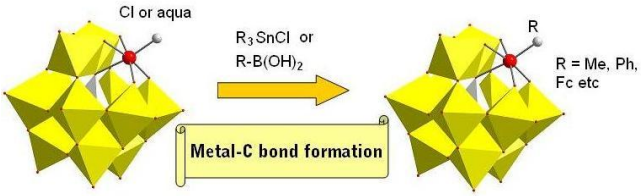
КОМПЛЕКСЫ МОНОЛАКУНАРНЫХ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТОВ С БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (Rh, Ir, Ru)

***С.А. Адонин*, Д.А. Майничев, М.Н. Соколов**

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т Лаврентьева 3. E-mail: adonin@niic.nsc.ru

Комплексы полиоксометаллатов (ПОМ) с благородными металлами вызывают интерес исследователей как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Прикладной аспект обусловлен каталитической активностью данного класса соединений, в первую очередь, в реакциях окисления органических субстратов и разложения воды. Среди множества комплексов ПОМ наиболее «классическими» объектами являются производные полиоксоанионов типа Кеггина. Данная работа посвящена изучению комплексов типа $[PW_{11}O_{39}ML]^{n-}$, где M = Ir, Ru, Rh.

Ранее нашей группой был получен первый полиоксоанион, содержащий Ir – $[PW_{11}O_{39}Ir(H_2O)]^{4-}$ [1]. Нами была изучена реакционная способность Rh- и Ir-содержащих комплексов типа $[PW_{11}O_{39}ML]^{n-}$ (M = Rh, L = Cl, M = Ir, L = H_2O) по отношению к ряду органических субстратов; для этой цели была использована комбинация методов электроспрей-масс-спектрометрии (ESI-MS) и мультиядерного ЯМР.



Установлено, что Rh- и Ir-замещенные ПОМ способны образовывать устойчивые металлоорганические соединения. Так, $[PW_{11}O_{39}RhCl]^{5-}$ реагирует с бороновыми кислотами ($Ph\text{-}B(OH)_2$ и $Fc\text{-}B(OH)_2$, Fc = ферроценил); при этом происходит перенос органического радикала на атом Rh с образованием связи Rh-C. Аналогичным образом ведет себя $[PW_{11}O_{39}Ru(H_2O)]^{4-}$. Как Rh-, так и Ir-замещенные ПОМ реагируют с трис(органил)хлорстаннанами (Me_3SnCl, Ph_3SnCl); в обоих случаях происходит переметаллирование с образованием $[PW_{11}O_{39}M\text{-}R]^{5-}$ (M = Rh, R = Me, Ph; M = Ir, R = Me). Помимо этого, $[PW_{11}O_{39}RhCl]^{5-}$ способен металлировать альфа-метиленовые группы ряда карбоновых кислот, в частности, малоновой и фенилуксусной; при этом образуются $[PW_{11}O_{39}Rh\text{-}CH(COOH)_2]^{5-}$ и $[PW_{11}O_{39}Rh\text{-}CHPh(COOH)]^{5-}$ [2].
Реакцией $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ с $K_2[Ru^{II}(NO)Cl_5]$ был с количественным выходом получен нитрозокомплекс $[PW_{11}O_{39}Ru^{II}(NO)]^{4-}$. Взаимодействие данного соединения как с $N_2H_4{\cdot}H_2SO_4$, так и с $NH_2OH{\cdot}HCl$ ведет к количественному элиминированию нитрозо-группы с ее замещением на аква-лиганд, при этом Ru(II) окисляется до Ru(III); во втором случае интермедиатом является комплекс с диазотом – $[PW_{11}O_{39}Ru(N_2)]^{5-}$. Реакция $[PW_{11}O_{39}Ru(NO)]^{4-}$ со $SnCl_2$ приводит к образованию амминокомплекса $[PW_{11}O_{39}Ru(NH_3)]^{4-}$; при взаимодействии с бороновыми кислотами образуются неустойчивые комплексы с нитрозоаренами – $[PW_{11}O_{39}Ru(RNO)]^{5-}$.

[1] Sokolov, M.N., Adonin, S.A., Mainichev, D.A. et al. Chem. Commun. 2011, 47, 7833

[2] Sokolov, M.N., Adonin, S.A., Sinkevich, P.L. et al. Dalton Trans. 2012, 41, 9889

[3] Sokolov, M.N., Adonin, S.A., Mainichev, D.A. et al. Inorg. Chem., in progress