ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ

2026. Том 67, № 11 *Ноябрь* 173949
(С. 1–9)

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 3,6-ДИ-*трет*-БУТИЛКАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ(IV)

И.Н. Мещерякова, А.В. Черкасов, Н.О. Дружков, Н.М. Хамалетдинова, А.В. Пискунов

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mina@iomc.ras.ru

Статья поступила *15.06.2026*
С доработки *07.07.2026*
Принята к публикации *07.07.2026*

По реакции 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина ($36CatH_2$) с $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $Zr(OtBu)_4$ синтезированы два комплекса циркония(IV), содержащие 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолатные лиганды. Строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа. Комплекс $(36Cat)_4Zr_4(\mu_4\text{-}O)(OMe)_6(MeOH)_4 \cdot 8(MeOH)$ (**1**) представляет собой полиядерное соединение, в котором четыре атома циркония тетраэдрически расположены вокруг μ_4-атома кислорода. Семикоординированный комплекс $(36Cat)_2Zr(dipy)(THF) \cdot THF$ (**2**) является моноядерным производным, формированию которого способствует участие в комплексообразовании 2,2′-дипиридила (dipy), экранирующего металлоцентр и препятствующего процессам олигомеризации.

DOI: 10.26902/JSC_id173949
EDN: NEJYUF

Ключевые слова: цирконий, полиядерные соединения, редокс-активный лиганд, 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин, катехолат, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой полиядерные соединения, в которых несколько атомов металла связаны между собой посредством мостиковых атомов кислорода с образованием трехмерного металл-кислородного каркаса $(MO_x)_n$. Развитие данного направления в первую очередь связано с *d*-элементами в высоких степенях окисления, а именно, с V [1, 2], Mo [3–6], W [4, 7–9] и Nb [10–12]. Однако в последние годы активно проводятся исследования полиядерных оксидных структур на основе других металлов [13–15], в частности, титана [16, 17] и циркония [18–20]. ПОМ характеризуются не только своим структурным разнообразием, но и демонстрируют большой потенциал применения в различных областях, таких как катализ [17, 21–23], биомедицина [22, 24], получение материалов для хранения энергии [22], магнитных и оптически-активных материалов [14, 16, 25], керамических материалов [16, 17, 26, 27] и сенсоров [28]. Размеры молекул полиоксометаллатов характеризуются нанометровыми значениями, сопоставимыми с традиционными наночастицами. Однако ПОМ имеют ряд преимуществ. В отличие от наночастиц ПОМ представляют собой индивидуальные молекулярные соединения с точно определенным строением, которые позволяют получать химически чистые монодисперсные системы. Кроме того, ПОМ обладают хорошей растворимостью, сниженной токсичностью, их легко модифицировать, что дает возможность тонко настраивать необходимые свойства. Функционализацию ПОМ проводят за счет введения как ионов других металлов, так и орга-

© Мещерякова И.Н., Черкасов А.В., Дружков Н.О., Хамалетдинова Н.М., Пискунов А.В., 2026

нических фрагментов. Полиоксоцирконаты (ПОЦ) являются аналогами хорошо изученных ПОМ ванадия, молибдена, вольфрама, однако исследованы в гораздо меньшей степени. И циркониевые прекурсоры, и сами ПОЦ, содержащие алкоголятные или арилоксидные группы, чрезвычайно чувствительны к влаге, поэтому требуют особого внимания для предотвращения гидролитического разложения [26, 27]. Поэтому получение ПОЦ – более сложная задача. В данном случае наиболее важное значение имеет введение в состав ПОЦ органических лигандов, что обеспечивает стабилизацию полиядерной структуры, устойчивость к гидролизу, а также приводит к появлению новых свойств. Помимо распространенных оксо-алкоголятных лигандов [29, 30], для построения ПОЦ широко используются другие О-донорные лиганды, такие как карбоксилаты [19, 31, 32], ацетилацетонаты [27], катехолаты [26, 27, 33], арсенаты и фосфонаты [20]. Катехолатные лиганды весьма привлекательны, поскольку они легкодоступны, могут образовывать стабильные металлокомплексы за счет хелатирования, способствуют повышению растворимости в углеводородных растворителях, обладают редокс-активностью. Наряду с ПОЦ, содержащими катехолатные лиганды, в литературе имеются примеры моноядерных катехолатных комплексов циркония. Наличие в координационной сфере циркония циклопентадиенильных лигандов [34–37] или использование стерически затрудненных катехолатов [34, 38, 39], а также присутствие в комплексе дополнительных ионов щелочных металлов [37], по всей видимости, препятствует образованию полиядерных структур. Настоящее исследование посвящено 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолатным производным циркония(IV), для синтеза которых в качестве цирконийсодержащих прекурсоров применены $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $Zr(O\textit{t}Bu)_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводились в условиях, исключающих доступ кислорода воздуха. Используемые в работе растворители очищали по стандартным методикам [40]. 3,6-Ди-*трет*-бутил-пирокатехин ($36CatH_2$) синтезировали в соответствии с методикой, описанной в [41]. Кроме того, были использованы коммерчески доступные реактивы: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Zr(O\textit{t}Bu)_4$, 2,2′-дипиридил (dipy). Спектр ^{1}H ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker» (400 МГц) в растворе $CDCl_3$, внутренний эталон – тетраметилсилан. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе «Elementar Vario EL Cube». ИК спектры регистрировали на ИК–Фурье-спектрометре FSM-1201 в вазелиновом масле в кюветах из KBr (диапазон 4000–400 $см^{-1}$).

