

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

**ЯЛЫМОВ**

Алексей Игоревич

Полиэдрические соединения Co(II), Ni(II) и Fe(III) на основе  
силоксановых и германоксановых лигандов. Синтез, структура,  
каталитические и магнитные свойства

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Лаборатории Гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН).

**Научные руководители:** доктор химических наук  
**Шульпин Георгий Борисович**  
ведущий научный сотрудник  
отдела кинетики и катализа  
ИХФ РАН им. Н. Н. Семенова, г. Москва

кандидат химических наук  
**Биляченко Алексей Николаевич**  
старший научный сотрудник лаборатории  
гидридов металлов  
ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, г. Москва

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Нефедов Сергей Евгеньевич,**  
главный научный сотрудник лаборатории  
химии координационных полиядерных соединений  
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С.  
Курнакова Российской академии наук, г. Москва

доктор химических наук  
**Кетков Сергей Юлиевич,**  
заведующий лабораторией  
наноразмерных систем и структурной химии  
ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г. А.  
Разуваева РАН, г. Нижний Новгород

**Ведущая организация:** Химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Защита диссертации состоится «13» декабря 2016 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИНЭОС РАН ([www.ineos.ac.ru](http://www.ineos.ac.ru)).

Автореферат разослан «\_\_\_» октября 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.250.01  
кандидат химических наук



Ольшевская В.А.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Одной из важных задач современной химии является использование металлоорганических комплексов переходных металлов в качестве катализаторов. При этом важнейшим направлением в органическом синтезе является каталитическая функционализация C-H связи в алканах, аренах и спиртах, позволяющая получать широкий спектр востребованных соединений исходя из инертных реагентов. Значительный интерес ведущих исследовательских групп по всему миру привлекают различные металлокомплексы, зарекомендовавшие себя в качестве эффективных прекатализаторов процессов функционализации C-H связи. Варьирование лигандного обрамления металла в таких комплексах позволяет управлять молекулярной архитектурой соединений и, соответственно, их каталитической активностью. Известно, что удобным подходом к синтезу металлокомплексов является применение элементоорганических оксолигандов, в частности, силсесквиоксановых. К преимуществам использования таких лигандов относится возможность получения соединений, содержащих практически любые металлы, в том числе полиметаллические соединения. Кроме того, возможно образование полициклических полиэдрических продуктов, содержащих ионы металлов в составе металлоксидных фрагментов, моделирующих активные центры природных катализаторов процессов окисления (например, оксигеназы, содержащие ионы Fe(II)). Однако, применимость рассматриваемых нами соединений в качестве прекатализаторов функционализации C-H связи была впервые показана лишь в самое последнее время. Дальнейшее развитие этого направления, связанное с применением металлокомплексов в элементоорганическом лигандном окружении, содержащих ионы различных металлов и обладающих разнообразной молекулярной архитектурой, представляет собой **актуальную** научную задачу. Перспективным направлением работы является исследование практически неизвестных полиэдрических металлокомплексов, содержащих германийсодержащие сесквиоксановые лиганды. Соединения такого рода позволяют ожидать проявления ими нетривиальных свойств, в том числе высокой каталитической активности.

Наконец, полиэдрические комплексы представляют собой необычные модели для изучения магнитного взаимодействия носителей спинов в таких системах. При этом исследование соединений металлов, проявляющих высокую магнитную анизотропию (например, Co(II), Ni(II), Fe(III)), перспективно для обнаружения необычных эффектов: одномолекулярного магнетизма или свойств «спиновых стекол».

**Целью работы** является изучение особенностей синтеза, структуры, каталитических и магнитных свойств полиэдрических металлокомплексов на основе элементоорганических лигандов.

В рамках исследования решались следующие **задачи**:

1. установление особенностей синтеза полиэдрических металлокомплексов в зависимости от природы металла(ов), лигандов и растворителей.
2. изучение особенностей молекулярной и супрамолекулярной структуры полученных соединений и ее взаимосвязи с магнитными свойствами комплексов.
3. определение каталитической активности синтезированных соединений в процессах функционализации С-Н связей.

**Научная новизна.** В этой работе впервые:

- получен ряд новых полиэдрических фенилсилсесквиоксанов, содержащих ионы Co(II), Ni(II), Fe(III), характеризующихся различным составом и строением в зависимости от стехиометрического соотношения реагентов и систем растворителей;
- установлена возможность направленного образования супрамолекулярных структур на основе Ni(II)-силсесквиоксанов в зависимости от природы щелочного металла и линкеров;
- разработан метод синтеза полиэдрических металлогерманосесквиоксанов и получены первые представители Fe(III),Na-содержащих соединений этого класса, а также продемонстрирована высокая эффективность использования органических азотсодержащих лигандов в синтезе металлогерманосесквиоксанов;
- установлено строение всех полученных (17) соединений методами рентгеноструктурных исследований, изучены их магнитные и каталитические свойства в реакции окисления С-Н соединений;
- обнаружена высокая каталитическая активность Co(II)-, Ni(II)-, Fe(III)-силсесквиоксанов и Fe(III)-германосесквиоксана в реакциях окисления алканов, ароматических углеводородов и спиртов;
- установлены проявления силсесквиоксанами, содержащими ионы Co(II), Ni(II), Fe(III), свойств «спиновых стекол».

**Практическая ценность работы.** Обнаруженная в работе высокая каталитическая активность полиэдрических металлосилсесквиоксанов и металлогерманосесквиоксанов в реакциях окислительной функционализации С-Н связи перспективна в рамках поиска эффективных подходов к синтезу широкого круга ценных продуктов.

**Личный вклад автора** состоит в участии в формулировке целей и постановке задач исследования, разработке подходов к их решению, выборе объектов и методов, выполнении экспериментальных работ, анализе и обобщении полученных результатов, формулировке выводов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и Всероссийских конференциях: International symposium “Modern trends in organometallic chemistry and catalysis” dedicated to the 90th

anniversary of the academician M.E. Vol'pin (Russia, Moscow, 2013); European Chemistry Congress - 5th EuCheMS (Turkey, Istanbul, 2014); International conference "Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges" (Russia, N. Novgorod, 2015); 17 JCF-Fruhjahrssymposium (Germany, Munster, 2015); I Всероссийская молодёжная школа-конференция "Успехи синтеза и комплексообразования" (Россия, Москва, 2016).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 6 статей в реферируемых научных журналах (входящих в перечень научных изданий, рекомендуемых ВАК РФ) и 6 тезисов докладов на научных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 138 страницах машинописного текста. Она включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов и экспериментальную часть, выводы и список литературы (177 наименований), содержит 79 рисунков, 52 схемы и 4 таблицы.

Автор выражает искреннюю благодарность за помощь в работе сотрудникам ИНЭОС РАН: лаборатории гидридов металлов (зав. лаб. проф. Е.С. Шубина), лаборатории рентгеноструктурных исследований (зав. лаб. акад. И.Е. Еременко), лаборатории микроанализа (зав. лаб. к.х.н. А.Г. Буяновская), пи-комплексов переходных металлов (зав. лаб. проф. А.Р. Кудинов), группы эффективного катализа (рук. группы к.х.н. Д.А. Чусов), Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований (д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичус), Российского Университета дружбы народов (д.х.н. В.Н. Хрусталеv), Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (зав. лаб. катализа окислительно-восстановительных процессов, к.х.н. Ю.Н. Козлов), Института Шарля Жерара (проф. Ю. Ларионова, Монпелье, Франция).

### **Основное содержание диссертационной работы**

Во **введении** обоснована актуальность научного исследования, определены цели диссертационной работы.

В **обзоре литературы** проведен анализ опубликованных ранее работ, связанных с тематикой диссертационного исследования. Рассмотрены методы синтеза полиэдрических металлоорганосилсесквиоксанов и металлогерманосесквиоксанов, а также примеры применения таких соединений в качестве катализаторов. Рассмотрены особенности магнитных свойств полиэдрических металлосилсесквиоксанов. В заключении обзора сформулировано направление наших исследований и задачи диссертационной работы.

В **экспериментальной части** описаны методики синтеза, способы установления состава и строения полиэдрических металлосилсесквиоксанов и металлогерманосесквиоксанов, а также определения их каталитических и магнитных свойств.

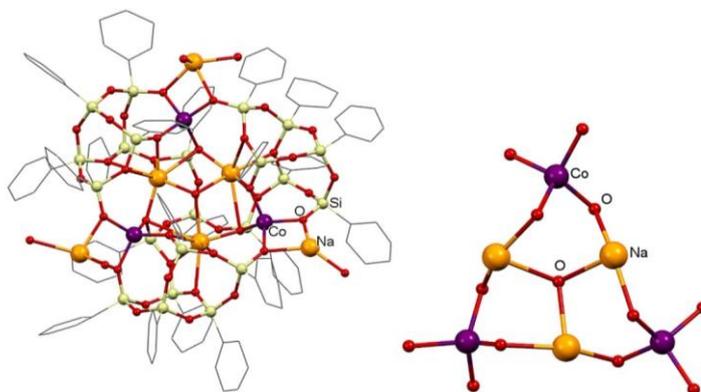
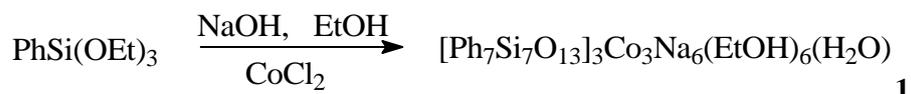
**Обсуждение результатов** состоит из пяти глав.

