq h \leq 15$	$-23 \leq h \leq 22$
Диапазон индексов	$-13 \leq k \leq 17$	$-17 \leq k \leq 22$
	$-13 \leq l \leq 18$	$-74 \leq l \leq 61$
Измеренных отражений	18584	33518
Независимых отражений	8246 [$R_{\text{int}} = 0.0277$]	3989 [$R_{\text{int}} = 0.1402$]
Данные/ограничения/параметры	8246/13/330	3989/0/259
Значение S-фактора по F^2	1.059	1.060
$R_I / wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0377/0.0817	0.0573/0.1151
$R_I / wR_2(\text{all data})$	0.0547/0.0868	0.0774/0.1212
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	1.305/-1.104	0.985/-0.829

Таблица 3П.

Основные межатомные расстояния (Å) для соединений, полученные в сравнении с литературными данными

Compound	Mo-Mo	Mo=O	Mo-μ-S	Mo-O ^{μ-OH}	Mo-O ^{μ-ox}		
(6)	2.8036(4)– 2.8192(4)	1.677(2)– 1.690(2)	2.3054(9)– 2.3260(9)	2.066(2)– 2.115(2)	2.457(3)– 2.504(3)		
(6a)	2.8221(8)– 2.8302(7)	1.662(4)– 1.690(5)	2.3099(17)– 2.3267(16)	2.075(4)– 2.096(4)	2.35(2)– 2.49(5)		
(H ₃ NC ₃ H ₆ NH ₃) ₂ [Mo ₈ O ₈ S ₈ (OH) ₈ (C ₂ O ₄)] [29]	2.799– 2.850	1.666–1.697	2.287–2.326	2.066–2.155	2.461–2.478		
	Mo-Mo	Mo=O	Mo-μ-S	Mo-O ^{ox}	Mo-O ^{μ-ox}	Mo-OH ₂	Mo-μ-O
(7)	2.8235(2)	1.6903(14)– 1.6963(15)	2.3082(5)– 2.3314(5)	2.0966(14)– 2.1258(15)	2.3077(15)– 2.3201(14)	–	–
(py-CH ₃) ₆ [(Mo ₂ O ₄ (C ₂ O ₄) ₂) ₂ (C ₂ O ₄)] [28]	2.566	1.678	–	2.085; 2.092	2.368		1.940; 1.942
Cs ₆ [(Mo ₂ O ₃ S(C ₂ O ₄) ₂)(C ₂ O ₄)] [155]	2.691	1.674	2.360	2.079; 2.087	2.344		1.979
Cs ₆ [(Mo ₂ O ₃ S(C ₂ O ₄) ₂)(C ₂ O ₄) (Mo ₂ O ₂ S ₂ (C ₂ O ₄) ₂)] [158]	2.726; 2.779	1.696; 1.675	2.386 2.282, 2.327	2.081; 2.113; 2.085; 2.109	2.332; 2.327		1.911 –
(H ₃ NC ₃ H ₆ NH ₃) ₃ [(Mo ₂ O ₂ S ₂ (C ₂ O ₄) ₂)(C ₂ O ₄)] [29]	2.829	1.682	2.329; 2.331	2.113; 2.118	2.303		–
(8)	2.8279(4)	1.6919(15)	2.3052(5)– 2.3144(6)	2.1673(14)– 2.2096(14)	–	2.1776(15)	–

$\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [53]	2.822	1.691–1.701	2.308–2.320	2.155–2.165	–	2.195– 2.229	–
	Mo-Mo	Mo=O	Mo-μ-S	Mo-N	Mo-O^{ox}	Mo-O^{MoO4}	Mo-O in MoO₄
(9a)	2.8504(8)– 2.8745(5)	1.670(3)– 1.679(3)	2.3227(12)– 2.3359(13)	2.188(4)– 2.204(4) (μ - pz)	–	2.263(3)– 2.268(2)	1.809(3)– 1.831(4) (μ -O) 1.648(19)– 1.696(6) (O ^b)
(10)	2.8070(4)– 2.8116(4)	1.684(2)– 1.695(2)	2.2935(10)– 2.3207(9)	2.233(3)– 2.261(3) (pzH)	2.150(2)– 2.209(2)	–	–
(11)	2.8017(3)	1.6860(18)– 1.6901(18)	2.3075(7)– 2.3161(7)	2.236(2)– 2.237(2) (1,2,4-trzH)	2.1436(17)– 2.2251(17)	–	–
$[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{HB}(\text{pz})_3)_4(\mu\text{-pz})]$ [156]	2.659– 2.952	–	2.304–2.404 (μ_3 -S)	2.20 (μ -pz)	–	–	–
$[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{py})_4]$ [16]	2.837	1.686–1.701	2.306–2.324	2.305–2.355 (py)	–	–	–

Compound	Mo–Mo, Å	Mo=O, Å	Mo–Q, Å	Mo–N, Å	Mo–O ^{ox} , Å
(12)	2.8591(4)	1.686(3)– 1.691(2)	Mo–S: 2.3041(10)–2.3252(9)	2.237(3)– 2.252(3)	2.163(3)– 2.235(2)
(13)	2.7964(5)– 2.8216(5)	1.673(3)– 1.696(2)	Mo–S: 2.2980(11)–2.3395(10)	2.209(3)– 2.245(3)	2.147(3)– 2.264(2)
(13a)	2.8047(5)	1.677(3)– 1.687(3)	Mo–S: 2.2996(12)–2.3405(11)	2.232(4)– 2.252(4)	2.167(3)– 2.237(3)
(14)	2.7133(3)	1.6745(18)– 1.6806(17)	Mo–S: 2.242(4)–2.432(3) Mo–O: 1.938(4)–1.983(3)	2.217(2)– 2.315(11)	2.1424(17)– 2.2722(17)
(15)	2.8317(10)	1.679(6)– 1.687(7)	Mo ^V –S: 2.312(2)–2.317(2) Mo ^V –O: 2.146(5)–2.173(5) Mo ^{VI} –O: 1.759(5)–1.765(6)	Mo–N ^{pzH} : 2.234(7)– 2.253(7) Mo–N ^{μ-pz} : 2.219(8)– 2.235(7)	–
K ₂ [<i>cis</i> -Mo ₂ O ₂ S ₂ (pzH) ₂ (C ₂ O ₄) ₂] [141]	2.8070(4)– 2.8116(4)	1.684(2)– 1.695(2)	Mo–S: 2.2935(10)–2.3207(9)	2.233(3)– 2.261(3)	2.150(2)– 2.209(2)
(Me ₄ N) ₂ [Mo ₆ O ₆ S ₆ (pz) ₆ (MoO ₄)] [141]	2.8504(8)– 2.8745(5)	1.670(3)– 1.679(3)	Mo–S: 2.3227(12)–2.3359(13)	2.188(4)– 2.204(4)	–
Cs ₆ [{Mo ₂ O ₃ S(C ₂ O ₄) ₂ } ₂ (C ₂ O ₄)] [155]	2.691	1.674	Mo–S: 2.360 Mo–O: 1.979	–	2.344
[Mo ₄ S ₄ (HB(pz) ₃) ₄ (pz)] [156]	2.659–2.952	–	Mo–S: 2.304–2.404 (μ ₃ -S)	2.20	–
[Mo ₈ O ₁₈ (pzH) ₆ (pz) ₆] [19]	2.5722(5)– 2.5752(4)	1.681(2)– 1.688(2)	Mo ^V –μ-O: 1.928(2)–1.950(2) Mo ^V –O: 2.149(2)–2.153(2) Mo ^{VI} –O: 1.753(2)–1.757(1)	Mo–N ^{pzH} : 2.256(2)– 2.240(2) Mo–N ^{μ-pz} : 2.195(2)– 2.206(2)	–

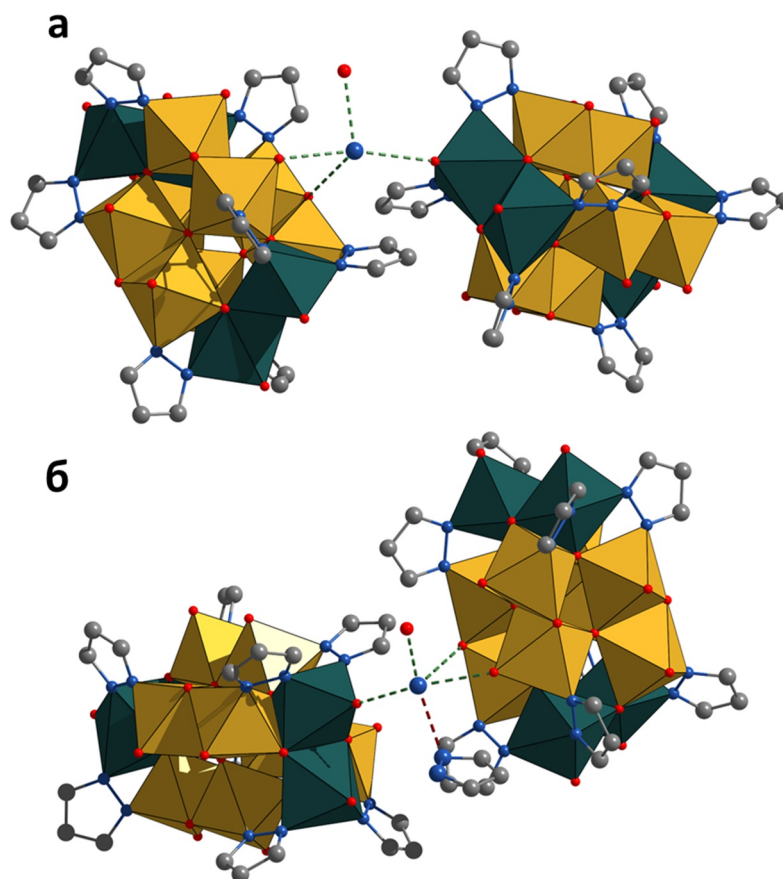


Рисунок 1П. Водородные связи в соединения **1**. Цветовой код: О – красный, С – серый, N – голубой, $\text{Mo}_2\text{O}_6\text{N}_4$ – желтые октаэдры, соединенные ребрами, MoO_8N_2 – сине-зеленые октаэдры, соединенные ребрами, $\text{N}\cdots\text{O}$ – зеленая пунктирная линия, $\text{N}\cdots\text{N}$ – красная пунктирная линия

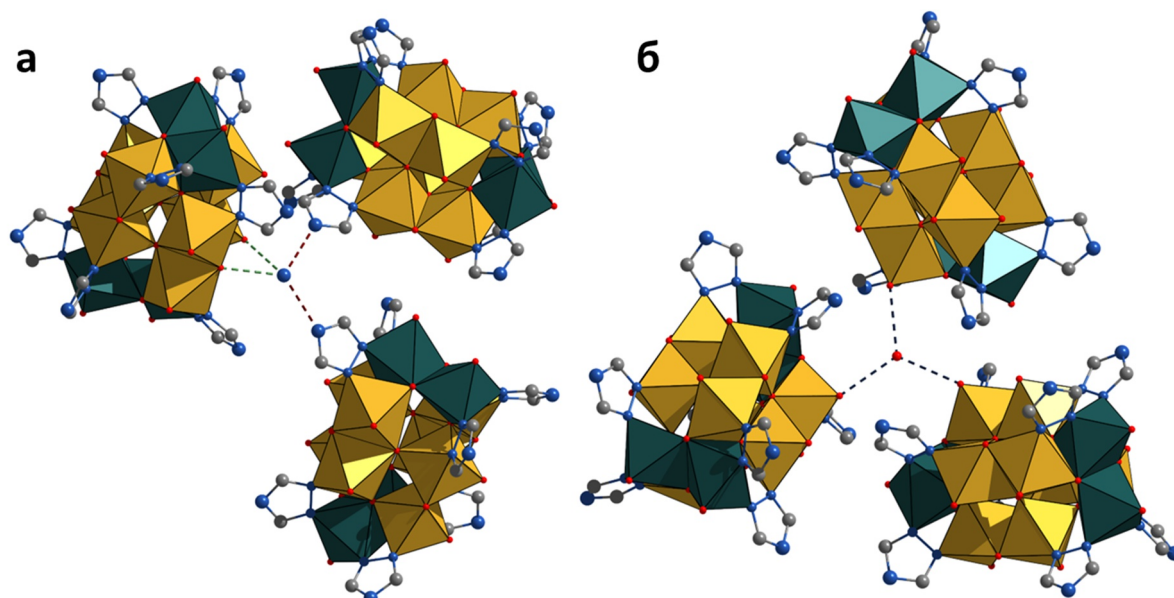


Рисунок 2П. Водородные связи в соединения **2**. Цветовой код: О – красный, С – серый, N – голубой, $\text{Mo}_2\text{O}_6\text{N}_4$ – желтые октаэдры, соединенные ребрами, MoO_8N_2 – сине-зеленые октаэдры, соединенные ребрами, $\text{N}\cdots\text{O}$ – зеленая пунктирная линия, $\text{N}\cdots\text{N}$ – красная пунктирная линия, $\text{O}\cdots\text{O}$ – голубая пунктирная линия

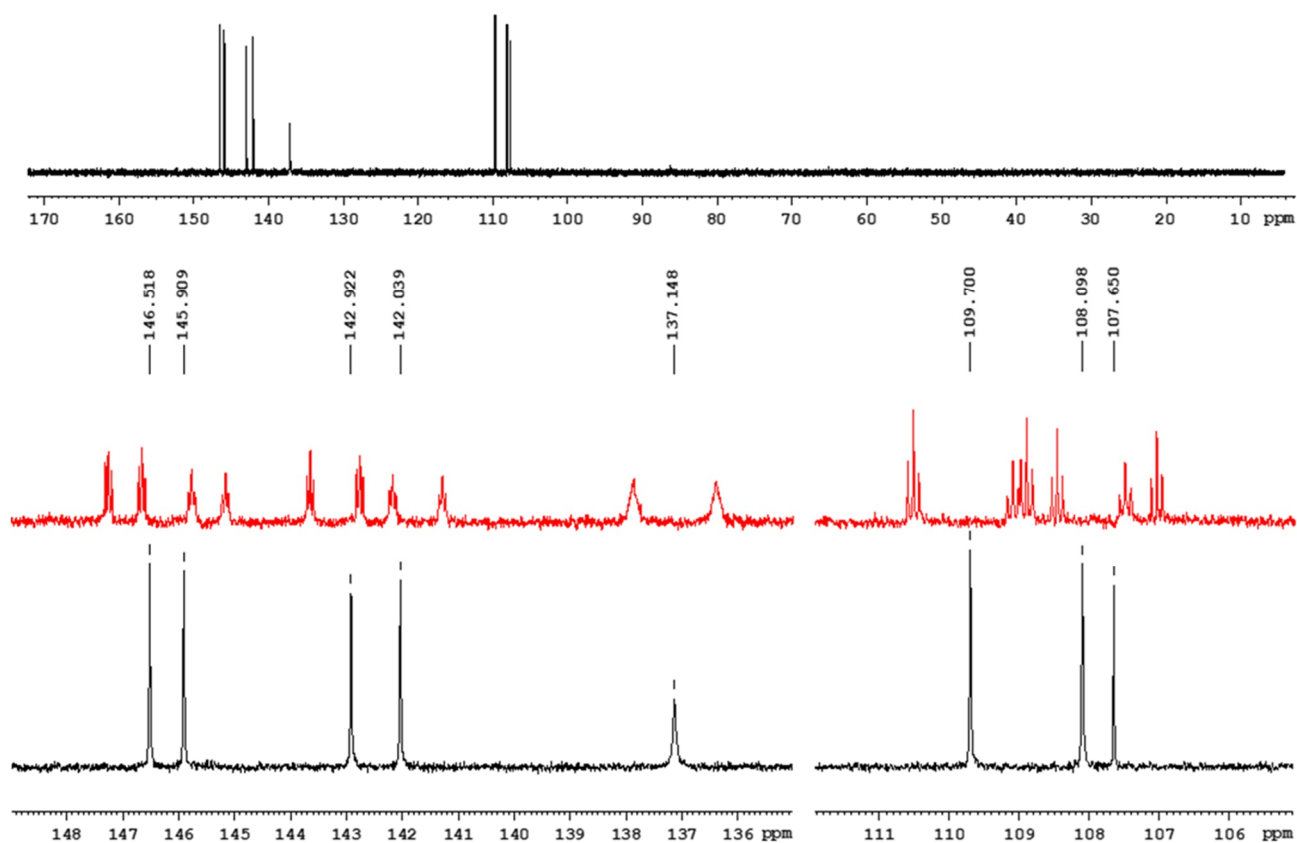


Рисунок 3П. ^{13}C ЯМР (красный) и $^{13}C\{^1H\}$ (черный) спектр соединения **1** в D_2O

