

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.786;546.791.6-381

ВКЛЮЧЕНИЕ УРАНИЛА В ПОЛОСТЬ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА.
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ $[(\text{UO}_2)_8\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{24- \#}$

© 2019 г. В. С. Корнев^{1,2,*}, П. А. Абрамов^{1,2}, А. Л. Гуцин^{1,2}, Д. В. Стась^{2,3},
В. М. Бабаев⁴, И. Х. Ризванов⁴, М. Н. Соколов^{1,2,5}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

³Институт химической кинетики и горения СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090 Россия

⁴Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, ул. Академика Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

⁵Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
ул. Кремлевская, 29/1, Казань, 420008 Россия

*E-mail: wkorenev@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.12.2018 г.

После доработки 17.02.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Реакция нитрата уранила с полилакунарным полианионом $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ приводит к образованию $[(\text{UO}_2)_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{26-}$ (1) и $[(\text{UO}_2)_8\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{24-}$ (2), которые были выделены в виде калиевых и аммонийных солей. Для $\text{K}_{24}[(\text{UO}_2)_8\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 50\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{LiCl}$ и $(\text{NH}_4)_{16}\text{H}_8[(\text{UO}_2)_8\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ выполнен рентгеноструктурный анализ. Включение уранила в $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ подтверждено методами ИК- и КР-спектроскопии, а также методом масс-спектрометрии. Электрохимическое исследование соединения 2 указывает на возможность восстановления урана до U(IV). Изучена рентгенолюминесценция для калиевых солей 1 и 2.

Ключевые слова: полиоксометаллаты, уранил, масс-спектрометрия, электрохимия, рентгенолюминесценция

DOI: 10.1134/S0044457X19090149

ВВЕДЕНИЕ

Среди всех актинидов наиболее изучена координационная химия урана, которая, в свою очередь, в значительной степени является химией производных уранила $(\text{UO}_2)^{2+}$ из-за инертности его по существу тройных связей U–O [1, 2]. Структурное разнообразие и многообещающие фотофизические и электрохимические свойства уранила могут быть использованы для получения новых функциональных материалов. Недавно было описано получение и строение глутаросодержащих координационных полимеров уранила

с органическими амидами [3]. На основе уранила можно также получать соединения с необычной топологией, как, например, высокопористые нанотрубки селената уранила, построенные из пентагональных бипирамид $\{\text{UO}_7\}$ и тетраэдров SeO_4^{2-} , соединенных общими вершинами [4, 5]. Особый интерес представляют оксосоединения урана из-за их значимости для переработки радиоактивных отходов и безопасной утилизации отработавшего ядерного топлива [6].

Принимая во внимание оксофильную природу урана, можно ожидать образования стабильных дискретных поляядерных оксокомплексов урана либо путем самоконденсации кислородсодержащих полиэдров, либо при включении уранила в другие полиоксометаллаты. В 2005 г. авторы [7] описали самосборку наноразмерных пероксополиуранатов в щелочной среде при нормальных условиях. Оксолиганды катионов уранила располагаются в *транс*-положении, а пероксолиганды связывают их в полые капсулы. Дальнейшие ис-

[#] Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.1134/S0044457X19090149.

Во время подготовки данной статьи к печати вышла работа M. Dufaye, S. Duval, G. Stoclet, X. Trivelli, M. Huve, A. Moissette, T. Loiseau, Inorg. Chem. 2019, 58, 2, 1091–1099, в которой описано получение аналогичного соединения состава $(\text{K}_{11,3}\text{Li}_{8,1}\text{Na}_{22})[(\text{UO}_2)_{7,2}(\text{HCOO})_{7,8}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})\text{C}_{18}] \cdot 89\text{H}_2\text{O}$ с аналогичным расположением ионов уранила в полости ПОМ. Наши выводы согласуются с выводами работы Dufaye et al. Следует отметить, что оба исследования выполнены независимо”.

следования расширили семейство пероксоуратов, было получено более 30 комплексов с различными мостиковыми лигандами между уранильными фрагментами (пероксидные, гидроксильные, пирофосфатные, оксалатные) [8–16]. Капсулоподобная топология данных соединений приводит к интересному динамическому процессу, поскольку включенные фрагменты (вода, катионы и анионы) не только влияют на формирование капсулы [17–20], но и могут обмениваться с внешней средой [21]. Это может иметь значение при устранении последствий ядерных инцидентов на АЭС [22].

Первый пример поливольфрамата, содержащего пероксид уранила, $[\text{LiK}_4(\text{H}_2\text{O})_4\{(\text{UO}_2)_4(\mu\text{-O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\text{PO}_3\text{OH})_2\text{P}_6\text{W}_{36}\text{O}_{136}]^{25-}$, был описан в 2008 г. [23]. Данное соединение построено из двух типов строительных блоков – двух пероксоуранильных фрагментов $\{(\text{UO}_2)_4(\mu\text{-O}_2)_4\}$ и трех лакунарных фосфовольфрамов $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}^{10-}$, которые образуют новый анион со структурой Уэллса–Доусона $\{\text{P}_6\text{W}_{36}\text{O}_{136}\}^{26-}$. Эта работа показывает, что новые лакунарные полиоксвольфраматы могут быть стабилизированы необычной координацией с новыми металлокомплексными темплатами. В 2012 г. был описан циклический полиоксометаллат $[(\text{W}_5\text{O}_{21})_3\{(\text{UO}_2)_2(\mu\text{-O}_2)\}_3]^{30-}$, состоящий из димерных пероксоуранилатных $\{(\text{UO}_2)_2(\mu\text{-O}_2)\}^{2+}$ и пентавольфрамовых фрагментов $[\text{W}_5\text{O}_{21}]^{12-}$ [24]. В недавней работе описаны гибридные уранилванадатные полиоксометаллаты с металлоостовами $\{\text{U}_{20}\text{V}_{20}\}$ и $\{\text{U}_2\text{V}_{16}\}$ [25].