## 1. Получение Co(II)-, Ni(II)-, Fe(III)-содержащих фенилсилсесквиоксанов.

Для получения полиэдрических металлосилсесквиоксанов использованы два альтернативных метода синтеза. Первый метод предполагает возможность самосборки полиэдрического продукта за счет координации силсесквиоксановых лигандов в координационной сфере переходного металла. Второй метод рассматривает возможность переметаллирования полученных на предыдущем этапе полиэдрических соединений. В качестве объекта исследования нами были выбраны соединения кобальта(II), никеля(II) и железа(III) – ионов, обладающих ненулевым спином. Они перспективны как каталитические центры и обладают свойствами ионов-комплексообразователей.

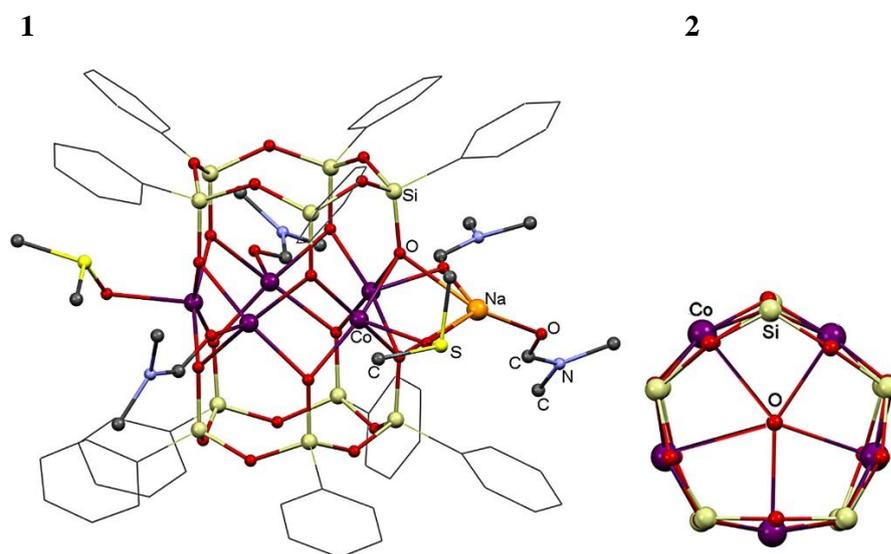
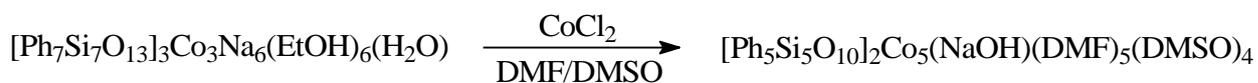
### *Синтез полиэдрических Co(II)-фенилсилсесквиоксанов*

На первом этапе нами проведен синтез кобальтсодержащих продуктов, исходя из фенилтриэтоксисилана. Методика синтеза представляла собой частичный щелочной гидролиз фенилтриэтоксисилана в среде этанола с последующей обменной реакцией образовавшихся *in situ* молекул фенилсилоксанолята  $[\text{PhSi}(\text{O})\text{ONa}]_n$  с  $\text{CoCl}_2$ . При этом наблюдали образование кристаллического продукта, выделенного из реакционной смеси с выходом 39%. Строение продукта установлено исследованием монокристаллов продукта рентгеноструктурными методами. По результатам исследования показано, что продукт представляет собой гетероядерный комплекс состава  $(\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_{13})_3\text{Co}_3\text{Na}_6 \cdot (\text{EtOH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ , **1**, включающий три незавершенных кубановых (лишенных одной вершины) силсесквиоксановых лиганда. Связывание этих фрагментов в через центральный атом кремния приводит к образованию необычной «пропеллерной» структуры. Характерная особенность строения соединения **1** – это расположение ионов кобальта – в вершинах треугольника, сформированного из фрагментов Co-O-Na-O-Co (Рис. 1).



**Рис. 1.** Схема синтеза кобальтфенилсилсесквиоксана **1** (вверху), молекулярная структура **1** (внизу слева) и центральный фрагмент **1** (внизу справа).

Переметаллирование соединения **1** при взаимодействии с  $\text{CoCl}_2$  в среде диметилформамид/диметилсульфоксид, позволило выделить (с выходом 11%) кристаллический продукт состава  $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Co}_5(\text{NaOH})(\text{DMF})_5(\text{DMSO})_4]$ , **2**. По результатам рентгеноструктурного исследования установлено, что соединение **2** обладает призматической формой. Основаниями призмы являются два пятичленных цисоидных силоксанолятных лиганда  $[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5$ , координирующих пять расположенных между ними ионов кобальта(II). Примечательно, что это первый случай образования пентаядерного циклического фрагмента, входящего в состав полиэдрического металлосилесквиоксана. Внутренняя полость призматической структуры содержит инкапсулированную гидроксильную группу. Электронейтральность комплекса обеспечивается за счет внешнесферного иона натрия (Рис. 2).

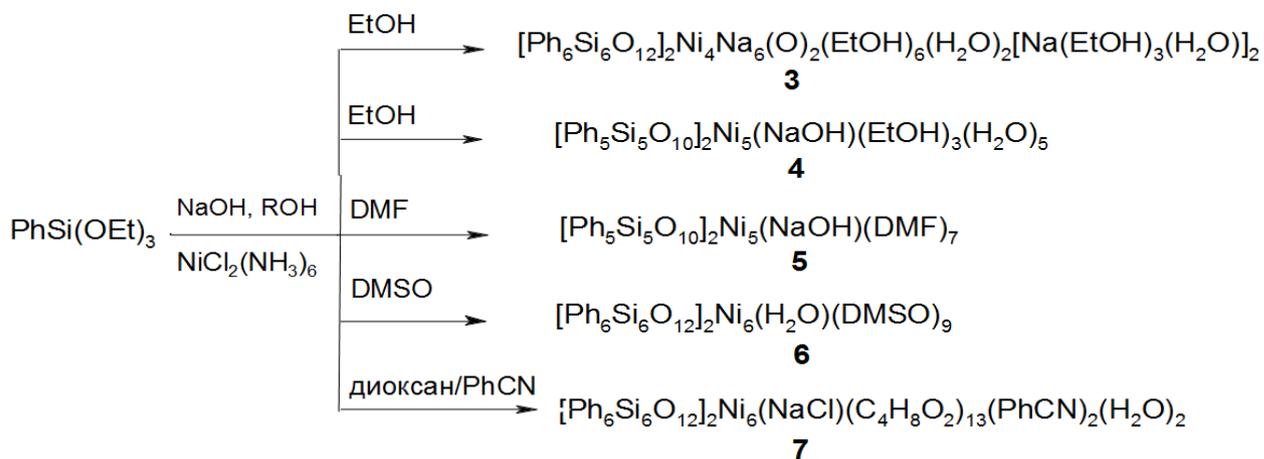


**Рис. 2.** Схема синтеза кобальтфенилсилесквиоксана **2** (вверху), молекулярная структура **2** (внизу слева) и центральная часть **2**, вид сверху (внизу справа).

#### *Синтез полиэдрических Ni(II)-фенилсилесквиоксанов*

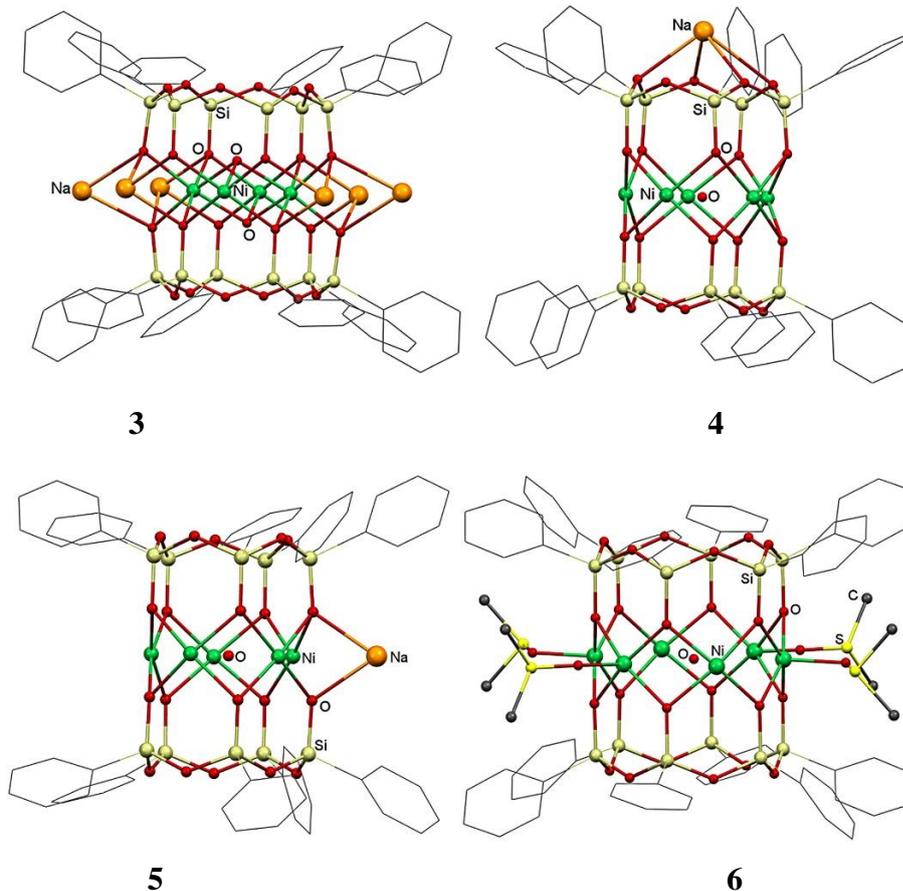
Синтез никельсодержащих соединений проводился исходя из фенилтриэтоксисилана. Показано, что варьирование стехиометрических соотношений реагентов и систем растворителей позволяет получать несколько типов комплексов. Так, из этанолсодержащих растворов выделяли гетероядерный  $(\text{Ni}_4\text{Na}_8)$  комплекс состава  $[\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}]_2\text{Ni}_4\text{Na}_6(\text{O})_2(\text{EtOH})_6(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Na}(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]_2$ , **3** (выход 45%) или (в зависимости от стехиометрического соотношения реагентов) продукт состава  $[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}]_2\text{Ni}_5(\text{NaOH})(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})_5$ , **4** (выход 22%). Из раствора в ДМФА выделяли соединение  $[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}]_2\text{Ni}_5(\text{NaOH})(\text{DMF})_7$ , **5** (выход 42%). Синтез в среде диметилсульфоксида позволил получить продукт  $[\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}]_2\text{Ni}_6(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})_9$ , **6** (выход