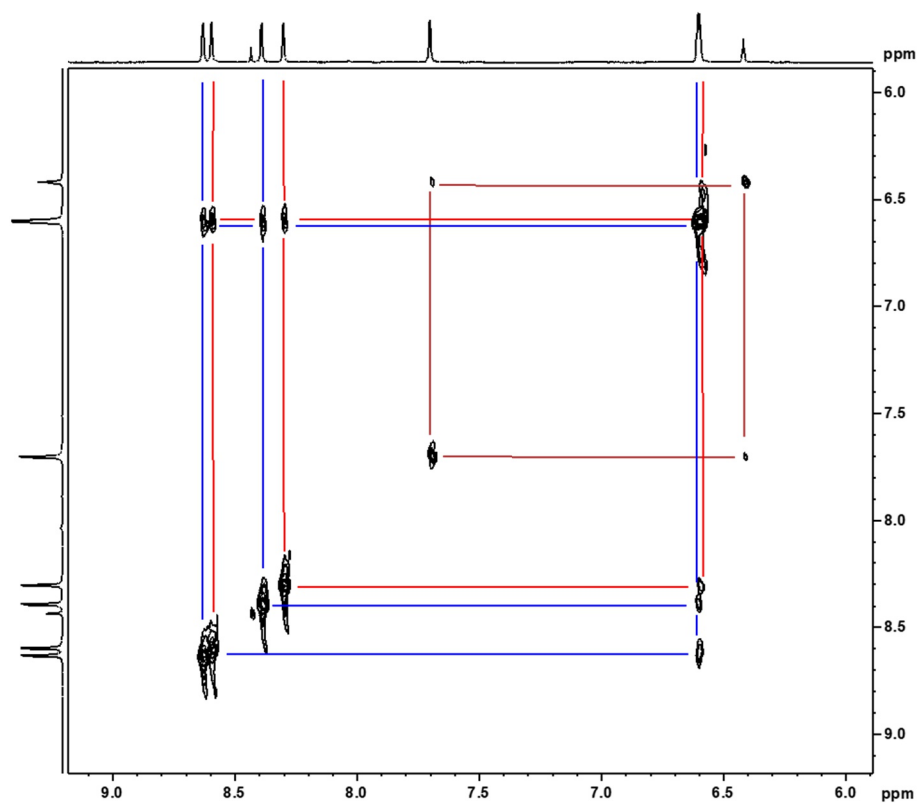


Рисунок 4П. $^1H, ^1H$ -ЯМР корреляция спектров соединения **1** в D_2O

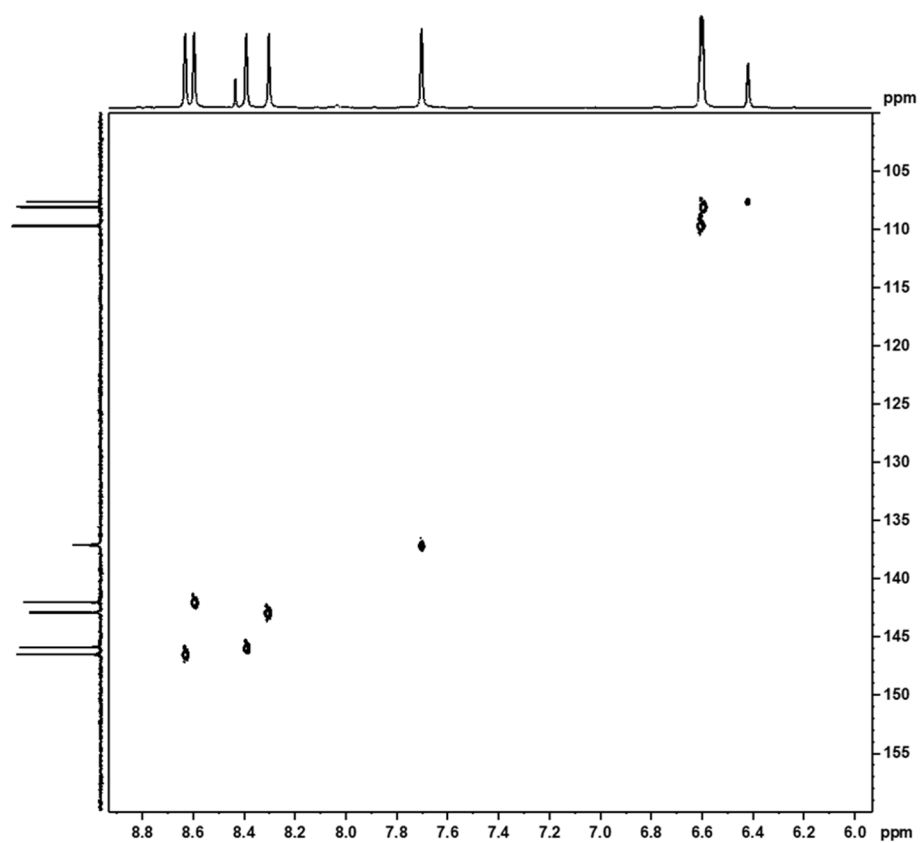


Рисунок 5П. ^1H , ^{13}C -ЯМР корреляция (HSQC) спектра соединения **1** в D_2O

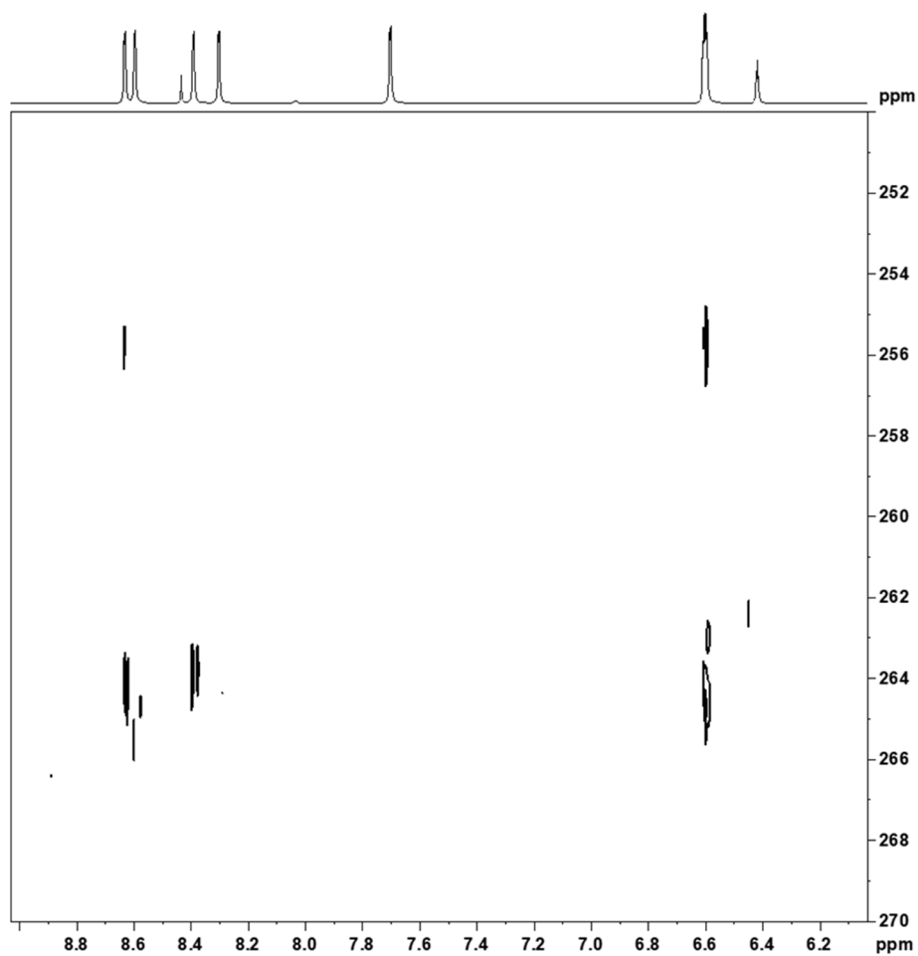


Рисунок 6П. ^1H - ^{15}N HMBC ЯМР соединения **1** в D_2O

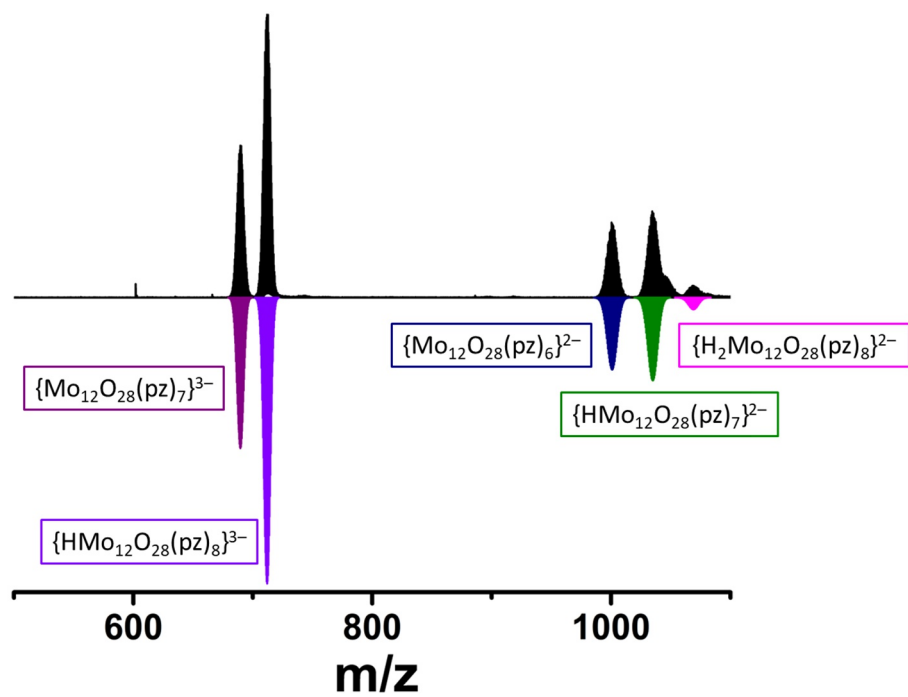


Рисунок 7П. HR-ESI-MS спектр раствора соединения **1** в воде (черный) в сравнении с рассчитанными формами (цветные)

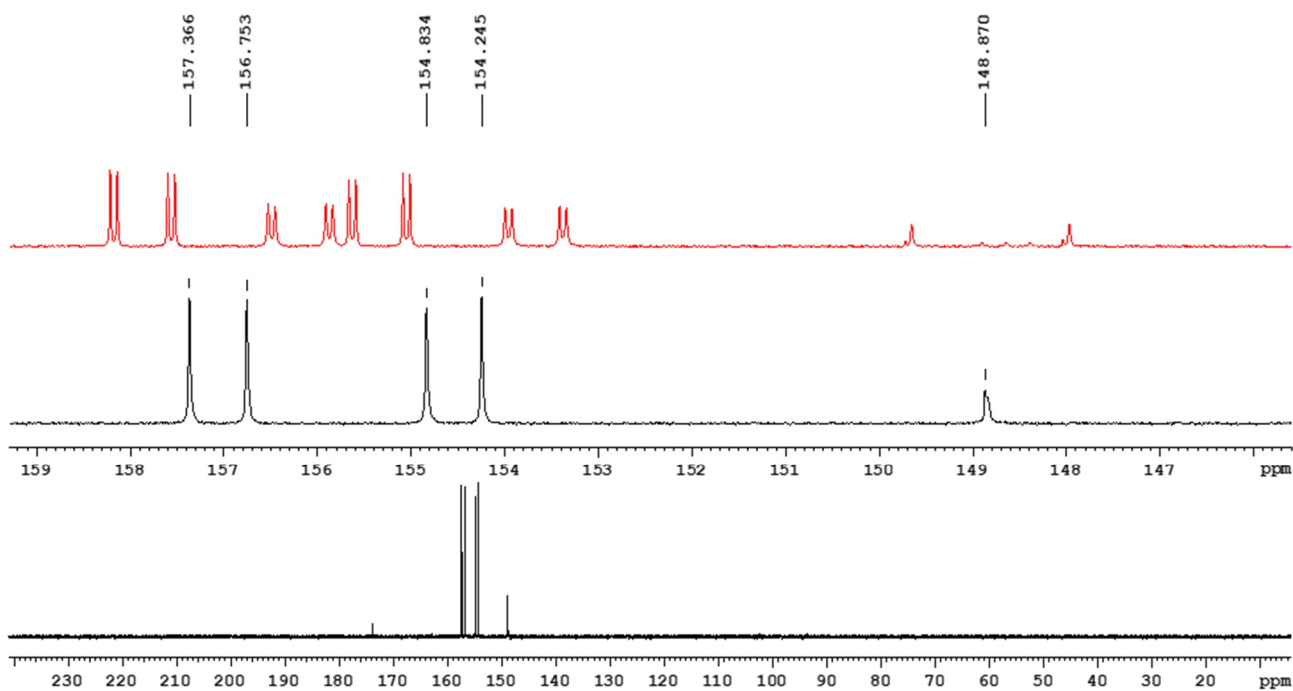


Рисунок 8П. ^{13}C ЯМР (красный) и $^{13}C\{^1H\}$ (черный) спектр соединения **2** в D_2O