Известны уранилсодержащие полиоксометаллаты без пероксидных лигандов. В 1999 г. авторы [26] описали первый пример уранилсодержащего полиоксоаниона $[\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ сэндвичевого типа. Впоследствии были получены и другие уранилсодержащие гетерополивольфраматы с лакунарными структурами Кеггина и Уэллса–Доусона:

$$[(\text{UO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_5\text{As}_3\text{W}_{29}\text{O}_{104}]^{19-},$$

$$[(\text{UO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6\text{As}_3\text{W}_{30}\text{O}_{105}]^{15-} \quad [27],$$

$$[\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-},$$

$$\{[\text{M}(\text{OH}_2)]_4(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_2(\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})_4\}^{22-} (\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+),$$

$$[(\text{UO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{As}_3\text{W}_{26}\text{O}_{94}]^{17-},$$

$$[\text{Na}(\text{UO}_2)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}(\text{WO})]^{18-} \quad [28],$$

$$[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{14-},$$

$$[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TeW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-} \quad [29],$$

$$[(\text{UO}_2)_{12}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_4]^{32-} \quad [30],$$

$$[\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{68}]^{12-}, \quad [\text{M}(\text{UO}_2)_2\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{68}]^{13-}$$

$$(\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+) \quad [31], \quad \text{A-}\alpha, \beta\text{-}$$

$$[\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}, \quad [32]$$

$$[(\text{UO}_2)_3\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{68}]^{12-} \quad [33] \quad \text{и}$$

$$[\text{Na}(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2]^{13-} \quad [34].$$

Также известны два уранилсодержащих полиоксометаллата с дополнительным включением одного атома

ванадия – $[(\text{UO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6\text{As}_3\text{W}_{29}\text{VO}_{105}]^{17-}$ [27] и $[(\text{VO})(\text{UO}_2)_2\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{68}]^{12-}$ [33].

Еще одна малоизученная возможность – включение урана в полость циклических полиоксвольфрамов. Пример такого взаимодействия был описан для аниона $[\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{15-}$, в который методом гидротермального катионного обмена был введен U^{4+} [35, 36]. Другим кандидатом на включение урана является циклический “суперлакунарный” полиоксоанион $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$, выделенный в 1985 г. в виде смешанной литий–калиевой соли в [37]. Он способен включать в свою большую анионную полость различные катионы металлов. Координационная химия типа “хозяин–гость” для $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ представлена большой группой комплексов с переходными металлами [38–44] и лантаноидами [45].

В настоящей работе мы сообщаем о получении и характеристике двух новых уранилсодержащих полианионов – $[(\text{UO}_2)_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{26-}$ (**1**) и $[(\text{UO}_2)_8\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{24-}$ (**2**), а также о структурах калиевой $\text{K}_{24}[(\text{UO}_2)_8\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 50\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{LiCl}$ и аммонийной $(\text{NH}_4)_{16}\text{H}_8[(\text{UO}_2)_8\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ солей аниона **2**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклические полиоксвольфраматы $\text{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 92\text{H}_2\text{O}$ (**K**₂₈–**P**₈–**W**₄₈) и $\text{Li}_{17}(\text{NH}_4)_{21}\text{H}_2[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 85\text{H}_2\text{O}$ (**(NH**₄)₂₁–**P**₈–**W**₄₈) синтезировали по известным методикам [37, 46] и идентифицировали методом ИК- и ЯМР ³¹P спектроскопии. Уранил азотнокислый гексагидрат (ч.), литий хлористый моногидрат (ос. ч.), калий хлористый (х. ч.), аммоний хлористый (х. ч.) и соляную кислоту (ос. ч.) получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки.

ИК-спектры (4000–400 см⁻¹) записывали на спектрофотометре Scimitar FTS 2000 (Digilab LLC, USA) с образцов, запрессованных в таблетки КВг. Спектры КР записывали на спектрометре LabRAM HR Evolution (Horiba, Japan) с линией 632.8 нм He–Ne-лазера. Спектры ЯМР ³¹P исходных поливольфрамов записывали при комнатной температуре в насыщенных водных растворах в 5 мм ампулах на спектрометре Bruker Avance 500. Химические сдвиги отнесены по 85%-ной H_3PO_4 . Элементный анализ на азот и водород выполняли на C, H, N, S-анализаторе Vario MICRO cube. Содержание лития и калия определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрофотометре Z8000 (Hitachi, Japan). Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на NETZSCH thermobalance TG 209 F1 Iris в инертной атмосфере (He).

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) записывали на электрохимическом анализаторе 797 VA Computrace (Metrohm, Switzerland). Все измерения выполняли в стандартной трехэлектродной ячейке, состоящей из стеклоуглеродного рабочего и платинового вспомогательного электродов и хлорсеребряного электрода сравнения Ag/AgCl/KCl. В качестве растворителя использовали дистиллированную дегазированную воду, в качестве электролита – хлорид лития (1 М раствор) или сульфат лития (0.5 М раствор). Концентрация комплексов составляла $\sim 10^{-3}$ моль/л. Значения окислительно-восстановительных потенциалов ($E_{1/2}$) определяли как $(E_a + E_c)/2$, где E_a и E_c – анодный и катодный потенциалы соответственно.

Масс-спектрометрию с ионизацией электропылением (ИЭР-МС) проводили на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonics, Germany) типа “ионная ловушка” в отрицательном режиме в диапазоне m/z от 500 до 6000. Использовали следующие условия: напряжение на капилляре 2.5 кВ, газ-осушитель азот, 10 л/мин, 250°C. Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения DataAnalysis (Bruker Daltonik GmbH, Version 4.0 SP4).

Спектры рентгеновской индуцированной твердотельной люминесценции регистрировали из чистых порошков исследуемых соединений в условиях окружающей среды на специально сконструированном спектрометре [47], следуя протоколу для порошковых образцов, описанному ранее [48]. Образцы готовили в виде открытых островков размером 3×8 мм и толщиной ~ 0.1 мм, содержащих несколько миллиграмм исследуемого сухого вещества, нанесенного через трафарет на алюминиевую пластину, покрытую двухсторонней скотч-пленкой на основе полипропилена. Открытый образец устанавливали вертикально под углом 45° к направлению возбуждающего рентгеновского излучения и оси светособирающей части системы детектирования, которые были горизонтальны и нормальны друг к другу. Рентгеновские лучи генерировались рентгеновской трубкой БСВ-27-Мо (“Светлана”, Санкт-Петербург, Россия, 40 кВ \times 20 мА). Для возбуждения всю полоску образца подвергали воздействию нефильтрованного тормозного излучения. Канал детектирования состоял из кварцевой оптической системы формирования изображений, монохроматора с решеткой (MDR-206, LOMO Photonics, Санкт-Петербург, Россия, объективная фокусная длина 180 мм, решетка 1200 линий/мм, обратная линейная дисперсия $4.3 \text{ нм} \times \text{мм}^{-1}$) с входной/выходной щелями, установленными на 0.5/0.5 мм (спектральное разрешение ~ 2 нм) и модуля фотодатчика Hamamatsu H10493-012, выходной сигнал которого был оцифрован и передан на управляющий компьютер. Для получения

представленных спектров рентгенолюминесценции исходные спектры были скорректированы по базовой линии детектора, нормированы на максимум, а затем дополнительно скорректированы на спектральную чувствительность установки детектирования. Каждый представленный спектр содержал 256 точек длины волны и представлял собой результат усреднения четырех независимых сканов по 9 мин каждый, что было более чем достаточно для этих легко испускающих образцов. Показанный диапазон длин волн (450–650 нм) полностью охватывал область излучения образцов, за пределами этого диапазона от 250 до 1000 нм никакого излучения не наблюдалось. Все спектры записывали при комнатной температуре.

Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры для $\text{K}_{24}[(\text{UO}_2)_8\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 50\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{LiCl}$ и $(\text{NH}_4)_{16}\text{H}_8[(\text{UO}_2)_8\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 1. Все измерения проводили на дифрактометре New Xcalibur (Agilent Technologies) (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073$) методом ϕ -сканирования узких (0.5°) фреймов при 130 К. Поглощение учитывали эмпирически по программе SCALE3 ABSPACK (CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.35 (release 13-08-2014 CrysAlis171 NET)). Структуры расшифровывали прямым методом и уточняли полноматричным МНК относительно $|F|^2$ в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием алгоритма SHELX 2014/7 [49] в программе ShelXle [50]. Кристаллы обоих соединений проявляли слабую дифракцию, что препятствовало использованию очень маленьких кристаллов для сбора данных. Оба эксперимента проводили на крупных кристаллах с сильным поглощением рентгеновского излучения, что привело к появлению некоторой искусственной электронной плотности вокруг тяжелых атомов. Координационное окружение U (OH^- или H_2O) не было однозначно идентифицировано из-за разупорядочения групп $\{\text{UO}_2\}^{2+}$ с низкой степенью занятости позиций. Атомы водорода молекул кристаллизационной воды не уточняли. Обе структуры имеют пустоты, поэтому точный катионный состав и количество гидратных молекул воды определяли из данных элементного анализа и ТГА. CIF-файл, содержащий полную информацию о структурах, депонировали в базу ISDB (Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) под номером CSD 431742.

Реакция $\text{K}_{28}\text{-P}_8\text{W}_{48}$ с 6 экв $\{\text{UO}_2\}$. Навеску $\text{K}_{28}\text{-P}_8\text{W}_{48}$ (0.500 г, 0.034 ммоль) растворяли в 10 мл 1 М раствора LiCl (рН раствора 6.2), затем добавляли навески $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.100 г, 0.199 ммоль) и хлорида калия (0.125 г, 1.678 ммоль); раствор становился мутно-желтым. Значение рН реакционной смеси устанавливали равным 1.5 добавлением

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента

Параметр	$K_{24} \cdot 2 \cdot 50H_2O \cdot 3LiCl$	$(NH_4)_{16}H_8 \cdot 2 \cdot 50H_2O$
Формула	$H_0K_{16.80}O_{246}P_8U_{8.32}W_{48}$	$O_{249.70}P_8U_8W_{48}$
M_r	15677.13	14972.00
Сингония, пр. гр.	Тетрагональная, $I4/mmm$	Тетрагональная, $I4/m$
$a, c, \text{Å}$	26.8224(3), 21.1281(4)	25.6334(4), 22.1597(4)
$V, \text{Å}^3$	15200.4(4)	14560.5(5)
$\rho, \text{мм}^{-1}$	22.87	23.44
Размер кристалла, мм	$0.30 \times 0.30 \times 0.30$	$0.20 \times 0.20 \times 0.20$
T_{\min}, T_{\max}	0.407, 1.000	0.619, 1.000
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [$I > 2\sigma(I)$] рефлексов	30107, 5341, 4661	21294, 8848, 5641
R_{int}	0.026	0.038
Область θ , град	$\theta_{\max} = 29.6, \theta_{\min} = 3.4$	$\theta_{\max} = 29.6, \theta_{\min} = 3.3$
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}, \text{Å}^{-1}$	0.695	0.695
Интервалы индексов h, k, l	$-35 \leq h \leq 36, -36 \leq k \leq 22, -23 \leq l \leq 29$	$-33 \leq h \leq 25, -18 \leq k \leq 32, -15 \leq l \leq 29$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.064, 0.140, 1.16	0.065, 0.177, 1.02
Число независимых рефлексов, уточняемых параметров	5341, 180	8848, 271
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0193P)^2 + 2308.0291P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0685P)^2 + 965.5565P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}, e/\text{Å}^3$	4.15, -4.94	3.17, -5.59

Примечание. Программы: CrysAlis PRO 1.171.38.41 (Rigaku OD, 2015), SHELXS2014 (Sheldrick, 2014), SHELXL2014 (Sheldrick, 2014), ShelXle (Hübschle, 2011), CIFTAB-2014 (Sheldrick, 2014).

ем нескольких капель концентрированной соляной кислоты. Полученный мутный раствор нагревали до кипения (при этом осадок растворялся), затем кипятили в течение 24 ч с обратным холодильником. Далее желтый раствор медленно охлаждали до комнатной температуры, в процессе охлаждения образовывался желтый кристаллический продукт. Выход 0.368 г (66% в расчете на исходный $K_{28}-P_8W_{48}$). Для $K_{26}[(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O$ вычислено, %: К 6.40. Найдено, %: К 6.35 (по ААС). ТГА: потеря ~50 молекул воды при нагревании от комнатной температуры до 250°C соответствует удалению кристаллизационных молекул воды.

Реакция $K_{28}-P_8W_{48}$ с 18 экв $\{UO_2\}$. Процесс проводили аналогично предыдущему, отличие заключается в утроенном количестве нитрата уранила (0.300 г, 0.598 ммоль). Выход 0.452 г (80% в расчете на исходный $K_{28}-P_8W_{48}$). Для $K_{24}[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O \cdot 3LiCl$ вычислено, %: Li 0.13, К 5.79. Найдено, %: Li 0.13, К 5.8 (по ААС). ТГА: потеря ~50 молекул воды при нагревании от комнатной температуры до 250°C соответствует удалению кристаллизационных молекул воды.

Реакция $(NH_4)_{21}-P_8W_{48}$ с 6 экв $\{UO_2\}$. Навеску $(NH_4)_{21}-P_8W_{48}$ (0.500 г, 0.036 ммоль) растворяли в 25 мл 1 М раствора LiCl (рН раствора 6.6), затем добавляли навески $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.108 г, 0.216 ммоль) и хлорида аммония (0.350 г, 6.542 ммоль). Раствор становился мутно-желтым. Величину рН реакционной смеси установили равной 1.5 добавлением нескольких капель концентрированной соляной кислоты. Полученный мутный раствор нагревали до кипения (при этом осадок растворялся), а затем кипятили в течение 24 ч с обратным холодильником. Далее желтый раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли медленно упариваться в открытой колбе Эрленмейера. Желтый кристаллический продукт был получен через 3 сут. Выход 0.182 г. Для $(NH_4)_{18}H_8[(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O$ вычислено, %: Н 1.20, N 1.66. Найдено, %: Н 1.15, N 1.60 (по Н, N-анализу). ТГА: потеря ~50 молекул воды при нагревании от комнатной температуры до 250°C соответствует удалению кристаллизационных молекул воды.