Синтез комплекса $(36Cat)_4Zr_4(\mu_4\text{-}O)(OMe)_6(MeOH)_4 \cdot 8(MeOH)$ (1). Раствор 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина (0.2 г, 0.9 ммоль) в 7 мл метанола приливали к раствору $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (0.29 г, 0.9 ммоль) в 10 мл того же растворителя. Реакционную смесь нагревали на водяной бане при 60 °C в течение 3 сут. При охлаждении полученного раствора до комнатной температуры происходило постепенное формирование бесцветных кристаллов комплекса **1**. Кристаллический продукт отделяли декантацией маточного раствора и сушили при пониженном давлении. Выход: 0.31 г (77 %) в расчете на исходный 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин.

Найдено (%): C 48.64, H 8.07. Для $C_{74}H_{146}O_{27}Zr_4$ вычислено (%): C 48.49, H 8.03. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, 20 °C, δ (м. д.)): 1.35 (с., 72H, *t*Bu), 3.49 (уш. с., 12H+24H, CH_3 ($MeOH_{координир}$) +CH_3 ($MeOH_{сольват}$)), 4.09 (уш. с., 18H, Zr—OMe), 6.57 (с., 8H, CH_{Cat}). ИК спектр (ν, $см^{-1}$): 3492 с., 3136 с., 3082 с., 1702 ср., 1485 с., 1403 оч. с., 1353 с., 1312 ср., 1296 ср., 1283 с., 1242 оч. с., 1203 ср., 1169 сл., 1147 с., 1084 сл., 1036 оч. с., 1019 оч. с., 982 с., 950 сл., 935 ср., 921 ср., 832 сл., 812 ср., 790 ср., 755 сл., 703 с., 652 ср., 610 ср., 540 с., 499 ср., 477 ср.

Синтез комплекса $(36Cat)_2Zr(dipy)(THF)\cdot(THF)$ (2). К раствору 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина (0.2 г, 0.9 ммоль) в 7 мл приливали раствор $Zr(O\textit{t}Bu)_4$ (0.1727 г, 0.45 ммоль) в 2 мл того же растворителя. Реакционную смесь выдерживали в течение 20 мин при комнатной температуре, затем добавляли раствор 2,2′-дипиридила (0.0703 г, 0.45 ммоль) в 2 мл THF. Цвет раствора мгновенно менялся со светло-бежевого на коричневый. В течение суток происходило постепенное формирование бордово-коричневых ромбовидных кристаллов комплекса **2**. Наиболее полное выделение продукта достигается добавлением к реакционной смеси 5 мл гексана. Продукт

отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали гексаном и сушили при пониженном давлении. Выход: 0.34 г (91 %).

Найдено (%): C 66.52, H 7.69. Для $C_{46}H_{64}N_2O_6Zr$ вычислено (%): C 66.39, H 7.75. ИК спектр (ν, $см^{-1}$): 1601 с., 1575 сл., 1567 ср., 1495 сл., 1483 ср., 1440 с., 1418 с., 1411 с., 1354 ср., 1316 сл., 1284 ср., 1252 с., 1203 ср., 1175 сл., 1155 ср., 1144 ср., 1120 сл., 1105 сл., 1062 ср., 1015 ср., 982 с., 942 ср., 924 сл., 896 сл., 870 сл., 811 ср., 788 ср., 765 с., 737 ср., 699 ср., 688 с., 652 ср., 627 сл., 608 сл., 578 сл., 557 ср., 549 ср., 501 сл.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурные исследования **1** и **2** проведены на дифрактометре «Bruker D8 Quest» (MoK_α излучение, λ = 0.71073 Å, ω-сканирование, T = 100.0(2) K). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения, решение и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов APEX4 [42], SADABS [43] и SHELX [44]. Структуры решены с помощью алгоритма *dual-space* [45] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^0_{hkl} в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водородов были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(H)_{изо}$ = = $1.2U(C)_{экв}$ и ($U(H)_{изо} = 1.5U(C)_{экв}$ для метильных и гидроксильных групп. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приведены в таблице. Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных под номерами CCDC 2560037 (**1**) и 2560038 (**2**) и доступны по адресу: ccdc.cam.ac.uk/structures.

Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур для **1** *и* **2**

Параметры	**1**	**2**
Формула	$C_{74}H_{146}O_{27}Zr_4$	$C_{46}H_{64}N_2O_6Zr$
Молекулярная масса	1832.78	832.21
Размер кристалла, мм	0.36×0.10×0.05	0.17×0.09×0.03
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/c$	$P2_1/c$
Параметры кристаллической ячейки: a, b, c, Å	30.1686(13), 12.3728(5), 27.9548(18)	11.8945(6), 22.9629(12), 16.8136(10)
α, β, γ, град.	90, 117.445(2), 90	90, 109.405(2), 90
V, Å^3	9260.3(8)	4331.5(4)
Z	4	4
$d_{расч}$, г/см^3	1.315	1.276
μ, мм$^{-1}$	0.505	0.302
F_{000}	3864	1768
Область измерений θ, град.	2.20–28.00	2.05–28.29
Индексы h, k, l	$-42 \le h \le 42$, $-17 \le k \le 17$, $-39 \le l \le 39$	$-15 \le h \le 15$, $-30 \le k \le 28$, $-22 \le l \le 22$
Число отражений наблюдаемых / независимых / с $I > 2\sigma(I)$	51832 / 13526 / 10013	40345 / 10740 / 6666
R_{int}	0.0761	0.0736
Данные / ограничения / параметры	13526 / 684 / 607	10740 / 928 / 640
R_1; wR_2 (по $I > 2\sigma(I)$)	0.0454; 0.0939	0.0585; 0.1296
R_1; wR_2 (по всем данным)	0.0729; 0.1034	0.1191; 0.1564
$S(F^2)$	1.054	1.040
$\Delta\rho_{макс}$ / $\Delta\rho_{мин}$, e/Å^3	0.98 / –0.71	1.34 / –1.17

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения полиоксоцирконатов, а также катехолатсодержащих соединений циркония в основном используют различные алкоксиды $Zr(OR)_4$ [18, 20, 26], циклопентадиенильные производные Cp_2ZrCl_2 [32, 35–37], $ZrCl_4$ [19, 37] и бис-ацетилацетонатный комплекс $Zr(AcAc)_2$ [27, 39]. В рамках настоящего исследования показано, что удобным прекурсором для синтеза катехолатных комплексов циркония(IV) является оксид-дихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина ($36CatH_2$) с $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ осуществлялось в среде метанола в условиях отсутствия кислорода воздуха при длительном нагревании реакционной смеси до 60 °C. При медленном охлаждении полученного раствора происходило постепенное формирование бесцветных кристаллов комплекса $(36Cat)_4Zr_4(\mu_4\text{-}O)(OMe)_6(MeOH)_4 \cdot 8(MeOH)$ (**1**) (схема 1).

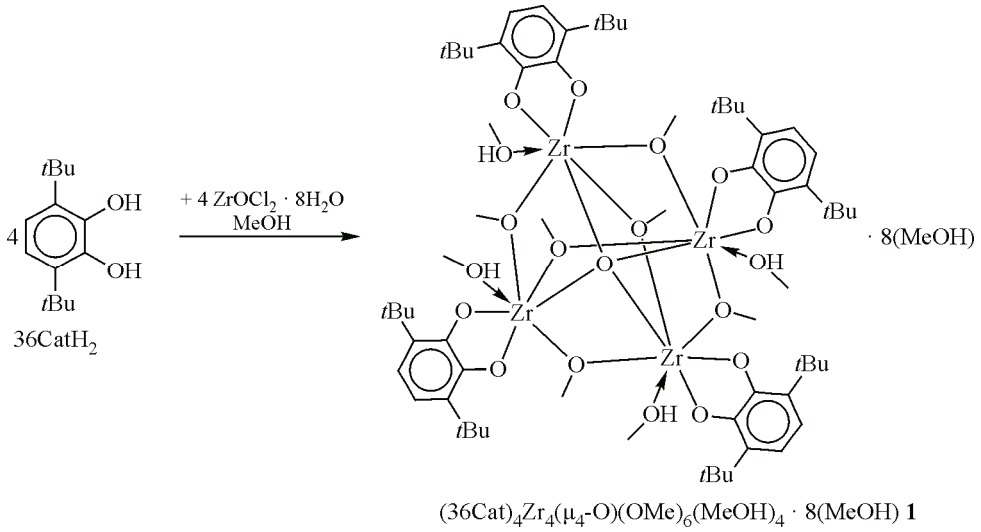


Схема 1. Синтез комплекса **1**

Комплекс **1** представляет собой полиядерное соединение циркония, чувствительное к воздействию кислорода воздуха как в растворе, так и в твердом состоянии. Его строение подтверждено методами ^{1}H ЯМР и ИК спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализов. ^{1}H ЯМР спектр раствора соединения **1** в $CDCl_3$ при комнатной температуре содержит узкие синглетные сигналы, отвечающие протонам *трет*-бутильных заместителей и протонам шестичленного углеродного кольца катехолатных лигандов, а также уширенные сигналы, соответствующие протонам молекул метанола и метилатных лигандов. Это уширение указывает на наличие быстрой динамики в координационной сфере металлоцентра в растворе в данных условиях. Молекулярная структура **1** представлена на рис. 1, основные длины связей комплекса приведены в подписи к рисунку.