38%). Из реакционной смеси, содержащей 1,4-диоксан и бензонитрил, выделяли соединение  $[\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}]_2\text{Ni}_6(\text{NaCl})(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{13}(\text{PhCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , **7** (выход 20%) (Рис. 3).



**Рис. 3.** Схема синтеза никельфенилсилесквиоксанов **3-7**.

Молекулярная архитектура соединений **3-7** (установленная по результатам рентгеноструктурных исследований) относится к призматическому типу, с двумя цисоидными силоксанолятными лигандами, координирующими расположенный между ними металлсодержащий фрагмент (Рис. 4). При этом соединения различаются по размеру силоксановых циклов, входящих в их состав. Соединения **3, 6-7** включают шестичленные лиганды состава  $[\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}]$ , а соединения **4-5** – пятичленные лиганды  $[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_2]_5$ .



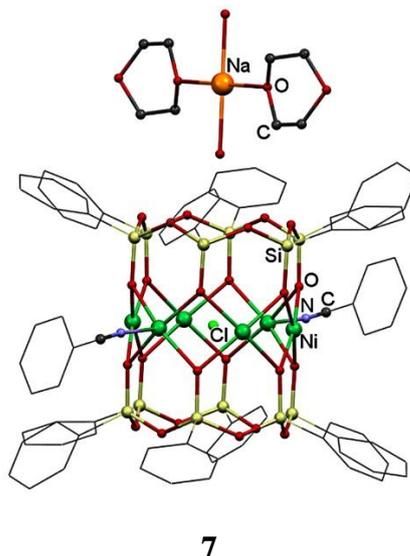
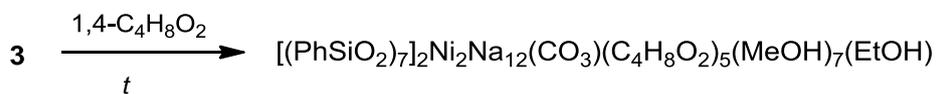


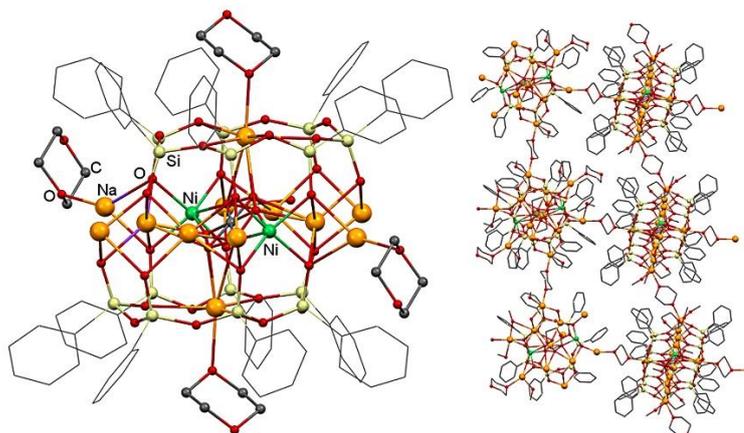
Рис. 4. Молекулярные структуры никельфенилсилесквиоксанов 3-7.

Характерным отличием продукта **3** от соединений **4-7** является присутствие в структуре **3** силанолятных звеньев  $\text{PhSiO}^-\text{Na}^+$ . Известно, что именно ионы щелочных металлов, входящих в состав силанолятных звеньев, способствуют надмолекулярному структурированию полиэдрических металлосилесквиоксанов (см. М.М. Levitsky, А.Н. Bilyachenko, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 306, 235). Примечательно, что в случае соединения **3** супрамолекулярное упорядочение не наблюдается и металлосилесквиоксанные полиэдры располагаются в кристалле независимым, дискретным образом. Представляло интерес направленное получение никельсилесквиоксанов, обладающих супрамолекулярной упаковкой, исходя из соединения **3**.

На первом этапе мы провели замену сольватирующих лигандов на 1,4-диоксан – соединение, обладающее способностью выступать в качестве линкера при супрамолекулярном агрегировании. Неожиданно оказалось, что этот процесс вызывает кардинальную перестройку структуры исходного соединения – из 1,4-диоксан-содержащего раствора выделен с выходом 18% продукт  $[(\text{PhSiO}_2)_7]_2\text{Ni}_2\text{Na}_{12}(\text{CO}_3)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_5(\text{MeOH})_7(\text{EtOH})$ , **8** (Рис. 5). По результатам рентгеноструктурного исследования было установлено, что это соединение образует в кристалле трехмерную супрамолекулярную структуру за счет координации ионов натрия силанолятных фрагментов с 1,4-диоксановыми мостиками (Рис. 5). Кроме того, металлосилесквиоксанный полиэдр **8** – это первый пример металлосилесквиоксана, содержащего семичленные лиганды состава  $[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_7$ .

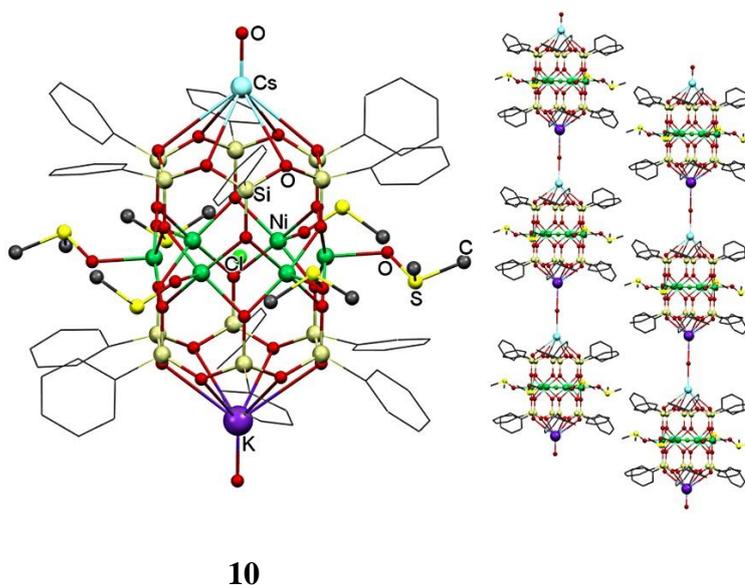
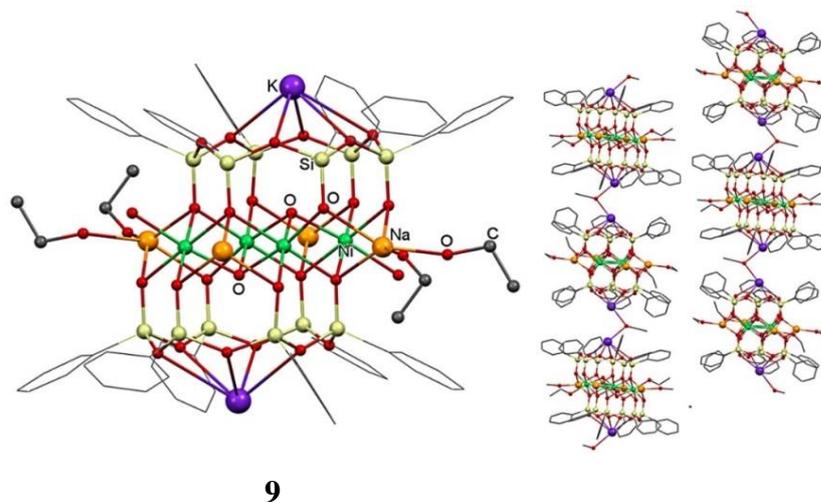
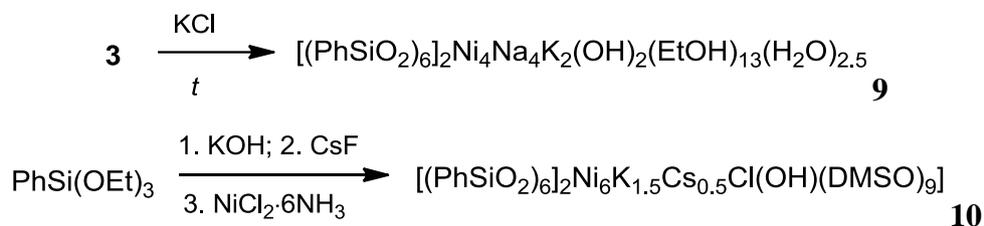


**8**



**Рис. 5.** Схема синтеза никельфенилсилсесквиоксана **8** (вверху), молекулярная структура **8** (внизу слева) и супрамолекулярная упаковка **8** (внизу справа).