Реакция $(NH_4)_{21}-P_8W_{48}$ с 18 экв $\{UO_2\}$. Процесс проводили аналогично предыдущему, отличие заключается в утроенном количестве

нитрата уранила (0.325 г, 0.647 ммоль). Выход 0.252 г. Для $(\text{NH}_4)_{18}\text{H}_8[(\text{UO}_2)_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 50\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_{16}\text{H}_8[(\text{UO}_2)_8\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Н 1.16, N 1.54. Найдено, %: Н 1.15, N 1.55 (по Н, N-анализу). ТГА: потеря ~50 молекул воды при нагревании от комнатной температуры до 250°C соответствует удалению кристаллизационных молекул воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы включить катионы уранила в полость циклического “суперлакунарного” фосфовольфрамата $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$. В качестве источника $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ использовали литий-калиевую соль $\text{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 92\text{H}_2\text{O}$ ($\text{K}_{28}\text{-P}_8\text{W}_{48}$), полученную в [37], и литий-аммонийную соль $\text{Li}_{17}(\text{NH}_4)_{21}\text{H}_2[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 85\text{H}_2\text{O}$ ($(\text{NH}_4)_{21}\text{-P}_8\text{W}_{48}$), описанную в [46]. Основное отличие между этими двумя соединениями связано с занятостью внутренней полости полианиона и ее доступностью для конкурентного включения других катионов. В структуре $\text{K}_{28}\text{-P}_8\text{W}_{48}$ во внутренней полости находятся восемь катионов калия, каждый из которых занимает одну из двух возможных позиций – имеется восемь аксиальных позиций с половинной занятостью и четыре экваториальные, полностью занятые. Эти катионы калия играют важную роль в стабилизации полилакунарного $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$. Они образуют прочные связи с основными участками внутренней полости, и их довольно трудно удалить оттуда [51]. При этом $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ отдает предпочтение вхождению в полость катионов калия, а не аммония [46]. Поэтому для повышения потенциальной доступности внутренней полости для катионов уранила мы использовали $(\text{NH}_4)_{21}\text{-P}_8\text{W}_{48}$. Исходя из полилакунарной природы $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$, позволяющей включать большое количество катионных фрагментов, мы выбрали два соотношения реагентов $\{\text{UO}_2\}/\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ для экспериментов – 6 и 18. Из литературы известно, что для включения катионных “гостей”, за исключением синтеза $[\text{Mn}_8(\text{H}_2\text{O})_{26}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{24-}$ [44], необходимо нагревание от 30 до 80°C для различных переходных металлов [38–44] или даже гидротермальные условия (140°C) в случае лантанидов [45]. Предварительные эксперименты показали, что нагревания до 100°C достаточно для растворения всех реагентов в наших системах, и мы использовали обычное продолжительное кипячение в колбе Эрленмейера с обратным холодильником.

При охлаждении реакционной смеси из реакции $\text{K}_{28}\text{-P}_8\text{W}_{48}$ с нитратом уранила (как в 6-кратном, так и в 18-кратном соотношении) до комнатной температуры кристаллизация начинается

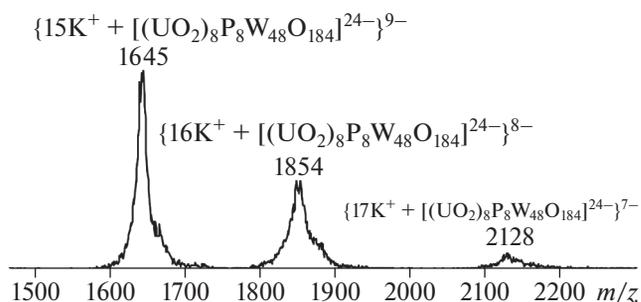


Рис. 1. Масс-спектр ИЭР водного раствора продукта В.

немедленно и желтые кристаллические продукты, обозначенные А и В, быстро отделяются от ярко-желтого маточного раствора. Реакции с $(\text{NH}_4)_{21}\text{-P}_8\text{W}_{48}$ проводили при тех же условиях. Ярко-желтые растворы оставляли стоять в открытой колбе Эрленмейера, а желтые кристаллические продукты, обозначенные С и D, формировались постепенно, в течение 2–3 сут для получения приемлемых выходов.

Все продукты были охарактеризованы методами ИК- и КР-спектроскопии. Согласно литературным данным, катион уранила имеет три основные частоты колебаний: валентное симметричное (856–865 cm^{-1}), валентное асимметричное (931–943 cm^{-1}) и деформационное (~210 cm^{-1}) [52, 53]. Однако, как было показано ранее, при его координации с полиоксометаллатами наблюдается значительное ослабление связей в уранильном фрагменте, что приводит к изменению частоты колебаний [29, 30]. В ИК-спектрах наблюдаются практически все сигналы исходного $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ без изменения, что подтверждает стабильность полианиона в процессе реакции. Дополнительные же полосы около 860 cm^{-1} в обоих случаях можно объяснить асимметричными колебаниями U–O, смещенными из-за ослабления связи (рис. S1).

В спектрах КР также хорошо видны сигналы исходных полиоксометаллатов. Наблюдается дополнительный широкий пик при 786 cm^{-1} для калиевых солей и при 790 cm^{-1} для аммонийных, связанный со смещенными симметричными колебаниями катиона уранила (рис. S2). Аналогичное смещение было описано ранее в работах [29, 30].

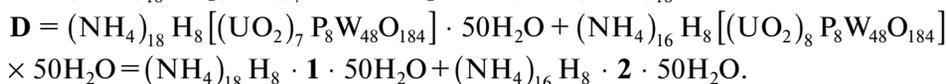
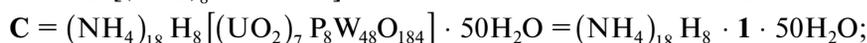
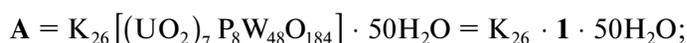
Масс-спектрометрия ИЭР. Калиевые соли $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ обычно имеют низкую растворимость в воде. Кристаллические продукты А и В были предварительно растерты в порошок и помещены в воду, где их перемешивали при 60°C до полного растворения. В масс-спектре продукта А наблюдается два основных сигнала, отвечающих зарядовым состояниям 9– и 8–, а также два малоинтенсивных пика, соответствующих зарядам 10– и 7– (рис. S3a). Значения m/z для этих сигналов хо-

рошо согласуются с формулой $\{nK^+ + [(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}\}^{(26-n)-}$. В масс-спектре продукта **B** наблюдается три сигнала с зарядовыми состояниями от 9– до 7– (рис. 1). Значения m/z хорошо согласуются с формулой $\{nK^+ + [(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}]^{24-}\}^{(24-n)-}$.