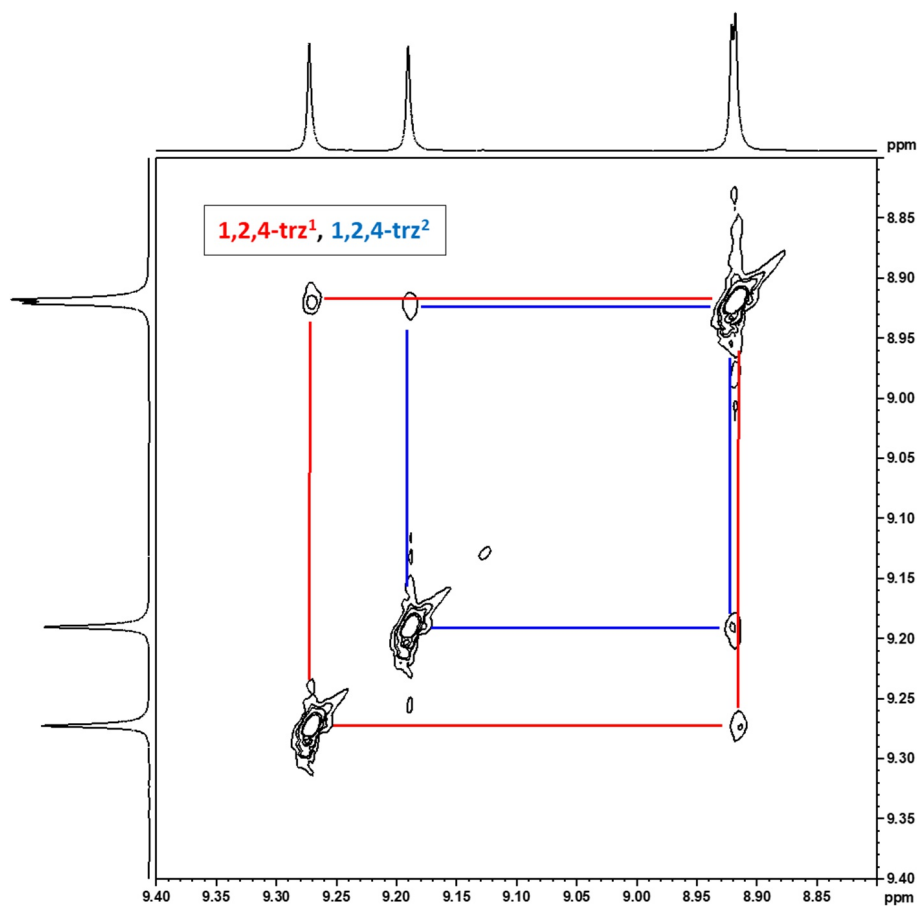


Рисунок 9П. ^1H , ^1H -ЯМР корреляция спектров соединения **2** в D_2O

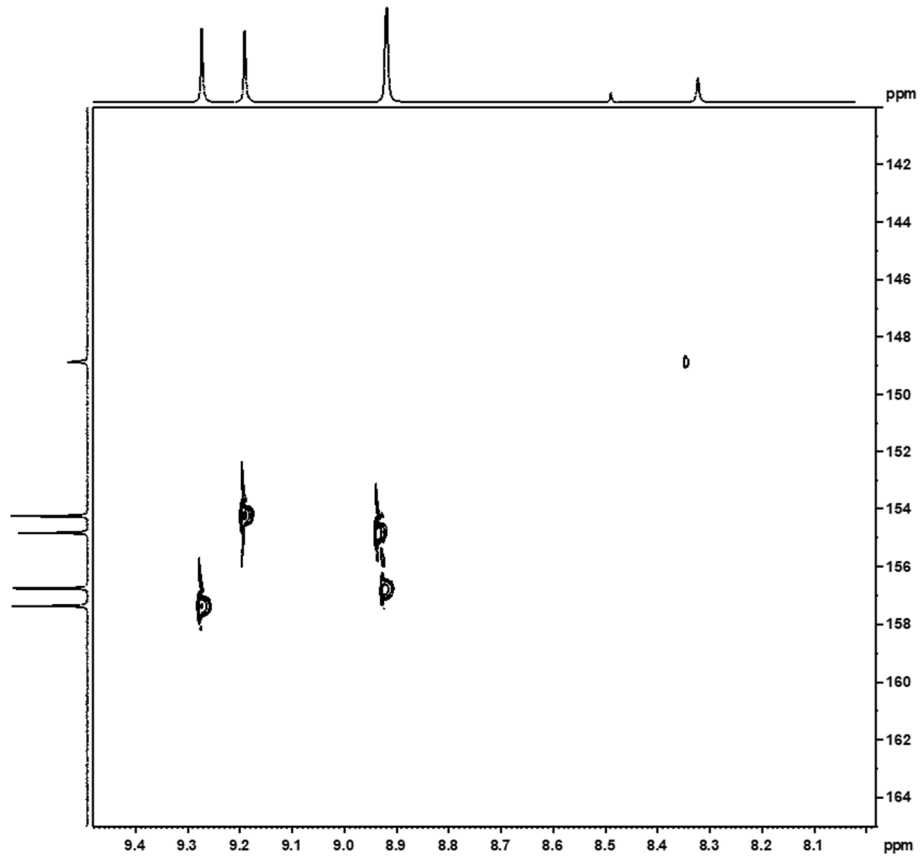


Рисунок 10П. ^1H , ^{13}C -ЯМР корреляция (HSQC) спектра соединения **2** в D_2O

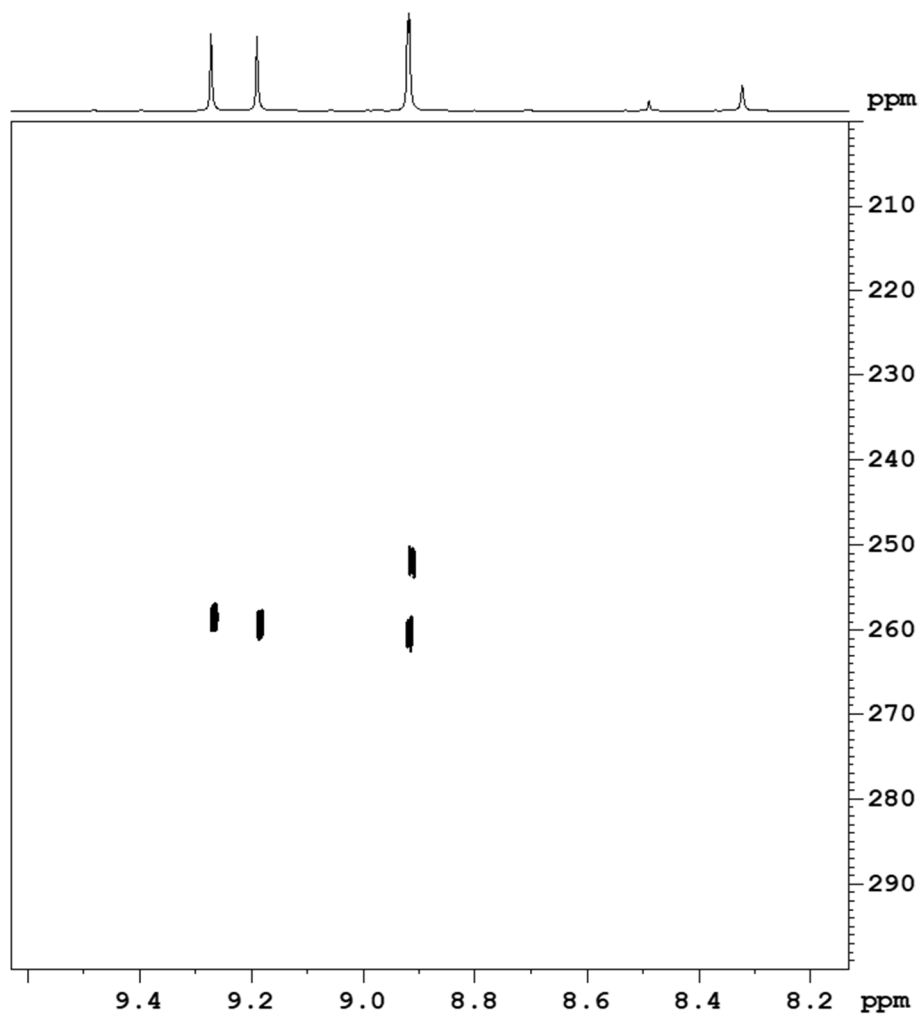


Рисунок 11П. ^1H - ^{15}N HMBC ЯМР спектра соединения **2** в D_2O

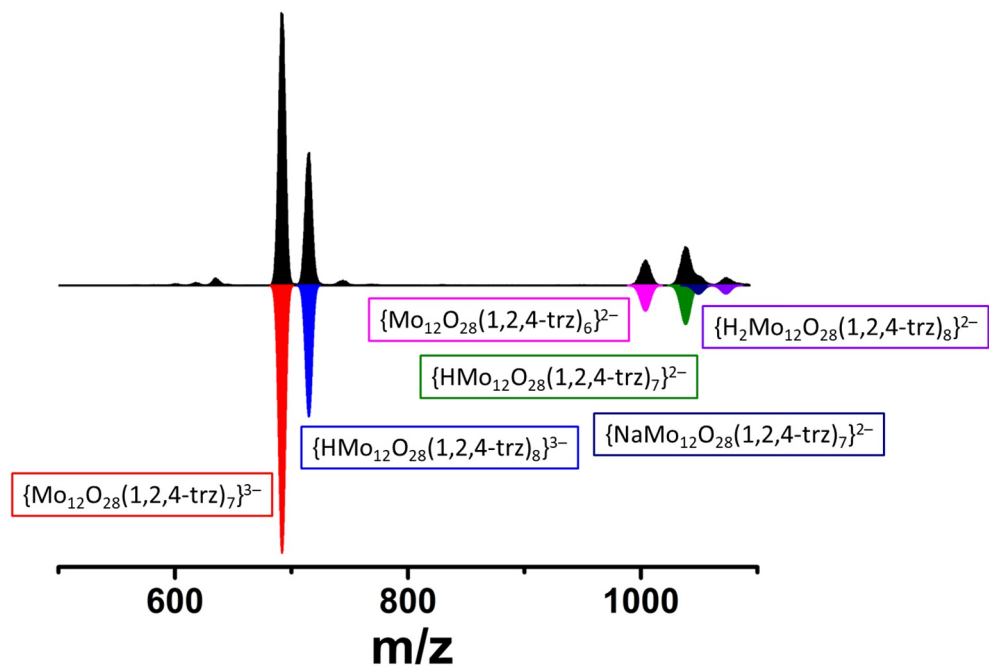
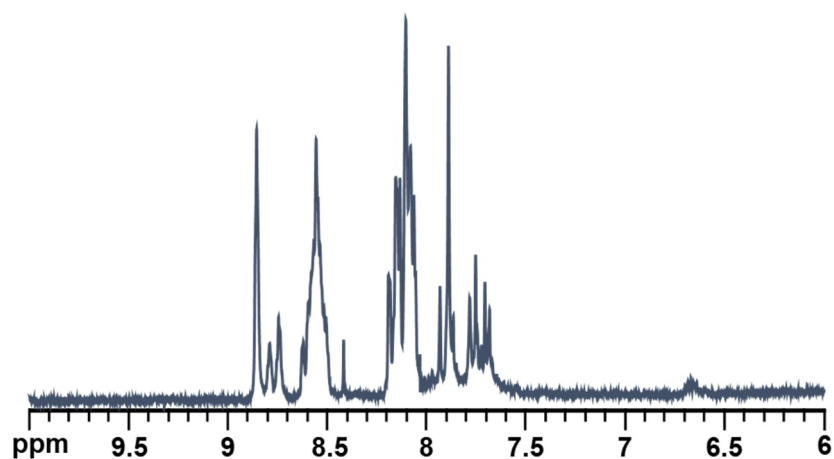
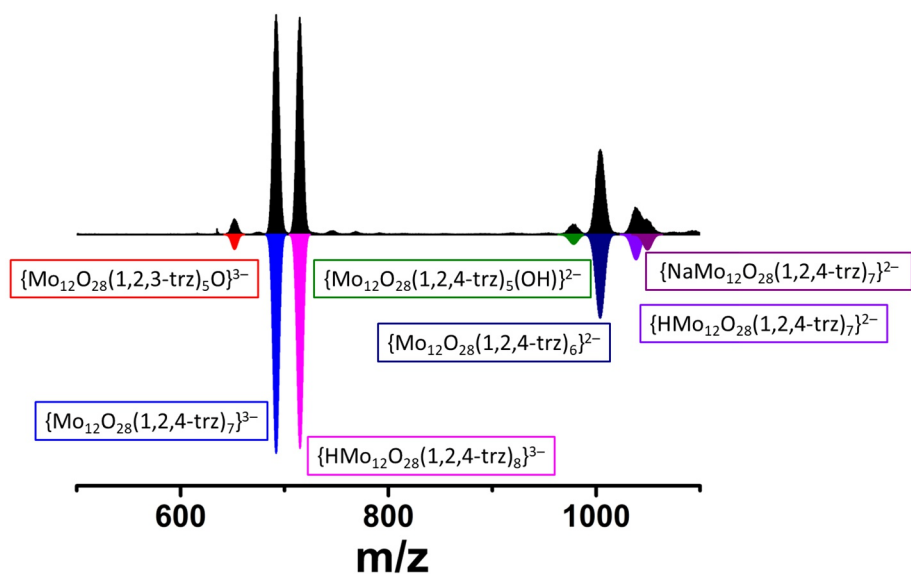
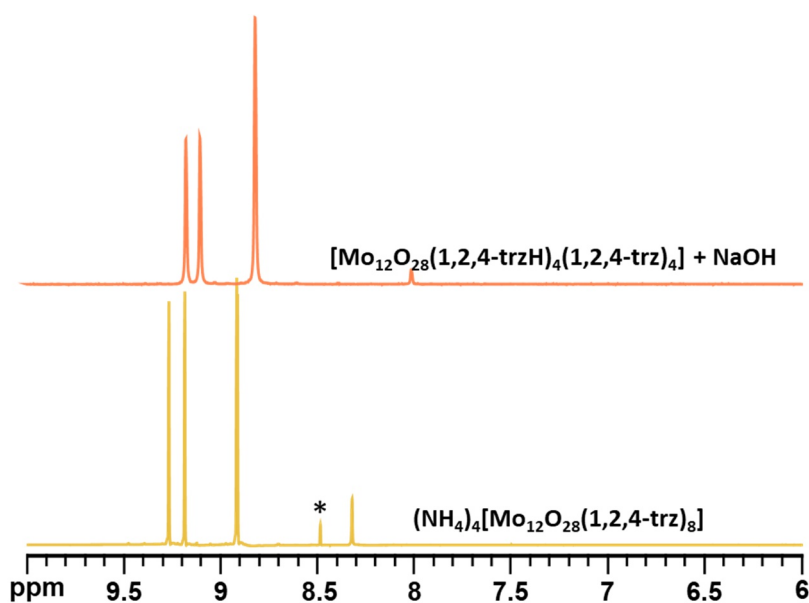


Рисунок 12П. HR-ESI-MS спектр раствора соединения **2** в воде (черный) в сравнении с рассчитанными формами (цветные)

Рисунок 13П. ^1H ЯМР спектр соединения **3** в D_2O Рисунок 14П. HR-ESI-MS спектр раствора соединения **3** в воде (черный) в сравнении с рассчитанными формами (цветные)Рисунок 15П. ^1H ЯМР спектр соединения **2** после HCl (внизу) и спектры растворенного осадка с NaOH (вверху) в D_2O

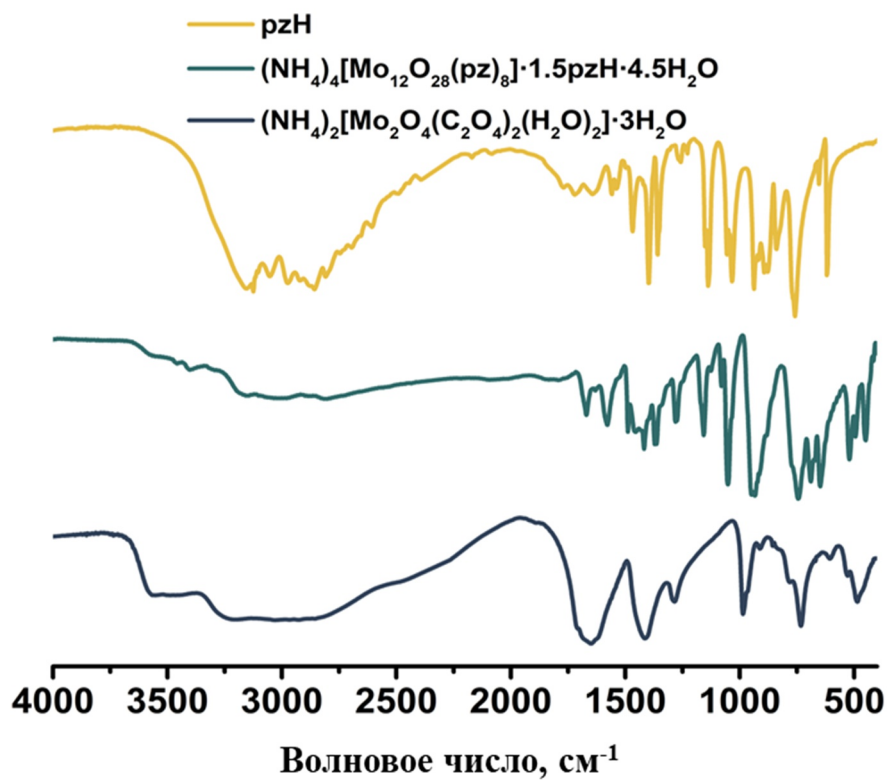


Рисунок 16П. ИК-спектры **1** в сравнении с пиразолом и исходным кластером

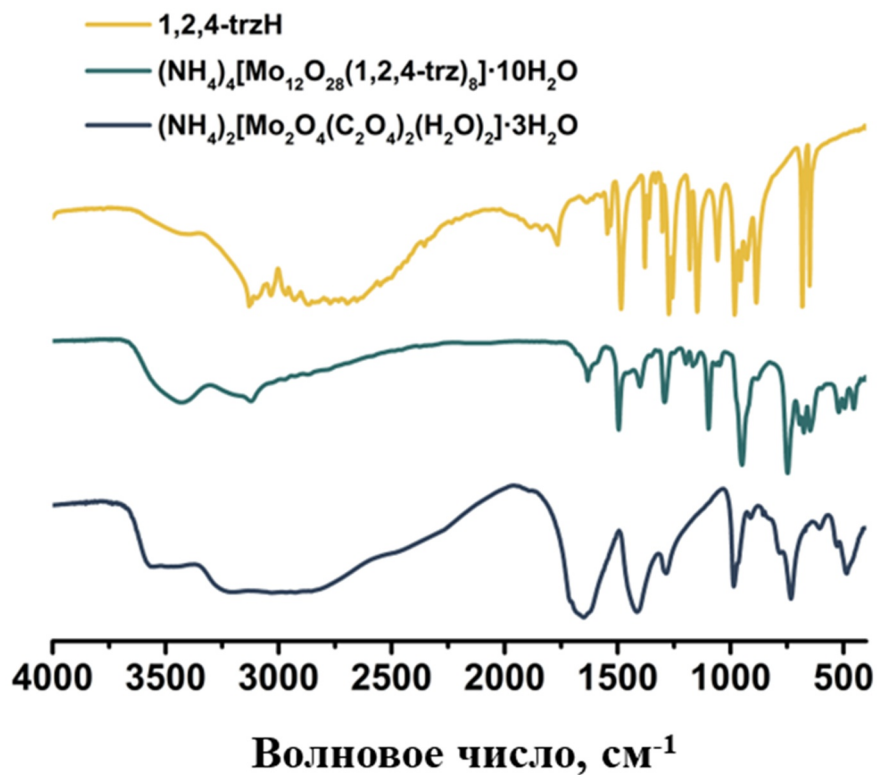


Рисунок 17П. ИК-спектры **2** в сравнении с 1,2,4-триазолом и исходным кластером

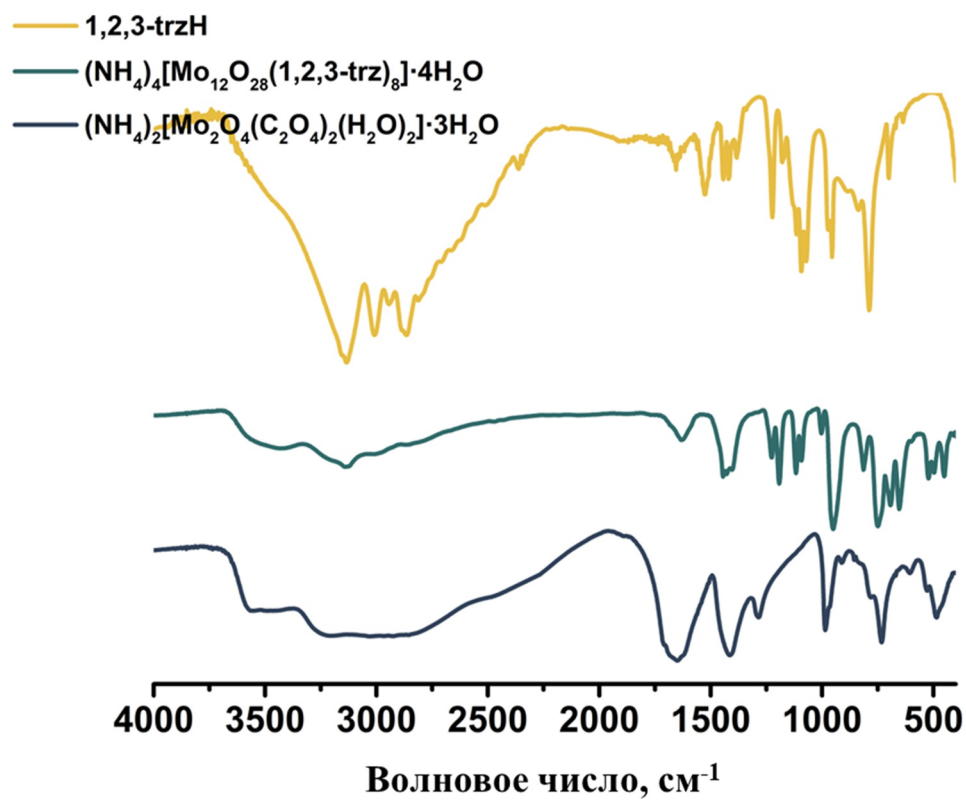


Рисунок 18П. ИК-спектры **3** в сравнении с 1,2,3-триазолом и исходным кластером

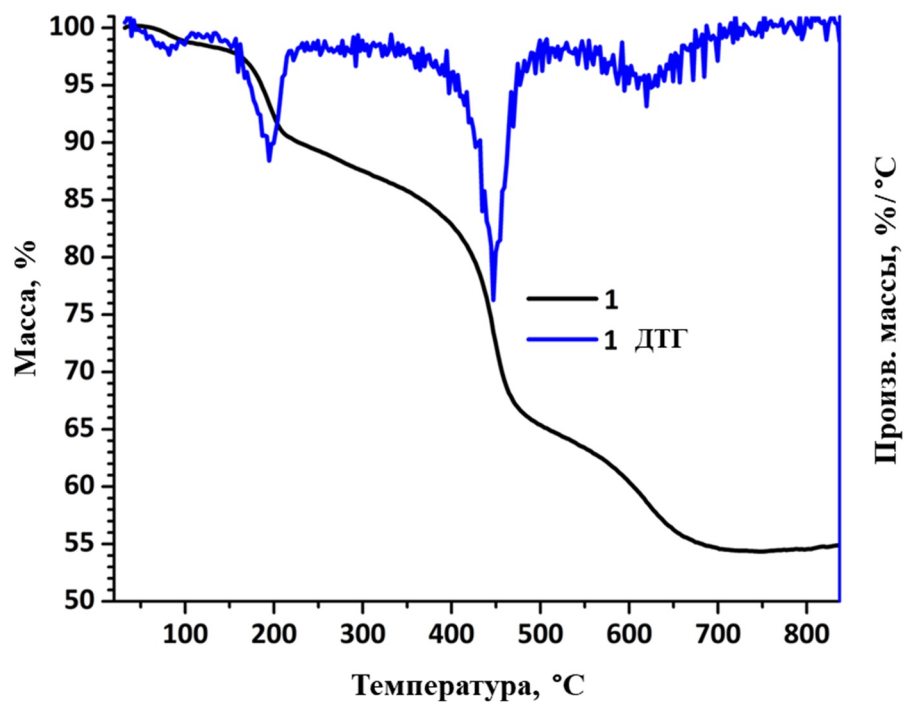


Рисунок 19П. Кривые ТГА и ДТГ соединения **1**. Скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

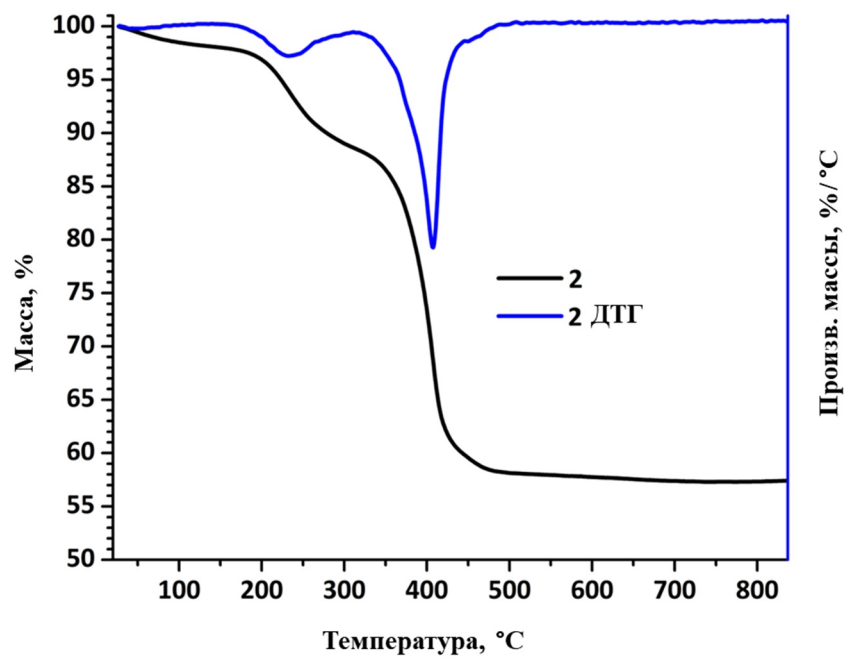


Рисунок 20П. Кривые ТГА и ДТГ соединения 2. Скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