На втором этапе исследования особенностей получения супрамолекулярных никельсилсесквиоксановых систем проводились реакции переметаллирования **3**. По нашему предположению, замена ионов натрия на ионы щелочного металла, обладающего большим радиусом, может способствовать образованию супрамолекулярных структур из-за большей доступности таких ионов для контактов с линкерами, координирующими металлосилсесквиоксановые полиэдры. Замена части ионов натрия в соединении **3** на ионы калия позволила выделить с выходом 36% триметаллический ( $\text{Ni}_4\text{Na}_4\text{K}_2$ ) продукт  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Ni}_4\text{Na}_4\text{K}_2(\text{OH})_2(\text{EtOH})_{13}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ , **9**. Параллельно, исходя из фенилтриэтоксисилана, получен (с выходом 15%) триметаллический ( $\text{Ni}_4\text{Cs}_{0.5}\text{K}_{1.5}$ ) продукт  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Ni}_6\text{K}_{1.5}\text{Cs}_{0.5}\text{Cl}(\text{OH})(\text{DMSO})_9$ , **10**. Строение обоих продуктов определялось с помощью рентгеноструктурных исследований, причем тип молекулярной архитектуры соединения **9** (искаженная призма) аналогичен соединению **3**, а вертикальная призматическая структура **10** родственна соединениям **6-7**. Установлено, что соединения **9** и **10** образуют в кристалле супрамолекулярную структуру. Примечательно, что одномерная линейная упаковка соединения **9** реализуется исключительно благодаря контактам с участием ионов калия, а не натрия (Рис. 6).

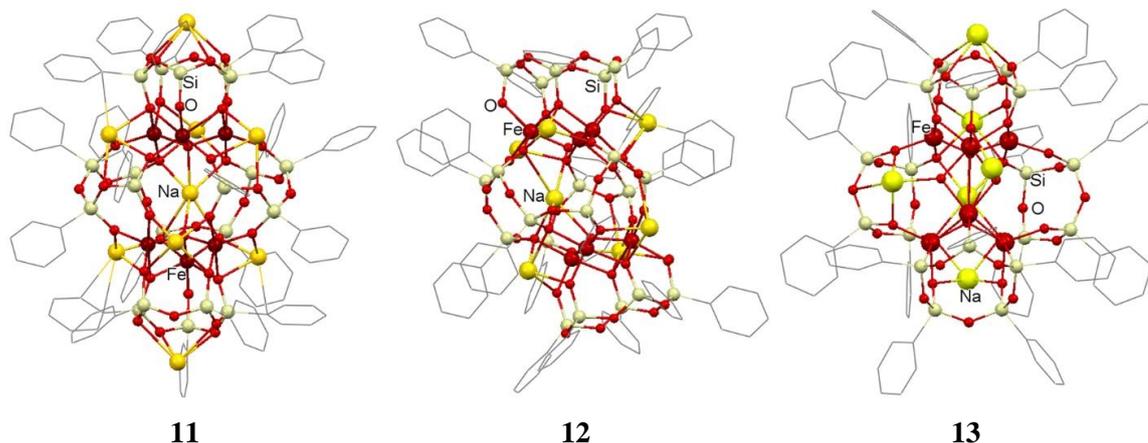
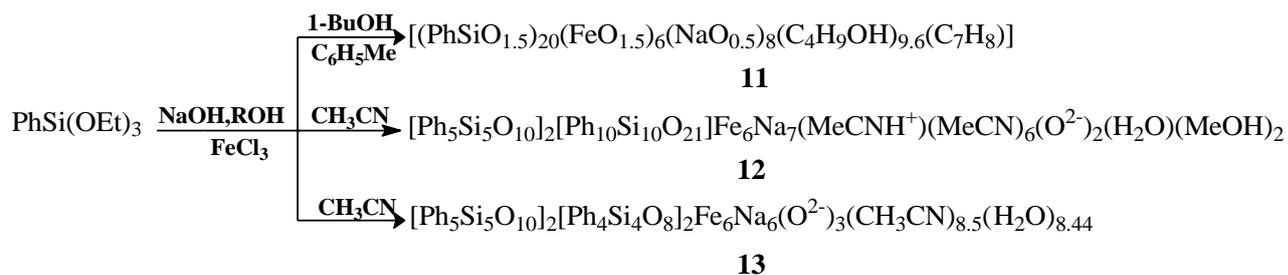


**Рис. 6.** Схема синтеза, молекулярная структура и супрамолекулярная упаковка никельфенилсилесквиоксанов **9** и **10**.

#### *Синтез полиэдрических Fe(III)-фенилсилесквиоксанов*

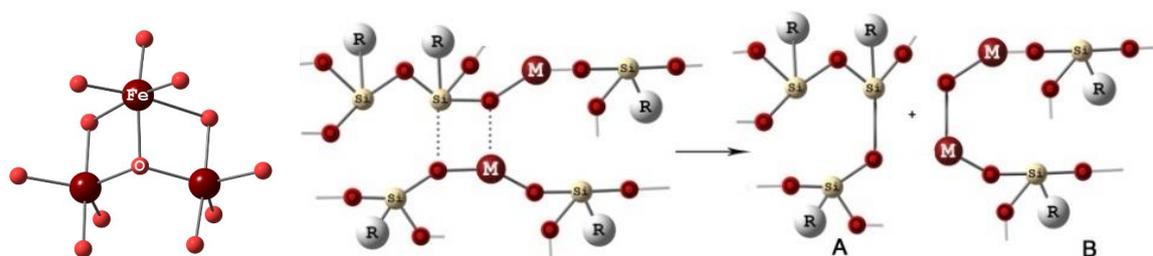
Проведен синтез железосодержащих продуктов, исходя из фенилтриэтоксисилана. Показано, что возможно получение нескольких типов гетерометаллических (Fe/Na) комплексов. Так, из системы 1-бутанол/толуол выделено (с выходом 60%) соединение состава  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{20}(\text{FeO}_{1.5})_6(\text{NaO}_{0.5})_8(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})_{9.6}(\text{C}_7\text{H}_8)]$ , **11**, а из ацетонитрил-содержащих растворов выделяли (в зависимости от стехиометрического соотношения реагентов) продукты  $[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}]_2[\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{21}]\text{Fe}_6\text{Na}_7(\text{MeCNH}^+)(\text{MeCN})_6(\text{O}^{2-})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_2$ , **12** (выход 16%) и  $[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}]_2[\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8]_2\text{Fe}_6\text{Na}_6(\text{O}^{2-})_3(\text{CH}_3\text{CN})_{8.5}(\text{H}_2\text{O})_{8.44}$ , **13** (выход 26%). Стрoение

полученных веществ установлено по результатам рентгеноструктурного исследования (Рис. 7).



**Рис.7.** Схема синтеза (вверху, сольваты не показаны) и молекулярная структура железифенилсилесквиоксанов **11-13** (внизу).

Примечательной особенностью молекулярной архитектуры **11-13** является присутствие в составе продуктов двух оксокластеров  $[\text{Fe}_3\text{O}_{12}]$ , включающих фрагменты Fe-O-Fe. Образование таких металлоксидных фрагментов не может быть объяснено формальным уравнением реакции синтеза и, по-видимому, является следствием скелетной перегруппировки. В качестве механизма перегруппировки может быть предложена схема межцепного обмена железосилоксановых фрагментов, приводящая к образованию продуктов с пониженным и повышенным содержанием металла (Рис. 8).



**Рис.8.** Структура оксокластера  $[\text{Fe}_3\text{O}_{12}]$  в структурах железосилесквиоксанов **11-13** (слева) и предполагаемая схема перегруппировки металлосилесквиоксанов, приводящая к образованию продуктов, обедненных (A) и обогащенных (B) металлом (справа).