Растворимость аммонийных солей **C** и **D** выше калиевых. Масс-спектры обоих продуктов в области m/z 1000–3000 содержат по четыре группы сигналов, отвечающих зарядовым состояниям от 9– до 6–. В масс-спектре **C** основной сигнал каждой группы был отнесен к аниону $[(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}$ в сочетании с различным количеством катионов. Малоинтенсивные сигналы относятся к $[(UO_2)_6P_8W_{48}O_{184}]^{28-}$

и $[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}]^{24-}$ (рис. S3b). В масс-спектре **D** каждая группа состоит из сигналов двух анионов – $[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}]^{24-}$ и $[(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}$ в сочетании с различным количеством катионов (рис. S3c). В табл. 2 приведены наиболее вероятные составы ионов для всех наблюдаемых сигналов в масс-спектрах соединений **A**, **C** и **D**.

Таким образом, данные масс-спектрометрии указывают на образование двух анионов – $[(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}$ (**1**) и $[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}]^{24-}$ (**2**). Согласно данным атомно-абсорбционной спектроскопии, элементного и термогравиметрического анализа, полученные продукты были идентифицированы следующим образом:



Рентгеноструктурное исследование $K_{24}[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O \cdot 3LiCl$ и $(NH_4)_{16}H_8[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O$. Кристаллическая структура $K_{24}[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O \cdot 3LiCl$ построена из анионов $[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}]^{24-}$, которые образуют двухслойную кристаллическую упаковку (ОЦК-топология анионной подрешетки) с ориентацией слоев вдоль кристаллографического направления [110] (рис. S4). Слои связываются через сольватированные катионы калия, тогда как кристаллическая структура имеет бесконечные каналы, расположенные в кристаллографическом направлении [010] и заполненные молекулами кристаллизационной воды и, возможно, сильно разупорядоченными катионами. Восемь уранильных групп разупорядочены по 32 позициям над двумя ободами аниона $\{P_8W_{48}\}$ (четыре позиции в независимой части). Есть два типа координированных групп $\{UO_2\}^{2+}$. Первый тип занимает внутренние пентагональные позиции (рис. 2а), находящиеся между двумя строительными блоками $\{P_2W_{12}\}$, второй – внешнее пространство также между двумя блоками $\{P_2W_{12}\}$ (рис. 2б). Уточнение указывает на 30%-ную занятость для первого типа и 70%-ную занятость для второго. Причиной такого распределения, возможно, является конкуренция между катионами $\{UO_2\}^{2+}$ и K^+ (рис. 3).

В случае аммонийной соли $(NH_4)_{16}H_8[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O$ группы $\{UO_2\}^{2+}$ также занимают позиции обоих сортов. Часть

Таблица 2. Соотнесение значений m/z наблюдаемых сигналов в масс-спектрах соединений **A**, **C** и **D** составам ионов

Заряд иона	m/z	Состав иона
A		
10–	1445.7	$\{16K^+ + [(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}\}^{10-}$
9–	1624.3	$\{17K^+ + [(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}\}^{9-}$
8–	1826.5	$\{18K^+ + [(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}\}^{8-}$
7–	2096.9	$\{19K^+ + [(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}\}^{7-}$
C		
9–	1566.0	$\{11NH_4^+ + 6H^+ + [(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}\}^{9-}$
8–	1765.7	$\{12NH_4^+ + 6H^+ + [(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}\}^{8-}$
7–	2020.7	$\{13NH_4^+ + 6H^+ + [(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}\}^{7-}$
6–	2359.9	$\{14NH_4^+ + 6H^+ + [(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}\}^{6-}$
D		
9–	1567.8	$\{12NH_4^+ + 5H^+ + [(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}\}^{9-}$
	1601.1	$\{12NH_4^+ + 3H^+ + [(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}]^{24-}\}^{9-}$
8–	1767.9	$\{13NH_4^+ + 5H^+ + [(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}\}^{8-}$
	1801.4	$\{13NH_4^+ + 3H^+ + [(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}]^{24-}\}^{8-}$
7–	2023.3	$\{14NH_4^+ + 5H^+ + [(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}\}^{7-}$
	2062.8	$\{14NH_4^+ + 3H^+ + [(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}]^{24-}\}^{7-}$
6–	2365.3	$\{15NH_4^+ + 5H^+ + [(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}]^{26-}\}^{6-}$
	2411.6	$\{15NH_4^+ + 3H^+ + [(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}]^{24-}\}^{6-}$

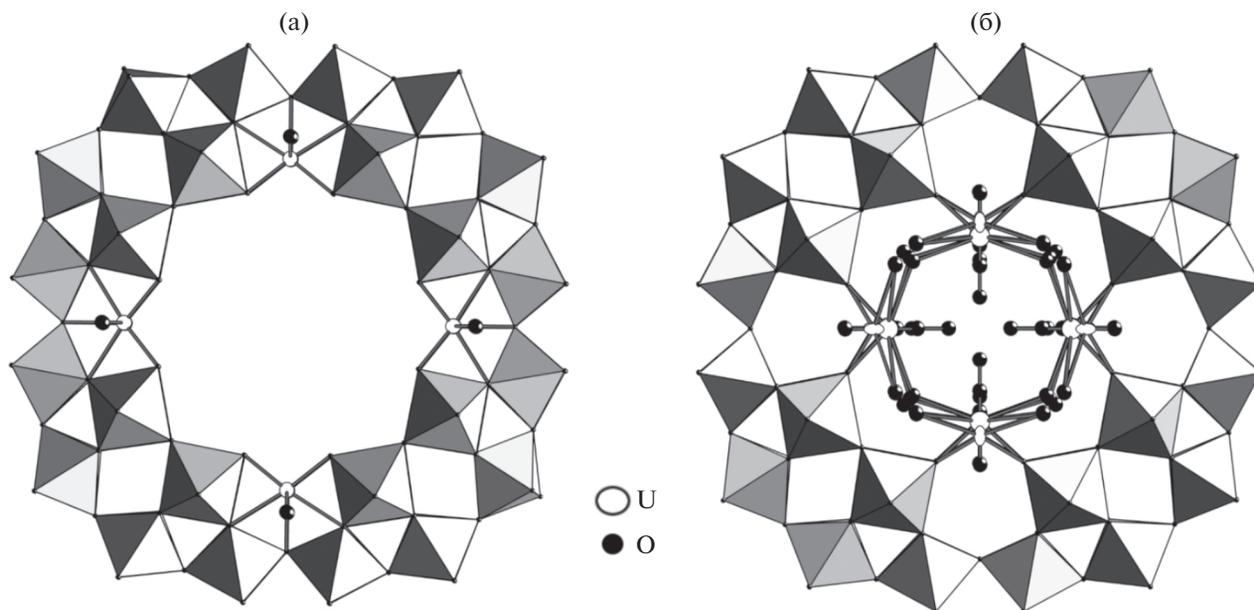


Рис. 2. Положения разупорядоченных $\{UO_2\}^{2+}$ -групп (а – внутренние, б – внешние) в калиевой соли аниона 2.