Соединение **1** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *C*2/*c*. В независимой области кристаллической ячейки располагается одна молекула комплекса в частном положении и четыре сольватные молекулы метанола. Таким образом, комплекс **1** кристаллизуется в виде сольвата с восемью молекулами метанола, что согласуется с данными ^{1}H ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Соединение **1** содержит четыре катиона циркония, формирующие тетраэдр. Расстояния между атомами металла в тетраэдре лежат в диапазоне 3.5219(5)–3.5588(3) Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов циркония (4.4 Å [46]). В центре тетраэдра расположен мостиковый атом кислорода μ_4-O5, связанный со всеми четырьмя атомами металла. Мостиковые метилатные лиганды μ_2-OMe связывают по два атома циркония, располагаясь вдоль граней циркониевого тетраэдра. Кроме того, каждый катион циркония

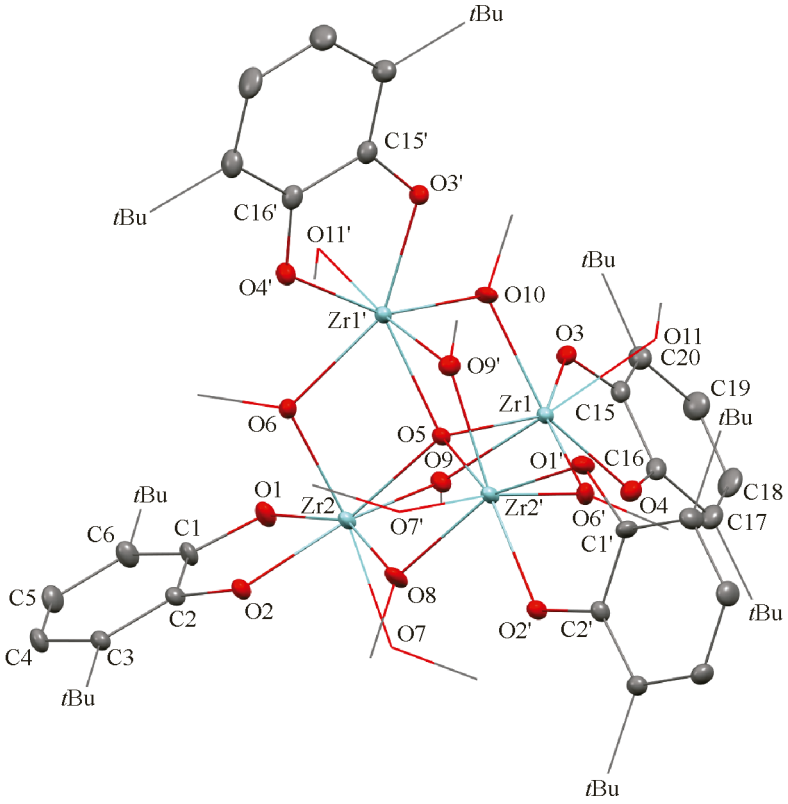


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **1**. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30 %. Метильные группы *трет*-бутильных заместителей, все атомы водорода и сольватные молекулы метанола не показаны. Избранные длины связей (Å): Zr—O_{36Cat} 2.055(2)–2.074(2), Zr—O_{MeOH} 2.250(2)–2.259(2), Zr—μ_2-O_{OMe} 2.137(2)–2.178(2), Zr—μ_4-O 2.170(2)–2.171(2), Zr···Zr 3.5219(5)–3.5589(3), C—O_{36Cat} 1.349(3)–1.358(3), C—C_{36Cat} 1.387(4)–1.419(3)

координирует один катехолатный лиганд 36Cat и одну молекулу метанола. Таким образом, координационное число катионов Zr^{4+} равно семи, а координационный полиэдр представляет собой искаженную одношапочную тригональную призму.

Длины связей Zr—O_{36Cat} (2.055(2)–2.074(2) Å) лежат в интервале значений, характерном для известных катехолатных комплексах циркония, где атом кислорода катехолатного лиганда не является мостиковым и связан только с одним атомом металла [26, 34–38]. Распределение длин связей в катехолатных фрагментах (C—O_{36Cat} 1.349(3)–1.358(3) Å) и соответствующих шестичленных циклах (C—C_{36Cat} 1.387(4)–1.419(3) Å) однозначно указывает на дианионное состояние редокс-активного 36Cat лиганда в **1**. Следует отметить, что экранирование атомов кислорода в катехолатном лиганде объемными *трет*-бутильными заместителями обеспечивает хелатное связывание 36Cat только с одним атомом циркония. В известных полиядерных комплексах циркония, содержащих 3,5-ди-*трет*-бутил-замещенный или незамещенный катехолатный лиганд, реализуется как хелатный, так и мостиковый тип координации с атомами металла [26, 27]. Расстояния Zr—μ_2-O (2.137(2)–2.178(2) Å) мостиковых метилатных фрагментов заметно больше длин связей Zr—O_{36Cat}, сопоставимы с расстояниями Zr—μ_4-O (2.170(2)–2.171(2) Å) и соответствуют значениям, характерным для μ_2-типа координации метилатного лиганда [29, 30]. Среди известных полиоксоцирконатов с числом атомов циркония от 2 до 18 наиболее часто встречаются структуры с ядром $[Zr_6O_8]$ [19, 31]. В литературе описаны только несколько примеров кластеров, сходных по строению с комплексом **1**, в которых четыре атома циркония тетраэдрически

расположены вокруг атома кислорода μ_4-O [18, 26, 30, 32, 47–49]. Длины связей Zr—μ_4-O в **1** сопоставимы с аналогичными расстояниями в указанных ранее известных циркониевых кластерах. Значения углов Zr—(μ_4-O)—Zr в **1** составляют 108.90(2)–110.14(2)°. Молекулы метанола связаны с атомами циркония за счет донорно-акцепторного взаимодействия, расстояния Zr—O_{MeOH} (2.250(2)–2.259(2) Å) значительно длиннее связей Zr—μ_2-O_{OMe} и Zr—O_{36Cat}, но меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов (3.7 Å [46]).