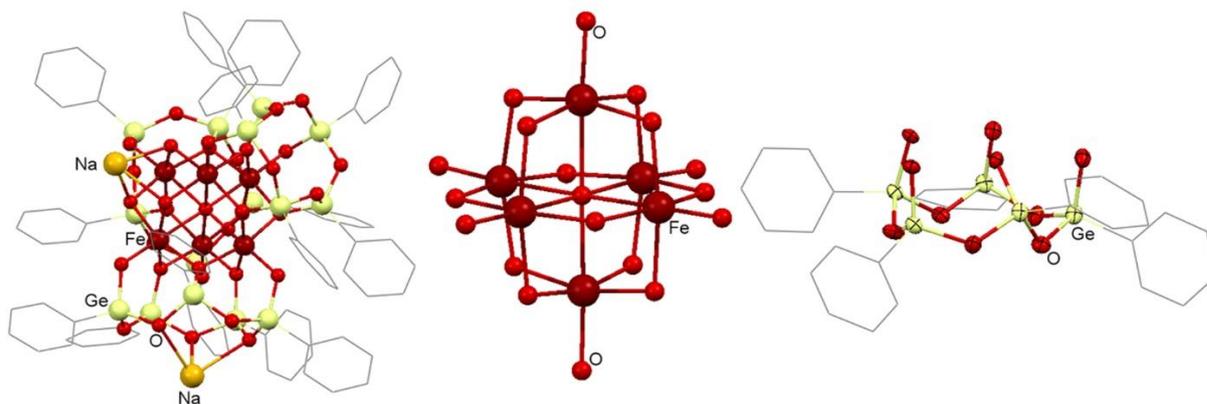
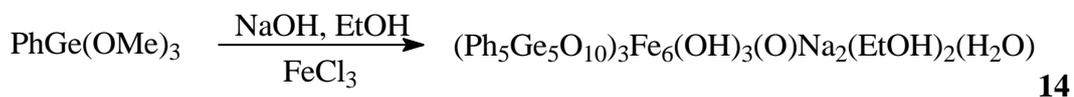
Соединения **11-13** отличаются по типу силоксанолятных лигандов. Продукты **11-12** содержат два циклических лиганда состава  $[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}]$  и один ациклический десятичленный лиганд состава  $[\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{21}]$ . В свою очередь, комплекс **13** содержит две пары циклических лигандов - пятизвенных  $[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}]$  и четырехзвенных  $[\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8]$ . Следует отметить, что четырехзвенные циклические лиганды крайне редко встречаются в структурах полиэдрических металлосилсесквиоксидов.

## 2. Получение металлофенилгерманосесквиоксидов

Для получения полиэдрических металлосилсесквиоксидов были использованы два альтернативных метода синтеза. Первый метод предполагает возможность самосборки полиэдрического продукта за счет координации германосесквиоксидных лигандов в координационной сфере переходного металла. Второй метод предусматривает возможность участия в этом процессе дополнительных органических лигандов. В качестве объекта исследования нами были выбраны комплексы железа(III). Выбор обоснован перспективами проявления такими соединениями интересных магнитных и каталитических свойств.

### *Получение Fe(III)-содержащих фенилгерманосесквиоксидов*

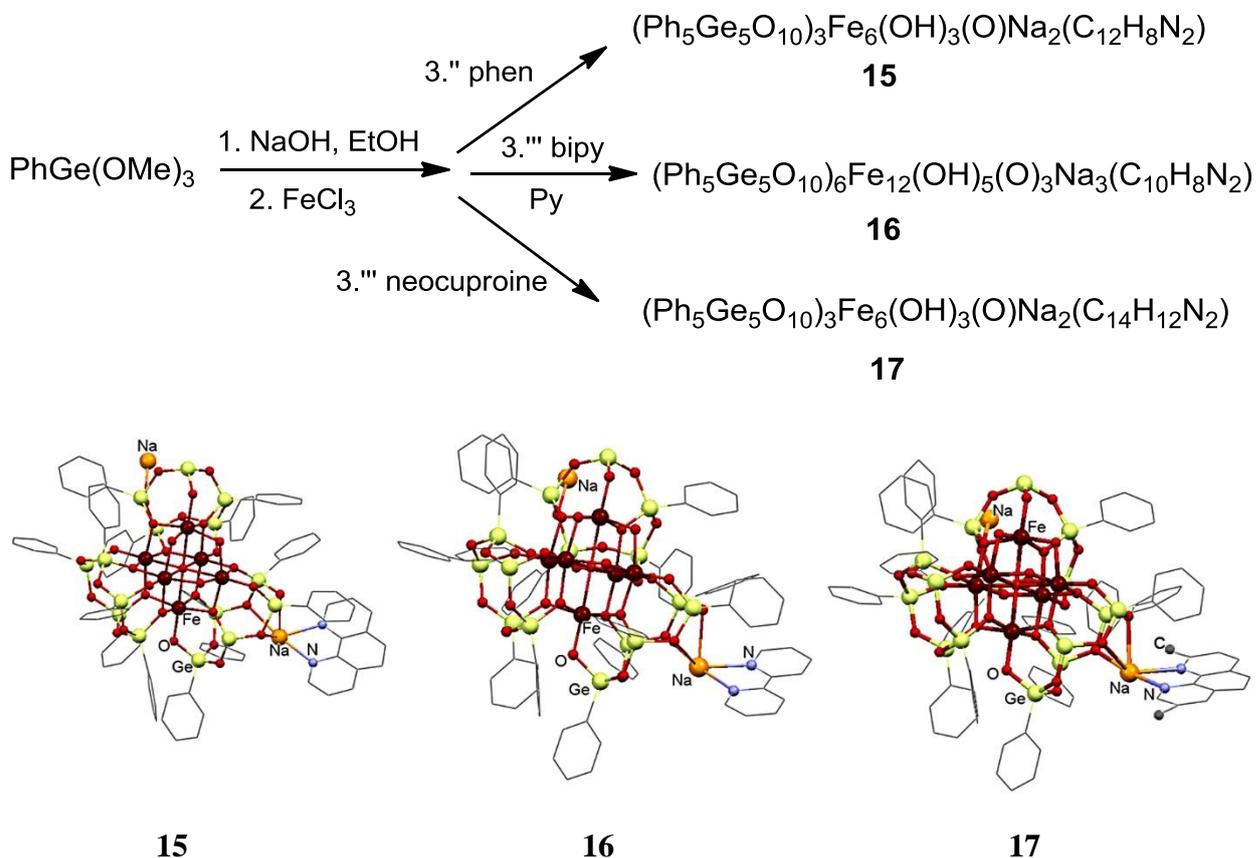
На первом этапе нами проведен синтез железосодержащих продуктов, исходя из фенилтриметоксигермана. Методика синтеза представляла собой частичный щелочной гидролиз фенилтриметоксигермана в среде этанола с последующим взаимодействием с  $\text{FeCl}_3$ . При этом наблюдали образование кристаллического продукта, выделенного из реакционной смеси с выходом 10%. Строение продукта установлено исследованием монокристаллов продукта рентгеноструктурными методами. Результаты исследования показали, что продукт представляет собой гетероядерный (Fe/Na) комплекс состава  $(\text{Ph}_5\text{Ge}_5\text{O}_{10})_3\text{Fe}_6(\text{OH})_3(\text{O})\text{Na}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})$ , **14**. В центре комплекса расположен железоксидный остов состава  $\text{Fe}_6\text{O}_{19}$  («ион Линдквиста»), образование которого, наиболее вероятно, объясняется причинами, аналогичными причинам образования Fe-O-Fe фрагментов в железосилсесквиоксидных соединениях, упомянутым выше. Железоксидный остов комплекса **14** координирован тремя пятичленными  $[\text{Ph}_5\text{Ge}_5\text{O}_{10}]$  германоксанолятными лигандами с образованием необычной молекулярной архитектуры в форме трехлучевой звезды (Рис. 9).



**Рис. 9.** Схема синтеза железогерманосесквиоксана **14**, молекулярная структура **14** (слева), структура железоксидного фрагмента в **14** (центре), структура германоксанолятного лиганда в **14** (справа).

*Получение Fe(III)-содержащих фенилгерманосесквиоксанов в виде комплексов с азотсодержащими лигандами*

Ввиду невысокого (10%) выхода соединения **14** решено использовать измененный метод синтеза полиэдрических железогерманоксанов. Для этого в реакционную систему получения продукта **14**, добавляли азотсодержащие лиганды (1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин, неocupроин). Предполагалось, что координация таких лигандов с ионами металлов может дополнительно стабилизировать формирующуюся в растворе структуру полиэдрического металлогерманосесквиоксана и способствовать образованию кристаллического продукта. В результате использования такого подхода выделены три соединения, представляющие собой комплексы железосодержащего германосесквиоксана с соответствующим органическим лигандом - 1,10-фенантролином  $(\text{Ph}_5\text{Ge}_5\text{O}_{10})_3\text{Fe}_6(\text{OH})_3(\text{O})\text{Na}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ , **15** (выход 26%), 2,2'-бипиридином  $(\text{Ph}_5\text{Ge}_5\text{O}_{10})_6\text{Fe}_6(\text{OH})_3\text{OFe}_6(\text{OH})_2(\text{O})_2\text{Na}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{EtOH})_{14.5}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})$ , **16** (выход 21%), неocupроином  $(\text{Ph}_5\text{Ge}_5\text{O}_{10})_3\text{Fe}_6(\text{OH})_3(\text{O})\text{Na}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2)(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ , **17** (выход 19%). Стоит отметить увеличившийся выход продуктов в сравнении с соединением **14**. Примечательно, что в продуктах **15-17** азотсодержащие лиганды координируют ионы натрия, расположенные во внешней сфере металлогерманосесквиоксанового полиэдра. Таким образом, дополнительная координация практически не искажает тип молекулярной архитектуры **14** в сравнении с продуктами **15-17** (Рис. 10).



**Рис. 10.** Схема синтеза железогерманосесквиоксанов комплексообразованием с 1,10-фенантролином **15**, 2,2'-бипиридином **16**, неocupроином **17** (вверху, сольваты не показаны). Молекулярные структуры **15-17** (внизу).