ионов уранила находится в пентагональных позициях между строительными блоками $\{P_2W_{12}\}$, второй тип также связывает два фрагмента $\{P_2W_{12}\}$, но располагается в центральной полости аниона $\{P_8W_{48}\}$ (рис. 4). Занятость U в позициях первого типа не превышает 10%, тогда как сумма занятостей позиций второго типа $\sim 90\%$. Фактически только четыре $\{UO_2\}^{2+}$ -группы располагаются на каждом ободе $\{P_8W_{48}\}$, занимая различные позиции, и образуют большое число позиционных изомеров, что хорошо согласуется с большим количеством сигналов в спектре ЯМР ^{31}P . По сравнению с $K_{24}[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O \cdot 3LiCl$ занятость пентагональных позиций значительно ниже. Это означает, что катионный эффект можно использовать для изменения способа координации $\{UO_2\}^{2+}$ -групп. В кристаллической структуре анион $[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}]^{24-}$ формирует двухслойную кристаллическую упаковку (ОЦК-топология анионной подрешетки) с ориентацией слоев вдоль кристаллографического направления $[110]$ (рис. S5). Анионы не связаны между собой и участвуют только в образовании водородных связей с NH_4^+ и молекулами кристаллизационной воды. Следовательно, кристаллическая ОЦК-упаковка анионов $[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}]^{24-}$ подавляет любые изменения катионного состава.

Электрохимическое исследование
 $K_{24}[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O \cdot 3LiCl$. На циклической вольтамперограмме $K_{24}[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O \cdot 3LiCl$ в H_2O с 1 M LiCl в качестве электролита при pH 2 наблюдается необратимое восстановление при $E_c = -0.31$ В (отн. Ag/AgCl) с по-

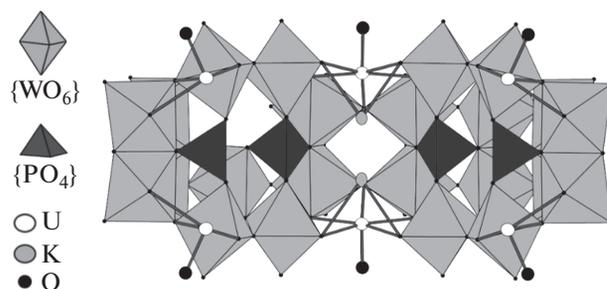


Рис. 3. Конкуренция между катионами $\{UO_2\}^{2+}$ и K^+ в калиевой соли аниона 2.

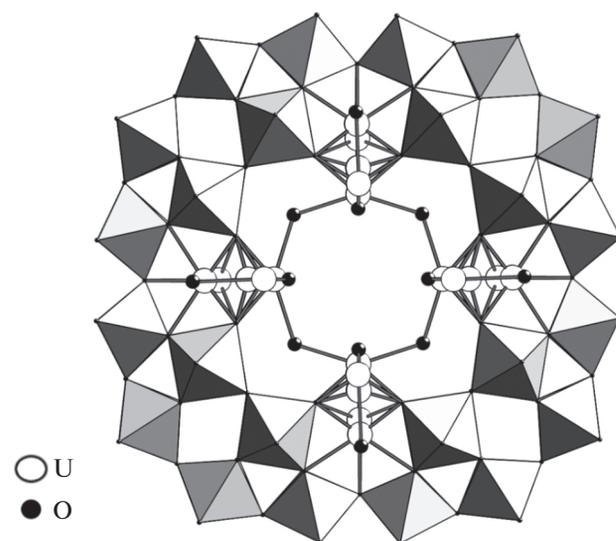


Рис. 4. Положения разупорядоченных $\{UO_2\}^{2+}$ -групп в аммонийной соли аниона 2.

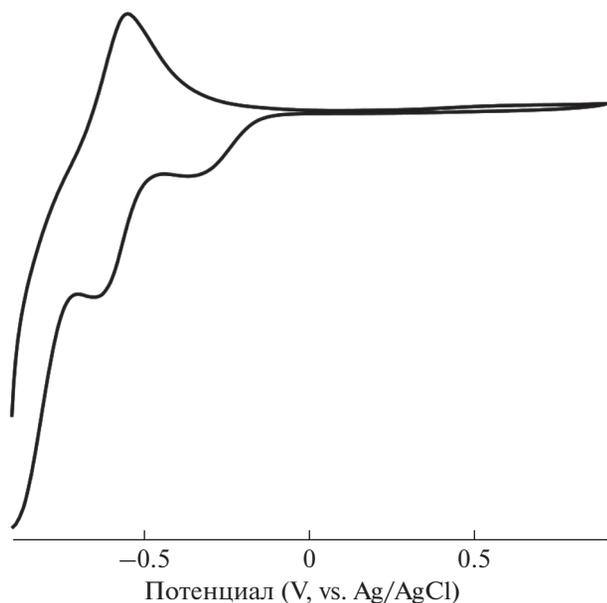


Рис. 5. ЦВА $K_{24} \cdot 2 \cdot 50H_2O \cdot 3LiCl$ в H_2O с 1 М $LiCl$ в качестве электролита при pH 2 и скорости сканирования 10 мВ/с.

следующим квазиобратимым восстановлением при $E_{1/2} = -0.58$ В (отн. $Ag/AgCl$) при скорости сканирования 10 мВ/с (рис. 5). Разность между потенциалами анодной (E_a) и катодной (E_c) волн (ΔE) для второго окислительно-восстановительного процесса составляет 65 мВ, что близко к величине 59 мВ, характерной для обратимого одноэлектронного процесса. Эта величина значительно возрастает с увеличением скорости сканирования, что указывает на потерю электрохимической обратимости (уже при 50 мВ/с значение ΔE составляет 107 мВ). Происхождение этого окислительно-восстановительного процесса, скорее всего, свя-

зано с восстановлением вольфрама. Это предположение подтверждается протеканием аналогичного процесса восстановления при $E_{1/2} = -0.48$ В ($\Delta E = 120$ мВ) и 50 мВ/с для свободного $\{P_8W_{48}\}$, изученного в тех же условиях, а также литературными данными [54]. Необратимое восстановление при -0.31 В не наблюдается для свободного $\{P_8W_{48}\}$. Таким образом, можно предположить, что оно относится к восстановлению урана, по видимому, до U(IV).