Использование в качестве цирконийсодержащего прекурсора *трет*-бутоксида циркония $Zr(OtBu)_4$ в реакции с $36CatH_2$ и последующее добавление к реакционной смеси 2,2′-дипиридила позволяет получить моноядерный бискатехолатный комплекс циркония $(36Cat)_2Zr(dipy)(THF)\cdot(THF)$ (**2**) (схема 2). Аналогичный синтетический подход был применен нами ранее для синтеза моноядерных катехолатных соединений титана(IV) [50].

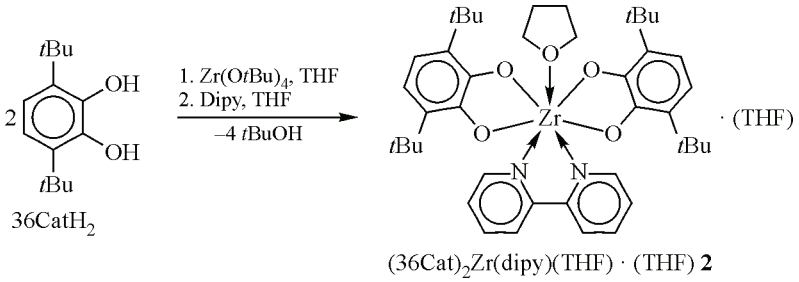


Схема 2. Синтез комплекса **2**

Комплекс **2** чувствителен к действию кислорода и имеет крайне низкую растворимость, что сделало невозможным его исследование методом ^{1}H ЯМР спектроскопии. Его строение установлено методами ИК спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализов. Молекулярная структура соединения **2** представлена на рис. 2, а наиболее значимые длины связей приведены в подписи к рисунку.

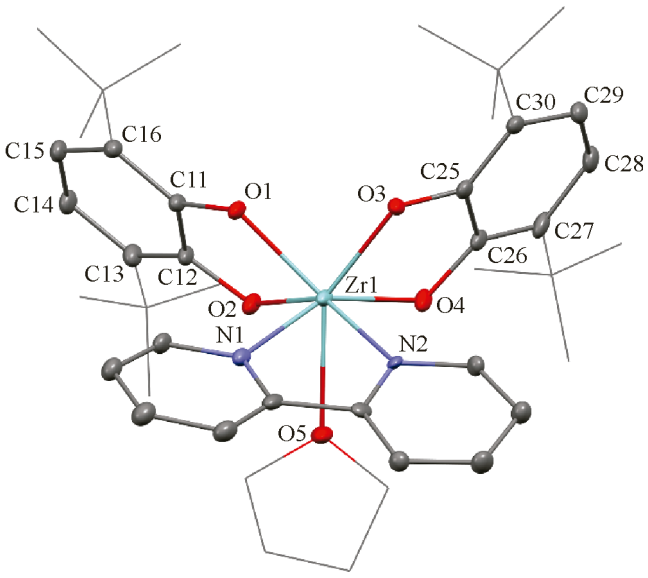


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **2**. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30 %. Атомы водорода и сольватная молекула THF не показаны. Избранные длины связей (Å): Zr—O_{36Cat} 2.048(2)–2.077(2), Zr—N 2.32(2)–2.472(5), Zr—O_{THF} 2.331(2), C—O_{36Cat} 1.351(4)–1.366(4), C—C_{36Cat} 1.381(5)–1.413(5)

Комплекс **2** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. В независимой области кристаллической ячейки располагается одна молекула комплекса и одна сольватная молекула THF в общем положении. Как и в комплексе **1**, в **2** центральный атом циркония характеризуется координационным числом, равным семи. Его координационное окружение представляет собой искаженную одношапочную тригональную призму и сформировано четырьмя атомами кислорода двух 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолатных лигандов, двумя атомами азота молекулы 2,2′-дипиридила и атомом кислорода молекулы THF. Длины связей металлоцентра с атомами кислорода катехолатных фрагментов находятся в интервале значений 2.048(2)–2.077(2) Å, что сопоставимо с соответствующими значениями в **1** и в известных катехолатных комплексах циркония [34–38]. Распределение длин связей в 36Cat лиганде отвечает его дианионной редокс форме: расстояния C—O_{36Cat} (1.351(4)–1.366(4) Å) соответствуют одинарным C—O связям, а связи C—C в шестичленных углеродных циклах выравнены (1.381(5)–1.413(5) Å), что указывает на их ароматическую природу. Значение длин связей атомов циркония и азотов 2,2′-дипиридила Zr—N (2.32(2)–2.472(5) Å) превышает сумму ковалентных радиусов атомов соответствующих элементов (2.19 Å [46]), но значительно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3.8 Å [46]). Это свидетельствует о сильном донорно-акцепторном связывании молекулы 2,2′-дипиридила с металлоцентром. Связь Zr—O_{THF} (2.330(2) Å) также имеет донорно-акцепторную природу (значение суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Zr и O составляет 3.7 Å [46]). Интересно отметить, что в кристаллической упаковке **2** наблюдается π···π-стэкинг между шестичленными фрагментами 2,2′-дипиридильных лигандов соседних молекул (3.17 Å). Это может способствовать низкой растворимости кристаллов данного комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и структурно охарактеризованы два комплекса циркония(IV) (**1** и **2**), содержащие 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолатные лиганды. Соединение **1** представляет собой полиядерный комплекс, включающий четыре атома циркония, тетраэдрически расположенных вокруг центрального μ_4-атома кислорода. Комплекс **2** является моноядерным бис-катехолатным производным. Показано, что в качестве удобного цирконийсодержащего прекурсора для синтеза катехолатных комплексов выступает оксид-дихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Участие в синтезе катехолатного производного циркония донорного хелатообразующего лиганда, такого как 2,2′-дипиридила, по всей видимости, способствует образованию моноядерного комплекса циркония за счет дополнительного экранирования металлоцентра.