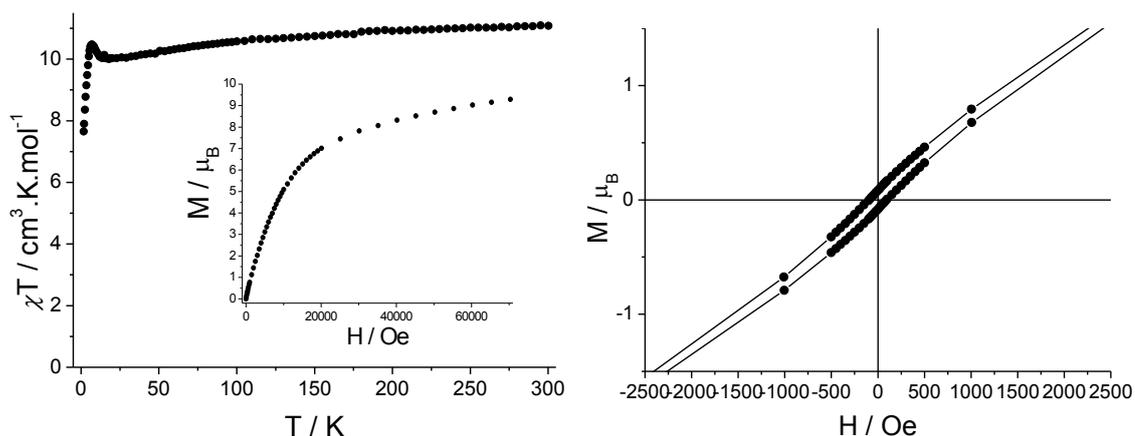
Идентичность строения продуктов **1-17** монокристаллам, использованным для рентгеноструктурных исследований, показана при помощи EXAFS измерений (выполненных группой д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичуса, Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований).

### 3. Исследования магнитных свойств полиэдрических Co(II)-, Ni(II)-, Fe(III)-содержащих силсесквиоксанов

Все соединения, полученные в ходе выполнения синтетической части диссертационного исследования (**1-17**), парамагнитны. В ряде случаев полиэдрические (кобальтсодержащие **1-2**, никельсодержащие **5-6**, железосодержащий **11**) силсесквиоксаны продемонстрировали замедленную релаксацию намагниченности, необычный эффект, никогда ранее не отмечавшийся для этого класса соединений.

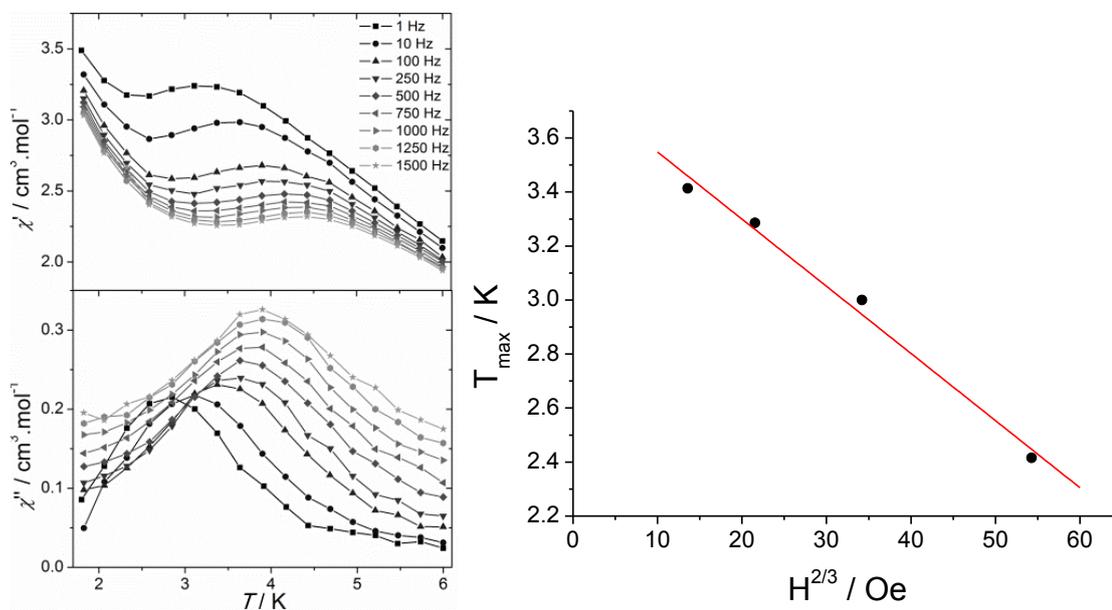
Магнитные свойства **1** исследованы при помощи SQUID магнетометра. Значение магнитной восприимчивости  $\chi T$  при комнатной температуре равно  $11.09 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  (Рис. 11), что согласуется с наличием трех изолированных ионов Co(II) с  $S=3/2$  и  $g_{\text{iso}}=2.81$ . Полевая зависимость намагниченности, измеренная при 1.8 К, не приводит к насыщению,

что подтверждает наличие магнитной анизотропии (Рис. 11). При 1.8 К наблюдали петлю гистерезиса (коэрцитивная сила 90 Ое), что указывает на блокировку намагниченности при низкой температуре (Рис. 11).



**Рис. 11.** Температурная зависимость  $\chi T$  в поле с напряженностью 1000 Ое для **1**. Вставка: полевая зависимость намагниченности при 1.8 К (слева). Петля гистерезиса, измеренная при 1.8 К (справа).

Температурная зависимость переменной магнитной восприимчивости (действительной и мнимой компонент), измеренная в полях с частотным диапазоном от 1 до 1500 Гц, показала серию частотно-зависимых пиков (Рис. 12). Это указывает на присутствие ближнего магнитного упорядочения, вызванного замедленной динамикой намагниченности. Поскольку расстояния между ионами кобальта соседних полиэдров в кристалле велики ( $>14 \text{ \AA}$ ), дипольные взаимодействия между соседними кластерами были исключены из рассмотрения и наблюдаемое поведение могло быть объяснено либо суперпарамагнитным поведением каждой молекулы **1**, либо свойствами «спинового стекла». Для проверки первой гипотезы, по закону Аррениуса  $\tau = \tau_0 \exp(U_{\text{eff}}/k_B T)$  определены средний энергетический барьер обращения намагниченности  $U_{\text{eff}}$  и постоянная времени релаксации  $\tau_0$ , равные соответственно 73.79 К и  $7.46 \cdot 10^{-13}$  с. Величина последней ниже, чем наблюдаемые для суперпарамагнитных систем ( $10^{-8}$ - $10^{-12}$ ), таким образом, первая гипотеза была отвергнута. В свою очередь, температура максимума мнимой ( $\chi''$ ) компоненты магнитной восприимчивости линейно убывает от  $H^{2/3}$  («линия Алмейды-Таулеса»), что указывает на поведение «спинового стекла» (Рис. 12).



**Рис. 12.** Температурная зависимость действительной ( $\chi'$ ) и мнимой ( $\chi''$ ) компонент магнитной восприимчивости для **1** (слева). Полевая зависимость максимума температуры  $\chi''$  как функция поля (справа).

Аналогично проведены исследования магнитного поведения полиэдрических Co(II)- (**2**), Ni(II)- (**5-6**), Fe(III)-содержащих (**11**) фенилсилсесквиоксанов. Результаты исследований приведены в Таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты магнитных исследований полиэдрических металлосилсесквиоксанов, проявляющих свойства «спиновых стекол».

Соединение	Ион металла	$\chi T$ при 25°C, $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$	$U_{\text{eff}}$ , К	$\tau_0$ , с
<b>2</b>	Co(II)	19.08	72.18	$2.13 \cdot 10^{-13}$
<b>5</b>	Ni(II)	6.02	-	-
<b>6</b>	Ni(II)	11.06	300.89	$3.55 \cdot 10^{-23}$
<b>11</b>	Fe(III)	30.70	164.49	$7.55 \cdot 10^{-13}$

Полученные значения  $\tau_0$  для соединений **2**, **6**, **11** также позволили однозначно отнести эти комплексы к категории «спиновых стекол». В свою очередь, как видно из Рис. 13, положения максимумов  $\chi''$  (мнимой компоненты магнитной восприимчивости) не удалось зафиксировать в исследованном температурном диапазоне для соединения **5**, что затрудняет количественные расчеты. Тем не менее, отмечается, что интенсивности сигналов мнимой компоненты магнитной восприимчивости увеличиваются с ростом частоты. Это не соответствует обычно наблюдаемой картине для суперпарамагнитных систем и также указывает на проявление соединением **5** свойств «спинового стекла».