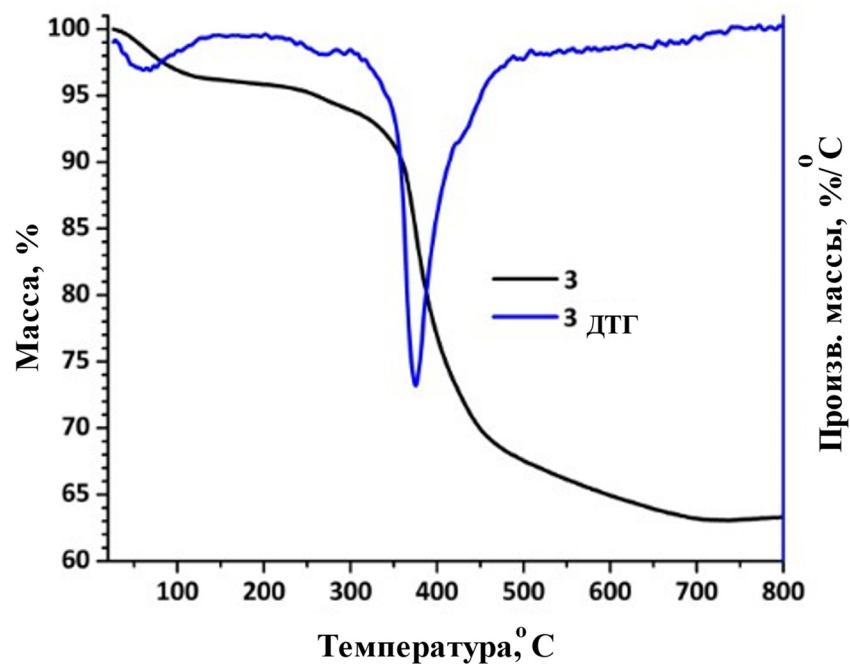


Рисунок 21П. Кривые ТГА и ДТГ соединения 3. Скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

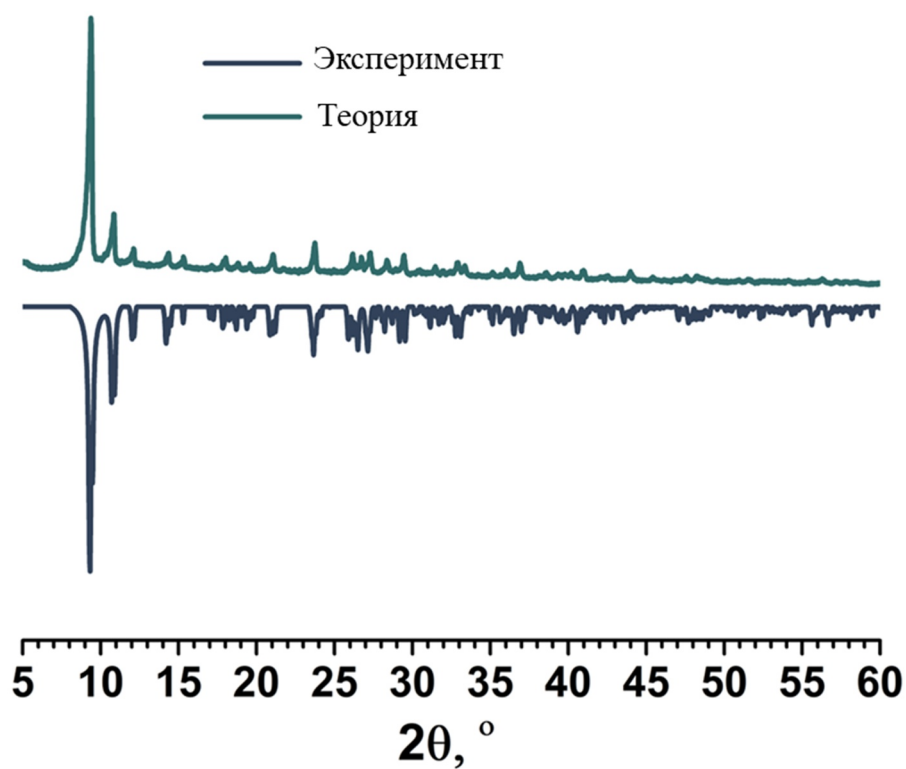


Рисунок 22П. Дифрактограмма соединения **1** в сравнении с теоретической

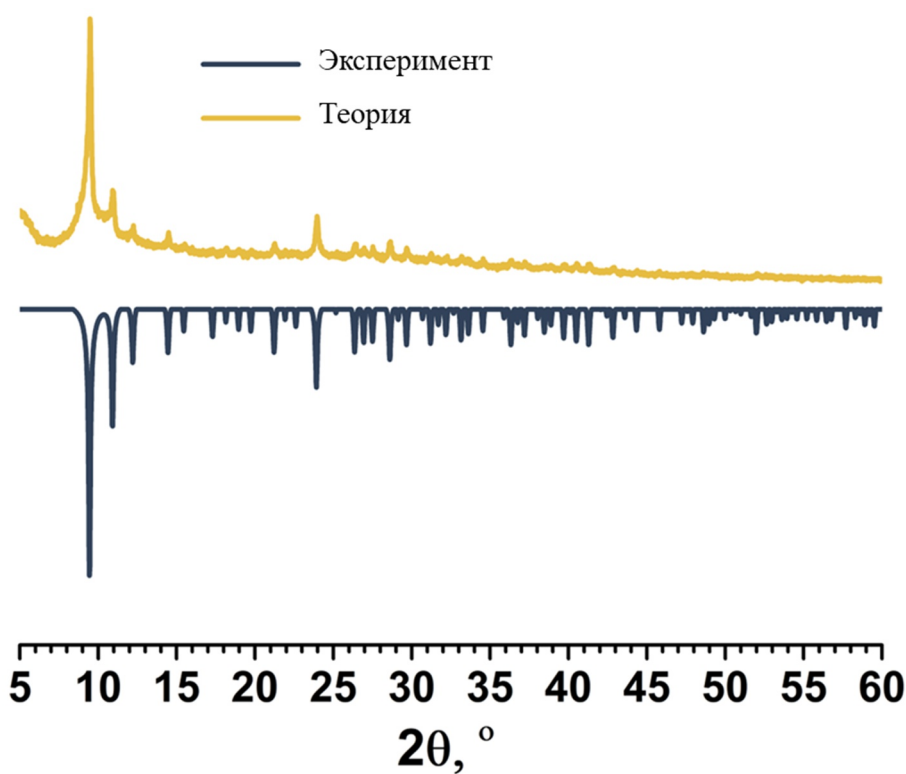


Рисунок 23П. Дифрактограмма порошка соединения **2** в сравнении с теоретической

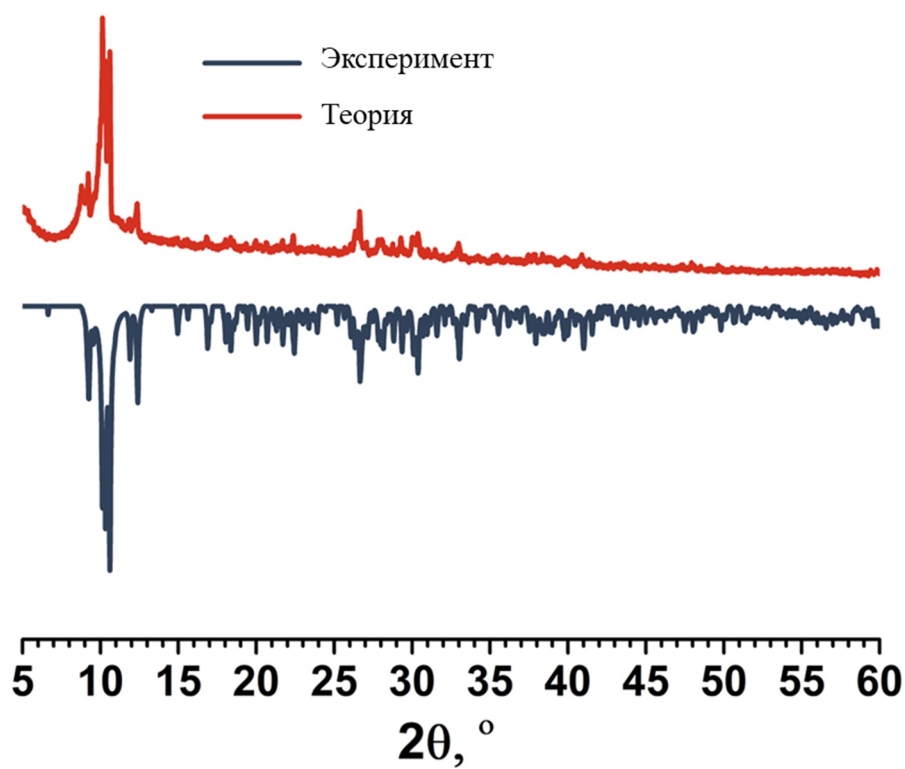


Рисунок 24П. Дифрактограмма порошка соединения 3 в сравнении с теоретической

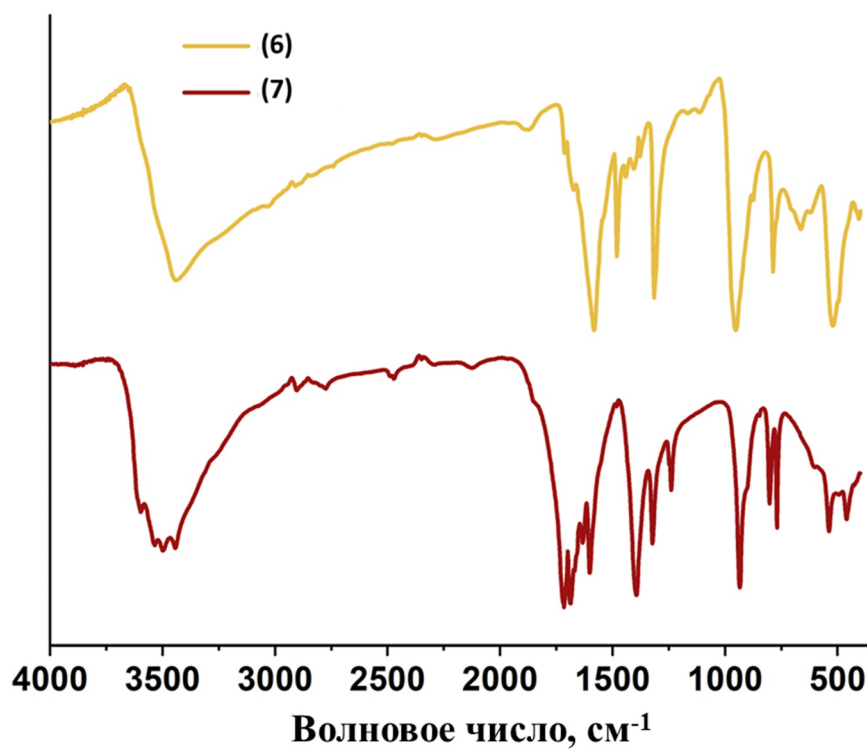


Рисунок 25П. ИК-спектры соединений 6 и 7

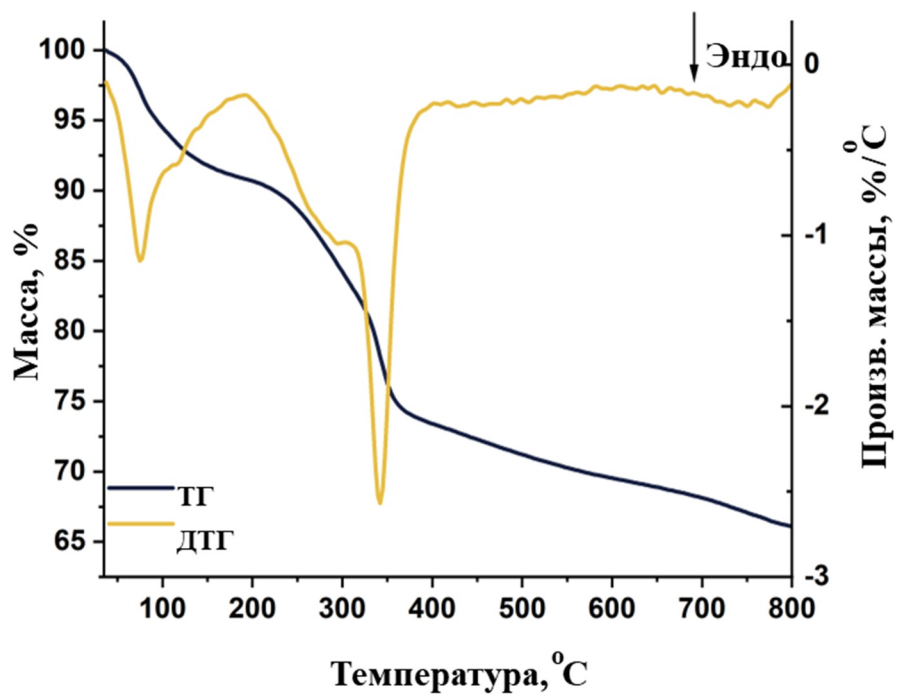


Рисунок 26П. Кривые ТГА и ДТГ соединения 6. Скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

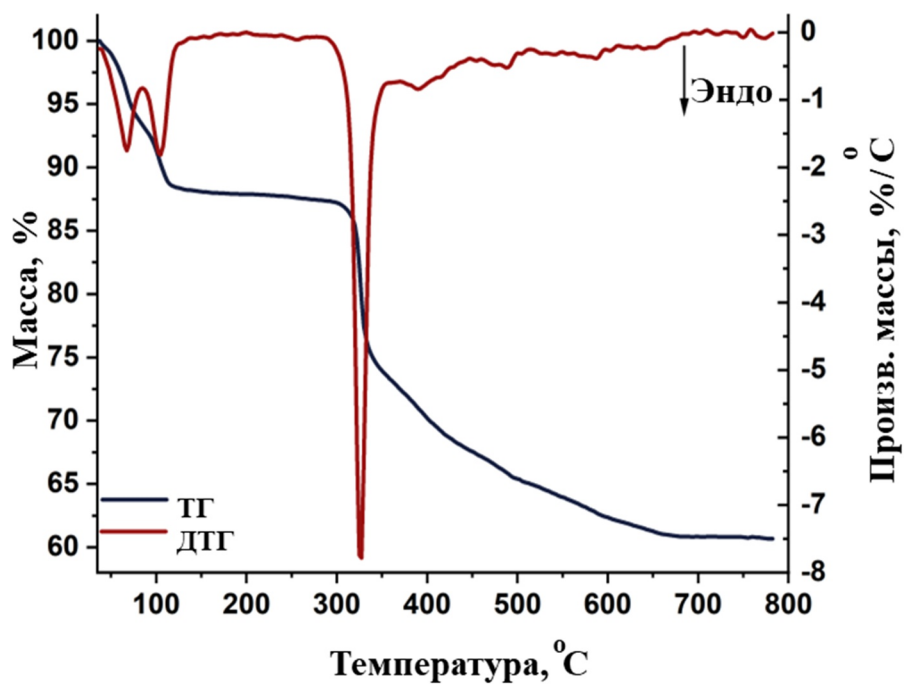
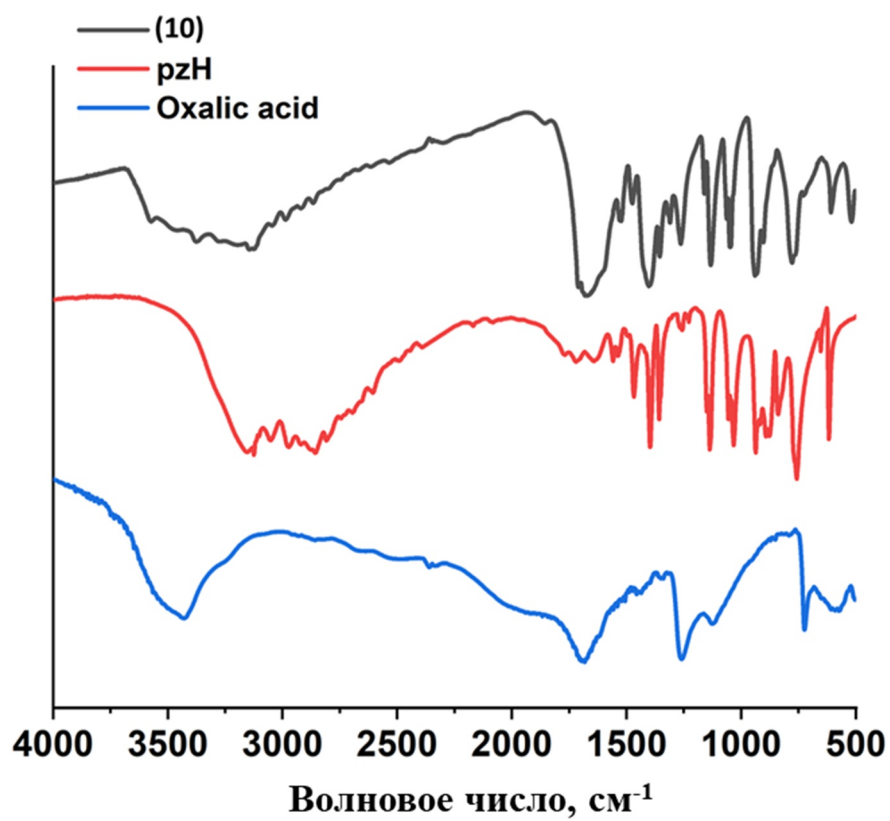
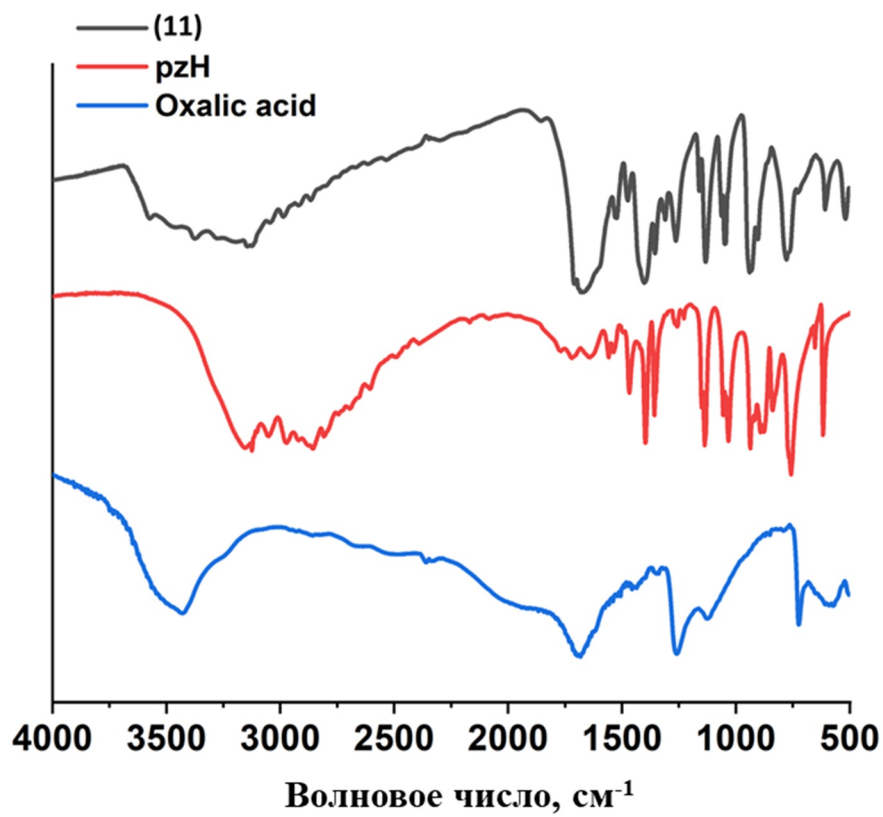