Исследования были выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН.

Настоящая работа проводилась в рамках государственного задания Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (FFSE-2026-0006 «Металл-органические соединения для микроэлектроники»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K.Y. Monakhov, W. Bensch, P. Kögerler. Semimetal-functionalised polyoxovanadates. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*(23), 8443–8483. https://doi.org/10.1039/c5cs00531k
2. P.A. Abramov, N.B. Kompan′kov, V.S. Sulyaeva, M.N. Sokolov. Optimization of the synthesis of salts $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ for the preparation of $[VO_2(DMSO)_4](CF_3SO_3)$ and its immobilization on polyethylene terephthalate for catalytic applications. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2024**, *50*(8), 535–542. https://doi.org/10.1134/s1070328424600061x
3. C. Wang, T. Su, H.-Y. Zang, Z.-M. Su. Rational design and progress of molybdenum-oxo clusters. *Mater. Chem. Front.*, **2023**, *7*(10), 1912–1942. https://doi.org/10.1039/d2qm01324j
4. S. Surnev, F.P. Netzer. Tungsten and molybdenum oxide nanostructures: two-dimensional layers and nanoclusters. *J. Phys. Condens. Matter*, **2022**, *34*(23), 233001. https://doi.org/10.1088/1361-648x/ac4ceb