Рентгенолюминесценция $UO_2(NO_3)_2$, $K_{26}[(UO_2)_7P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O$ и $K_{24}[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O \cdot 3LiCl$. На рис. 6 показан спектр рентгенолюминесценции для $UO_2(NO_3)_2$. Спектр практически идентичен хорошо известным спектрам фотоиндуцированной фосфоресценции нитрата уранила [55]. Он имеет характерную форму с группой из пяти эквидистантных (в энергетическом масштабе) максимумов в зеленоватой области из-за перехода от нижнего возбужденного триплетного состояния к синглетному основному состоянию линейной уранильной части с колебательной субструктурой, связанной с симметричным $O=U=O$ колебанием основного состояния. Еще две более слабые линии хорошо видны на длинноволновом и коротковолновом краях спектра (619 и 473 нм). Пять основных линий, отмеченных на рисунке, и ширина линий ~ 9 нм довольно типичны для фотоиндуцированных спектров излучения твердого нитрата уранила. Это свидетельствует о том, что высокоэнергетическое рентгеновское возбуждение создает те же локальные электронные возбужденные состояния, которые ответственны за излучение при фотовозбуждении. На рис. 6 показаны спектры рентгенолюминесценции для $K_{26} \cdot 1 \cdot 50H_2O$ (а) и $K_{24} \cdot 2 \cdot 50H_2O \cdot 3LiCl$ (б), записанные

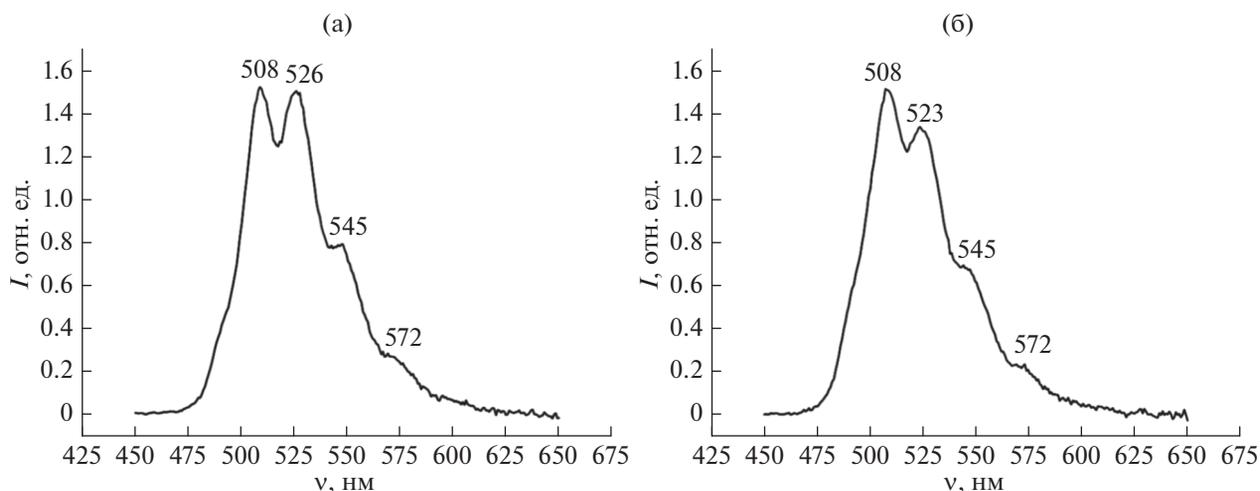


Рис. 6. Спектры рентгенолюминесценции $K_{26} \cdot 1 \cdot 50H_2O$ (а) и $K_{24} \cdot 2 \cdot 50H_2O \cdot 3LiCl$ (б).

в одинаковых экспериментальных условиях. Эти два спектра очень похожи и аналогичны спектру нитрата уранила. Однако хорошо видно, что колебательная структура проявляется менее явно, спектры стали более компактными по длине волн, и большинство характерных максимумов наблюдается при длинах волн, попадающих между максимумами на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лакунарный фосфовольфрамат со структурой неорганического кавитанда $[P_8W_{48}O_{184}]^{24-}$ способен координировать до 8 ионов уранила путем включения их во внутреннюю полость. При этом они случайным образом занимают доступные для координации позиции двух типов; в присутствии ионов калия наблюдается конкуренция между калием и уранилом за координационные места. Продукты являются превосходными рентгеновскими фотоэмиттерами с примерно равной интенсивностью излучения на единицу U, что также указывает на то, что наблюдаемая эмиссия из-за локализованного электронного возбуждения на отдельных ионах уранила одинаково проявляется как в низкомолекулярном нитрате уранила, так и в полиядерных полиоксосоединениях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований. Масс-спектрометрические исследования выполнены на оборудовании Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Казанского научного центра Российской академии наук”.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. ИК-спектры соединений **B** и **D** в сравнении с исходными калиевой и аммонийной солями $\{P_8W_{48}\}$. – ESM_1.jpg

Рис. S2. КР-спектры соединений **B** и **D** в сравнении с исходными калиевой и аммонийной солями $\{P_8W_{48}\}$. – ESM_2.jpg

Рис. S3. Масс-спектры ИЭР продуктов **A** (a), **C** (b) и **D** (c). – ESM_3.jpg

Рис. S4. Кристаллическая упаковка $K_{24}[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O \cdot 3LiCl$. – ESM_4.jpg

Рис. S5. Кристаллическая упаковка $(NH_4)_{16}H_8[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O$. – ESM_5.jpg

Рис. S6. Спектр рентгенолюминесценции $UO_2(NO_3)_2$. – ESM_6.jpg

cif-файл со структурными данными $K_{24}[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O \cdot 3LiCl$. – ESM_7.cif

cif-файл со структурными данными $(NH_4)_{16}H_8[(UO_2)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O$. – ESM_8.cif