Рисунок 27П. Кривые ТГА и ДТГ соединения (7). Скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

Рисунок 28П. ИК-спектры соединения **10**Рисунок 29П. ИК-спектры соединения **11**

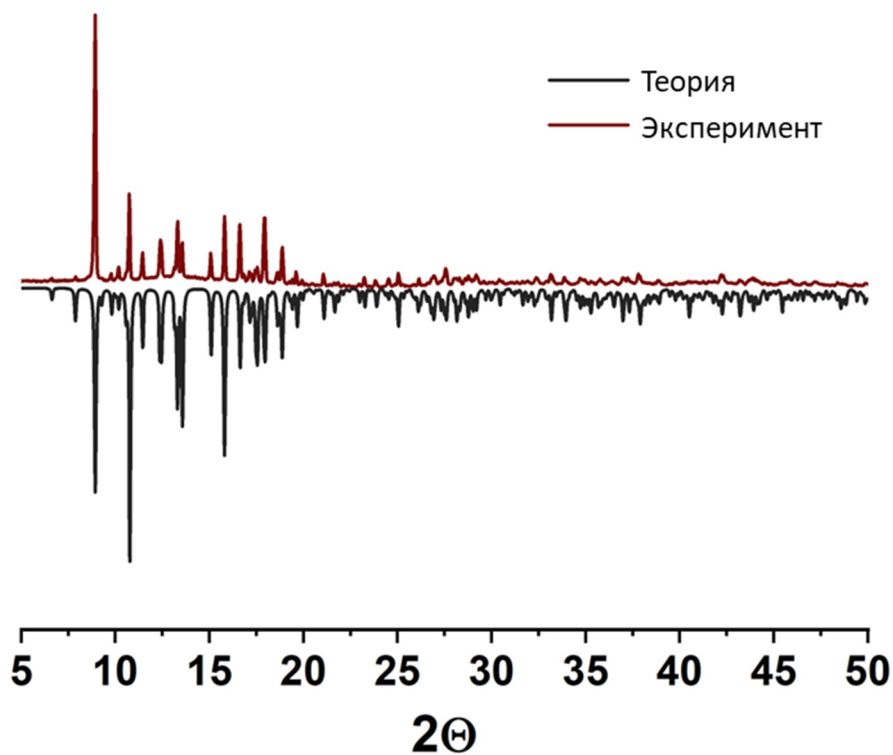


Рисунок 30П. Дифрактограмма порошка соединения **6** в сравнении с теоретической

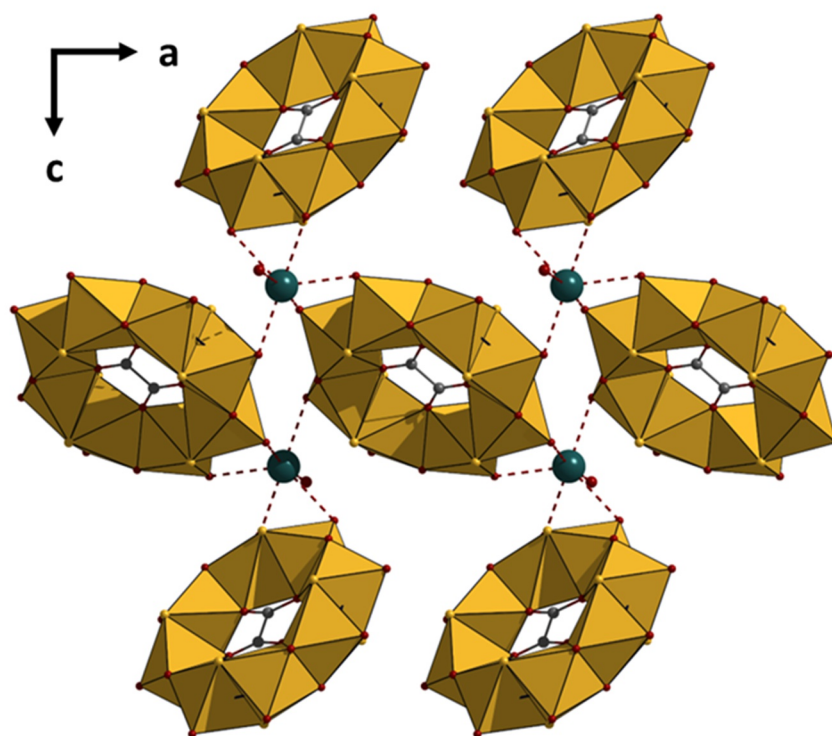


Рисунок 31П. Упаковка циклических анионов, образующих бесконечные слои в кристаллической структуре **6**. Цветовой код: Mo – темно-синий, S – желтый, O – красный, C – серый, K – темно-голубой, Mo₂O₈S₂ – желтые октаэдры, соединенные ребрами, K $\cdots$ O/S – штриховые красные линии

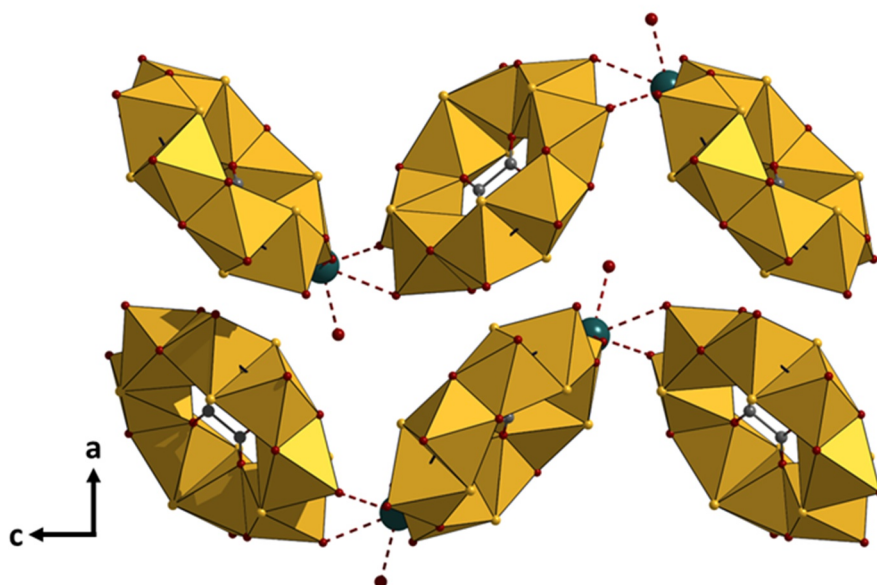


Рисунок 32П. Упаковка слоев в кристаллической **6**. Цветовой код: Мо – темно-синий, S – желтый, О – красный, С – серый, К – темно-голубой, $\text{Mo}_2\text{O}_8\text{S}_2$ – желтые октаэдры, соединенные ребрами, $\text{K}\cdots\text{O/S}$ – штриховые красные линии

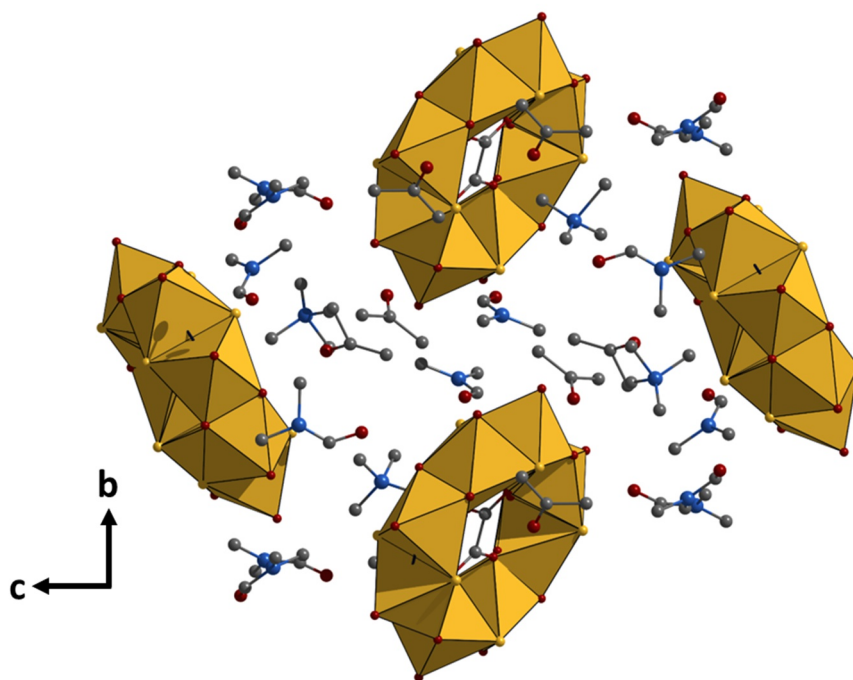


Рисунок 33П. Упаковка кластерных анионов в кристаллической структуре **6a**. Цветовой код: Мо – темно-синий, S – желтый, О – красный, С – серый, К – темно-голубой, $\text{Mo}_2\text{O}_8\text{S}_2$ – желтые октаэдры, соединенные ребрами

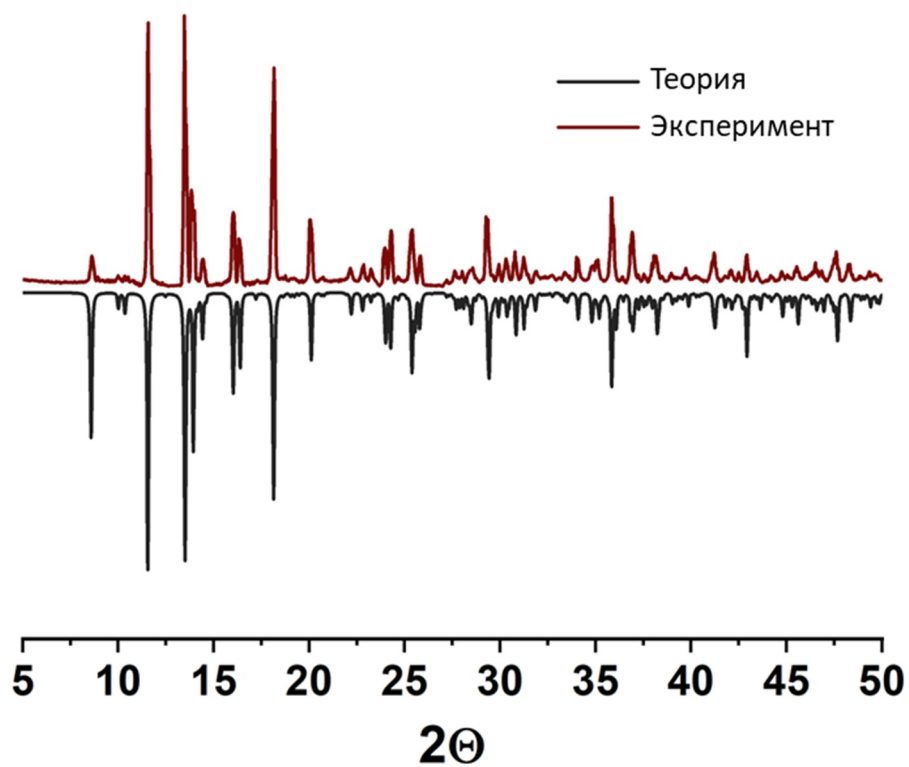


Рисунок 34П. Дифрактограмма порошка соединения 7 в сравнении с теоретической

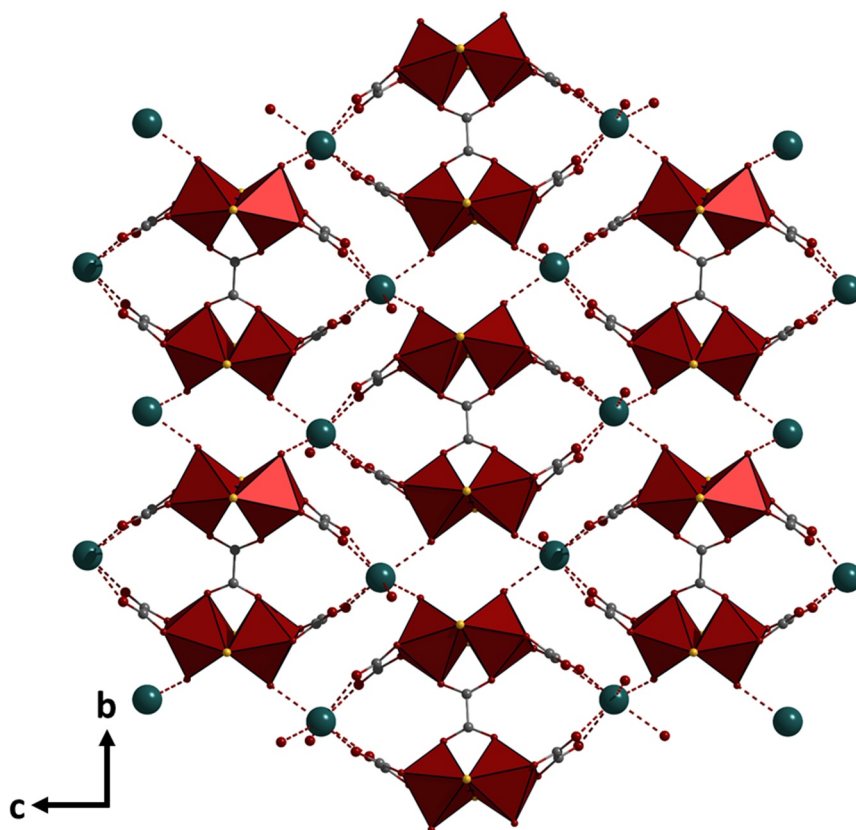


Рисунок 35П. Упаковка циклических анионов, образующих бесконечные слои в кристаллической структуре (7). Цветовой код: Mo – темно-синий, S – желтый, O – красный, C – серый, K – темно-голубой, Mo^VO₈S₂ – красные реберно-соединенные октаэдры, K $\cdots$ O – штриховые красные линии

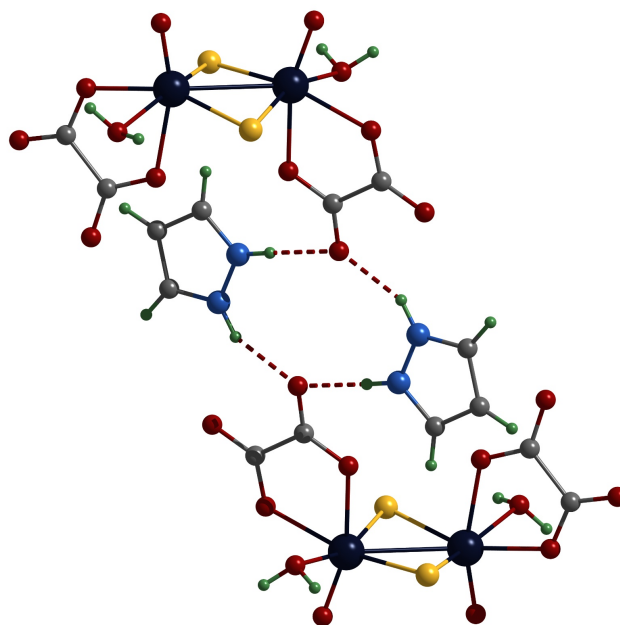


Рисунок 36П. Водородные связи между кластерными анионами и катионами пиразолия в кристаллической структуре **8**. Цветовой код: Мо – темно-синий, S – желтый, О – красный, С – серый, Н – зеленый, N-H...O – пунктирные красные линии