5. A.A. Kuznetsova, V.V. Yanshole, M.V. Il′in, A.S. Novikov, D.S. Bolotin, M.N. Sokolov, P.A. Abramov. Chalcogen bonds provide supramolecular association of beta-octamolybdate and chalconium cations. *Inorg*. *Chem*. *Front*., **2024**, *11*(24), 8902–8915. https://doi.org/10.1039/d4qi02258k
6. V.S. Korenev, P.V. Dorovatovskii, V.A. Lazarenko, P.A. Abramov, M.N. Sokolov. Structural features of selenate based {Mo_{132}} keplerate capsules. *CrystEngComm*, **2022**, *24*(2), 321–329. https://doi.org/10.1039/d1ce01121a
7. O. Oms, A. Dolbecq, P. Mialane. Diversity in structures and properties of 3d-incorporating polyoxotungstates. *Chem*. *Soc*. *Rev*., **2012**, *41*(22), 7497. https://doi.org/10.1039/c2cs35148j
8. V.S. Korenev, T.S. Sukhikh, M.N. Sokolov. A series of lanthanide complexes with keggin-type monolacunary phosphotungstate: synthesis and structural characterization. *Inorganics*, **2023**, *11*(8), 327. https://doi.org/10.3390/inorganics11080327
9. A.A. Kuznetsova, V.V. Volchek, V.V. Yanshole, A.D. Fedorenko, N.B. Kompankov, V.V. Kokovkin, A.L. Gushchin, P.A. Abramov, M.N. Sokolov. Coordination of Pt(IV) by {P_8W_{48}} macrocyclic inorganic cavitand: structural, solution, and electrochemical studies. *Inorg*. *Chem*., **2022**, *61*(37), 14560–14567. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01362
10. P. Abramov, M. Sokolov, C. Vicent. Polyoxoniobates and polyoxotantalates as ligands – revisited. *Inorganics*, **2015**, *3*(2), 160–177. https://doi.org/10.3390/inorganics3020160
11. L. Jin, Z. Zhu, Y. Wu, Y. Qi, X. Li, S. Zheng. Record high-nuclearity polyoxoniobates: discrete nanoclusters {Nb_{114}}, {Nb_{81}}, and {Nb_{52}}, and extended frameworks based on {Cu_3Nb_{78}} and {Cu_4Nb_{78}}. *Angew*. *Chem*., *Int*. *Ed*., **2017**, *56*(51), 16288–16292. https://doi.org/10.1002/anie.201709565
12. M. Nyman, T. Rahman, I. Colliard. Decaniobate: the fruit fly of niobium polyoxometalate chemistry. *Acc*. *Chem*. *Res*., **2023**, *56*(24), 3616–3625. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00583
13. S.-T. Zheng, G.-Y. Yang. Recent advances in paramagnetic-TM-substituted polyoxometalates (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). *Chem*. *Soc*. *Rev*., **2012**, *41*(22), 7623. https://doi.org/10.1039/c2cs35133a
14. X.-Y. Zheng, X.-J. Kong, Z. Zheng, L.-S. Long, L.-S. Zheng. High-nuclearity lanthanide-containing clusters as potential molecular magnetic coolers. *Acc*. *Chem*. *Res*., **2018**, *51*(2), 517–525. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00579
15. Z. Yang, J. Li, J. Niu, J. Wang. Polyoxotantalate chemistry: from synthetic strategies to structural diversity and applications. *Dalton Trans*., **2023**, *52*(15), 4632–4642. https://doi.org/10.1039/d2dt03319d
16. L. Rozes, C. Sanchez. Titanium oxo-clusters: precursors for a Lego-like construction of nanostructured hybrid materials. *Chem*. *Soc*. *Rev*., **2011**, *40*(2), 1006. https://doi.org/10.1039/c0cs00137f
17. W.-H. Fang, L. Zhang, J. Zhang. Synthetic strategies, diverse structures and tuneable properties of polyoxotitanium clusters. *Chem*. *Soc*. *Rev*., **2018**, *47*(2), 404–421. https://doi.org/10.1039/c7cs00511c
18. T.J. Boyle, L.A.M. Ottley, M.A. Rodriguez. Structurally characterized carboxylic acid modified zirconium alkoxides for the production of zirconium oxide thin films. *Polyhedron*, **2005**, *24*(13), 1727–1738. https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.05.005
19. T. Xu, X. Hou, Y. Wang, J. Zhang, J. Zhang, B. Liu. A gigantic polyoxozirconate with visible photoactivity. *Dalton Trans*., **2017**, *46*(31), 10185–10188. https://doi.org/10.1039/c7dt02013a
20. G.-H. Chen, Y.-P. He, S.-H. Zhang, L. Zhang. A series of zirconium-oxo cluster complexes based on arsenate or phosphonate ligands. *Inorg*. *Chem*. *Commun*., **2018**, *97*, 125–128. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.09.013
21. G. Yang, Y. Liu, Y. Wei. Application of polyoxometalates in biomass conversion. *Coord*. *Chem*. *Rev*., **2024**, *521*, 216172. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216172
22. L. Guo, L. He, Q. Zhuang, B. Li, C. Wang, Y. Lv, J. Chu, Y. Song. Recent advances in confining polyoxometalates and the applications. *Small*, **2023**, *19*(24), 2207315. https://doi.org/10.1002/smll.202207315
23. Z. Zeb, Y. Huang, L. Chen, W. Zhou, M. Liao, Y. Jiang, H. Li, L. Wang, L. Wang, H. Wang, T. Wei, D. Zang, Z. Fan, Y. Wei. Comprehensive overview of polyoxometalates for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Coord*. *Chem*. *Rev*., **2023**, *482*, 215058. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215058
24. Y. Cheng, K. Qin, D. Zang. Polyoxometalates based nanocomposites for bioapplications. *Rare Met*., **2023**, *42*(11), 3570–3600. https://doi.org/10.1007/s12598-023-02379-w
25. P. Ma, F. Hu, J. Wang, J. Niu. Carboxylate covalently modified polyoxometalates: from synthesis, structural diversity to applications. *Coord*. *Chem*. *Rev*., **2019**, *378*, 281–309. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.010
26. T.J. Boyle, L.J. Tribby, T.M. Alam, S.D. Bunge, G.P. Holland. Catechol derivatives of group 4 and 5 compounds. *Polyhedron*, **2005**, *24*(10), 1143–1152. https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.03.055
27. Y. Chi, J.-W. Lan, W.-L. Ching, S.-M. Peng, G.-H. Lee. Syntheses and characterization of mixed acetylacetonate–catecholate complexes of zirconium, [$Zr_3(acac)_4(cat)_4(MeOH)_2$], [$Zr(acac)_2(DBcat)]_2$ (H_2DBcat = = 3,5-di-*tert*-butylcatechol) and [$Zr_4(\mu_4\text{-}O)(acac)_4(DBcat)_3(OMe)_4(MeOH)$]. *J*. *Chem*. *Soc*., *Dalton Trans*., **2000**, (17), 2923–2927. https://doi.org/10.1039/b002705g