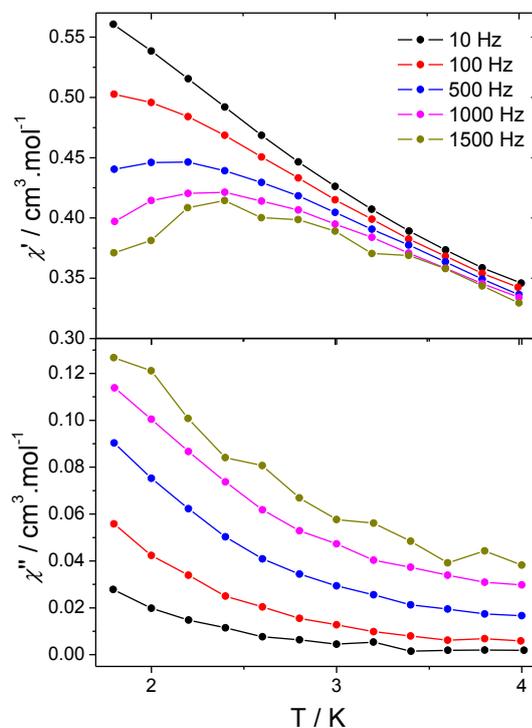


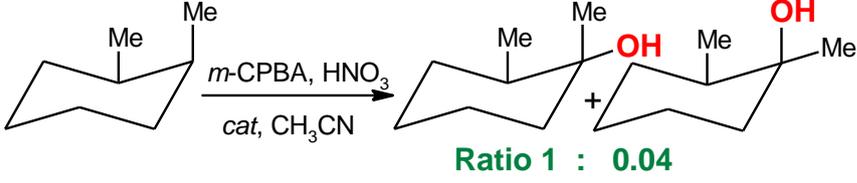
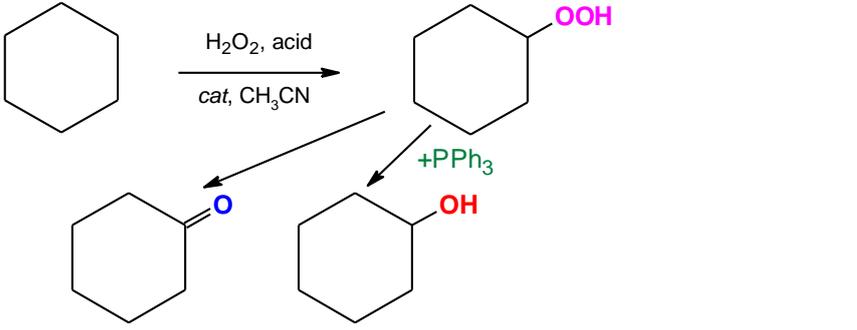
Рис. 13. Температурная зависимость действительной ( $\chi'$ ) и мнимой ( $\chi''$ ) компонент магнитной восприимчивости для **5**.

#### 4. Исследования каталитических свойств полиэдрических металлосилсесквиоксанов и металлогерманосесквиоксанов

Исследования соединений **2**, **7**, **11**, **13** и **15** в качестве прекатализаторов процессов функционализации С-Н соединений проведены на различных типах субстратов. Результаты представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Результаты каталитических исследований полиэдрических металлосилсесквиоксанов и металлогерманосесквиоксанов

Реакция	Прекатализатор (TON, TOF, выход)
	<b>2</b> (TON 1240 после 16 ч, выход 94% после 16 ч) <b>7</b> (выход 90% после 24 ч)
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	<b>2</b> (выход 45% после 1 ч)

 <p style="text-align: center;"><b>Ratio 1 : 0.04</b></p>	<p><b>2</b> (TON 174 после 0.5 ч, выход 62% после 2 ч)</p>
	<p><b>11</b> (TON 500 после 0.5 ч, TOF 1000 ч<sup>-1</sup>, выход 28% после 3 ч)</p> <p><b>13</b> (TON 420 после 2 ч, выход 46% после 2 ч)</p> <p><b>15</b> (выход 44% после 2 ч)</p>

*Примечание.* Реакции проводили в гомогенных условиях (растворитель - ацетонитрил). В качестве сокатализаторов в ряде случаев использовали добавки кислот (азотной, либо трифторуксусной). В качестве окислителей использовали пероксиды (пероксид водорода, *трет*-бутилгидропероксид), либо *мета*-хлорпероксибензойную кислоту (*m*-CPBA).

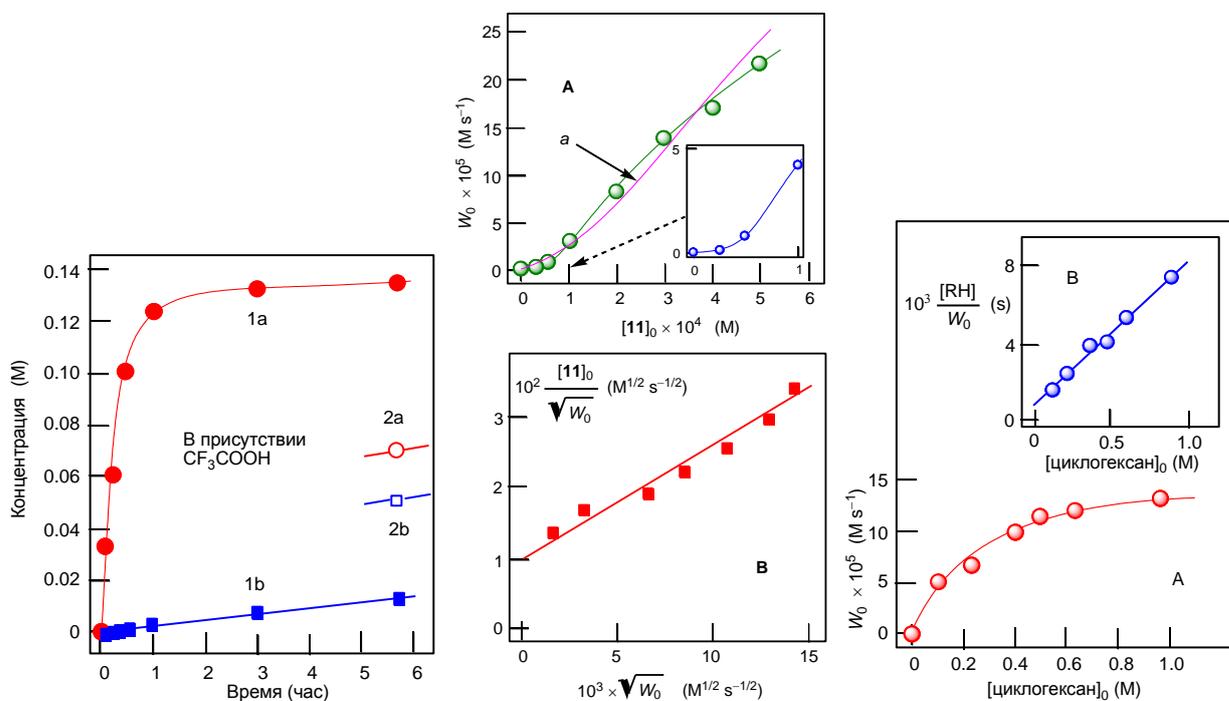
Наиболее важные результаты каталитических исследований обсуждаются ниже более подробно. Так, каталитическая активность кобальтсодержащего полиэдрического фенилсилсесквиоксана **2** исследовалась для процесса гомогенного окисления изомерных диметилциклогексанов (ДМЦГ) *мета*-хлорпероксибензойной кислотой (*m*-CPBA) в присутствии азотной кислоты как сокатализатора (Таблица 3). Окисление диметилциклогексанов приводит к достижению очень высокого выхода (62%, TON 174, опыт №1 в Таблице 3) третичных спиртов и высокой стереоселективности (соотношение *транс*/*цис*-изомеров составило 0.04, где *транс*- и *цис*-изомеры различаются взаимным расположением, *транс*- и *цис*, двух метильных групп). Стоит отметить, что в отсутствие прекатализатора **2** и азотной кислоты выход достиг лишь 7% и *транс*/*цис* соотношение составило 0.7 (опыт №2 в Таблице 3). В свою очередь, в присутствии **2**, но в отсутствие азотной кислоты выход достиг 15%, а *транс*/*цис* соотношение составило 0.2 (опыт №3 в Таблице 3). Важно отметить, что сравнение каталитической активности **2** проводилось в сравнении комплексом **1**, а также с моноядерными комплексами [Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>CoI(Phen)]PF<sub>6</sub> и [Me<sub>4</sub>Co(dipy)NCCCH<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> при одинаковых условиях (опыты №4, 5, 6 в Таблице 3).

Еще одним примечательным аспектом этого процесса является сравнение продуктов окисления, проведенное при помощи газохроматографического анализа образцов до и после их обработки восстановителем PPh<sub>3</sub>. Это сравнение показало (ср. опыты №1 и №7 в Таблице 3), что свободные радикалы и алкилгидропероксиды не образовывались в процессе окисления.

**Таблица 3.** Окисление изомерных диметилциклогексанов (ДМЦГ), катализируемое комплексом **2**.

№	Катализатор, конц.	[HNO <sub>3</sub> ], М	Обработка продуктов PPh <sub>3</sub>	Выход, %	Транс/цис
1	<b>2</b> , 0.0005 М	0.05	да	<b>62</b>	<b>0.04</b>
2	0	0	да	7	0.70
3	<b>2</b> , 0.0005 М	0	да	15	0.2
4	<b>1</b> , 0.0005 М	0.05	да	14	0.15
5	[Me <sub>5</sub> C <sub>5</sub> CoI(Phen)]PF <sub>6</sub> , 0.0005 М	0.05	да	4	1
6	[Me <sub>4</sub> Co(dipy)NCCH <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub> , 0.0005 М	0.05	да	4	0.8
7	<b>2</b> , 0.0005 М	0.05	нет	<b>62</b>	<b>0.04</b>

Следующие результаты получены в ходе исследования каталитической активности полиэдрического железосодержащего силсесквиоксида **11**. Установлено, что окисление циклогексана в присутствии **11** проходит эффективней при использовании кислотного (HNO<sub>3</sub>) сокатализатора (рис. 14, слева). Также изучена зависимость начальной скорости окисления циклогексана  $W_0$  от концентрации прекатализатора **11**. Стоит отметить, что эта зависимость имеет S-образную форму (Рис. 14, в центре). Также проанализированы зависимости начальной скорости окисления от концентрации сокатализатора HNO<sub>3</sub> и от количества добавленной воды (Рис. 15, справа). Кривая зависимости  $W_0$  от начальной концентрации циклогексана выходит на плато при [CyH]<sub>0</sub> > 0.4 М (рис. 15, справа, А).