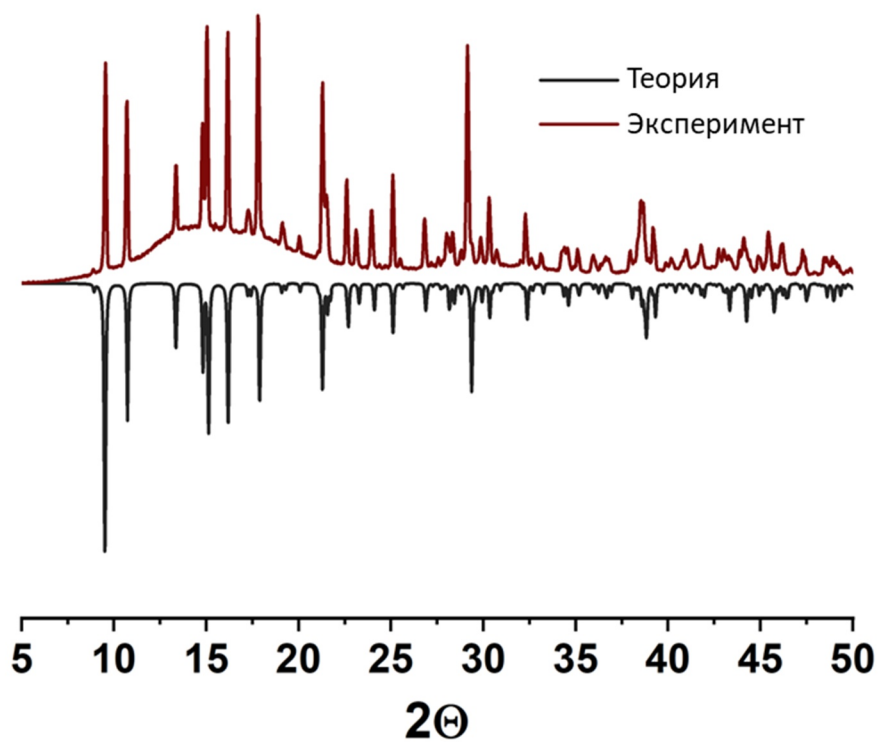


Рисунок 37П. Дифрактограмма порошка соединения **8** в сравнении с теоретической

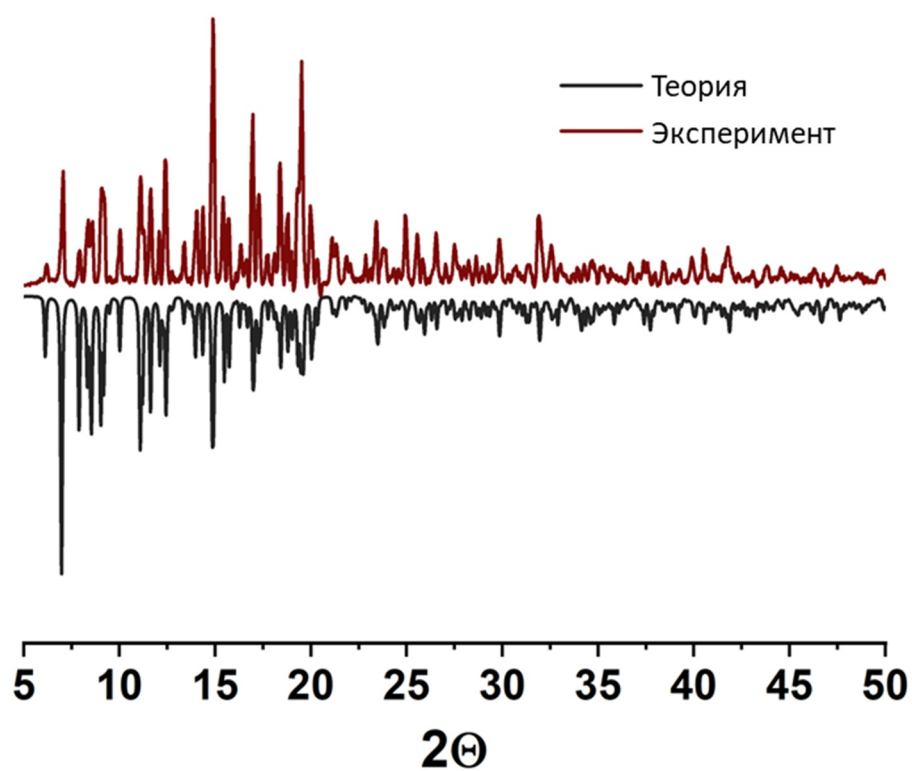


Рисунок 38П. Дифрактограмма порошка соединения **10** в сравнении с теоретической

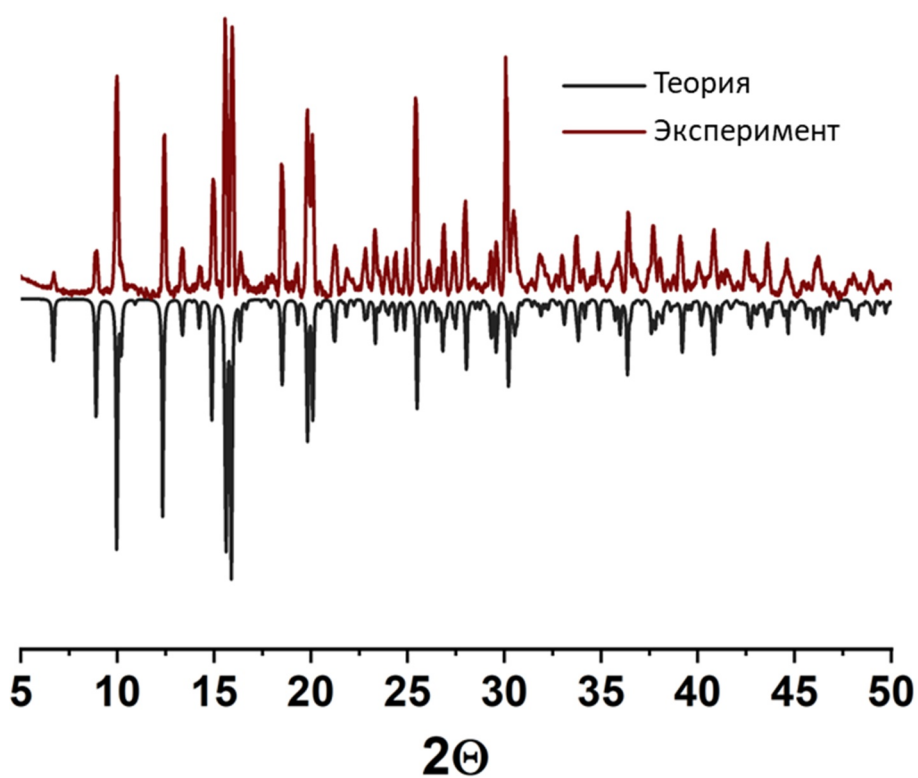


Рисунок 39П. Дифрактограмма порошка соединения **11** в сравнении с теоретической

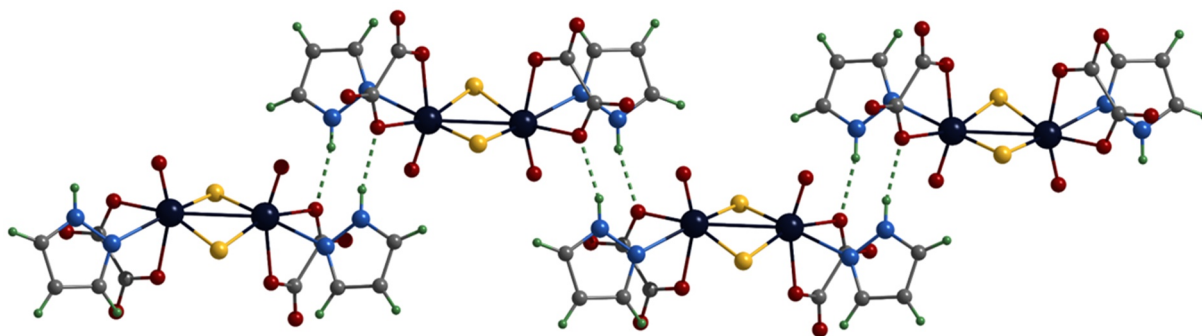


Рисунок 40П. Упаковка кластерных анионов, образующих цепочки в кристаллической структуре **10**.

Цветовой код: Mo – темно-синий, S – желтый, O – красный, C – серый, H – зеленый, N-H...O – пунктирные красные линии

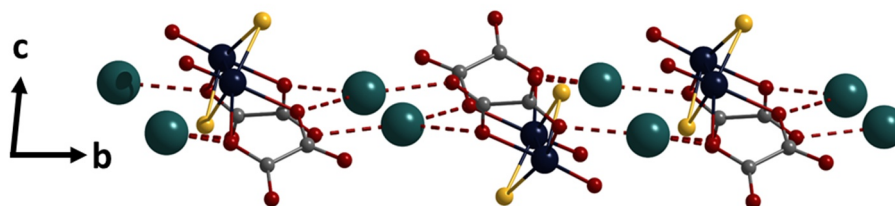
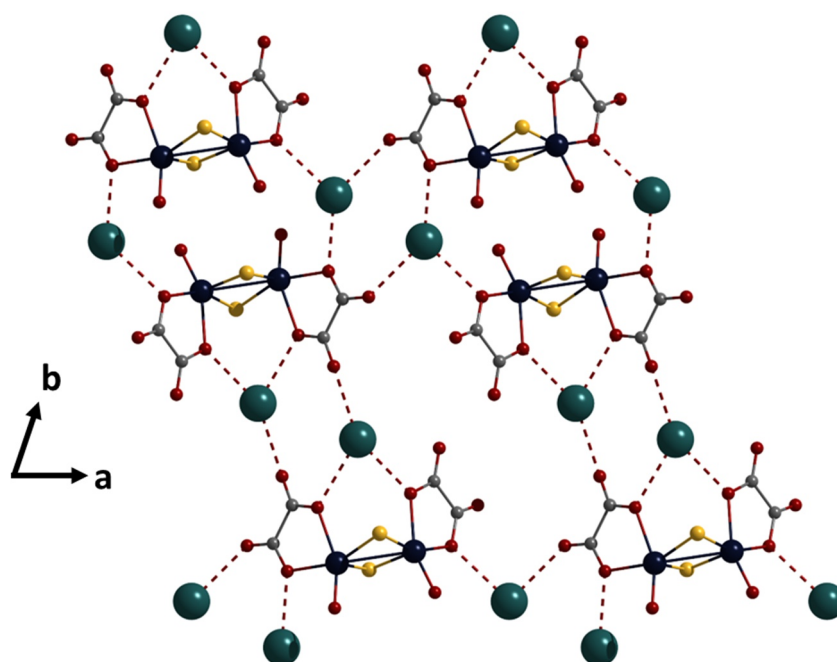


Рисунок 41П. Упаковка кластерных анионов, образующих слои в кристаллической структуре **10**.

Цветовой код: Mo – темно-синий, S – желтый, O – красный, C – серый, K – темно-голубой, K...O – пунктирные красные линии

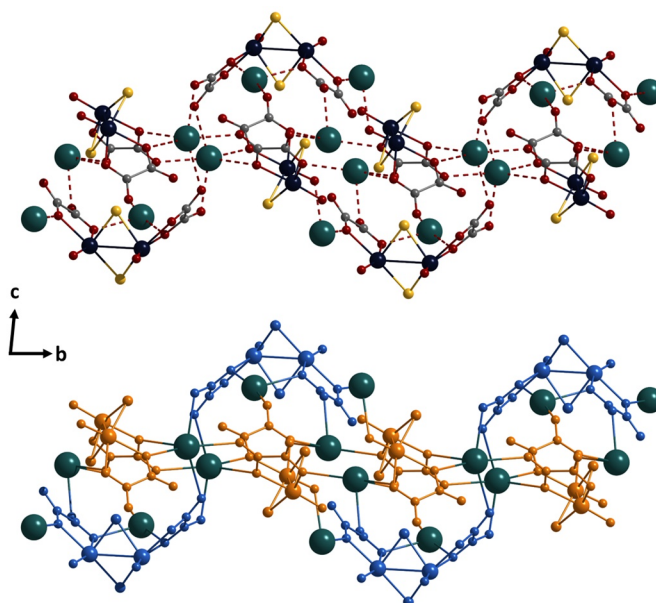


Рисунок 42П. Упаковка кластерных анионов в кристаллической структуре **10**. Цветовой код: Мо – темно-синий, S – желтый, О – красный, С – серый, К – темно-голубой, К···О – пунктирные красные.

На нижнем изображении показаны упаковки разных типов: оранжевые кластеры образуют бесконечные слои, а синие — нет

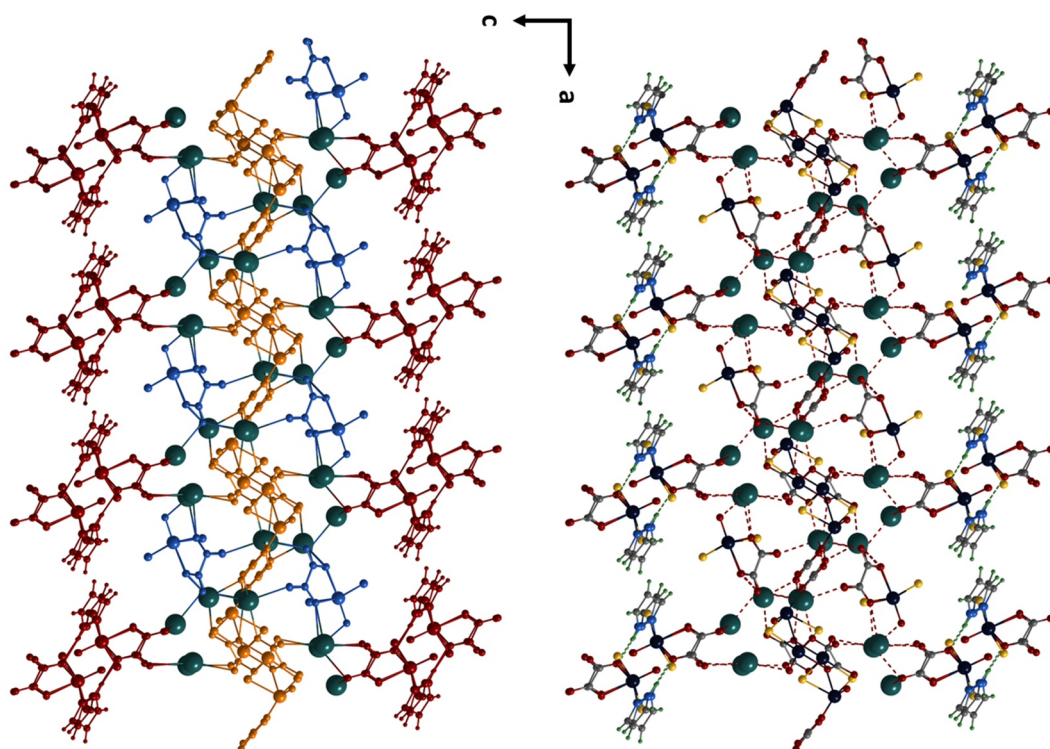


Рисунок 43П. Упаковка кластерных анионов в кристаллической структуре **10** вдоль оси b. Цветовой код: Мо – темно-синий, S – желтый, О – красный, С – серый, Н – зеленый, К – темно-голубой, К···О – пунктирный красный. На нижнем изображении показаны упаковки разных типов: оранжевые кластеры образуют бесконечные слои, красные кластеры образуют бесконечные цепочки, а синие кластеры этого не делают

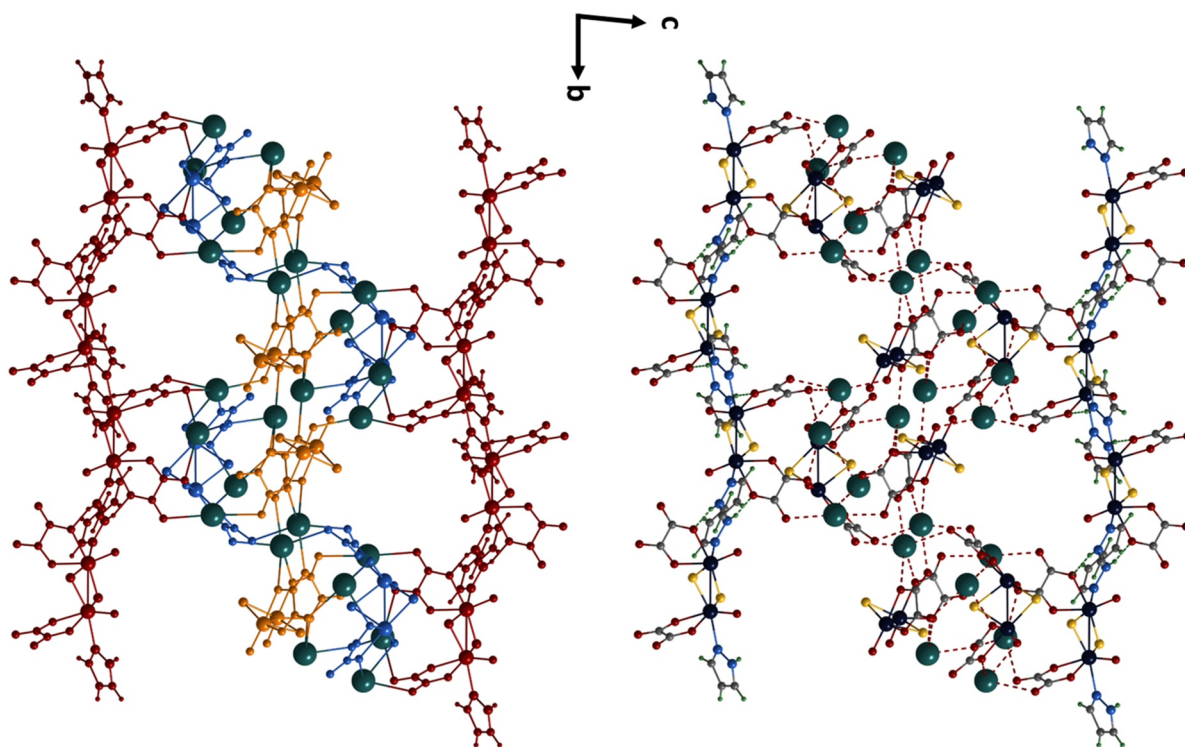


Рисунок 44П. Упаковка кластерных анионов в кристаллической структуре **10** вдоль оси. Цветовой код: Mo – темно-синий, S – желтый, O – красный, C – серый, N – зеленый, K – темно-голубой, K $\cdots$ O – пунктирный красный. На нижнем изображении показаны упаковки разных типов: оранжевые кластеры образуют бесконечные слои, красные кластеры образуют бесконечные цепочки, а синие кластеры этого не делают

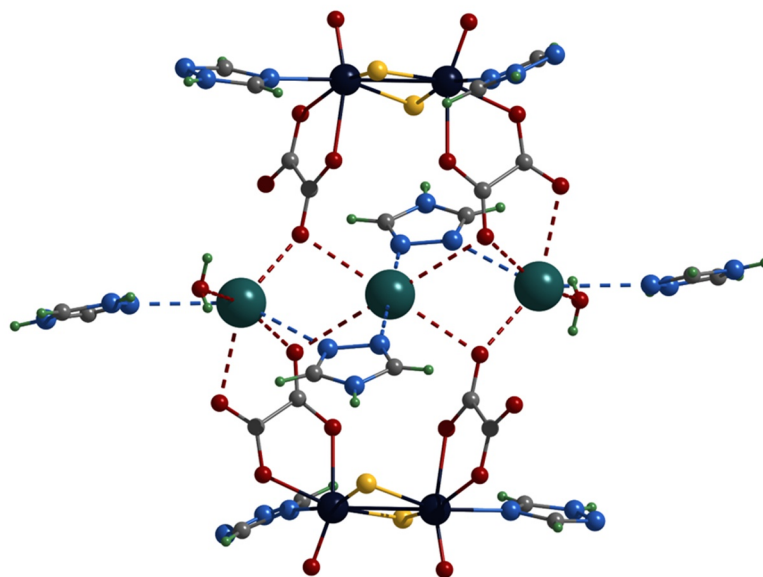


Рисунок 45П. Упаковка кластерных анионов в кристаллической структуре **11**. Цветовой код: Mo – темно-синий, S – желтый, O – красный, C – серый, N – зеленый, K – темно-голубой, K $\cdots$ O – пунктирный красный, K $\cdots$ N – пунктирный синий