28. P. Song, T. Wang. Application of polyoxometalates in chemiresistive gas sensors: a review. *ACS Sensors*, **2022**, *7*(12), 3634–3643. https://doi.org/10.1021/acssensors.2c02341
29. V.W. Day, W.G. Klemperer, M.M. Pafford. Methyltriskaidecazirconates, molecular forms of zirconia. *Inorg. Chem*., **2005**, *44*(15), 5397–5404. https://doi.org/10.1021/ic048307c
30. P. Sobota, S. Przybylak, J. Utko, L.B. Jerzykiewcz. Trapping of $AlMe_3$ with the oxygen atom of the $Zr_3(\mu_3$-O) unit. *Organometallics*, **2002**, *21*(17), 3497–3499. https://doi.org/10.1021/om020258t
31. C. Artner, M. Czakler, U. Schubert. New zirconium and zirconium–titanium oxo cluster types by expansion or metal substitution of the octahedral Zr_6O_8 structural motif. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, *432*, 208–212. https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.04.013
32. R.-F. Zhang, C.-P. Li, Q.-F. Wang, C.-L. Ma. Ligand-assisted assembly of polyoxozirconium clusters: syntheses and characterizations of tri- and tetranuclear half-zirconocene complexes. *J. Coord. Chem*., **2010**, *63*(12), 2105–2112. https://doi.org/10.1080/00958972.2010.497838
33. S.S. Passadis, M.G. Papanikolaou, A. Elliott, C.G. Tsiafoulis, A.C. Tsipis, A.D. Keramidas, H.N. Miras, T.A. Kabanos. Synthesis, Structural, and physicochemical characterization of a Ti_6 and a unique type of Zr_6 oxo clusters bearing an electron-rich unsymmetrical {OON} catecholate/oxime ligand and exhibiting metalloaromaticity. *Inorg. Chem*., **2020**, *59*(24), 18345–18357. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02959
34. M. Schley, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins. Monometallic and heterobimetallic complexes derived from salen-type ligands. *J. Organomet. Chem*., **2009**, *694*(16), 2480–2487. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.04.017
35. P.A. Petrov, E.A. Filippova, I.V. Eltsov, T.S. Sukhikh, A.V. Piskunov, M.N. Sokolov. Catecholate derivatives of zirconocene: facile methylation of a catecholate ring. *J. Organomet. Chem*., **2021**, *949*, 121946. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121946
36. J.C. Flogeras, C.R. Allan, C.M. Vogels, A. Decken, S.A. Westcott. Synthesis and molecular structure of di(3,5-di-*tert*-butylcatecholato)-dicyclopentadienylzirconium(IV). *X-ray Struct. Anal. Online*, **2011**, *27*, 45–46. https://doi.org/10.2116/xraystruct.27.45
37. E.A. Filippova, A.A. Tychinina, I.V. Eltsov, A.S. Novikov, D.S. Yambulatov, P.A. Petrov. Heterometallic catecholates of zirconium and alkali metals. *Crystals*, **2026**, *16*(1), 12. https://doi.org/10.3390/cryst16010012
38. C.J. Gramer, K.N. Raymond. Characterization of 2,3-dihydroxyterephthalamides as M(IV) chelators 1. *Inorg. Chem*., **2004**, *43*(20), 6397–6402. https://doi.org/10.1021/ic0496267
39. T.H. Do, S.N. Brown. Synthesis, dynamics and redox properties of eight-coordinate zirconium catecholate complexes. *Dalton Trans*., **2020**, *49*(33), 11648–11656. https://doi.org/10.1039/d0dt02487b
40. D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford, UK: Pergamon, **1980**.
41. I.S. Belostotskaya, N.L. Komissarova, E.V. Dzhuaryan, V.V. Ershov. The ortho-alkylation of catechol. *Bull. Acad. Sci. USSR*, *Div. Chem. Sci*., **1972**, *21*(7), 1535–1536. https://doi.org/10.1007/bf00850511
42. APEX4; SAINT. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., **2018**.
43. L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. *J. Appl. Crystallogr*., **2015**, *48*(1), 3–10. https://doi.org/10.1107/s1600576714022985
44. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr*., *Sect. C: Struct. Chem*., **2015**, *71*(1), 3–8. https://doi.org/10.1107/s2053229614024218
45. G.M. Sheldrick. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr*., *Sect. A: Found. Adv*., **2015**, *71*(1), 3–8. https://doi.org/10.1107/s2053273314026370
46. S.S. Batsanov. The atomic radii of elements. *Russ. J. Inorg. Chem*., **1991**, *36*(12), 1694–1706.
47. V. Riesgo-Gonzalez, S. Bhattacharjee, X. Dong, D.S. Hall, V. Andrei, A.D. Bond, C.P. Grey, E. Reisner, D.S. Wright. Single-source deposition of mixed-metal oxide films containing zirconium and 3*d* transition metals for (photo)electrocatalytic water oxidation. *Inorg. Chem*., **2022**, *61*(16), 6223–6233. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00403
48. J.A. Sommers, L. Palys, N.P. Martin, D.B. Fast, M. Amiri, M. Nyman. Oxo-cluster-based Zr/Hf^{IV} separation: shedding light on a 70-year-old process. *J. Am. Chem. Soc*., **2022**, *144*(6), 2816–2824. https://doi.org/10.1021/jacs.1c13338
49. A. Roseborough, R. Loughran, L.N. Zakharov, C.A. Colla, M. Nyman. Aqueous Zr/Hf^{IV}-oxo cluster speciation and separation. *Angew. Chem*., *Int. Ed*., **2025**, *64*(17), e202421819. https://doi.org/10.1002/anie.202421819
50. I.N. Meshcheryakova, A.S. Shavyrin, A.V. Cherkasov, A.V. Piskunov. Synthesis of titanium(IV) 3,6-di-*tert*-butylcatecholate complexes. *Russ. Chem. Bull*., **2019**, *68*(7), 1414–1423. https://doi.org/10.1007/s11172-019-2570-8