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Katz J.J., Morss L.R., Seaborg G.T.* The Chemistry of the Actinide Elements. London: Chapman and Hall, 1986. P. 1137.
<https://doi.org/10.1007/978-94-009-3155-8>
2. *Bagnall K.W.* Comprehensive Coordination Chemistry. Oxford: Pergamon, 1987. V. 3. P. 1187.
3. *Novikov S.A., Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 1. P. 47. [*Новиков С.А., Серезкина Л.Б., Григорьев М.С. и др.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 53.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17010123>
<https://doi.org/10.1134/S0036023617010120>
4. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Kaindl R. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. № 7. P. 1134.
<https://doi.org/10.1002/anie.200462356>
5. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 4. P. 1072.
<https://doi.org/10.1021/ja0436289>
6. *Burns P.C., Ewing R.C., Miller M.L.* // J. Nucl. Mater. 1997. V. 245. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00006-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00006-8)
7. *Burns P.C., Kubatko K.A., Sigmon G. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. № 14. P. 2135.
<https://doi.org/10.1002/anie.200462445>
8. *Sigmon G.E., Weaver B., Kubatko K.A. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 23. P. 10907.
<https://doi.org/10.1021/ic9020355>
9. *Unruh D.K., Burtner A., Pressprich L.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 5807.
<https://doi.org/10.1039/C0DT00074D>
10. *Ling J., Wallace C.M., Szymanowski J.E.S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 40. P. 7271.
<https://doi.org/10.1002/anie.201003197>
11. *Unruh D.K., Baranay M., Baranay M. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 15. P. 6793.
<https://doi.org/10.1021/ic100871z>
12. *Ling J., Qiu J., Sigmon G.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 38. P. 13395.
<https://doi.org/10.1021/ja1048219>
13. *Ling J., Qiu J., Szymanowski J.E.S. et al.* // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. № 9. P. 2571.
<https://doi.org/10.1002/chem.201003481>
14. *Unruh D.K., Ling J., Qiu J. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 12. P. 5509.
<https://doi.org/10.1021/ic200065y>
15. *Sigmon G.E., Burns P.C.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 24. P. 9137.
<https://doi.org/10.1021/ja2013449>
16. *Ling J., Qiu J., Burns P.C.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 4. P. 2403.
<https://doi.org/10.1021/ic202380g>
17. *Miro P., Pierrefixe S., Gicquel M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 50. P. 17787.
<https://doi.org/10.1021/ja1053175>

18. *Nyman M., Rodriguez M.A., Alam T.M.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 2011. № 14. P. 2197.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201001355>
19. *Miro P., Bo C.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 6. P. 3840.
<https://doi.org/10.1021/ic300029d>
20. *Gil A., Karhanek D., Miro P. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. № 27. P. 8340.
<https://doi.org/10.1002/chem.201200801>
21. *Nyman M., Alam T.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 49. P. 20131.
<https://doi.org/10.1021/ja308673f>
22. *Armstrong C.R., Nyman M., Shvareva T. et al.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2012. V. 109. № 6. P. 1874.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1119758109>
23. *Mal S.S., Dickman M.H., Kortz U.* // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. № 32. P. 9851.
<https://doi.org/10.1002/chem.200801583>
24. *Miró P., Ling J., Qiu J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 16. P. 8784.
<https://doi.org/10.1021/ic3005536>
25. *Senchyk G.A., Wylie E.M., Prizio S. et al.* // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 10134.
<https://doi.org/10.1039/C5CC01524C>
26. *Kim K.C., Pope M.T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 37. P. 8512.
<https://doi.org/10.1021/ja9909125>
27. *Kim K.C., Pope M.T.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. P. 986.
<https://doi.org/10.1039/B008162K>
28. *Kim K.C., Gaunt A., Pope M.T.* // *J. Cluster Sci.* 2002. V. 13. № 3. P. 423.
<https://doi.org/10.1023/A:1020507201056>
29. *Gaunt A.J., May I., Copping R. et al.* // *Dalton Trans.* 2003. P. 3009.
<https://doi.org/10.1039/B302955G>
30. *Gaunt A.J., May I., Collison D. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2003. V. 656. № 1–3. P. 101.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00272-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00272-2)
31. *Khosnavazi R., Eshtiagh-Hossieni H., Alizadeh M.H. et al.* // *Polyhedron.* 2006. V. 25. № 9. P. 1921.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.12.019>
32. *Tan R., Wang X., Chai F. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2006. V. 9. № 12. P. 1331.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2006.07.044>
33. *Khosnavazi R., Eshtiagh-Hossieni H., Alizadeh M.H. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. V. 360. № 2. P. 686.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.095>
34. *Alizadeh M.H., Mohadeszadeh M.* // *J. Cluster Sci.* 2008. V. 19. № 2. P. 435.
<https://doi.org/10.1007/s10876-008-0184-7>
35. *Creaser I., Heckel M.C., Neitz R.J. et al.* // *Inorg. Chem.* 1993. V. 32. № 9. P. 1573.
<https://doi.org/10.1021/ic00061a010>
36. *Dickman M.H., Gama G.J., Kim K.C. et al.* // *J. Cluster Sci.* 1996. V. 7. № 4. P. 567.
<https://doi.org/10.1007/BF01165802>
37. *Contant R., Tézé A.* // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. № 26. P. 4610.
<https://doi.org/10.1021/ic00220a036>
38. *Mal S.S., Kortz U.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 24. P. 3777.
<https://doi.org/10.1002/anie.200500682>
39. *Mal S.S., Nsouli N.H., Dickman M.H. et al.* // *Dalton Trans.* 2007. P. 2627.
<https://doi.org/10.1039/B706762N>
40. *Müller A., Pope M.T., Todea A.M. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 24. P. 4477.
<https://doi.org/10.1002/anie.200700441>
41. *Mal S.S., Dickman M.H., Kortz U. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. № 4. P. 1186.
<https://doi.org/10.1002/chem.200701424>
42. *Mitchell S.G., Gabb D., Ritchie C. et al.* // *Cryst. Eng. Comm.* 2009. V. 11. P. 36.
<https://doi.org/10.1039/B813066C>
43. *Bassil B.S., Ibrahim M., Mal S.S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 11. P. 4949.
<https://doi.org/10.1021/ic100050r>
44. *Chen S.-W., Boubekour K., Gouzerh P. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2011. V. 994. № 1–3. P. 104.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.03.003>
45. *Zimmermann M., Belai N., Butcher R.J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. № 5. P. 1737.
<https://doi.org/10.1021/ic0624423>
46. *Boyd T., Mitchell S.G., Gabb D. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. № 43. P. 12010.
<https://doi.org/10.1002/chem.201101666>
47. *Kalneus E.V., Melnikov A.R., Korolev V.V. et al.* // *Appl. Magn. Reson.* 2013. V. 44. № 1–2. P. 81.
<https://doi.org/10.1007/s00723-012-0397-7>
48. *Evtushok D.V., Melnikov A.R., Vorotnikova N.A. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 11738.
<https://doi.org/10.1039/C7DT01919J>
49. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
50. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
51. *Korenev V.S., Floquet S., Marrot J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 4. P. 2349.
<https://doi.org/10.1021/ic202346r>
52. *Jones L.H.* // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. № 11. P. 2105.
<https://doi.org/10.1063/1.1740675>
53. *Gatehouse B.M., Comyns A.E.* // *J. Chem. Soc.* 1958. P. 3965.
<https://doi.org/10.1039/JR9580003965>
54. *Keita B., Lu Y.W., Nadjó L. et al.* // *Electrochem. Commun.* 2000. V. 2. № 10. P. 720.
[https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00104-1](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00104-1)
55. *Wang G., Su Y., Monts D.L.* // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. № 42. P. 10502.
<https://doi.org/10.1021/jp802327f>