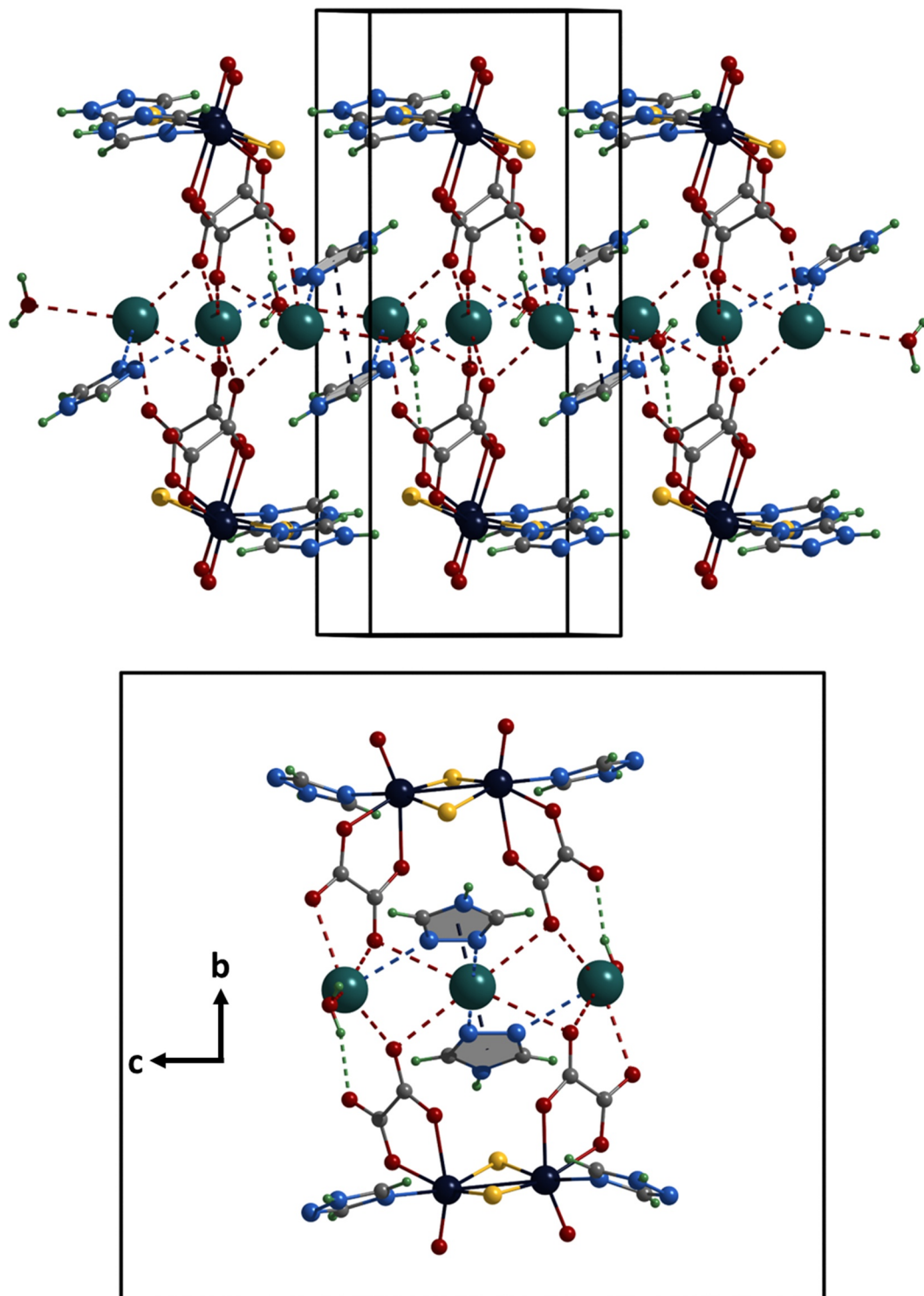


Рисунок 46П. Упаковка кластерных анионов, образующих бесконечные цепочки в кристаллической структуре **11**, вид сбоку (вверху) и вид вдоль оси (внизу). Цветовой код: Mo – темно-синий, S – желтый, O – красный, C – серый, N – зеленый, K – темно-голубой, K $\cdots$ O – пунктирный красный, K $\cdots$ N – пунктирный синий, π - π укладка – темно-синяя

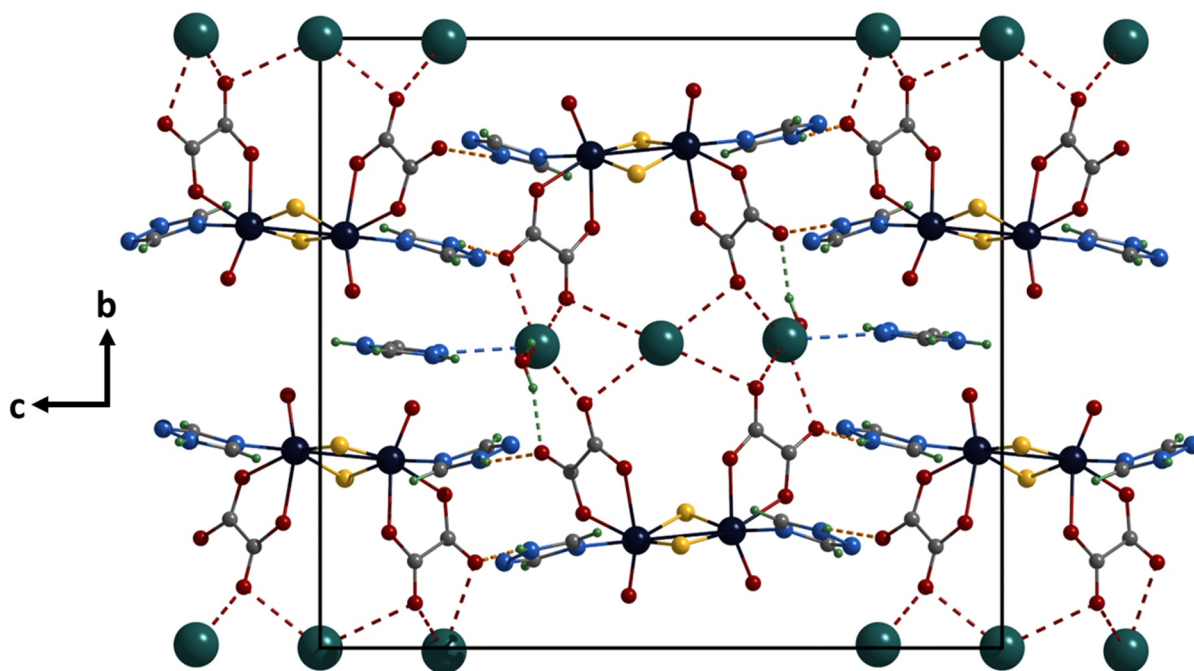


Рисунок 47П. Упаковка цепочек кластерных анионов в кристаллической структуре **11** вид вдоль оси. Цветовой код: Мо – темно-синий, S – желтый, О – красный, С – серый, Н – зеленый, К – темно-голубой, К $\cdots$ О – пунктирный красный, К $\cdots$ Н – пунктирный синий, N-H $\cdots$ О – пунктирный оранжевый. Сольватные молекулы триазола опущены

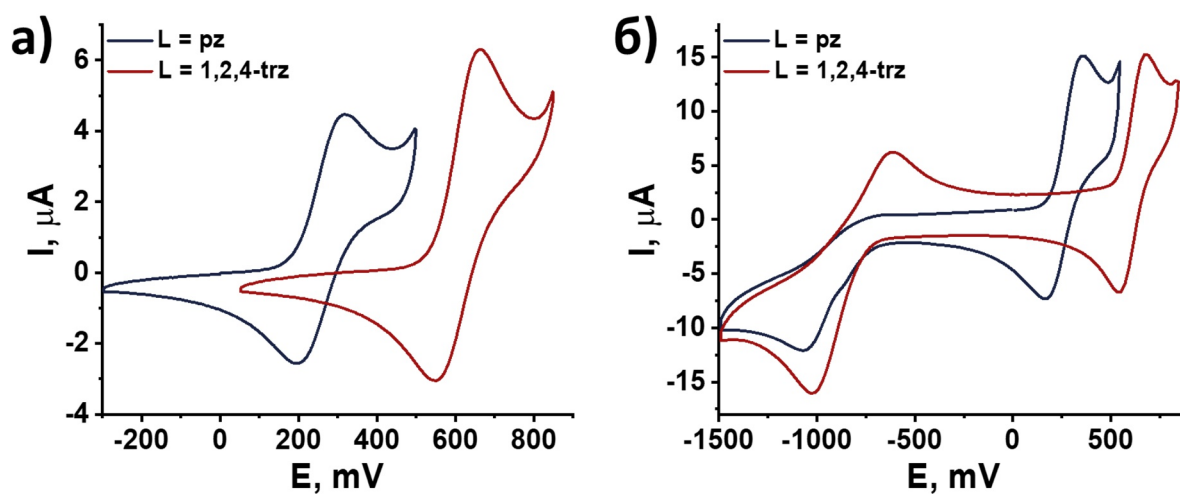


Рисунок 48П. ЦВА кривые соединений **4** и **5** в 0.1М растворе Bu_4NClO_4 в ацетонитриле. Электрод сравнения – Ag/AgCl/3,5М KCl, скорость развертки – 100 мВ/с

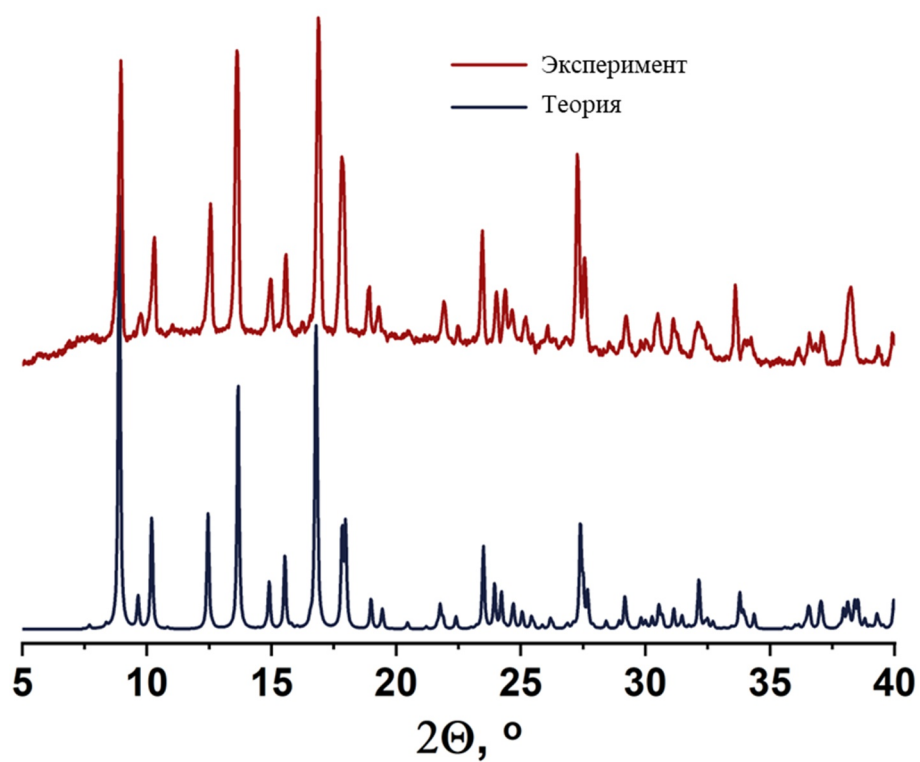


Рисунок 49П. Дифрактограмма порошка соединения **12** в сравнении с теоретической

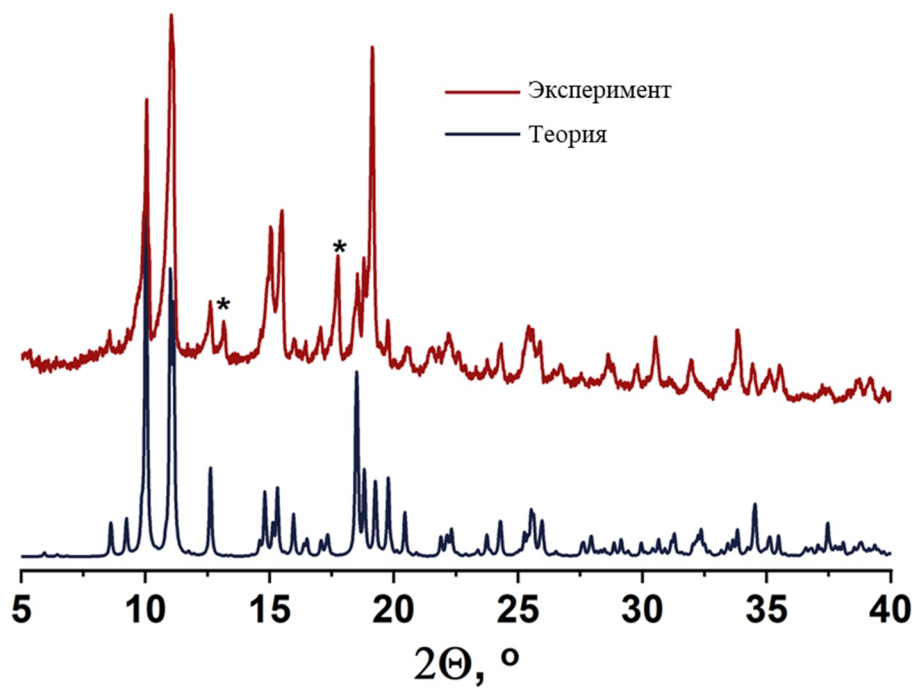


Рисунок 50П. Дифрактограмма порошка соединения **13** в сравнении с теоретической

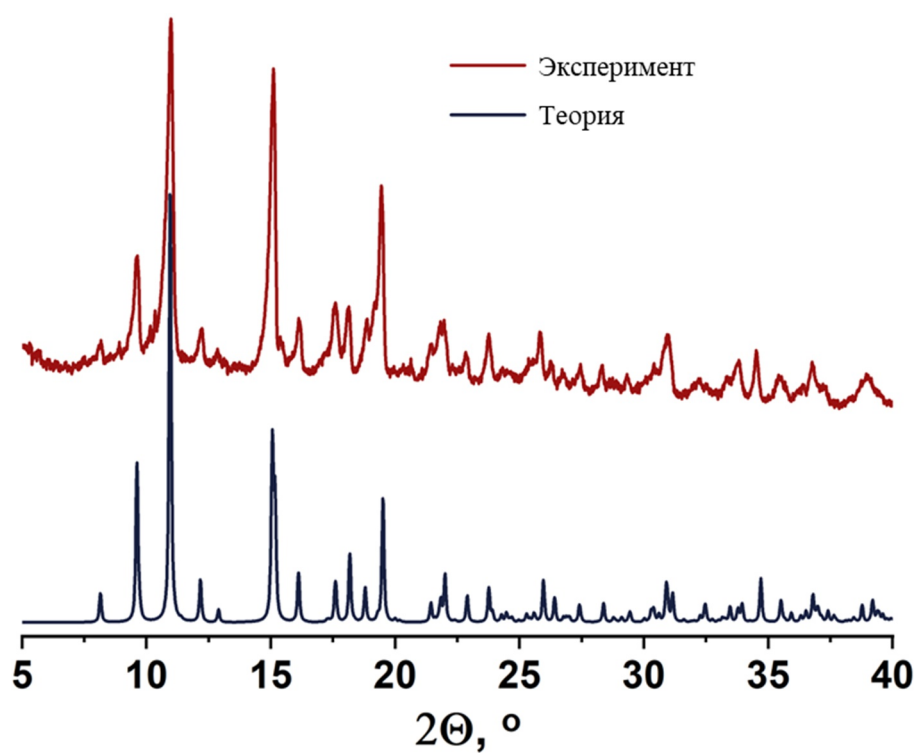


Рисунок 51П. Дифрактограмма порошка соединения **13a** в сравнении с теоретической

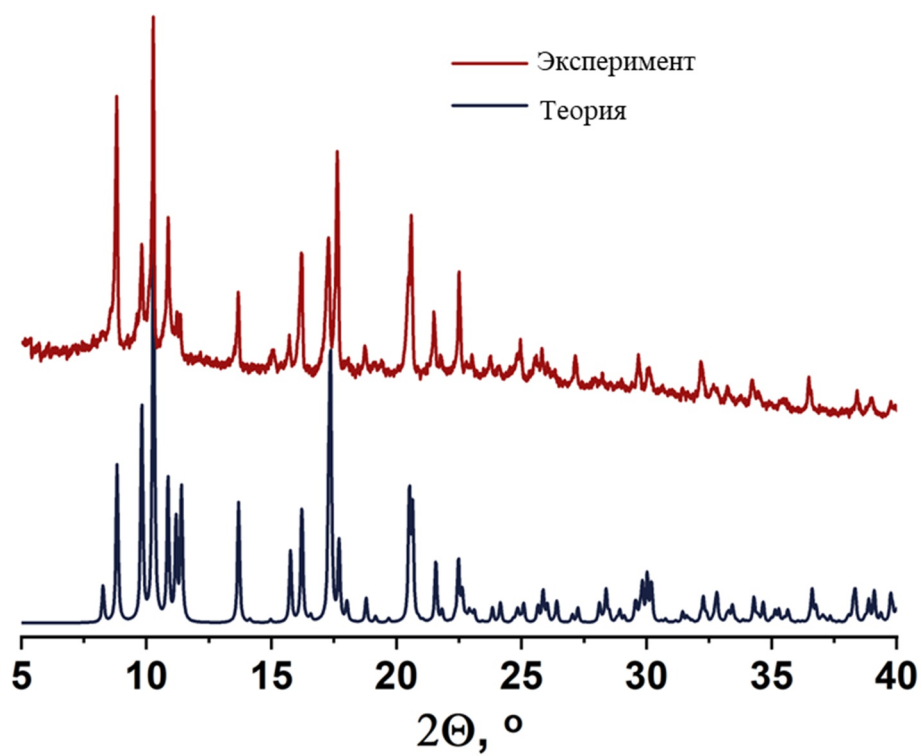


Рисунок 52П. Дифрактограмма порошка соединения **14** в сравнении с теоретической