**Рис. 14.** Слева: накопление циклогексанола (кривые а) и циклогексанона (кривые б) при окислении циклогексана пероксидом водорода, катализируемом **11** ( $2 \times 10^{-4}$  М) в присутствии азотной кислоты (0.05 М). Растворитель – ацетонитрил (общий объем 5 мл, температура 30 °С). Циклогексан 0.46 М;  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% водн.), 1.5 М. Количества циклогексанола и циклогексанона определяли после восстановления аликвот  $\text{PPh}_3$  (кривые 1) или без восстановления (кривые 2). **В центре:** А - зависимость образования продуктов окисления (циклогексанола и циклогексанона) от начальной концентрации **11**. Кривая «а» построена по результатам расчета. В – линеаризация кривой, представленной на А. **Справа:** А – зависимость скорости окисления  $W_0$  от начальной концентрации циклогексана. В – линеаризация зависимости, представленной на А.

Первоначальное предположение, что процесс окисления алкана проходит с участием гидроксильных радикалов, как оказалось, согласуется с экспериментальными результатами, приведенными на рис. 14 (справа). Характер зависимости начальной скорости реакции  $W_0 = W_{\text{ROOH}}$  от начальной концентрации циклогексана (выходящей на плато при высоких концентрациях циклогексана) указывает на конкурирующие взаимодействия окисляющих частиц с алканом и с ацетонитрилом. На основании кинетического анализа окисления алкана RH (выполнен к.х.н. Ю.Н. Козловым, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН) был предложен механизм окисления. Он включает стадию модификации гексаядерного  $\text{Fe}_6$  прекатализатора **11** с образованием частиц, содержащих один ион железа. Последующая димеризация таких мономерных производных приводит к образованию биядерных  $\text{Fe}_2$  частиц, ответственных за каталитическую активность. Рассчитанные при использовании этой гипотезы параметры согласуются с

экспериментальными. Таким образом, можно заключить, что соединение **11** по принципу каталитического действия является неорганическим аналогом оксигеназ, также содержащих в активном центре два иона железа.

### **Основные результаты и выводы:**

1. Получены, при использовании методов самосборки и переметаллирования, 13 новых полиэдрических силсесквиоксанов, содержащих ионы Co(II), Ni(II) и Fe(III). Установлена их принадлежность к 5 различным структурным типам.
2. Разработаны методы направленного получения супрамолекулярных структур на основе полиэдрических никельсодержащих силсесквиоксанов.
3. Разработаны подходы к получению полиэдрических металлсодержащих фенилгерманосесквиоксанов методом самосборки, и за счет комплексообразования с участием азотсодержащих лигандов. Впервые получены 4 Fe(III)-содержащих полиэдрических германосесквиоксана.
4. Впервые обнаружен эффект «спинового стекла» (замедленной релаксации намагниченности) для полиэдрических металлосилсесквиоксанов на примере соединений, содержащих ионы Co(II), Ni(II), Fe(III).
5. Продемонстрирована высокая каталитическая активность Co(II)-, Ni(II)-, Fe(III)-содержащих полиэдрических силсесквиоксанов и Fe(III)-содержащих полиэдрических германосесквиоксанов в процессах окисления ароматических углеводородов, алканов и спиртов. Установлена возможность стереоселективного окисления углеводородов, катализируемого кобальтсилсесквиоксаном.

Основное содержание диссертации изложено в следующих **публикациях:**

1. A.N. Bilyachenko, **A.I. Yalymov**, A.A. Korlyukov, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, Y.V. Zubavichus, A.L. Trigub, E.S. Shubina, I.L. Eremenko, N.N. Efimov, M.M. Levitsky, Heterometallic Na<sub>6</sub>Co<sub>3</sub> phenylsilsesquioxane exhibiting slow dynamic behavior in its magnetization // Chem. Eur. J. – 2015. – V. 21. – P. 18563–18565.
2. A.N. Bilyachenko, **A.I. Yalymov**, A.A. Korlyukov, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, A.V. Vologzhanina, M.A. Eskova, E.S. Shubina, M.M. Levitsky Unusual penta- and hexanuclear Ni(II)-based silsesquioxane polynuclear complexes // Dalton Trans. – 2016. – V. 45. – P. 7320-7327.
3. A.N. Bilyachenko, M.M. Levitsky, **A.I. Yalymov**, A.A. Korlyukov, A.V. Vologzhanina, Yu.N. Kozlov, L.S. Shul'pina, D.N. Nesterov, A. Pombeiro, F. Lamaty, X. Bantreil, A. Fetre, D. Liu, J. Martinez, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, A.L. Trigub, Y.V.

Zubavichus, I.E. Golub, O.A. Filippov, E.S. Shubina, G.B. Shul'pin, A Heterometallic (Fe<sub>6</sub>Na<sub>8</sub>) cage-like silsesquioxane: synthesis, structure, spin glass behavior and high catalytic activity // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – P. 48165-48180.

4. A.N. Bilyachenko, **A.I. Yalymov**, L.S. Shul'pina, D. Mandelli, A.A. Korlyukov, A.V. Vologzhanina, M.A. Es'kova, E.S. Shubina, M.M. Levitsky, G.B. Shul'pin, Novel cage-like hexanuclear nickel(II) silsesquioxane. synthesis, structure, and catalytic activity in oxidations with peroxides // Molecules. – 2016. – V. 21. – article 665.

5. A.N. Bilyachenko, **A.I. Yalymov**, M.M. Levitsky, A.A. Korlyukov, M.A. Eskova, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, L.S. Shul'pina, N.S. Ikonnikov, A.L. Trigub, Y.V. Zubavichus, I.E. Golub, E.S. Shubina, G.B. Shul'pin, First cage-like pentanuclear Co(II)-silsesquioxane // Dalton Trans. – 2016. – V. 45. – P. 13663-13666.

6. A.N. Bilyachenko, M.M. Levitsky, **A.I. Yalymov**, A.A. Korlyukov, V.N. Khrustalev, A.V. Vologzhanina, L.S. Shul'pina, N.S. Ikonnikov, A.E. Trigub, P.V. Dorovatovsky, X. Bantreil, F. Lamaty, J. Long, J. Larionova, I.E. Golub, E.S. Shubina, G.B. Shul'pin, First cage-like Fe,Na-germsesquioxanes: structure, magnetism and catalytic activity // Angew. Chem. – DOI: 10.1002/anie.201607189R1.

7. **A.I. Yalymov**, J. Larionova, J. Long, M.S. Dronova, N.N. Smirnova, E.S. Shubina, M.M. Levitsky, A.N. Bilyachenko, Cage-like metallasilsesquioxanes' molecular magnetism peculiarities // International symposium "Modern trends in organometallic chemistry and catalysis" dedicated to the 90<sup>th</sup> anniversary of the academician M.E. Vol'pin. – 03-07.06.2013. – Moscow, Russia. – Book of abstracts, P97.

8. M.S. Dronova, G.B. Shul'pin, L.S. Shul'pina, **A.I. Yalymov**, V.N. Talanova, E.S. Shubina, M.M. Levitsky, A.N. Bilyachenko, Homogeneous catalysis of C-H compounds' oxidation by cage-like metallasilsesquioxanes // International symposium "Modern trends in organometallic chemistry and catalysis" dedicated to the 90<sup>th</sup> anniversary of the academician M.E. Vol'pin. – 03-07.06.2013. – Moscow, Russia. – Book of abstracts, P20.

9. A.N. Bilyachenko, A.A. Korlyukov, **A.I. Yalymov**, M.M. Levitsky, Cage-like metallasilsesquioxanes: synthesis, complexation reactions and coordination polymers creation // European Chemistry Congress - 5th EuCheMS. – August 31 - September 4. – 2014. – Istanbul, Turkey. – Abstract O-D2-04-04.

10. A.N. Bilyachenko, **A.I. Yalymov**, A.A. Korlyukov, M.M. Levitsky, E.S. Shubina, Bifunctional Fe(III)-containing organoelement clusters. peculiarities of synthesis and structure //

International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges.” – September 18-23. – 2015. – N. Novgorod, Russia. – Book of abstracts, P18.

11. **A.I. Yalymov**, A.N. Bilyachenko, A.A. Korlyukov, M.M. Levitsky, Cage-like metallasilsesquioxanes: synthesis, coordination polymers creation, catalytic and magnetic properties // 17 JCF-Fruhhjahrssymposium. – Germany, Munster. – March 25-28. – 2015. – Book of abstract, P2-085.

12. **А.И. Ялымов**, А.А. Корлюков, П.В. Дороватовский, Ж. Лонг, Ю. Ларионова, А.Н. Биляченко, Семейство никельсодержащих каркасных силесеквиоксанов. особенности структуры и магнитных свойств // I Всероссийская молодёжная школа-конференция “Успехи синтеза и комплексообразования.” – Россия, Москва. – 25-28 апреля. – 2016 г. – Тезисы докладов, 280.