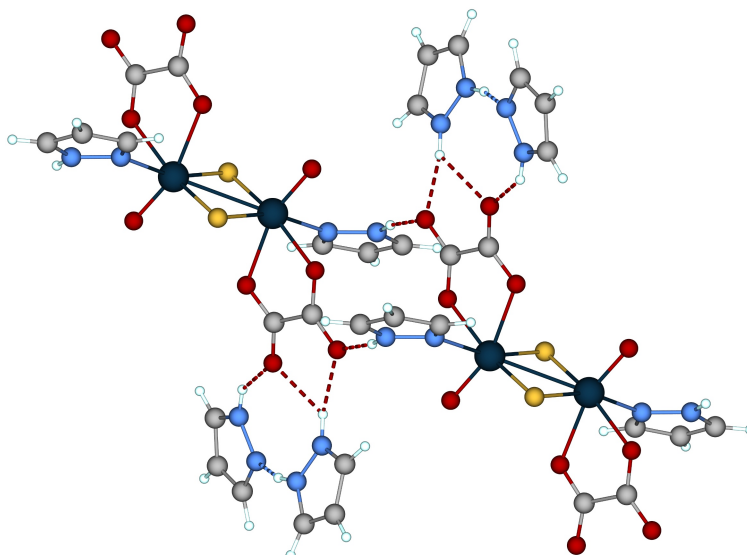


Рисунок 53П. Упаковка кластерных анионов в кристаллической структуре **12**, указывающая на водородные связи с катионом пиразолия и сольватированным пиразолом. Цветовой код: Мо - синий, S - желтый, О - красный, С - серый, N - светло-голубой, Н - белый, N-H...О водородная связь - пунктир красный, N-H...N водородная связь - пунктир синий

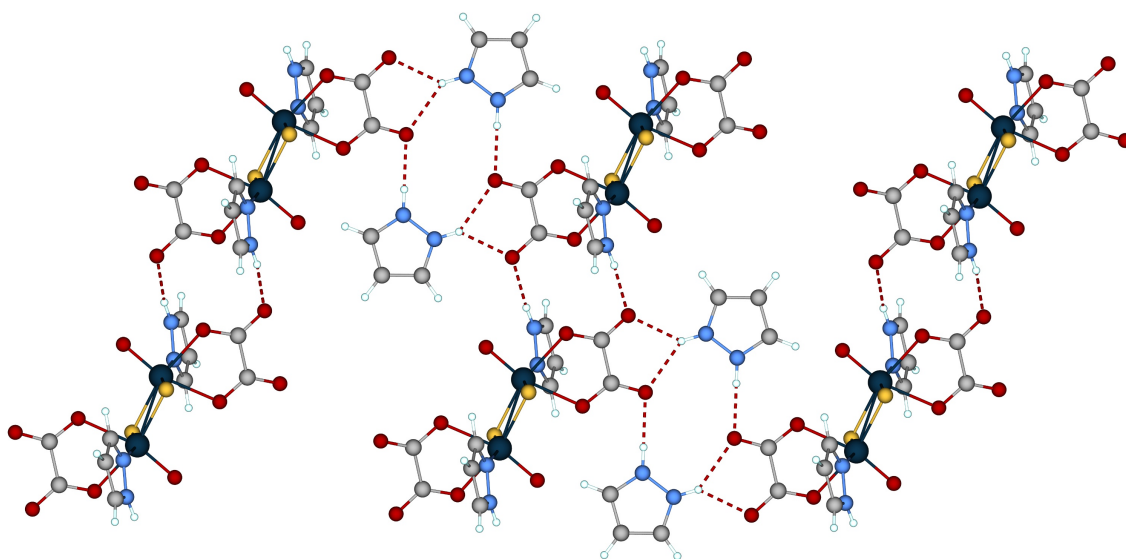


Рисунок 54П. Упаковка кластерных анионов в кристаллической структуре **12**, указывающая на связывание цепей. Цветовой код: Мо - синий, S - желтый, О - красный, С - серый, N - светло-голубой, Н - белый, N-H...О водородная связь - пунктирный красный

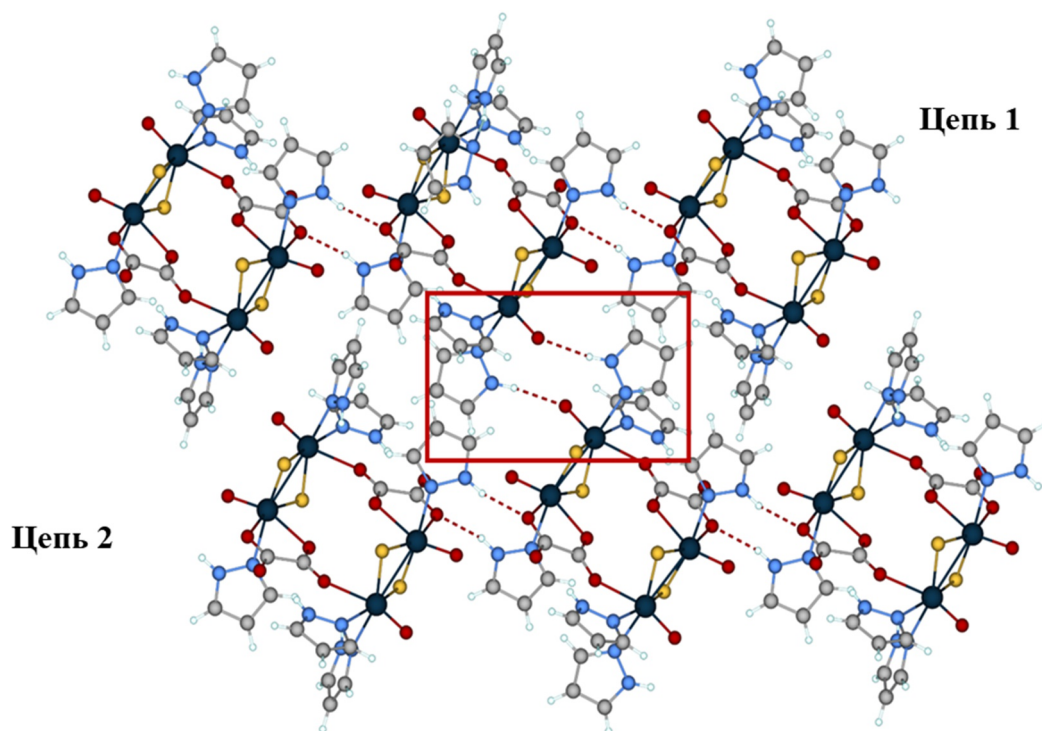


Рисунок 55П. Упаковка кластерных анионов в кристаллической структуре **13**, указывающая на связывание цепей (красная рамка). Цветовой код: Мо - синий, S - желтый, О - красный, С - серый, N - светло-голубой, Н - белый, N-H---О водородная связь - пунктирный красный

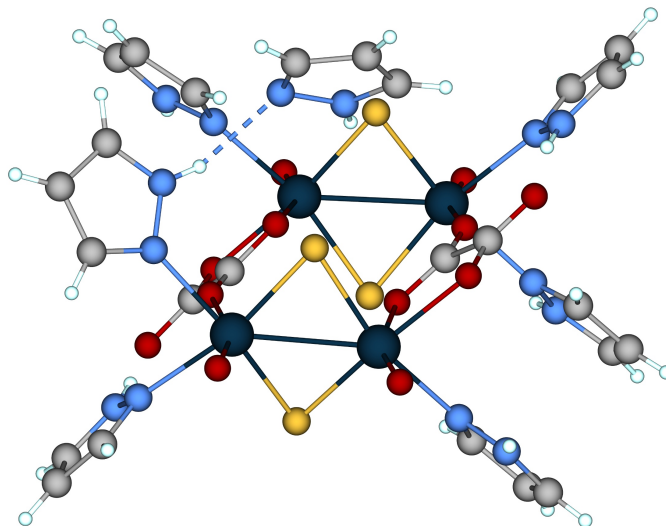


Рисунок 56П. Упаковка кластерных анионов в кристаллической структуре **13**, указывающая на водородные связи с сольватированным пиразолом. Цветовой код: Мо - синий, S - желтый, О - красный, С - серый, N - светло-голубой, Н - белый, N-H---N водородная связь - пунктирный синий

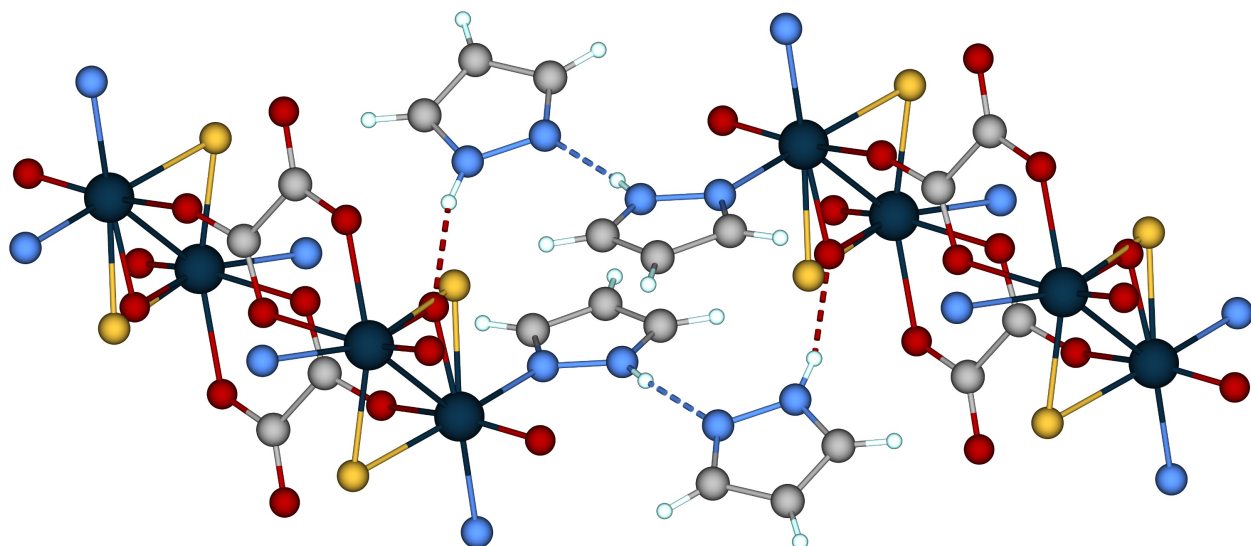


Рисунок 57П. Упаковка кластерных анионов в кристаллической структуре **14**, указывающая на связывание цепей. Цветовой код: Мо - синий, S - желтый, О - красный, С - серый, N - светло-голубой, Н - белый, N-H...О водородная связь - пунктир красный, N-H...N водородная связь - пунктир синий

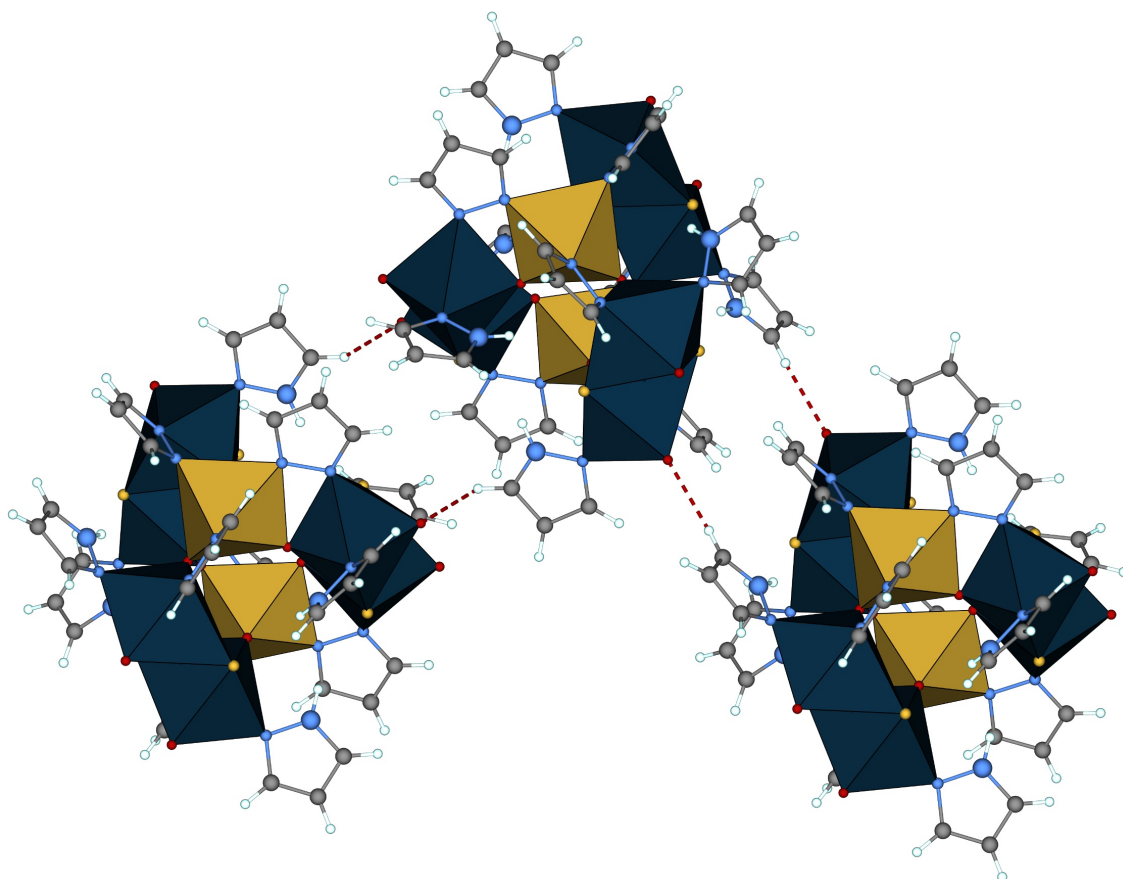


Рисунок 58П. Упаковка кластерных анионов в кристаллической структуре **15**, указывающая на наличие водородных связей между комплексами. Цветовой код: Мо - синий, S - желтый, О - красный, С - серый, N - светло-синий, Н - белый, водородная связь C-H...О - красный пунктир

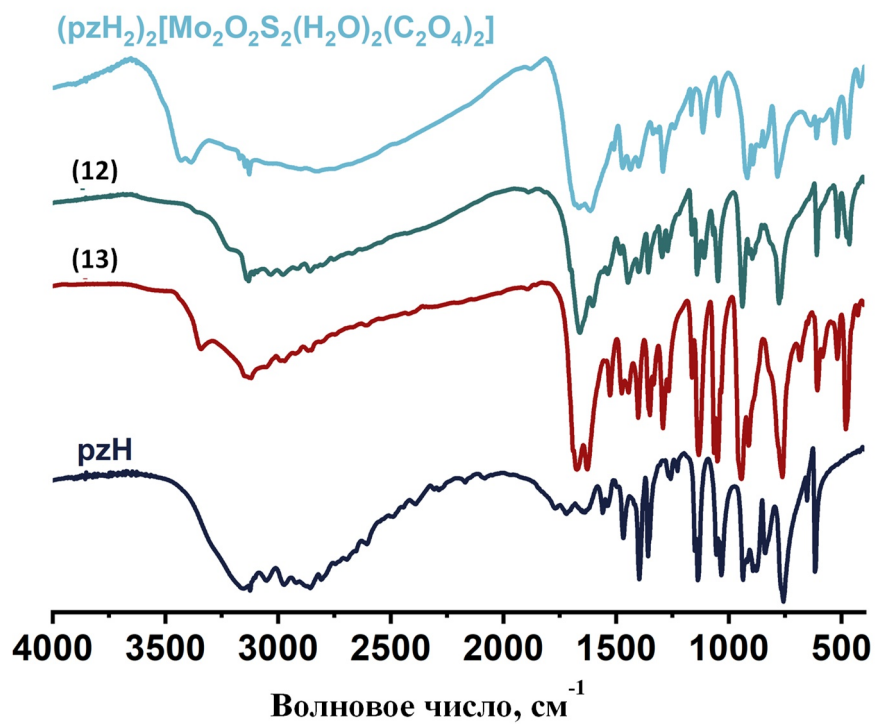


Рисунок 59П. ИК-спектры соединений **12** и **13** в сравнении с пиразолом и $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

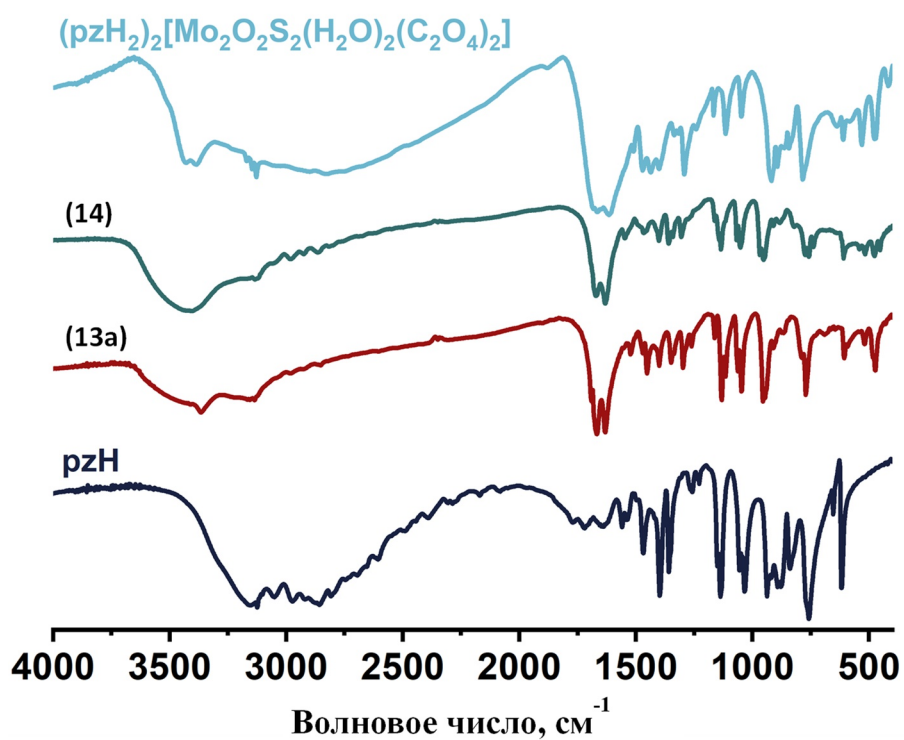


Рисунок 60П. ИК-спектры соединений **13a** и **14** в сравнении с пиразолом и $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$